

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

EFEITOS ESTRUTURAIS E CATALÍTICOS SOBRE  
MICELAS DE DODECILSULFATO DE SÓDIO,  
POR ADIÇÃO DE n-BUTANOL

TESE SUBMETIDA A UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
SANTA CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE  
"DOUTOR EM CIÊNCIAS"

DANIL AGAR ROCHA RUBIO

FLORIANÓPOLIS - SC.

MAIO DE 1994

EFEITOS ESTRUTURAIS E CATALÍTICOS SOBRE MICELAS DE  
DODECILSULFATO DE SÓDIO, POR ADIÇÃO DE n-BUTANOL

DANIL AGAR ROCHA RUBIO

Esta tese foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e membros da banca examinadora.

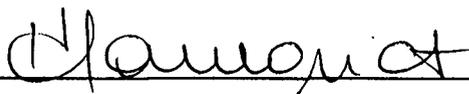


Prof. Dr. Bruno Spoganicz  
Coordenador

Banca Examinadora



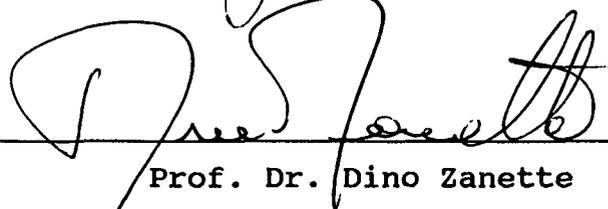
Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera  
Orientador



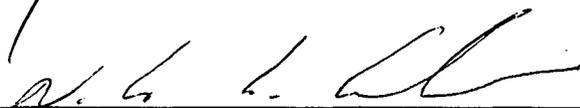
Prof. Dr. Hernan Chaimovich



Prof. Dr. João Farah



Prof. Dr. Dino Zanette



Prof. Dr. Nito Ângelo Debacher

"À minha família:  
ao companheiro Rudi  
e ao primogênito  
Rodrigo, pela ajuda  
e compreensão e aos  
pequenos Raquel e  
Rafael que toleraram  
a ausência da mãe."

## Agradecimentos

- Primeiramente a Deus.
- Ao professor Faruk Nome por sua orientação segura, seu apoio constante e incentivo.
- Ao professor Dino pelas críticas tão necessárias.
- Ao professor Zucco pela colaboração e incentivo.
- A professora Maria da Graça pela amizade.
- Aos colegas de laboratório pré e pós incêndio.
- Aos companheiros Soninha, Ângelo, Rosânia, Gesser, Salim, Dilma e Santiago que viveram conosco momentos de alegria e nos animaram em momentos de luta.
- Aos professores e colegas do curso pela acolhida.
- À bibliotecária Diva e à secretária Graça pela presteza.
- À Mirtha e Faruk (filho) Microquímica pela presteza na elaboração dos programas para tratamento de dados.
- Ao departamento de Química da U.E.M. pela inclusão no PICD-88 e aos colegas pelo apoio.
- Aos companheiros da IPI-Agronômica pelo apoio em todas as horas, principalmente ao Rev. José Antônio.
- À U.F.S.C. - U.E.M. - C.A.P.E.S. e C.N.P.Q. pelo auxílio financeiro no desenvolvimento deste trabalho.
- Ao amigo Jaimito por sua disponibilidade e arte na elaboração das figuras e à Verinha pela amizade e consideração.

- A Célia e Wallace pela amizade.
- Aos amigos Sônia-Fred, seus filhinhos Carolina-Rafael e ao Vô Raimundo pelo afeto em momentos decisivos.
- Aos amigos Hioka, Florângela e Rosana por existirem.
- Finalmente aos meus pais.

## ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I	- INTRODUÇÃO.....	1
1.1	- Objetivos.....	1
1.2	- Micelas.....	2
1.2.1	- Definições e propriedades.....	2
1.2.2	- Modelos e estrutura.....	6
1.2.3	- Efeitos da adição de n-álcoois.....	10
1.2.4	- Catálise micelar.....	14
1.3	- Luminescência.....	20
CAPÍTULO II	- PARTE EXPERIMENTAL.....	25
2.1	- Materiais.....	25
2.1.1	- Reagentes.....	25
2.1.2	- Preparação de substratos.....	26
2.1.2.1	- Preparação do acetato de p-metoxibenzaldoxima (AMB).....	26
2.1.2.2	- Preparação do octanoato de p-metoxibenzaldoxima (OMB).....	26
2.2	- Aparelhagens.....	29
2.3	- Métodos.....	29
2.3.1	- Obtenção de dados cinéticos.....	29
2.3.2.	- Medidas de constantes de incorporação.....	30
2.3.2.1	- Constante de incorporação do n-butanol em micelas de SDS (K).....	30
2.3.2.2	- Constante de incorporação do AMB ( $K_{AMB}$ ).....	31
2.3.2.3	- Constante de incorporação de naftaleno em micelas de SDS $K_{NAF}$ .....	31
2.3.2.4	- Constante de incorporação do OMB em micelas de SDS $K_{OMB}$ .....	32
2.3.3	- Determinação da constante micelar crítica e grau de ionização micelar do SDS em misturas àgua/n-butanol.....	32
2.3.4	- Determinação do número de agregação micelar médio de SDS em misturas àgua/n-butanol.....	33
2.3.5	- Permeabilidade de micelas de SDS.....	33
2.3.5.1	- Permeabilidade de micelas de SDS em presença	

	de n-butanol.....	34
2.3.5.2	- Permeabilidade de micelas de SDS em presença de NaCl.....	34
CAPÍTULO III- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		36
3.1	- Concentração micelar crítica e grau de dissociação do SDS.....	36
3.2	- Números de agregação micelar médio do SDS.....	40
3.3	- Constante de incorporação em micelas de SDS.....	44
3.3.1	- Constante de incorporação do n-butanol.....	45
3.3.2	- Constante de incorporação do AMB.....	47
3.3.3	- Constante de incorporação do naftaleno.....	50
3.3.4	- Constantes de incorporação do OMB.....	53
3.4	- Supressão da luminescência do naftaleno por NaBr.....	53
3.4.1	- Supressão da luminescência do naftaleno em água.....	53
3.4.2	- Efeito do n-butanol na luminescência do NAF.....	55
3.4.3	- Supressão da luminescência do naftaleno em solução de SDS/n-butanol.....	54
3.4.4	- Supressão da luminescência do naftaleno em presença de SDS/NaCl.....	61
3.5	- Reações de hidrólise ácida do acetato de p-metoxibenzaldoxima e do octanoato de p-metoxibenzaldoxima em água/n-butanol.....	64
3.5.1	- Reações de hidrólise ácida do AMB na ausência de SDS.....	64
3.5.2	- Reações de hidrólise ácida do AMB em presença de SDS.....	67
3.5.3	- Reações de hidrólise ácida do OMB em presença de SDS.....	67
3.5.4	- Modelo cinético.....	74
CAPÍTULO IV - CONCLUSÃO.....		83
Referências.....		84
Apêndices.....		94

