

3.2.2 Interação da porfirina TPPS₄ com CTAB, SDS e HPS: análises de absorção ótica, espalhamento de luz ressonante e fluorescência.

O estudo da interação da porfirina TPPS₄ com tensoativos iônicos é bem conhecido na literatura [72, 109.]. Entretanto, neste trabalho focalizamos nossa atenção ao estudo da dinâmica de tal processo.

Interação da porfirina TPPS₄ em pH 4.0 com CTAB

1. Absorção Ótica

A interação entre a porfirina TPPS₄ em pH 4.0 e o tensoativo CTAB induz a complexas mudanças no espectro de absorção, tais como posição, largura e intensidade das bandas de absorção da porfirina nas regiões de bandas Soret e Q. O efeito depende da razão entre as concentrações $[CTAB]/[TPPS_4]$, que pode ser dividida em três regiões: $[CTAB]/[TPPS_4] \leq 2:1$; $2:1 < [CTAB]/[TPPS_4] \leq 8:1$ e $[CTAB]/[TPPS_4] > 8:1$.

Na região $[CTAB]/[TPPS_4] \leq 2:1$ o efeito da adição do CTAB é semelhante ao da adição de NaCl. As mudanças observadas serão descritas em três etapas.

Inicialmente, a adição de CTAB em pequenas quantidades induz a uma rápida redução de todas as bandas de absorção da forma monomérica, com um tempo característico menor que 10s (Figura 3.25).

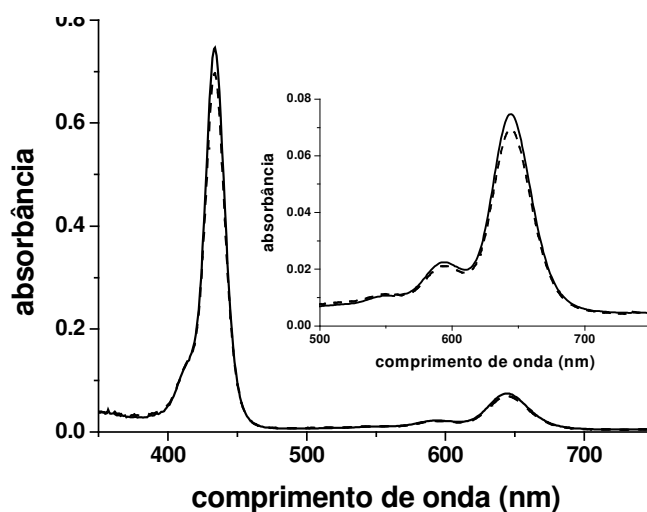


Figura 3.25) Mudanças no espectro de absorção da solução de $[TPPS_4] = 10 \mu M$ em pH 4.0 (—) após a adição de $[CTAB] = 1.25 \mu M$ (---).

A redução na intensidade de absorção é dependente da concentração de CTAB. Foi observado um aumento na razão entre as absorbâncias na ausência (A_0) e na presença (A_1) de CTAB, respectivamente, com um aumento na concentração de CTAB, conforme mostra a Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Mudanças na razão da absorção de $[TPPS_4] = 10 \mu\text{M}$ em pH 4.0 na ausência de CTAB e imediatamente após a sua adição na solução.

[CTAB] (μM)	$(A_0)/(A_1); \lambda = 644 \text{ nm}$
0.4	1.03
1.25	1.07
3.5	1.14
5	1.16
10	1.34

A segunda fase das mudanças espectrais está relacionada à continuação da redução das bandas de absorção do monômero da porfirina com um simultâneo aumento da absorção em 413 nm. Este efeito aumenta com o aumento na concentração de CTAB (Figura 3.26).

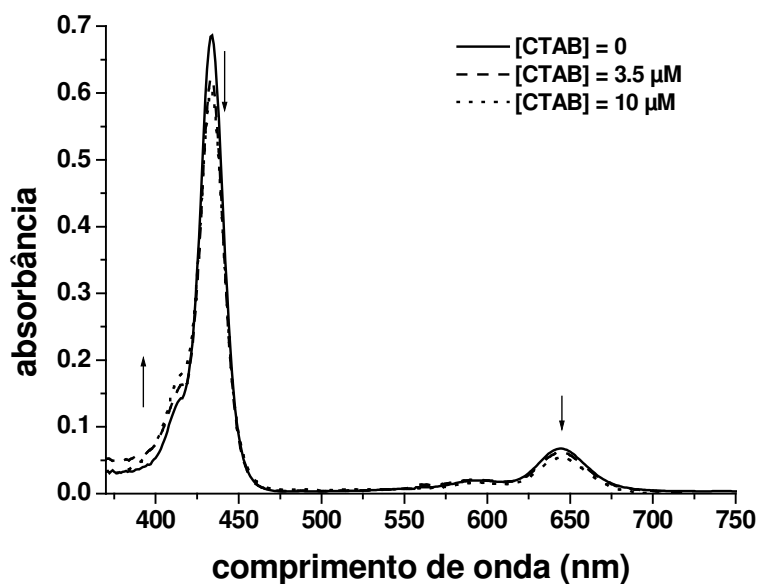


Figura 3.26) Mudanças no espectro de absorção de $[TPPS_4] = 10 \mu\text{M}$ em pH 4.0 em função da concentração de CTAB.

