

Interação da porfirina TPPS₄ em pH 7.0 com CTAB

Os resultados obtidos nesta parte do trabalho estão em concordância com os resultados publicados em [72, 109].

1. Absorção Ótica

Em solução de TPPS₄ em pH 7.0 a presença de CTAB induz a mudanças na forma e na intensidade do espectro de absorção, conforme mostra a Figura 3.38a. A Figura 3.38b mostra como varia a absorção da porfirina em 413 nm, em função da concentração de CTAB.

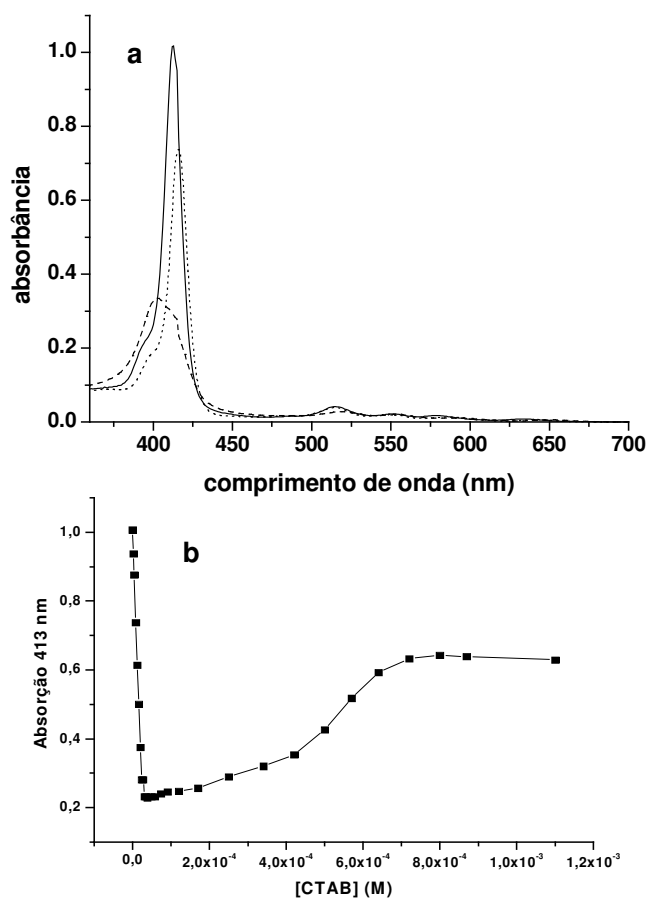


Figura 3.38) (a) Espectro de absorção de [TPPS₄] = 10 μM em solução aquosa em pH 7.0 na presença de [CTAB] = 0 (—); [CTAB] = 27 μM (---) e [CTAB] = 1.1 mM (---). (b) Mudanças na absorção de TPPS₄ em λ = 413 nm em função da concentração de CTAB.

Podemos observar a formação de 3 espécies na solução em função da concentração de CTAB. A primeira espécie é caracterizada por bandas de absorção

centradas em 413, 515, 552, 578 e 632 nm e corresponde a porfirina na forma desprotonada. A segunda espécie possui bandas centradas em 404, 519, 556, 596 e 653 nm. A última espécie é caracterizada por bandas com máximos em 416, 515, 550, 587 e 642 nm. A segunda e a terceira espécie foram previamente definidas como agregados pré-micelares do tipo H e monômeros de porfirina ligados a micela, respectivamente [72, 109].

Não foram observadas mudanças na absorção de TPPS₄ em pH 7.0 para uma fixa concentração de CTAB em função do tempo.

2. Espalhamento de luz ressonante

O espectro de espalhamento de TPPS₄ em pH 7.0 é caracterizado por uma fraca intensidade de espalhamento (Figura 3.39, curva a). A adição de CTAB na solução, numa razão $[CTAB]/[TPPS_4] \leq 4 : 1$ induz a um intenso aumento na intensidade de luz espalhada (Figura 3.39, curva b). Um posterior aumento no conteúdo de CTAB induz a redução na intensidade de espalhamento. Na razão $[CTAB]/[TPPS_4] = 150 : 1$ a intensidade do espalhamento é fortemente reduzida, indicando que a porfirina se encontra completamente desagregada.

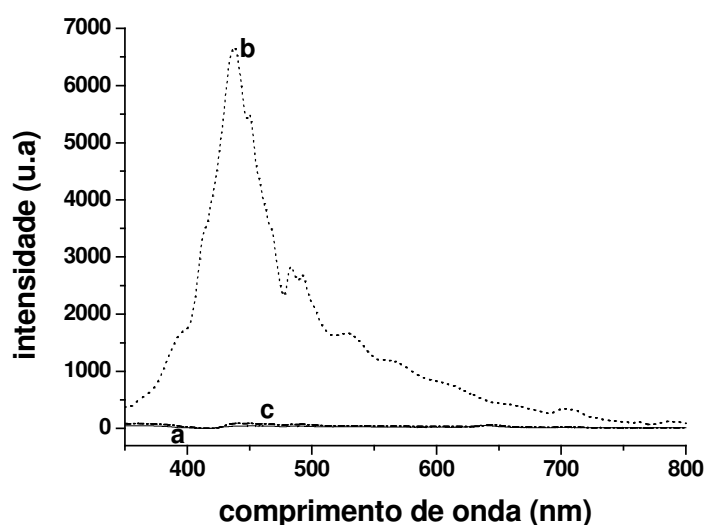


Figura 3.39) Mudanças no espectro de espalhamento da solução de $[TPPS_4] = 10 \mu\text{M}$ em pH 7.0 em função da concentração de CTAB. (a) $[CTAB] = 0$ e (b) $[CTAB] = 30 \mu\text{M}$ e (c) $[CTAB] = 1.5 \text{ mM}$.