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1 - Representação esquemática do processo de formação da micela.....3
- Figura 2 - Condutância específica ( $k$ ) e condutância equivalente  $\Lambda$  em função da concentração total do detergente, a uma determinada temperatura.....5
- Figura 3 - Representação esquemática das regiões de uma micela esférica de acordo com o modelo de Stigter.....8
- Figura 4 - Micela esférica de Hartley.....9
- Figura 5 - Modelo de micela de Menger e Doll.....9
- Figura 6 - Representação esquemática de uma parte da micela mista (detergente - álcool). No alto, é mostrada uma representação planar da superfície da micela.....12
- Figura 7 - Diagrama de Jablonski, mostrando diversos processos fotofísico: a absorção de um fóton e os processos de emissão de luz por fluorescência ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) e fosforescência ( $T_1 \rightarrow S_0$ ). A abreviação i.s.c. corresponde ao cruzamento entre sistemas ( $S_1 \dashrightarrow T_1$ ). As linhas tracejadas referem-se à conversão interna.....22
- Figura 8 - Espectro de RMN do acetato de p-metoxibenzaldoxima (AMB).....27
- Figura 9 - Espectro de absorção no UV do AMB em água.....27
- Figura 10 - Espectro de RMN do octanoato de p-metoxibenzaldoxima (OMB).....28

- Figura 11 - Espectro de absorção no UV do OMB em acetonitrila.....28
- Figura 12 - Variação da tensão superficial em função da concentração do SDS na ausência de n-butanol.....37
- Figura 13 - Variação da condutividade específica em função da concentração de SDS na ausência (1) e em presença de n-butanol: 0,109 (2), 0,219 (3), 0,328 (4), 0,437 (5), 0,546 (6), 0,665 (7), 0,764 (8) e 0,874 M (9).....38
- Figura 14 - Efeito da concentração do n-butanol sobre a CMC e o grau de dissociação do SDS.....39
- Figura 15 - Efeito da concentração de 9-metilantraceno sobre a intensidade luminescente do  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  em presença de 0,050 M de SDS na ausência (0) e em presença de n-butanol: ( $\square$ ) 0,273, ( $\Delta$ ) 0,438, ( $\blacksquare$ ) 0,764 M, à 25,0 °C.....41
- Figura 16 - Efeito da concentração molar do n-butanol sobre  $\bar{N}$  do SDS avaliado em solução de 0,050 M do surfactante.....43
- Figura 17 - Solubilidade do n-butanol em função da concentração de SDS A) Solução aquosa B) Solução aquosa de 0,70 M de HCl.....46
- Figura 18 - Efeito da concentração de SDS sobre a absorvância do AMB a 275 nm, na ausência ( $\square$ ) e em presença de n-butanol: 0,109 ( $\bullet$ ), 0,328 (0), 0,546 ( $\Delta$ ) e 0,764 ( $\blacksquare$ ).....48
- Figura 19 - Variação da constante de incorporação do AMB em micelas de SDS em função da concentração do n-butanol.....49
- Figura 20 - Efeito da concentração de SDS sobre a

- absorvância do naftaleno a 274 nm na ausência (0) e em presença de n-butanol: 0,328 (□); 0,764 (Δ); 0,874 M (●).....51
- Figura 21 - Variação da constante de incorporação do naftaleno em micelas de SDS em função da concentração do n-butanol.....52
- Figura 22 - Dependência linear da absorvância de soluções padrões etanólicas verificada em 275 nm.....54
- Figura 23 - Supressão da luminescência do naftaleno por NaBr em água.....56
- Figura 24 - Efeito da concentração do n-butanol sobre a luminscência do naftaleno.....57
- Figura 25 - Supressão da luminescência do naftaleno por NaBr, em presença de 0,050 M de SDS na ausência (●) e em presença de n-butanol: 0,109 (□); 0,437 (■) e 0,984 M (0).....58
- Figura 26 - Constante de desativação da fluorescência do naftaleno por NaBr ( $K_D$ ) em 0,050 M de SDS em função da concentração de n-butanol.....60
- Figura 27 - Supressão da luminescência do naftaleno por NaBr em presença de 0,050 M de SDS na ausência (0) e em presença de NaCl: 1,0 (●) e 2,0 M (■), a 46,0 °C.....62
- Figura 28 - Variação da constante de desativação da fluorescência do naftaleno com a concentração de NaCl em 0,050 M de SDS e a 46,0 °C.....63
- Figura 29 - Efeito da concentração molar de HCl sobre a hidrólise ácida do AMB na ausência (0) e em presença de n-butanol: 0,109 (Δ); 0,219 (○); 0,437 (□); 0,665 M (Δ); 0,764M (°) e 0,874 M (o).....66

- Figura 30 - Efeito da concentração do HCl sobre a hidrólise ácida do AMB em presença de 0,050 M de SDS na ausência (●) e em presença de 0,437 M de n-butanol (○).....69
- Figura 31 - Efeito da concentração de n-butanol no valor de  $k_{\psi_m}$  para a hidrólise ácida do AMB em presença de 0,050 M de SDS nas concentrações de HCl: (Δ) 0,050; (□) 0,30; (○) 0,80 M. As linhas correspondem às curvas teóricas obtidas da Eq. 42.....71
- Figura 32 - Efeito da concentração de n-butanol no valor de  $k_{\psi_m}$  para a hidrólise ácida do OMB em presença de 0,050 M de SDS nas concentrações de HCl: (Δ) 0,050 M; (□) 0,20; (○) 0,80 M. As linhas correspondem às curvas teóricas obtidas da Eq. 42.....73