Após o período t_1 a intensidade das bandas em 433 e 644 nm continua a diminuir e a banda em 413 também começa a diminuir. Ao mesmo tempo aparecem duas bandas centradas em 489 e 707 nm (Figura 3.27), que durante o processo são deslocadas para 493 e 709 nm. Este processo também é caracterizado por um tempo t_2 , definido como tempo médio de crescimento (Figura 3.28).

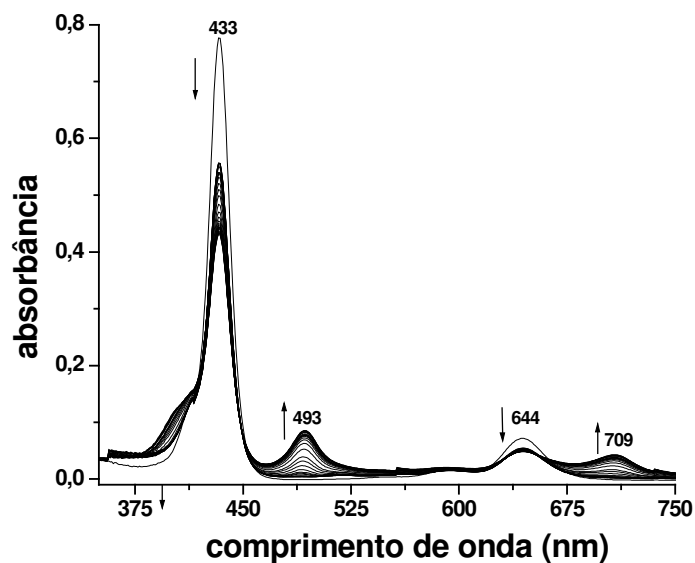


Figura 3.27) Mudanças no espectro de absorção de $[TPPS_4] = 10 \mu M$ em pH 4.0 na presença de $[CTAB] = 10 \mu M$ em função do tempo.

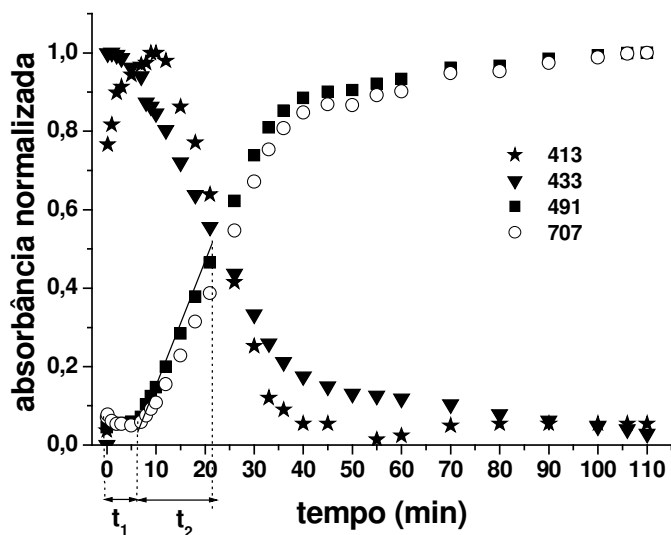


Figura 3.28) Absorbâncias normalizadas para $[TPPS_4] = 10 \mu M$ em pH 4.0 em vários comprimentos de onda na presença de $[CTAB] = 10 \mu M$ em função do tempo.

De acordo com a Tabela 3.5, podemos verificar que com a mudança na concentração de CTAB ambos os tempos t_1 e t_2 diminuem em várias ordens de grandeza quando [CTAB] é maior que a c.m.c. Isto significa que a interação entre a porfirina e o tensoativo aumenta quando [CTAB] atinge o valor da c.m.c.

Tabela 3.5 Características temporais das mudanças de absorção ótica de TPPS₄ em pH 4.0 em função da concentração de CTAB.

[CTAB](μM)	[TPPS ₄] = 10 μM		
	A ₇₀₈	t ₁ (min)	t ₂ (min)
1.25	---	230	---
3.5	0.02	0.1	5.6
5	0.05	0.25	3.5
10	0.04	5.0	22.2

Caminho ótico (L) = 0.2 cm

As bandas centradas em 493 e 707 nm foram atribuídas à formação de agregados J da porfirina TPPS₄ [72, 109]. Entretanto, até o momento, a dinâmica de crescimento destes agregados na presença de CTAB (Figura 3.28) não era conhecida.

Na segunda região de concentrações que envolve a razão $2:1 < [\text{CTAB}]/[\text{TPPS}_4] \leq 8:1$, a adição do CTAB induz a uma diminuição da intensidade das bandas em 493 e 709 nm e o aparecimento de bandas de absorção com máximos em 404, 557, 595 e 653 nm (Figura 3.29, curva a). Aumentando ainda mais o conteúdo de CTAB, na razão $[\text{CTAB}]/[\text{TPPS}_4] > 8:1$, observamos a formação de uma nova espécie, caracterizada por bandas de absorção com máximos em 417, 515, 550, 586 e 642 nm (Figura 3.29, curva b). O conteúdo desta espécie atinge o máximo na razão $[\text{CTAB}]/[\text{TPPS}_4] = 100:1$.