Esta última espécie, Figura 3.39, curva c, foi atribuída à porfirina na forma monomérica ligada à micela, enquanto que a forma do espectro relacionada à Figura 3.39 curva b foi previamente atribuída à formação de pré-agregados do tipo H entre as moléculas de porfirina e CTAB [72, 109]. Pode-se ver que o perfil deste espectro de RLS é semelhante ao do agregado H observado em pH 4.0.

3. Fluorescência

Em pH 7.0 o espectro de fluorescência da TPPS₄ é caracterizado por uma banda centrada em 642 nm com um ombro em 701 nm. A adição de CTAB numa razão [CTAB]/[TPPS₄] ≤ 4 :1 induz a uma brusca redução na intensidade de fluorescência acompanhada pelo deslocamento do máximo de emissão para 662 nm. Um posterior aumento no conteúdo de CTAB induz a um forte aumento na intensidade de emissão, que atinge o máximo na razão [CTAB]/[TPPS₄] = 110 :1 (Figura 3.40).

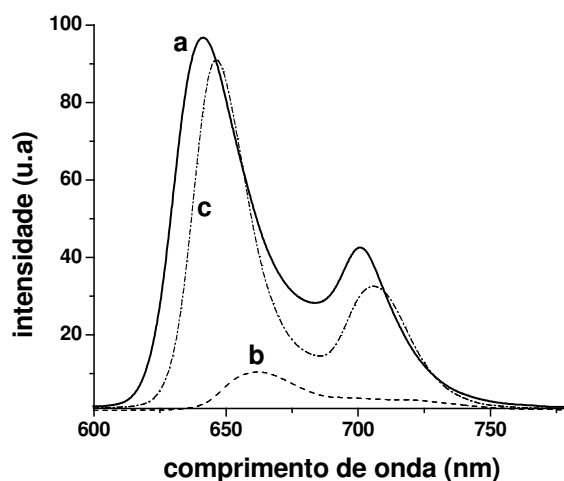


Figura 3.40) Mudanças no espectro de fluorescência da solução de [TPPS₄] = 10 μM em pH 7.0 em função da concentração de CTAB. (a) [CTAB] = 0 e (b) [CTAB] = 40 μM e (c) [CTAB] = 1.1 mM.

Estas espécies foram atribuídas à formação de agregados pré-micelares do tipo H, quando [CTAB]/[TPPS₄] ≤ 4 :1, e monômeros de porfirina micelizados, numa alta concentração de CTAB [72, 109].

Na Figura 3.41 são apresentados os perfis de decaimento do tempo de vida da fluorescência da TPPS₄ em pH 7.0 na ausência e na presença CTAB.

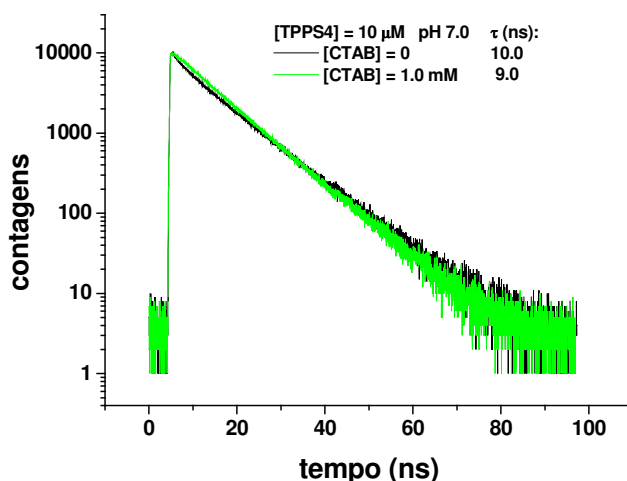


Figura 3.41) Perfil de decaimento da fluorescência de [TPPS₄] = 10 μM em pH 7.0 na ausência e na presença de [CTAB] = 1.0 mM.

A interação da TPPS₄ na forma desprotonada com CTAB praticamente não altera o tempo de vida da fluorescência do monômero: na ausência de CTAB $\tau_{fl} = (10.0 \pm 0.05)$ ns (monômero livre) enquanto que na sua presença $\tau_{fl} = (9.0 \pm 0.03)$ ns (monômero ligado).

Discussão

Apesar de ser conhecida a formação dos agregados de TPPS₄ em pH 7.0 na presença de CTAB e CTAC, gostaríamos de acrescentar novas informações sobre o tipo de agregados formados. Maiti e seus colaboradores [109] atribuíram as mudanças observadas nos experimentos de absorção ótica, espalhamento e fluorescência à formação de agregados pré-micelares do tipo H, formados pela associação das moléculas de porfirina com as de tensoativo numa razão $[CTAB]/[TPPS_4] \leq 4 : 1$. Entretanto, de acordo com os nossos resultados de tensão superficial, a c.m.c do CTAB na presença de TPPS₄ em pH 7.0 foi reduzida de 1.0 mM para 2.7 μM. A concentração de CTAB que provocou a agregação da porfirina em pH 7.0 é aproximadamente 15 vezes maior que essa c.m.c. Portanto, associamos as mudanças observadas à formação de agregados H da porfirina na superfície da micela mista que já está formada numa baixa concentração de tensoativo.