

# Influência do microambiente micelar na interação de corantes xantênicos: estudos de fluorescência.

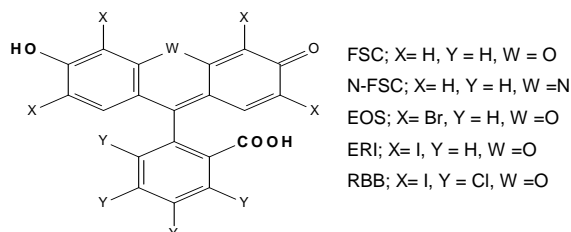
Juliana Semensato<sup>1</sup> (IC), Douglas S. Franciscato<sup>1</sup> (IC), Diogo S. Pellosi<sup>1</sup> (PG), Bianca Estevão<sup>1</sup> (PG), Wilker Caetano<sup>1</sup> (PQ), \*Noboru Hioka<sup>1</sup> (PQ).  
\*e-mail: [nhioka@uem.br](mailto:nhioka@uem.br)

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Maringá – Departamento de Química.

Palavras Chave: Xantenos, interação, micelas.

## Introdução

Sistemas micelares representam modelos simples da interface de membranas celulares. A localização e a interação de fotossensibilizadores (FS) utilizados em terapia fotodinâmica (TFD), com ambas as fases, aquosa e micelar, podem ser utilizadas como modelos para permeação nas membranas. Assim, visando compreender efeitos de microambiente e carga, determinaram-se as constantes de ligação de derivados xantênicos (XD) (Figura.1) com micelas de SDS (aniônico), CTABr (catiônico) e P123 (neutro polimérico), estudos de partição no sistema bifásico água/octanol.



**Figura 1.** Corantes xantênicos: Fluoresceína (FSC), N-Fluoresceína (N-FSC), Eosina (EOS), Eritrosina (ERI), Rosa de Bengala (RBB).

## Resultados e Discussão

**Coefficiente de partição ( $K_P$ ):** Adicionou-se o FS em mistura água/octanol 50% (v/v). A concentração dos FS em ambas as fases foi obtida por UV-Vis. O  $K_P$  foi calculado pela equação:  $K_P = \frac{[FS]_{\text{oct}}}{[FS]_{\text{água}}}$ .

**Constante de ligação ( $K_b$ ):** Soluções aquosas dos FS ( $5 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>) foram tituladas com alíquotas dos surfactantes: SDS, CTABr e P123, e monitoradas por emissão de fluorescência, a 30,0°C e pH 8,0 (espécie dianiônica, FS<sup>2-</sup>). As isotermas foram ajustadas através da equação<sup>1</sup>:

$$F = F_f + \frac{(F_0 - F_f)}{(1 / K_b ([S] - cmc)^N) + 1}$$

Medidas de pKa foram obtidas por UV-Vis, 30,0 °C, [NaCl] = 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em meio aquoso e aquoso micelar para os três surfactantes, com tratamento quimiométrico. Uma estimativa do potencial elétrico de superfície que afeta os grupos ionizáveis dos FS, obtendo uma relação aproximada da posição destes nas micelas, foi determinada a partir do:  $\Delta pK_a$ ,  $\Delta pK_a = \Delta pK_{a-el} - \psi_0 / 2.3kT$ .

Valores altos de  $K_P$  e  $K_b$  estão correlacionados à localização dos FS no microambiente hidrofóbico dos sistemas-modelo. A ordem de partição/incorporação dos xantenos frente ao

sistema bifásico água/octanol e às micelas foi, RBB > ERI > EOS > N-FSC ~ FSC (Tabela. 1), efeito modulado pela presença dos átomos de halogênio no anel xantênico. A maior interação dos FS<sup>2-</sup> foi com CTA<sup>+</sup>, seguido do P123. Observou-se que não há interações significativas com as micelas de DS<sup>-</sup>.

**Tabela 1.**  $K_P$  e  $K_b$  para os XD com os surfactantes CTABr e P123.

FS	$K_P$	$K_b$ (L.mol <sup>-1</sup> )	
		CTABr (10 <sup>o</sup> )	P123 (10 <sup>o</sup> )
FSC	0,62	1,9 ± 0,5	2,8 ± 0,9
N-FSC	0,64	2,3 ± 0,7	3,3 ± 0,3
EOS	1,51	8,5 ± 1,2	12,5 ± 2,9
ERI	2,90	13,3 ± 1,2	13,3 ± 4,5
RBB	3,94	16,2 ± 2,1	14,3 ± 4,8

Foi observada uma relação linear entre o  $K_b$  e  $\log K_P$  para os XD no caso do CTABr, ( $r^2=0,99952$ ). O mesmo não foi observado em P123 possivelmente pela sua complexidade estrutural.

Os valores de potencial de superfície permitem afirmar que os xantenos halogenados estão próximos à camada de Stern para o CTABr, uma vez que o potencial sentido pelos grupos ionizáveis dos FS<sup>2-</sup> se assemelha ao potencial da micela, (+148 mV<sup>2</sup>), enquanto que EOS, ERI e RBB apresentaram potenciais de 132, 147, 145 mV, respectivamente.

O potencial na superfície micelar de SDS é -135 mV<sup>2</sup>, já o valores positivos obtidos para EOS, ERI e RBB foram de 166, 176, 174 mV respectivamente, demonstrando uma fraca interação entre DS<sup>-</sup> e FS<sup>2-</sup> devido a fortes repulsões eletrostáticas, assim os FS encontram-se preferencialmente em solução aquosa.

## Conclusões

A ordem de partição dos FS foi a mesma observada na constante de ligação, RBB > ERI > EOS > N-FSC ~ FSC. Efeitos eletrostáticos e hidrofóbicos se mostraram relevantes para as interações e a localização dos xantenos em micelas.

## Agradecimentos

CNPQ, Fundação Araucária - SETI/PR, Rede Capes, Nanobiotech.

<sup>1</sup> Caetano, W. e Tabak, M. - *Spectrochimica Acta*, Part A 1999, 55, 2513.

<sup>2</sup> Fernández, M. e Fromherz, P.; *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 81, No. 18, 1977.