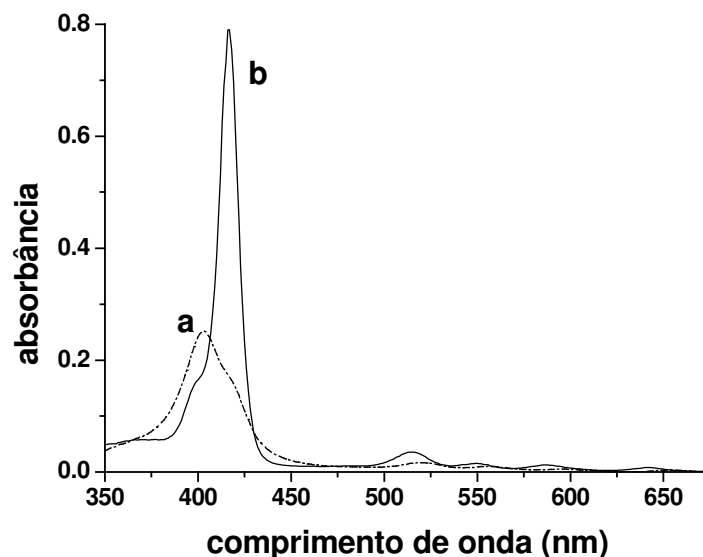


Figura 3.29) Espectros de absorção de $[TPPS_4] = 10 \mu\text{M}$ em pH 4.0 na presença de $[CTAB] = 75 \mu\text{M}$ (a) e de $[CTAB] = 1.0 \text{ mM}$ (b).

Em [109] a espécie caracterizada pela Figura 3.29, curva a, foi atribuída à formação de agregados H, devido ao deslocamento das bandas de absorção para menores comprimentos de onda. O espectro final obtido (curva b) é característico para a porfirina na forma ligada às micelas de CTAB e desprotonada.

Formação dos agregados da TPPS₄ na sua interação com CTAB

Na razão $[CTAB]/[TPPS_4] \leq 2:1$ a diminuição instantânea das bandas de absorção da forma monomérica da porfirina após a adição de CTAB na solução de TPPS₄ em pH 4.0 indica que a concentração da forma monomérica é reduzida pela presença do tensoativo.

A segunda etapa, caracterizada pelo aumento da absorção em 413 nm na presença de CTAB não está ainda esclarecida. Baseados no fato de que o ponto de pK_a de TPPS₄ é reduzido de 5.0 para 2.5 na presença de detergentes catiônicos como o cloreto de cetiltrimetilamônio – CTAC [72], foi sugerido [109] que a formação desta banda na presença do CTAB está relacionada a desprotonação da porfirina, visto que a forma desprotonada da TPPS₄ é caracterizada por uma banda centrada em 413 nm. Entretanto: esse deslocamento foi observado somente em concentrações de tensoativos acima da c.m.c; o longo tempo observado na formação desta banda não pode estar associado à

desprotonação de TPPS₄; mais do que isso, o pico de absorção da TPPS₄ na forma não protonada, ligada com a micela de CTAB se localiza em 416 nm, como mostrado em [109]. Nós associamos o aumento da absorção em 413 nm à formação de agregados H da porfirina TPPS₄.

A terceira etapa das mudanças observadas na razão [CTAB]/[TPPS₄] ≤ 2:1, que é caracterizada pela formação de dois novos picos de absorção centrados em 493 e 709 nm, foi atribuída à formação de agregados J da TPPS₄ [72, 109].

Um posterior aumento no conteúdo de CTAB na região 2:1 < [CTAB]/[TPPS₄] ≤ 8:1, leva a uma reestruturação das moléculas de porfirina, as quais passam a existir sob a forma de agregados H. Aumentando ainda mais o conteúdo de CTAB, na razão [CTAB]/[TPPS₄] > 8:1, os agregados H se separam em monômeros ligados às micelas de CTAB, na forma desprotonada.

2. Espalhamento de Luz Ressonante (RLS)

A fim de confirmar que o CTAB realmente estimula a formação de diferentes tipos de agregados da H₄²⁺TPPS₄⁴⁻ foram realizadas medidas de espalhamento de luz ressonante (RLS).

O espectro de espalhamento da porfirina TPPS₄ na ausência de CTAB é caracterizado por uma fraca intensidade de luz espalhada, conforme apresentado na Figura 3.30, curva a. Novamente devemos lembrar que a necessidade de estabilização da amostra antes da medida faz com que a resolução temporal do método não seja suficiente para medir as mudanças do espalhamento relacionadas à etapa inicial que aparece imediatamente após a adição do CTAB (t < 10s). Por isso observamos o espalhamento relacionado já a segunda etapa das mudanças dos espectros de absorção.

