

3.2 Interação da porfirina TPPS₄ com tensoativos

Nesta etapa, realizamos o estudo das interações da TPPS₄ com sistemas biomiméticos usando como um modelo simples de membrana soluções aquosas de micelas iônicas formadas por tensoativos de diferentes cargas superficiais: CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio), positivo; SDS (dodecil sulfato de sódio), negativo; HPS (N-hexadecil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propanosulfonato), zwitteriônico, em função do pH.

As análises foram realizadas através de medidas de tensão superficial e de métodos espectroscópicos como absorção ótica, RLS e fluorescência.

3.2.1 Influência da presença da porfirina TPPS₄ na c.m.c dos tensoativos.

As moléculas de tensoativo, em soluções diluídas, encontram-se na forma de monômeros. Com o aumento da concentração de detergente, inicia-se o processo de micelização. Esse processo inicia-se somente a partir de uma determinada concentração, conhecida como concentração micelar crítica (c.m.c). A partir desta concentração são formados agregados chamados micelas, passando a coexistir em solução monômeros e micelas em equilíbrio dinâmico.

Existe uma diferença entre pré-agregados micelares e micela propriamente dita. Esta diferença se baseia no fato de que as micelas são agregados com estrutura bem definida e número de agregação conhecido enquanto que os agregados pré-micelares podem assumir qualquer forma e número de agregação [67].

O processo de formação das micelas pode ser influenciado por diversos fatores, tais como pH, força iônica, presença de outras moléculas na solução, etc. [67-69, 107]. Especificamente, a presença de moléculas iônicas com caráter anfifílico, como as porfirinas, exerce um importante efeito sobre as propriedades dos tensoativos, podendo alterar o equilíbrio entre os monômeros na solução.

Neste sentido, a c.m.c dos tensoativos CTAB, HPS e SDS foi determinada em água e em solução aquosa de TPPS₄ em pH 4.0 e 7.0 utilizando medidas de tensão superficial. Procuramos verificar com qual tipo de estrutura a porfirina está interagindo quando

variamos concentrações de tensoativo na solução contendo porfirina, a fim de interpretarmos melhor os resultados obtidos através dos métodos espectroscópicos.

As variações na tensão superficial em função da concentração dos detergentes CTAB, HPS e SDS em água e na presença da porfirina TPPS₄ em pH 4.0 e 7.0 são apresentadas nas Figuras 3.22, 3.23 e 3.24, respectivamente.

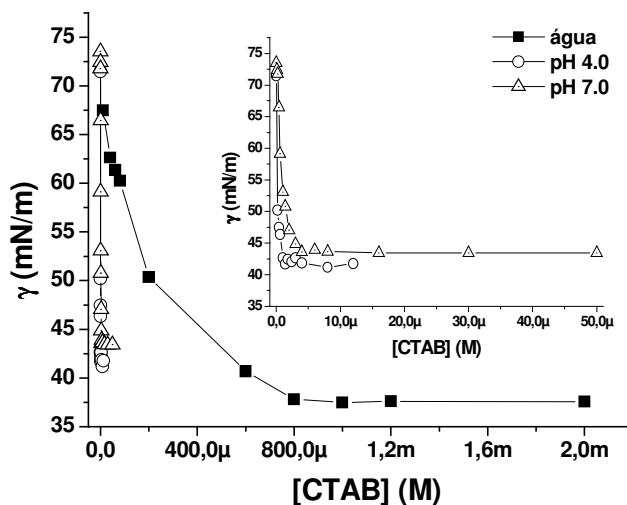


Figura 3.22) Mudanças na tensão superficial em função da concentração de CTAB em água e na presença de [TPPS₄] = 10 μM em pH 4.0 e 7.0.

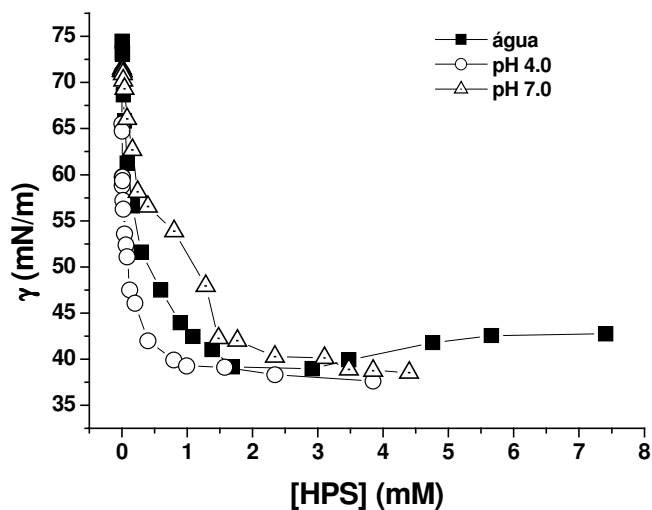


Figura 3.23) Mudanças na tensão superficial em função da concentração de HPS em água e na presença de [TPPS₄] = 10 μM em pH 4.0 e 7.0.