## ÍNDICE DAS TABELAS

Tabela 1	- Efeito da concentração do n-butanol sobre a CMC e o grau de dissociação do SDS.....	40
Tabela 2	- Valores de $\bar{N}$ para micelas de SDS em função da [n-butanol] avaliados em 0,050 M do surfactante.....	42
Tabela 3	- Solubilidade do n-butanol em função da concentração de SDS na ausência e em presença de 0,70 M de HCl a 25,0 °C .....	45
Tabela 4	- Variação da constante de incorporação do AMB em micelas de SDS em função da concentração de n-butanol.....	50
Tabela 5	- Variação da constante de incorporação do naftaleno em função da [n-butanol].....	50
Tabela 6	- Valores de $K_D$ calculados a partir da Fig. 25 ....	59
Tabela 7	- Valores da constante de velocidade observada ( $k_\psi$ ) para a reação de hidrólise ácida de AMB na ausência de SDS em função da concentração de n-butanol.....	65
Tabela 8	- Efeito da concentração de n-butanol sobre a constante de velocidade de segunda ordem ( $k_{2w}$ ) da hidrólise ácida do AMB.....	65
Tabela 9	- Efeito da concentração de HCl sobre a constante de velocidade observada em presença de 0,050 M de SDS ( $k_{\psi m}$ ) para a hidrólise ácida do AMB com e sem n-butanol.....	68
Tabela 10	- Efeito da concentração de n-butanol, sob determinadas concentrações de HCl, em 0,050 M	

de SDS sobre  $k_{\psi m}$  para a reação de hidrólise  
ácida do AMB.....70

Tabela 11 - Efeito da adição de n-butanol sobre  $k_{\psi m}$  para a  
hidrólise ácida do OMB em presença de 0,050 M  
de SDS e a diferentes concentrações de HCl.....72

Tabela 12 - Valores de  $k_{2m}$  para o AMB e OMB em várias  
concentrações de HCl, a 25,0 °C.....79

Tabela 13 - Parâmetros usados nos ajustes dos valores  
de  $k_{\psi m}$  em função da concentração do n-butanol  
usando a Eq. 35 para AMB e OMB.....80

## ÍNDICE DOS APÊNDICES

- Apêndice 1 - Tensão superficial do SDS em água, a 25,0 °C.....94
- Apêndice 2 - Condutividade específica do SDS em solução aquosa, a 25,0 °C.....95
- Apêndice 3 - Condutividade específica do SDS em solução aquosa de 0,109 M de n-butanol, a 25,0 °C.....96
- Apêndice 4 - Condutividade específica do SDS em solução aquosa de 0,219 M de n-butanol, a 25,0 °C.....97
- Apêndice 5 - Condutividade específica do SDS em solução aquosa de 0,328 M de n-butanol, a 25,0 °C.....98
- Apêndice 6 - Condutividade específica do SDS em solução aquosa de 0,437 M de n-butanol, a 25,0 °C.....98
- Apêndice 7 - Condutividade específica do SDS em solução aquosa de 0,546 M de n-butanol, a 25,0 °C.....100
- Apêndice 8 - Condutividade específica do SDS em solução aquosa de 0,665 M de n-butanol, a 25,0 °C.....101
- Apêndice 9 - Condutividade específica do SDS em solução aquosa de 0,764 M de n-butanol, a 25,0 °C ...102
- Apêndice 10 - Condutividade específica do SDS em solução aquosa de 0,874 M de n-butanol, a 25,0 °C....103
- Apêndice 11 - Luminescência do  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  em função da concentração de 9-metilantraceno, em presença de 0,050 M de SDS, a 25,0 °C.....104
- Apêndice 12 - Luminescência do  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  em função da concentração de 9-metilantraceno, em

- presença de 0,050 M de SDS e 0,050 M de n-butanol, a 25,0 °C.....104
- Apêndice 13 - Luminescência do Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,050 M de SDS e 0,109 M de n-butanol, a 25,0 °C.....105
- 
- Apêndice 14 - Luminescência do Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> em função da concentração do 9-metilantraceno, na presença de 0,050 M de SDS e 0,164 M de n-butanol, a 25,0 °C.....105
- Apêndice 15 - Luminescência do Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,050 M de SDS e 0,219 M de n-butanol, a 25,0 °C.....106
- Apêndice 16 - Luminescência do Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,050 M de SDS e 0,273 M de n-butanol, a 25,0 °C.....106
- Apêndice 17 - Luminescência do Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,050 M de SDS e 0,328 M de n-butanol, a 25,0 °C.....107
- Apêndice 18 - Luminescência do Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,050 M de SDS e 0,382 M de n-butanol, a 25,0 °C.....107
- Apêndice 19 - Luminescência do Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,050 M de SDS e 0,437 M de n-butanol, a 25,0 °C.....108
- Apêndice 20 - Luminescência do Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> em função da

concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,050 M SDS e 0,546 M de n-butanol, a 25,0 °C.....108

- Apêndice 21 - Luminescência do  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  em função da cocentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,050 M de SDS e 0,665 M de n-butanol, a 25,0 °C.....109
- Apêndice 22 - Luminescência do  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,050 M de SDS e 0,764M de n-butanol, a 25,0 °C.....109
- Apêndice 23 - Luminescência do  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,050 M de SDS e 0,874 M de n-butanol, a 25,0 °C.....110
- Apêndice 24 - Luminescência do  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,050 M de SDS e 0,984 M de n-butanol, a 25,0 °C.....110
- Apêndice 25 - Valores de  $A/A^0$ , em 275 nm, para o AMB, em função da concentração de SDS em água e em água/n-butanol nas concentrações 0,109, 0,328, 0,546 e 0,764 M de n-butanol, a 25,0 °C.....111
- Apêndice 26 - Valores de  $A/A^0$ , em 274 nm, para o naftaleno, em função da concentração de SDS em água e em água/n-butanol nas concentrações 0,328, 0,764 e 0,874 M de n-butanol, a 25,0 °C.....112
- Apêndice 27 - Absorvância do OMB em etanol, em 275 nm, em função da concentração.....113

- Apêndice 28 - Determinação da supressão da luminescência do naftaleno por NaBr em água.....113
- Apêndice 29 - Supressão da luminescência do naftaleno por NaBr, em micelas de 0,050 M SDS em água e em água/n-butanol nas concentrações 0,109, 0,437 e 0,984 M ( $\lambda_{ex} = 274$  e  $\lambda_{em} = 340$  nm).....114
- Apêndice 30 - Supressão da luminescência do naftaleno por NaBr, em micelas de 0,050 M de SDS em água/NaCl, a 46,0 °C.....115

## RESUMO

Os efeitos do n-butanol sobre propriedades micelares (estruturais e catalíticas) do dodecilsulfato de sódio (SDS) foram investigadas.