A adição de CTAB em pequenas quantidades, numa razão [CTAB]/[TPPS₄] ≤ 2 :1 induz a um rápido aumento na intensidade do espalhamento da TPPS₄ (~10 vezes maior que a intensidade inicial) acompanhado por uma mudança na forma do espectro (tempo característico < 3 min), Figura 3.30, curva b. Logo em seguida, o espectro assume uma nova forma (Figura 3.30, curva c) e sua intensidade cresce dramaticamente (Figura

3.31a), conforme dinâmica apresentada na Figura 3.31b. No final deste processo, a intensidade máxima de espalhamento atinge aproximadamente 180 vezes o valor da intensidade inicial.

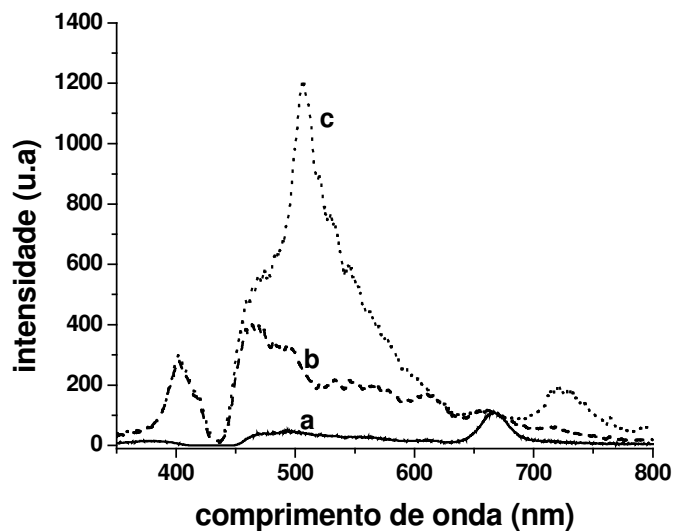


Figura 3.30) Mudanças na forma do espectro de espalhamento da $[TPPS_4] = 10 \mu M$ em pH 4.0 na presença de CTAB em função do tempo. (a) $[CTAB] = 0$, (b) $[CTAB] = 10 \mu M$, $t = 1 \text{ min}$ e (c) $[CTAB] = 10 \mu M$, $t = 10 \text{ min}$.

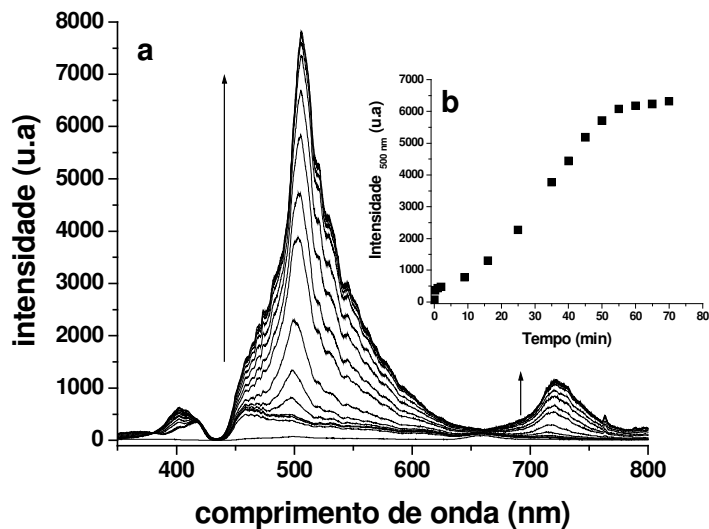


Figura 3.31) (a) Mudanças no espectro de espalhamento da $[TPPS_4] = 10 \mu M$ em pH 4.0 na presença de $[CTAB] = 10 \mu M$ em função do tempo. (b) Mudanças na intensidade máxima de espalhamento em $\lambda = 500 \text{ nm}$ em função do tempo.

O espectro de espalhamento igual ao da Figura 3.31 referente à última fase das mudanças foi observado anteriormente em [109] e foi associado com a formação dos agregados J da TPPS₄.

As diferentes formas do espectro de espalhamento numa razão [CTAB]/[TPPS₄] ≤ 2:1 confirmam nossa suposição feita com base na absorção ótica sobre a formação de agregados de diferentes estruturas durante ao processo de agregação da TPPS₄ na presença de CTAB. Inicialmente, são formados os agregados H, caracterizados pelo espectro mostrado na Figura 3.30, curva b, os quais são substituídos por agregados J com espectro mostrado na Figura 3.30, curva c. Estes agregados crescem progressivamente, fazendo com que a intensidade de espalhamento aumente muito.

Um posterior aumento na concentração de CTAB, na razão de concentrações [CTAB]/[TPPS₄] ≈ 40:1 (Figura 3.32, curva a) provoca uma mudança na forma do espectro de espalhamento, o qual desaparece quando aumentamos ainda mais a concentração de CTAB (Figura 3.32, curva b).