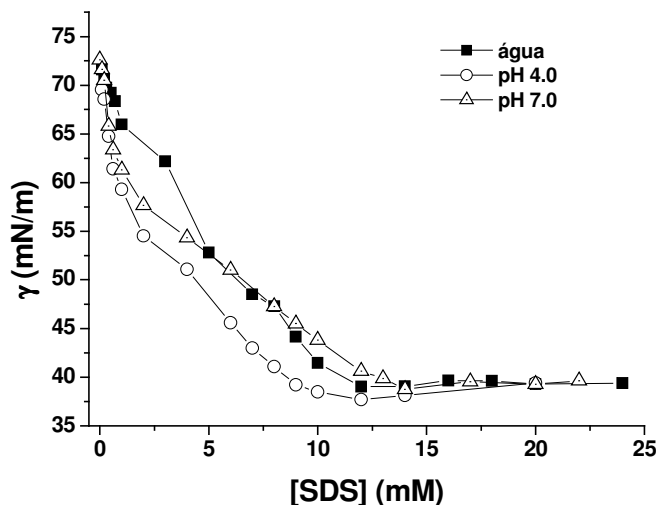


Figura 3.24) Mudanças na tensão superficial em função da concentração de SDS em água e na presença de $[TPPS_4] = 10 \mu\text{M}$ em pH 4.0 e 7.0.

Os valores de c.m.c obtidos foram de 0.8 mM para CTAB, 1.5 mM para HPS e 11.2 mM para SDS. Estes resultados estão em boa concordância com os valores apresentados na literatura [108]. Por outro lado, a presença de $TPPS_4$ em ambos os pHs na solução induz a uma forte modificação na c.m.c do CTAB. A c.m.c do tensoativo foi reduzida em aproximadamente 3 ordens de grandeza, atingindo o valor de $1.25 \mu\text{M}$ em pH 4.0 e $2.75 \mu\text{M}$ em pH 7.0.

Diferentemente do que foi observado com CTAB, a interação entre $TPPS_4$ em ambos pHs com HPS induz somente a pequenas mudanças nos valores da c.m.c, sendo reduzida de 1.5 mM para 1.0 mM para $TPPS_4$ em pH 4.0. Em pH 7.0 observamos um pequeno aumento de 1.5 mM para 2.1 mM. O mesmo efeito foi observado com SDS, onde a sua c.m.c foi reduzida de 11.4 mM para 9.7 mM na presença de $TPPS_4$ em pH 4.0 e aumentada de 11.4 para 14 mM na presença de $TPPS_4$ em pH 7.0.

Na Tabela 3.3 são apresentados os valores de c.m.c determinados neste trabalho, em comparação aos valores da c.m.c em água obtidos na literatura para CTAB, HPS e SDS [108].

Tabela 3.3 Concentração micelar crítica (c.m.c) dos tensoativos CTAB, HPS e SDS em água e em solução aquosa de [TPPS₄] = 10 µM em pH 4.0 e 7.0.

Detergente	Água	Água	TPPS ₄	TPPS ₄
	[ref. 108]		pH 4.0	pH 7.0
CTAB	1.0 mM	0.8 mM	1.25 µM	2.7 µM
HPS	2-4 mM	1.5 mM	1.0 mM	2.1 mM
SDS	7-10 mM	11.4 mM	9.7 mM	14 mM

Podemos afirmar que a presença de moléculas iônicas como a porfirina TPPS₄ (aniônica) exerce um importante efeito sobre a c.m.c dos tensoativos que possuem carga contrária a da porfirina, como TPPS₄ – CTAB. Nesse caso, o efeito na c.m.c dos tensoativos atua de modo a favorecer o processo de micelização em concentrações bem menores de tensoativo. Por outro lado, a interação entre as porfirinas e tensoativos zwitteriônicos (HPS) ou de carga similar à da porfirina (SDS) é mais fraca e não provoca fortes mudanças na c.m.c dos tensoativos. De um modo geral, podemos concluir que as variações na c.m.c ocorrem de forma mais intensa quando a atração eletrostática entre as moléculas de porfirina e detergente é maior.

Entretanto, a razão [Tensoativo]/[Porfirina] é menor que 1 no ponto da c.m.c. Isso significa que para cada molécula de tensoativo na solução estão presentes várias moléculas de porfirina e então, as partículas assim formadas, não são micelas comuns mas pré-agregados. A estabilização da tensão superficial numa grande região de concentrações de tensoativos acima da c.m.c indica que a concentração dos monômeros de tensoativo nessa região permanece constante. Isso, por sua vez, significa que a estrutura desses pré-agregados é definida e eles podem ser considerados como micelas mistas, cuja estrutura deve ser diferente daquela das micelas puras.

O conhecimento desses novos valores de c.m.c permitirá uma melhor avaliação dos estudos que envolvem a interação entre os tensoativos e a porfirina TPPS₄. Além disso, o método utilizado demonstrou ser muito adequado à realização deste tipo de experimento, visto que os valores da c.m.c encontrados na literatura para os detergentes utilizados estão muito próximos àqueles que obtivemos utilizando as mesmas condições experimentais.