O grau de dissociação micelar ( $\alpha$ ) do SDS foi determinado condutimetricamente, pela aplicação da equação de Evans a qual inclui o número de agregação médio determinado por supressão da fluorescência. O número de agregação médio em 0,050 M de SDS diminui de 65 em água para 22, em 0,98 M de n-butanol. A CMC do SDS diminui com a adição de n-butanol e passa por um mínimo em 0,55 M de n-butanol. A supressão da fluorescência do naftaleno por  $\text{Br}^-$  em SDS é notadamente aumentada pela adição de n-butanol e NaCl o que permite inferir que brometo permeia a micela aniônica de SDS, em tais condições.

Já, os efeitos da adição de n-butanol nas propriedades catalíticas de 0,050 M de SDS foram estudadas através de medidas de constante de velocidade observada ( $k_{\psi m}$ ) para as reações de hidrólise ácida dos ésteres de acetato e octanoato de p-metoxibenzaldoxima (AMB e OMB, respectivamente), na presença de 0,050 - 1,5 M de HCl. A velocidade da reação diminui com o aumento da [n-butanol]. Muitos fatores contribuem para a inibição da reação por n-butanol em micelas de SDS por exemplo, a presença do n-butanol reduz a transferência de  $\text{H}^+$  e de AMB da pseudofase aquosa para a micelar, mas OMB está totalmente ligado à micela. Também, aumenta o volume da reação na pseudofase micelar diminuindo a concentração dos reagentes naquela fase.

Em soluções diluídas de HCl a competição de  $\text{H}^+$  por  $\text{Na}^+$  e todos os resultados cinéticos se ajustam pela equação da pseudofase e troca iônica (PIE) e a constante de velocidade de segunda ordem na pseudofase aquosa ( $k_{2w}$ ) é similar a aquele do AMB em n-butanol/água. Em HCl moderadamente concentrado, por exemplo, 0,5 e 0,7 M, o tratamento PIE ( $\text{H}^+$  satura a superfície micelar portanto a concentração local de  $\text{H}^+$  ligado à superfície micelar permanece constante com o aumento da [HCl]) prediz valores inferiores aos resultados experimentais. Modificações da PIE que permitem um aumento na concentração local de  $\text{H}^+$  na

superfície micelar com o aumento da [HCl] total ajustam os dados.

Admitiu-se que: i) a  $[H^+]$  na superfície micelar aumenta linearmente com a [HCl] (a superfície micelar é permeável aos contraíons), ii) a constante de ligação do substrato à micela depende da concentração de n-butanol, iii) a constante de ligação do n-butanol à micela é descrita através de uma constante de distribuição de valor  $1,08 M^{-1}$ , iv) o volume de reação é ajustado por um fator de correção da diluição na fase micelar devido a presença de n-butanol.

A constante de velocidade de segunda ordem na micela ( $k_{2m}$ ), calculado segundo essas considerações, para o AMB oscila ao redor de um valor médio de  $7,0 \times 10^{-4} M^{-1} s^{-1}$  enquanto que para o OMB aumenta com a [HCl], desde  $5,0 \times 10^{-4}$  para  $0,050 M$  de HCl até  $7,5 \times 10^{-4} M^{-1} s^{-1}$  para  $1,5 M$  de HCl.

## Abstract

The increase of the fractional micellar ionization ( $\alpha$ ) of sodium dodecylsulfate (SDS) on addition of n-butanol has been estimated conductimetrically by application of Evans' equation which includes the aggregation number determined by fluorescence quenching high [n-butanol]. Aggregation numbers of 0,050 M SDS decrease from 65 in water at 25,0 °C to 22 in 0,98 M n-butanol. The CMC of SDS decrease on addition of n-butanol and goes through a shallow minimum at 0,55 M the n-butanol. The quenching of the fluorescence of naphthalene by  $\text{Br}^-$  in SDS is markedly increased by addition of n-butanol and NaCl which permit incursion of  $\text{Br}^-$  into the anionic micelles.

Rates of acid hydrolyses of acyl p-metoxibenzaldoximes ( $\text{p-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{C=NOCOR}$ , AMB and OMB,  $\text{R} = \text{CH}_3$  and  $\text{n-C}_7\text{H}_{15}$ , respectively) in micelles of 0,050 M SDS with 0,050 - 1,5 M HCl are reduced by n-butanol. Reaction in aqueous HCl is slightly slowed by n-butanol. Several factors contribute to the inhibition by n-butanol in SDS micelles: i) n-butanol reduces the transfer of  $\text{H}^+$  and AMB from the aqueous to the micellar pseudophase, but OMB is essentially fully micellar-bound; ii) n-butanol increases the volume of reaction region in the micellar pseudophase and decreases reactant concentrations in that region.

In dilute HCl competition between  $\text{H}^+$  and  $\text{Na}^+$  and the overall kinetics fit the pseudophase ion-exchange equation (PIE) and second order rate constants in the aqueous pseudophase are similar to those of AMB in n-butanol mixtures. In moderately concentrated HCl, e.g., 0,5 and 0,7 M, the PIE treatment underpredicts the concentration of  $\text{H}^+$  at micellar surface and overall rate constants. Modifications of the PIE which allow for an increase in the concentration of  $\text{H}^+$  at the micellar surface with an increase in total [HCl] fit the data. In this treatment the local concentration of  $\text{H}^+$  at the micellar surface is assumed to increase linearly with [HCl].

## ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\alpha$	- grau de dissociação micelar
$\beta$	- grau de associação micelar
$N$	- número de agregação micelar
$\bar{N}$	- número de agregação micelar médio
$m$	- número de contraíons ligados a micela
AMB	- acetato de p-metoxibenzaldoxima
OMB	- octanoato de p-metoxibenzaldoxima
DDT	- 1,1,1, - tricloro - 2,2 - bis (p-clorofenil) etano
SDS	- dodecilsulfato de sódio
$k_{\psi}$	- constante de velocidade observada na ausência de micelas
$k_{\psi m}$	- constante de velocidade observada em presença de micelas
CMC	- concentração micelar crítica
$k$	- condutividade específica
$\lambda_x$	- condutância equivalente do contraíon
$\Lambda$	- condutância equivalente
eq	- equivalente
mS	- milisiemens
$s_1$ e $s_2$	- coeficientes angulares das curvas no gráfico da condutância específica vs concentração molar do surfactante, abaixo e acima da CMC, respectivamente
$m$	- número de contraíons ligados à micela
Q	- supressor luminescente
I	- intensidade luminescente
$I^0$	- intensidade luminescente na ausência de supressor
[ ]	- concentração molar
[ $\mathcal{M}$ ]	- concentração molar da micela
[D] <sub>T</sub>	- concentração molar total do surfactante
[D] <sub>n</sub>	- concentração total do surfactante micelizado
D <sup>-</sup>	- monômero detergente com carga negativa
X <sup>+</sup>	- contraíon com carga positiva
$(D_N X_m)^{N-m}$	- micela monodispersa com carga (N-iii)
V <sub>M</sub>	- volume parcial molar da região de reação na

	pseudofase micelar
PIE	- pseudofase e troca iônica
$[X]_w$	- concentração molar analítica do contraíon reativo, na água
$[X]_m$	- concentração molar analítica do contraíon reativo, na micela
$\bar{[X]}_m$	- concentração molar local do contraíon reativo na micela
$[Y]_w$	- concentração molar analítica do contraíon não reativo, na água
$[Y]_m$	- concentração molar do contraíon não reativo, na micela
$\bar{[Y]}_m$	- concentração molar local do contraíon não reativo, na micela
$K_{x/y}$	- constante de troca iônica
$[SD_n]$	- concentração molar analítica do substrato na fase micelar
$[S]_w$	- concentração molar analítica do substrato na fase aquosa
$K_s$	- constante de ligação do substrato à micela
A e B	- reagentes em uma reação bimolecular
$[A]_w$	- concentração molar de A na fase aquosa
$[B]_w$	- concentração molar de B na fase aquosa
$[A]_m$	- concentração molar de A na fase micelar
$[B]_m$	- concentração molar de B na fase micelar
v	- velocidade de reação
$k_{2w}$	- constante de velocidade de reação de segunda ordem, em água e em água/n-butanol
$k_{2m}$	- constante de velocidade de reação de segunda ordem, em meio micelar
$k_{2m/w}$	- constante de velocidade de 2ª ordem para reação na interface micela - água
$S_0$	- estado fundamental singlete, do luminóforo
$S_1$	- primeiro estado excitado singlete, do luminóforo
$S_2$	- segundo estado excitado singlete, de luminóforo
i.c.	- conversão interna
h	- constante de Planck
$\nu$	- frequência de onda
$T_1$	- primeiro estado excitado triplete

i.s.c.	- passagem intersistemas
$\tau$	- tempo de vida de um luminóforo
$I^0_e$	- intensidade inicial de luminescência
$t$	- tempo
$I_e$	- intensidade de luminescência depois de um tempo $t$
$I^0$	- intensidade de emissão na ausência de supressor
$I$	- intensidade de emissão luminescente
$I_w$	- intensidade da luminescência do naftaleno em água
$I_B$	- intensidade da luminescência do naftaleno em solução aquosa de n-butanol
$k_q$	- constante da velocidade de supressão
$\tau_0$	- tempo de vida do luminóforo na ausência de supressor
$K_D$	- constante de desativação
THF	- tetra-hidrofurano
$\gamma$	- tensão superficial
UV	- ultravioleta
VIS	- visível
$K$	- constante de incorporação do n-butanol em micelas de SDS
CTAB	- Brometo de cetiltrimetilamônio
LIDS	- Dodecil sulfato de lítio
$K_{AMB}$	- constante de incorporação de AMB em micelas de SDS
$K_{OMB}$	- constante de incorporação de OMB em micelas de SDS
$s_0$	- solubilidade de um substrato na ausência de detergente
$s$	- solubilidade de um substrato na presença de detergente
$A$	- absorvância
$A_0$	- absorvância de uma solução na ausência de detergente
$K_{NAF}$	- constante de incorporação de naftaleno em micelas de SDS
$\theta$	- constante da célula de condutância
$Ru(bipy)_3^{2+}$	- (2,2 - bipyridil) rutênio II
MA	- 9-metilantraceno
$\lambda_{ex}$	- comprimento de onda de excitação

$\lambda_{em}$	- comprimento de onda de emissão
$[BU]_T$	- solubilidade do n-butanol na concentração $[D]_T$ do surfactante
$[BU]_w$	- concentração do n-butanol na fase aquosa
$[BU]_m$	- concentração do n-butanol na micela
$\epsilon$	- coeficiente de extinção molar
$b$	- espessura da amostra absorvente
$c$	- concentração molar do substrato absorvente
$f_{sm}$	- fração molar de substrato na micela
$[\bar{H}^+]_m$	- concentração molar local do contraíon reagente ( $H^+$ ), na fase micelar
$[\bar{S}]_m$	- concentração local do substrato (S) na fase micelar
$[H^+]_w$	- concentração molar de $H^+$ , na fase aquosa
$[S]_w$	- concentração molar de substrato, na fase aquosa
$f_{sw}$	- fração molar do substrato na fase aquosa
$K_{H/Na}$	- constante de troca iônica entre íons $H^+$ e $Na^+$
$[\bar{H}^+]_{mc}$	- concentração molar local corrigida do íon $H^+$ na fase micelar
vs	- versus
$k_{\psi m}'$	- constante de velocidade de primeira ordem segundo o modelo PIE modificado
s	- segundo
M	- molar
mM	- milimolar
Eq.	- equação
Eqs.	- equações
Fig.	- figura
Figs.	- figuras
Ap.	- apêndice
Aps.	- apêndices
Tab.	- tabela
Tab.	- tabelas
Esq.	- esquema

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

#### 1.1 - Objetivo

Neste trabalho propõe-se alterar propositalmente a micela, com a introdução de um aditivo. Escolheu-se o n-butanol, por ser álcool de tamanho médio que pode se distribuir entre as fases micelar e aquosa. Ainda, o n-butanol pode também alcançar o centro das micelas, não só afetando-as como solvente mas formando também micelas mistas, surfactante - álcool. Espera-se com essas alterações obter importantes informações sobre as propriedades físico-químicas e catalíticas das micelas.