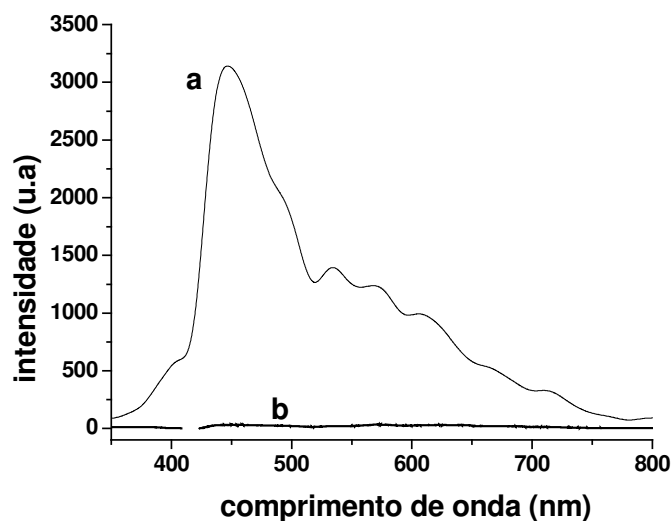


Figura 3.32) Mudanças no espectro de espalhamento da solução de [TPPS₄] = 10 μM em pH 4.0 em função da concentração de CTAB. (a) [CTAB] = 0.4 mM e (b) [CTAB] = 1.0 mM.

O espectro caracterizado pela Figura 3.32, curva a, foi associado em [109] à formação de pré-agregados H de TPPS₄ e CTAB, que se desagregam quando a

concentração de CTAB aumenta (Figura 3.32, curva c) sob a forma de monômeros de porfirina ligados à micela. Pode-se observar que o perfil deste espectro é muito similar ao espectro observado na Figura 3.30, curva b, que nós associamos à formação de agregados H. A diferença entre eles é que na Figura 3.30, curva b, o espalhamento foi mascarado pela absorção ótica.

3. Fluorescência

Os dados obtidos por absorção ótica e RLS estão em concordância com os dados que foram obtidos através de medidas de fluorescência estática e com resolução temporal.

O espectro de emissão de fluorescência da porfirina TPPS₄ em pH 4.0 é caracterizado por uma banda com máximo em 671 nm. A adição de CTAB não modifica o perfil do espectro de fluorescência da TPPS₄, porém reduz em aproximadamente 30% a intensidade de emissão (corrigida de acordo com as mudanças na absorção). A Figura 3.33 mostra os espectros corrigidos da fluorescência na presença de CTAB em função do tempo.

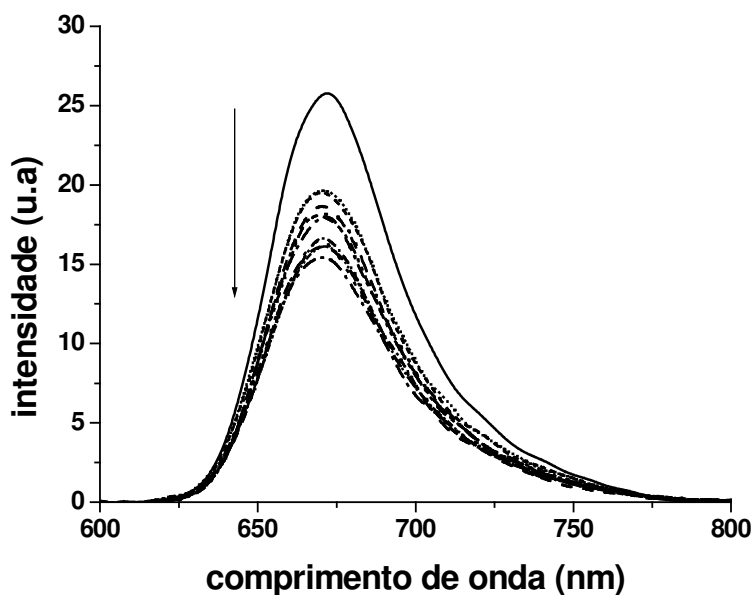


Figura 3.33) Mudanças no espectro de fluorescência de [TPPS₄] = 10 μM em pH 4.0 na presença de [CTAB] = 10 μM em função do tempo.

Portanto a redução inicial no valor de I_{fl} não é devido à redução na absorbância da solução, mas devido à redução do rendimento quântico de fluorescência (φ_{fl}) pela presença de CTAB.

Após a queda inicial, a intensidade I_{fl} continua a diminuir. Na Figura 3.34 é apresentada a cinética de decaimento da I_{fl} (curva a) da solução de $[TPPS_4] = 10 \mu M$ na presença de $[CTAB] = 10 \mu M$ em comparação com as curvas de mudanças da absorção em $\lambda = 413 \text{ nm}$ (curva b) e em $\lambda = 493 \text{ nm}$ (curva c).

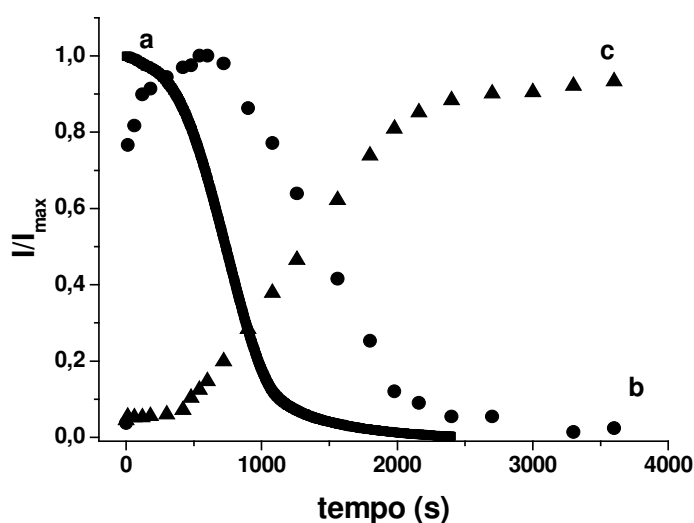


Figura 3.34) Mudanças na intensidade de fluorescência em $\lambda = 671 \text{ nm}$ (a) e das absorbâncias em $\lambda = 413 \text{ nm}$ (b) e $\lambda = 493 \text{ nm}$ (c) da solução de $[TPPS_4] = 10 \mu M$ em pH 4.0 na presença de $[CTAB] = 10 \mu M$ em função do tempo.

