

ESTUDO DE FOTOATIVAÇÃO DE CORANTES UTILIZADOS NA TERAPIA FOTODINÂMICA

Ana Paula Bernabé Cavalaro (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Luis Carlos Malacarne (Orientador), e-mail: lcmala@dfi.uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas e da Terra/Maringá, PR.

Física – Física da matéria condensada

Palavras-chave: Lente Térmica, Corantes, Terapia fotodinâmica

Resumo:

Neste projeto fizemos o estudo de processos de fotodegradação em corantes fotossensíveis através da técnica de lente térmica (LT). O resultado nos possibilitou verificar os efeitos de fotodegradação e obter propriedades térmicas e ópticas das amostras, os quais são parâmetros importantes na aplicação da terapia fotodinâmica.

Introdução

A técnica de lente térmica (LT) é uma ferramenta espectroscópica precisa, por conta de sua alta sensibilidade, para a caracterização de materiais. Esta alta sensibilidade permite superar os limites da espectroscopia de transmitância tradicional [1]. Essa técnica apresenta vantagens ao ser comparada com a espectroscopia convencional, já que faz uso de lasers para o estudo de processos fotofísicos de fotossensibilizadores, visto que sua densidade de energia é maior do que outras fontes de luz além do comprimento de onda emitido apresentar uma largura de banda pequena.

Recentemente demonstrou-se que o efeito de fotodegradação produz transientes bem característicos na espectroscopia de lente térmica, tornando a técnica de LT uma ferramenta auxiliar na caracterização fotoquímica de materiais fotossensíveis, os quais apresentam alto potencial para serem utilizados na terapia fotodinâmica [2].

A terapia fotodinâmica (TFD) é um conjunto de técnicas e procedimentos utilizados no tratamento de doenças epidérmicas, como diversos tipos de câncer, sendo sua base formada pela combinação de materiais fotossensíveis com a luz. A TFD consiste na ativação de um composto fotossensibilizador por meio da absorção de luz, fazendo com que o material chegue ao seu estado excitado reagindo com as

moléculas de oxigênio do meio, e que como resultado gera espécies reativas de oxigênio, principalmente o oxigênio singlete [3]. Sendo essas espécies reativas de oxigênio responsáveis pela morte das células, pois possuem potencial de danificar o meio biológico. Para eficácia do tratamento fotodinâmico é importante a qualidade do fotossensibilizador, tendo algumas características para um fotossensibilizador ideal como, sua pureza química, meia-vida curta, eliminação rápida dos tecidos, alto rendimento quântico para a geração de oxigênio singlete [4].

Materiais e Métodos

Para este trabalho utilizamos um setup de lente térmica colinear formado por dois feixes laser com perfil gaussiano, um modulado periodicamente para geração do efeito de lente térmica, o qual é chamado feixe de excitação, e o outro chamado feixe de prova, que é incidido colinearmente com o feixe de excitação, provando assim a lente térmica. A formação do efeito térmico se dá a partir do aquecimento que o feixe de excitação gera na amostra, induzindo uma mudança localizada do índice de refração, o qual causa uma mudança do caminho óptico para o feixe de prova. No caso particular de materiais líquidos o efeito corresponde a uma lente divergente, fazendo com que a intensidade no fotodiodo diminua. O ajuste deste transiente com o modelo apropriado permite a obtenção dos parâmetros térmicos e ópticos da amostra.

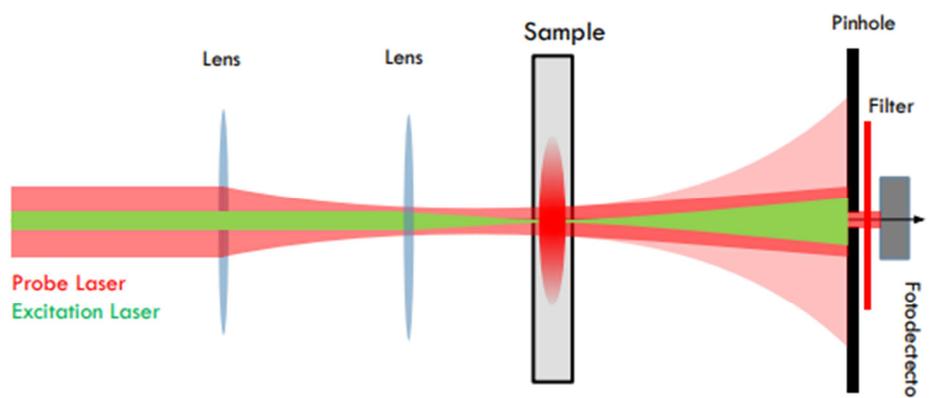


Figura 1 - Configuração experimental de Lente Térmica.

Foram feitas medidas em 4 moléculas de corantes derivados da molécula Diketopirrolo[3,4-c]pirroles (DPP), sendo elas, $DPP - (vinil)_2$, $DPP - OAc_2$, $DPP - OH_2$, $DPP - CHO$, as quais foram preparadas diluindo-as no solvente DMSO até ser obtido uma concentração de $1,5\mu M$. Foram realizadas medidas para potências diferentes do feixe de excitação variadas de acordo com cada uma das moléculas.

Resultados e Discussão

Os transientes de LT obtidos para essas amostras com concentração de $1,5\mu\text{M}$ são apresentadas na figura 2 para cinco diferentes potências do feixe de excitação.