Serão determinados o grau de dissociação micelar, a concentração micelar crítica, o número de agregação e a permeabilidade a íons das micelas de SDS em água e em soluções aquosas contendo n-butanol, nas mesmas condições das cinéticas a serem desenvolvidas. O efeito sobre a catálise micelar será observado pelo estudo da hidrólise ácida dos ésteres de oxima: acetato e octanoato de p-metoxibenzaldoxima. O uso de substratos diferentes tem como objetivo verificar a relação entre a hidrofobicidade do substrato e o comportamento dessas reações químicas, nesses meios. Generalizando, este trabalho pretende:

- Avaliar qualitativamente os efeitos da adição de n-butanol nas propriedades físico-químicas das micelas de SDS nas condições cinéticas a serem estudadas e as constantes de velocidade para cada substrato nessas mesmas condições.

- Procurar entender melhor os resultados cinéticos não esperados pelos modelos da pseudofase e encontrar um tratamento que possa simular dados obtidos em condições experimentais, nas quais as teorias de catálise micelar não se aplicam.

## 1.2 - Micelas

### 1.2.1 - Definições e Propriedades

Surfactantes são moléculas anfipáticas que possuem duas regiões distintas, uma hidrofílica (grupo polar) e outra hidrofóbica (cadeias de hidrocarbonetos). Dependendo da estrutura química da região hidrofílica os detergentes podem ser neutros, aniônicos, catiônicos e anfotéricos. A região hidrofóbica pode ser de diferentes comprimentos e conter uma, duas ou mais cadeias hidrocarbônicas<sup>1-8</sup>.

Em soluções aquosas bastante diluídas os surfactantes iônicos comportam-se como eletrólitos fortes. Há também evidências de agregação pré-micelar<sup>2,9</sup>. Em concentrações maiores ocorre a formação de agregados chamados micelas<sup>7,9</sup>. A micela é formada numa estreita faixa de concentração chamada concentração micelar crítica (CMC), característica para cada surfactante. Uma solução de surfactante ao atingir a CMC, muda bruscamente propriedades físicas tais como; índice de refração, condutividade específica, tensão superficial, condutância equivalente, etc. Essas propriedades podem, então ser usadas para determinar a CMC<sup>1,8-10</sup>. O valor da CMC depende da hidrofobicidade da cadeia hidrocarbônica, da natureza do grupo polar, da natureza do contraíon e dos aditivos presentes em solução<sup>2,11</sup>, além de depender também da temperatura<sup>4,12,13</sup>. A auto-associação de anfifílicos em solução aquosa formando micelas, é um processo cooperativo envolvendo equilíbrio dinâmico (Fig. 1) o qual é determinado pelo balanço entre as forças atrativas pelas quais são responsáveis as regiões hidrofóbicas, e no caso de micelas iônicas, as forças repulsivas entre os grupos hidrofílicos<sup>4,14,15</sup>.

As micelas iônicas apresentam a superfície de Stern ocupada por grupos de cabeça e contraíons suficientes para neutralizar parcialmente a carga<sup>8,16-21</sup>. O grau de associação

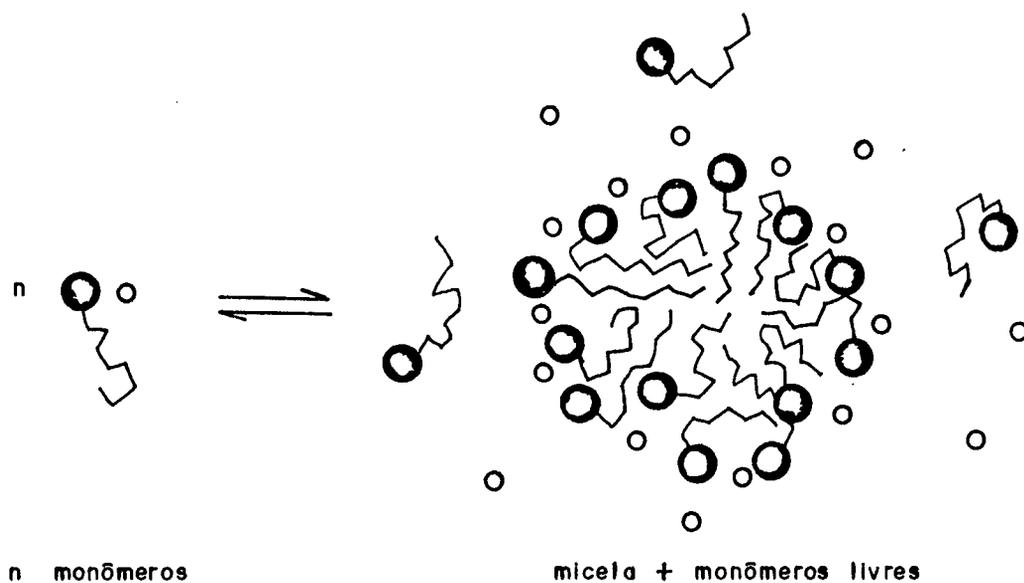


Figura 1 - Representação esquemática do processo de formação da micela.

micelar ( $\beta$ ) é definido como a razão entre o número ( $m$ ) de contraíons ligados na mesma micela e o número de monômeros na micela<sup>22</sup>. Ainda podemos definir o grau de ionização micelar ( $\alpha$ ) que corresponde a  $1-\beta$ <sup>15</sup>.