De acordo com o perfil de decaimento da I_{fl} , podemos separar este processo em duas fases. O ajuste monoexponencial das curvas para $[TPPS_4] = 10 \mu M$ e $[CTAB] = 10 \mu M$ mostra que o tempo característico da primeira fase relacionada à redução da I_{fl} ($165 \pm 20 \text{ s}$) está de acordo com aquela observada na formação dos agregados H ($173 \pm 30 \text{ s}$) e o da parte na redução da I_{fl} ($375 \pm 30 \text{ s}$) possui o tempo característico igual àquele observado para a formação dos agregados J ($420 \pm 40 \text{ s}$). Baseados nisso, podemos associar as duas fases de decaimento da I_{fl} à redução do φ_{fl} induzida pela formação seqüencial de dois tipos de agregados da $H_4^{2+}TPPS_4^{4-}$.

As medidas dos espectros de fluorescência foram acompanhadas das medidas do tempo de vida de emissão τ_{fl} . As amostras foram excitadas em 460 nm e a emissão foi analisada em 671 nm. A adição de CTAB na solução de TPPS₄ em pH 4.0 praticamente não altera o tempo de vida da fluorescência. Na ausência de CTAB τ_{fl} foi de (4.0±0.03) ns, enquanto que na sua presença este valor foi reduzido para (3.74±0.04) ns (Figura 3.35). Associamos este tempo de vida à fluorescência dos monômeros livres da TPPS₄ que ainda permanecem na solução.

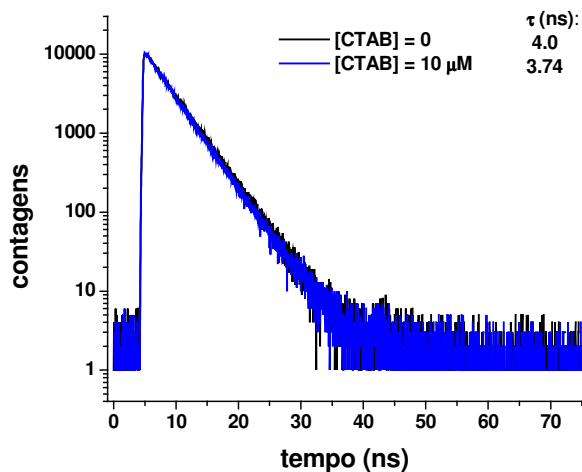


Figura 3.35) Cinética de decaimento da fluorescência da solução de [TPPS₄] = 10 μ M em pH 4.0 na presença de [CTAB] = 10 μ M.

Por outro lado, quando analisamos a emissão de fluorescência em 725 nm, observamos o tempo de vida da fluorescência igual a 0.4 ns. A banda em 725 nm foi atribuída anteriormente a emissão dos agregados J [109] e por isso, associamos este tempo de vida à fluorescência dos agregados J.

Podemos também notar que os tempos observados são menores que o tempo característico para a forma desprotonada da TPPS₄ (10 ns). Isto pode servir como mais um argumento de que na presença de baixas concentrações de CTAB a forma desprotonada da porfirina não está presente na solução e, portanto, a absorção em 413 nm não pode ser associada à desprotonação de TPPS₄.

Um posterior aumento na concentração de CTAB, numa razão $[CTAB]/[TPPS_4] = 4:1$ provocou uma drástica redução na intensidade de emissão, atingindo um valor praticamente nulo (Figura 3.36, curva c). Entretanto, um posterior aumento no conteúdo de CTAB induz a mudanças na intensidade e na forma do espectro, deslocando o máximo de emissão para 646 nm, e aumentando a intensidade de emissão (Figura 3.36, curva d).

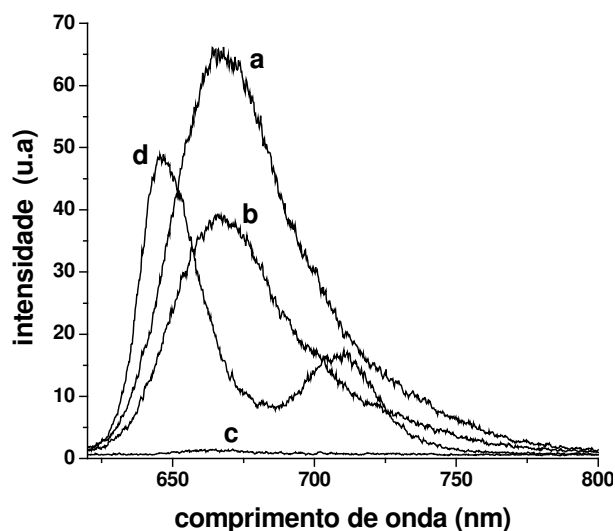


Figura 3.36) (a) Mudanças no espectro de fluorescência de $[TPPS_4] = 10 \mu M$ em pH 4.0 em função da concentração de CTAB. (a) $[CTAB] = 0$; (b) $[CTAB] = 10 \mu M$; (c) $[CTAB] = 40 \mu M$; (a) $[CTAB] = 1.0 \text{ mM}$.