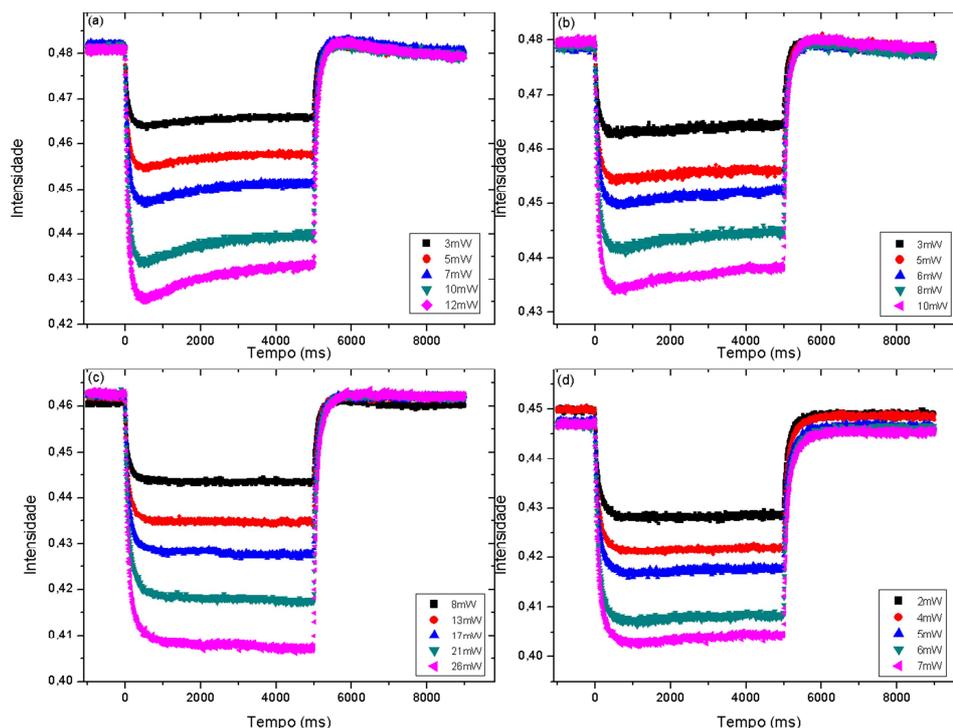


Figura 2 - Gráficos dos transientes de LT para diferentes valores de potência do laser de excitação: (a) $(\text{vinyl})_2$, (b) OAc_2 , (c) OH_2 , (d) CHO em DMSO.

Uma análise qualitativa geral dos gráficos acima referente aos corantes (a) $\text{DPP} - (\text{vinyl})_2$, (b) $\text{DPP} - \text{OAc}_2$, (c) $\text{DPP} - \text{OH}_2$, (d) $\text{DPP} - \text{CHO}$ nos mostra um comportamento que não é puramente térmico, possuindo um leve efeito de fotoreação, o qual fica evidenciado conforme com o aumento a potência. Esta diminuição da amplitude do sinal de LT está relacionada com a fotodegradação das moléculas. Observando o sinal após o laser de excitação ser desligado, vemos que a intensidade do laser de prova retorna ao seu valor inicial tendo assim uma relaxação puramente térmica, com um pequeno efeito adicional que pode estar relacionado a possível convecção, visto que o tempo do transiente necessário para conseguirmos observar o efeito de fotodegradação é ligeiramente maior do que o tempo necessário para a caracterização das propriedades térmicas da amostra.

Podemos notar também que para cada um dos corantes analisados o efeito de fotoreação é diferente, sendo que a molécula DPP-Vynil apresentou uma maior degradação e DPP-OH2 a menor degradação entres as moléculas. O ajuste destes transientes com o modelo para fotoreação de primeira ordem permite uma obtenção aproximada da taxa de fotodegradação, em adição dos parâmetros térmicos e fotofísicos da amostra, como difusividade térmica e eficiência quântica de fluorescência.

Conclusões

O uso da técnica de LT se mostrou bem vantajosa por sua alta sensibilidade, sendo possível analisarmos amostras em concentrações micromolar e como apenas uma determinada região (pequena) é iluminada durante a obtenção do transiente de LT, a amostra é praticamente não danificada. E adição, essa técnica permite da determinação parâmetros importantes no estudo da caracterização dos fotossensibilizadores utilizados na TFD.

Agradecimentos

Agradeço ao professor Dr. Luis Carlos Malacarne e aos professores e alunos de pós-graduação do grupo de pesquisa pela orientação, e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] MALACARNE, L.C, et. al. Role of Photophysics Processes in Thermal Lens Spectroscopy of Fluids: A Theoretical Study. *Journal of Physical Chemistry A* 2014, 118, 5983–5988.
- [2] V.S. ZANUTO ET AL L.S. HERCULANO, L.C. MALACARNE. Investigation of the photobleaching process of eosin y in aqueous solution by thermal lens spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 2013.
- [3] CAMARGO, V. G. A utilização de técnicas fototérmicas na caracterização de fotossensibilizadores aplicados na terapia fotodinâmica. 2019. Tese (Doutorado) - Programa de Pós Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2019.
- [4] H MUKHTAR K KALKA, H MERK. Photodynamic therapy in dermatology. *J Am Acad Dermatol*, 42(3):489-413, 2000.