Entre os vários métodos para determinação de  $\alpha$ , os mais comuns são condutimetria<sup>16, 23</sup>, espalhamento de luz<sup>11</sup> e potenciometria<sup>11, 24</sup>. A determinação de  $\alpha$  pelo método de Evans<sup>16</sup>, relaciona a variação da condutividade em função da concentração do detergente, através da Eq. 1, onde  $s_1$  e  $s_2$

$$1000 s_2 = \frac{(\bar{N} - m)^2}{\bar{N}^{4/3}} (1000 s_1 - \lambda_x) + \frac{(\bar{N} - m)}{\bar{N}} \lambda_x \quad (1)$$

são os coeficientes angulares das curvas no gráfico da condutância específica ( $k$ ) versus concentração molar do detergente, abaixo e acima da CMC, respectivamente (Fig. 2), e  $\lambda_x$  é a condutância equivalente do contraíon<sup>16</sup>. Quando o número de agregação micelar médio ( $\bar{N}$ ) ( $N$  é o número de monômeros de surfactante por unidade micelar) é desconhecido, pode ser determinado por osmose<sup>25</sup>, espalhamento de luz<sup>11, 26</sup> e pelo método proposto por Turro, baseado na supressão da intensidade luminescente de uma sonda por um supressor ( $Q$ ) hidrofóbico<sup>27, 28</sup>. A distribuição da sonda e do supressor entre as micelas é dada pela distribuição estatística de Boltzmann (Eq. 2)<sup>28, 29</sup>, onde  $I^0$  e  $I$  são as intensidades de luminescência na ausência e presença de supressor, respectivamente;

$$\frac{I}{I^0} = \exp \left( - \frac{[Q]}{[M]} \right) \quad (2)$$

$[M]$  é a concentração molar da micela, desconhecida mas bem definida através da Eq. 3, onde  $[D_n]$  e  $[D]_T$  são as concentrações do detergente micelizado e total, respectivamente.

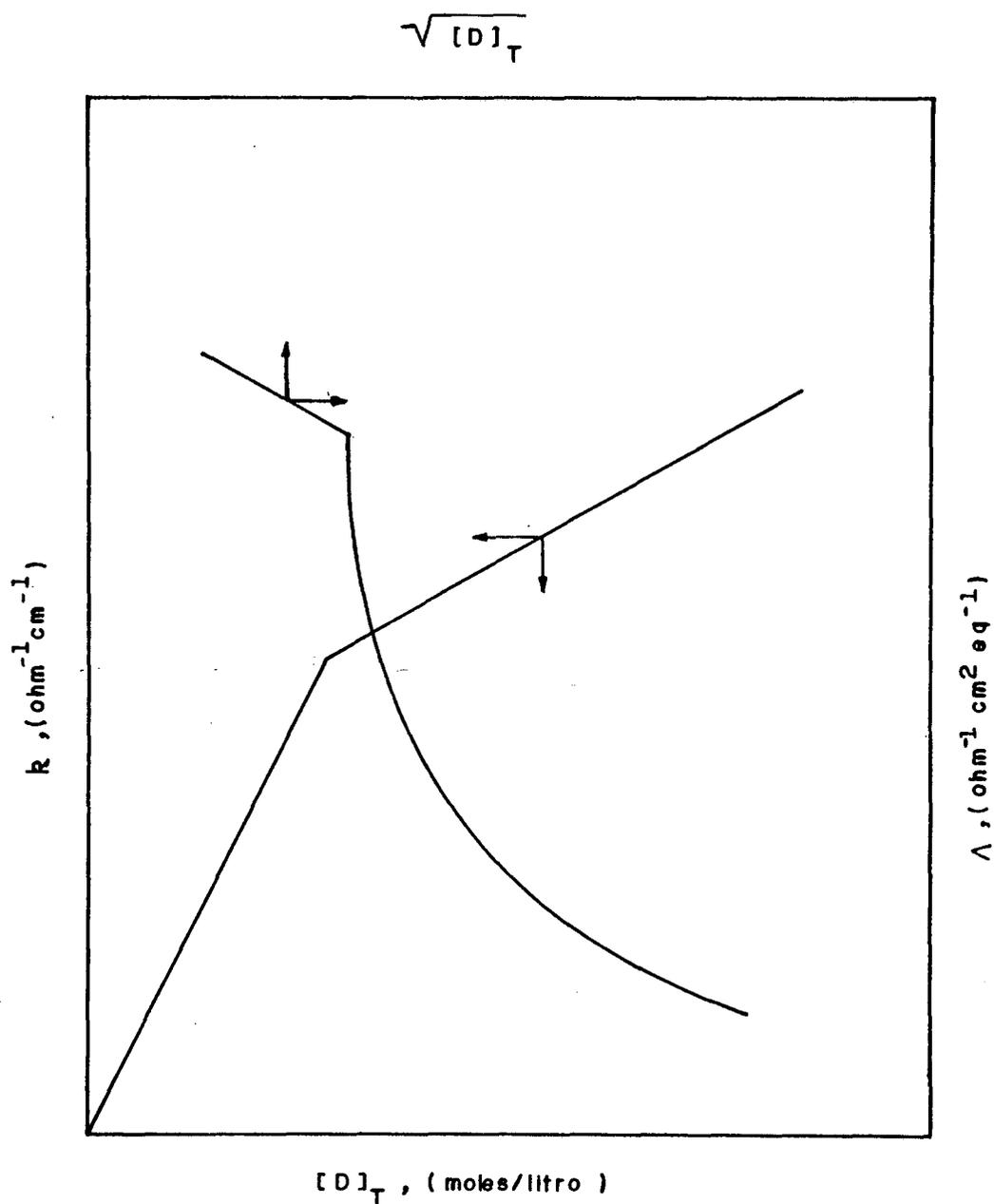


Figura 2 - Condutância específica ( $k$ ) e condutância equivalente ( $\Lambda$ ) em função da concentração total do surfactante, a uma determinada temperatura.

$$[M] = \frac{[D]_T - CMC}{N} = \frac{[D_n]}{N} \quad (3)$$

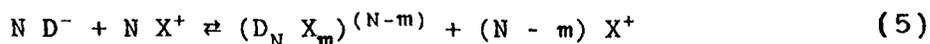
Combinando as Eqs. 2 e 3 resulta a Eq. 4, que pode ser usada para determinar o número de agregação médio<sup>28</sup>.

$$\ln \frac{I^0}{I} = \frac{\bar{N}}{[D_n]} [Q] \quad (4)$$

### 1.2.2 - Modelos e estrutura

A estrutura de micelas aquosas continua sendo objeto de controvérsia. Embora muitos pesquisadores concordem com uma forma aproximadamente esférica, para concentrações de detergente de até cem vezes a CMC<sup>10</sup>, em soluções concentradas, uma variedade de formas geométricas podem ser identificadas<sup>7</sup>.