Esta forte redução na intensidade de emissão foi atribuída à formação de agregados pré-micelares do tipo H entre $TPPS_4$ e CTAB. A última espécie foi atribuída à formação de monômeros micelizados e desprotonados de $TPPS_4$ [72, 109], que atinge o máximo numa razão $[CTAB]/[TPPS_4] = 100:1$ (Figura 3.36). A Figura 3.37 mostra como varia o rendimento quântico de emissão de fluorescência (ϕ_f) da porfirina $TPPS_4$ em função da concentração de CTAB.

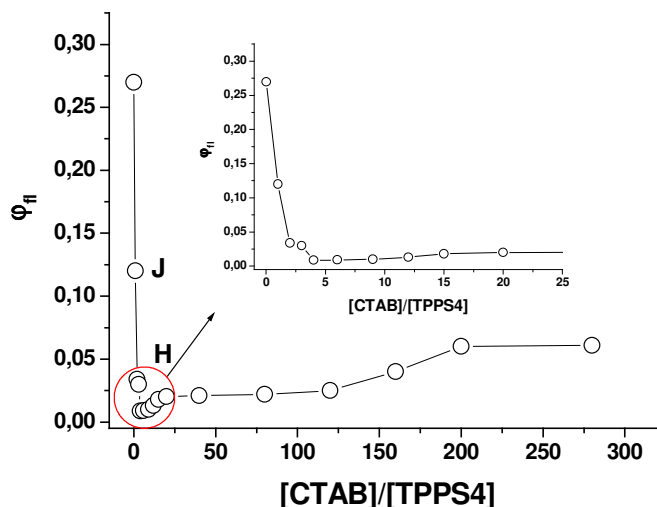


Figura 3.37) Rendimento quântico relativo de emissão de fluorescência para $[TPPS_4] = 10 \mu\text{M}$ em pH 4.0 em função da concentração de CTAB.

Podemos observar que a formação do agregado J, logo no início do processo, afeta o rendimento quântico de emissão reduzindo-o de 0.27 para 0.12 enquanto que a formação de agregados do tipo H praticamente anula a emissão de fluorescência. Por outro lado, a forma porfirina ligada à micela possui um considerável rendimento quântico de fluorescência, em torno de 0.05 ainda que menos intenso que aquele da porfirina livre, cujo ϕ_{fi} obtido foi de 0.27 em pH 4.0. Entretanto, esta última espécie possui um longo tempo de vida de emissão, $\tau_{fi} = 10.9 \text{ ns}$, conforme mostra a Tabela 3.6.

Tabela 3.6 Tempos de vida das espécies obtidas através da análise da cinética de decaimento da fluorescência da $TPPS_4$ em pH 4.0 para as diferentes concentrações de CTAB.

[TPPS₄] = 10 μM pH 4.0	τ_1 (ns)
[CTAB] = 0	4.0
[CTAB] = 10 μM	3.70
[CTAB] = 1.0 mM	10.9

O tempo de vida $\cong 10 \text{ ns}$ é característico para a forma desprotonada da $TPPS_4$. Entretanto, $\phi_{fi} = 0.05$ é três vezes menor que para a forma desprotonada livre ($\phi_{fi} = 0.16$). Podemos então concluir que a interação de $TPPS_4$ em pH 4.0 com o ambiente micelar reduz o seu ϕ_{fi} .

Discussão

Baseados nos resultados apresentados podemos concluir que o processo de agregação da porfirina TPPS₄ na sua forma biprotonada estimulado pela presença de CTAB é similar ao processo de agregação de TPPS₄ induzido por NaCl. Na presença de CTAB as mudanças podem também ser divididas em 3 etapas. Inicialmente, a adição de CTAB na solução de TPPS₄ induz a redução instantânea da absorção dos monômeros de porfirina. A segunda etapa envolve a formação de agregados H que na terceira etapa se reestruturam em agregados J.

Uma ampla discussão sobre a agregação da porfirina TPPS₄ induzida por CTAB foi apresentada em [109] onde os autores apresentaram as diferentes formas de TPPS₄ existentes em função da concentração de CTAB. Entretanto, os resultados obtidos em nosso estudo estão em contradição com as conclusões deste trabalho.

Baseados no fato de que a c.m.c do CTAB é de aproximadamente 1.0 mM [108] e muito maior que a concentração de CTAB que produz esta agregação (~10 µM), Maiti e seus colaboradores [109] atribuíram as mudanças observadas em baixas concentrações de CTAB à formação de dois tipos de agregados pré-micelares. Estes agregados seriam formados por uma mistura de moléculas de porfirina e CTAB, sendo definidos como agregados pré-micelares J aqueles formados na razão $[CTAB]/[TPPS_4] = 2:1$ e como agregados pré-micelares H aqueles formados na razão $[CTAB]/[TPPS_4] = 4:1$. Os autores afirmam que o tipo de agregado formado depende somente das razões entre as concentrações de CTAB e TPPS₄. Para razões de $[CTAB]/[TPPS_4] > 8:1$, a espécie presente na solução foi chamada de monômeros de porfirina micelizados.

Por outro lado, nossos resultados mostram que a formação dos agregados J é precedida pela formação dos agregados H e que a formação deste tipo de agregado é o passo preliminar no processo de agregação da porfirina TPPS₄. Os dois tipos de agregados podem ser observados sem ter que variar a razão CTAB/TPPS₄.

Além disso, é conhecido que a presença de outras moléculas numa solução de tensoativos pode afetar a c.m.c. Este efeito é mais pronunciado quando estas moléculas estranhas são carregadas e possuem um caráter anfifílico, como as porfirinas.

A determinação da c.m.c do CTAB na presença de 10 μM de TPPS₄ em pH 4.0 demonstrou que a c.m.c foi reduzida de 1.0 mM para 1.25 μM , na presença da porfirina (veja seção 3.2.1). Deste modo, não podemos concordar com a atribuição de agregados pré-micelares caracterizados pelo aparecimento das bandas em 493 e 709 nm e atribuímos essas mudanças à formação de agregados J de porfirina ligados às micelas mistas de CTAB+TPPS₄, formadas numa baixa concentração do tensoativo.

Além disso, de acordo com nossos resultados de espalhamento de luz ressonante, um elevado aumento na intensidade de RLS seguido da mudança na forma do espectro foi observado após a adição de CTAB na solução ($t < 3$ min). Estes resultados estão de acordo com os dados de absorção ótica apresentados e nos faz concluir que o aumento da absorção em 413 nm, observado durante a segunda etapa das mudanças, não deve estar relacionado à desprotonação da porfirina devido a mudança no seu pK_a pela adição de CTAB, visto que essa mudança foi observada somente em concentrações de tensoativos acima da c.m.c das micelas puras. Além disso, o longo tempo observado na formação desta banda não pode estar associado à desprotonação de TPPS₄ pois o processo de desprotonação é praticamente instantâneo e não deveria apresentar uma cinética tão lenta, e além disso, o pico de absorção da TPPS₄ na forma desprotonada, ligada com a micela de CTAB, se localiza em 416 nm, como mostrado em [109]. Mais do que isso, o curto tempo de vida da fluorescência observado nesse sistema não permite atribuir a banda em 413 nm à forma desprotonada da TPPS₄. Portanto, atribuímos a banda em 413 à formação de agregados H da porfirina ligados às micelas de CTAB. Estes agregados possuem um número de agregação dependente da concentração de CTAB e uma dinâmica de crescimento correspondente ao período t_1 .

Entretanto, os agregados H formados são pouco estáveis nessa razão de concentrações $[\text{CTAB}]/[\text{TPPS}_4]$ e mudam rapidamente sua forma dando origem aos agregados J. Este processo é caracterizado pela diminuição da absorção em 413 nm e pelo aumento simultâneo da absorção em 493 e 709 nm (Figura 3.28).

A concentração de CTAB onde o máximo dos agregados J é observado é aproximadamente 20 vezes maior que a c.m.c de 1.25 μM . Considerando o número de

agregação micelar n próximo àquele na ausência da porfirina ($n = 170$), a concentração de micelas quando o conteúdo destes agregados é máximo é de aproximadamente $0.06 \mu\text{M}$, e a razão $[\text{CTAB}]_m/[\text{TPPS}_4] = 1/170$, o que significa uma molécula de TPPS_4 para uma molécula de CTAB. A fim de confirmar esta suposição, usando o modelo simplificado de espalhamento Rayleigh, calculamos o número de agregação dos agregados J utilizando os dados de RLS para $[\text{TPPS}_4] = 10 \mu\text{M}$ e $[\text{CTAB}] = 10 \mu\text{M}$. Comparando a intensidade inicial do RLS, $I_{\text{RLSi}} = 45$ com a final, $I_{\text{RLSf}} = 8300$, obtivemos o número médio de agregação $n = I_{\text{RLSf}}/I_{\text{RLSi}} = 184$. Estes resultados estão em boa concordância com aqueles obtidos nos experimentos de absorção ótica. Nós acreditamos que no final do processo a porfirina TPPS_4 esteja organizada como agregados J na superfície da micela de CTAB, de modo que cada cabeça polar do detergente esteja ligada a uma molécula de porfirina, formando uma "casca" em torno da micela.

Um posterior aumento no conteúdo de CTAB induz a uma instabilidade dos agregados J, os quais voltam a se organizar sob a forma de agregados H micelizados. A micelização dos agregados induz ao deslocamento do seu pico de absorção em 413 para 404 nm. Entretanto, quando há um excesso de CTAB na solução, os agregados H se separam em monômeros de porfirina ligados às micelas, sendo esta a espécie final a permanecer na solução.