Os modelos mais frequentemente usados para o tratamento do fenômeno de micelização são o modelo da ação das massas e o modelo da pseudofase. No primeiro, pode ser aplicado o equilíbrio entre monômeros  $D^-$ , com um contraíon  $X^+$  e micelas monodispersas,  $(D_N X_m)^{(N-m)}$  (Eq. 5)<sup>1, 2</sup>.



O modelo de pseudofase considera a micela e seus contraíons, como uma fase separada a partir da CMC, constituída por agregados uniformemente distribuídos na solução<sup>2</sup>. A concentração de monômeros não associados é considerada constante e igual a CMC.

O modelo de pseudofase permite interpretação de importantes propriedades das micelas<sup>31, 32</sup> como solubilização, distribuição de contraíons entre as pseudofases micelar e

Contudo, propriedades micelares que dependem do tamanho e forma da micela tais como, interações intermicelares e aumento do tamanho da micela a altas concentrações de detergente, não podem ser tratadas por este modelo. Entretanto, o tratamento de Tanford (Restrição geométrica) permite prever a forma da micela em função do número de agregação e descrever a formação de sistemas coloidais como bicamadas<sup>4, 14, 33</sup>.

Uma variedade de evidências experimentais, muitas vezes conflitantes, tem gerado muitos modelos para descrever a estrutura da micela.

No modelo de Stigter<sup>20</sup>, a micela é uma esfera rígida de superfície lisa formada de três regiões distintas: núcleo, camada de Stern e camada difusa de Goüy-Chapman. O núcleo é uma região hidrofóbica de raio aproximadamente igual ao comprimento da cadeia hidrocarbônica totalmente estendida. A camada de Stern contém  $N$  grupos de cabeça de surfactante e  $(1 - \alpha) N$  contraíons hidratados. A carga residual da micela é neutralizada com  $\alpha N$  íons dissociados, na dupla camada elétrica. O interior da micela é "seco" e o potencial da camada de Stern independe da força iônica (Fig. 3).

Um modelo clássico é o esférico de Hartley<sup>34, 35</sup>, onde as cadeias parafínicas estão situadas no interior da micela e apresentam uma distribuição casual. As cabeças polares são forçadas a ficar na superfície, resultando uma estrutura aproximadamente esférica com alguma rugosidade superficial (Fig. 4).

No modelo de Menger (agregado poroso), a micela tem forma aproximadamente esférica, superfície áspera com protuberâncias e canais que podem acomodar diferentes substratos e prediz profunda penetração de água na micela (Fig. 5)<sup>36-41</sup>.

Os modelos de Fromherz<sup>42</sup>, com estrutura de monômero reunidos em blocos cubóides e de Dill-Flory<sup>43</sup>, com o núcleo organizado de forma semelhante a estrutura de uma rede cristalina e com superfície lisa, divergem bastante do modelo de Menger, especialmente em relação a penetração da água e flexibilidade da cauda hidrocarbonica<sup>2</sup>.

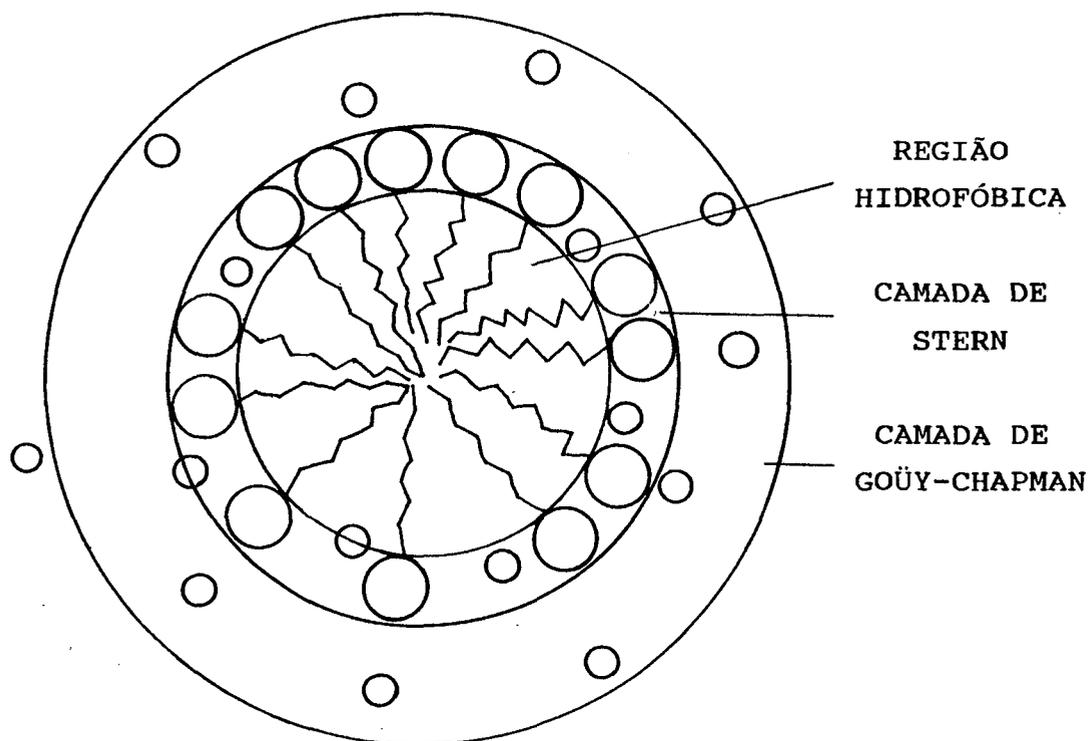


Figura 3 - Representação esquemática das regiões de uma micela esférica de acordo com o modelo de Stigter.

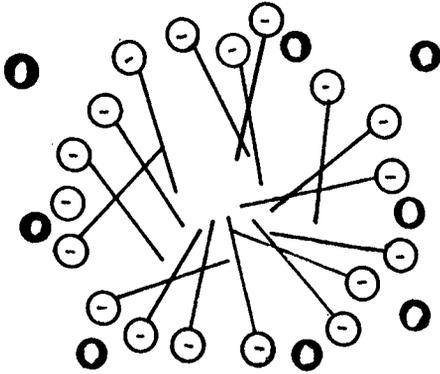


Figura 4 - Micela esférica de Hartley.

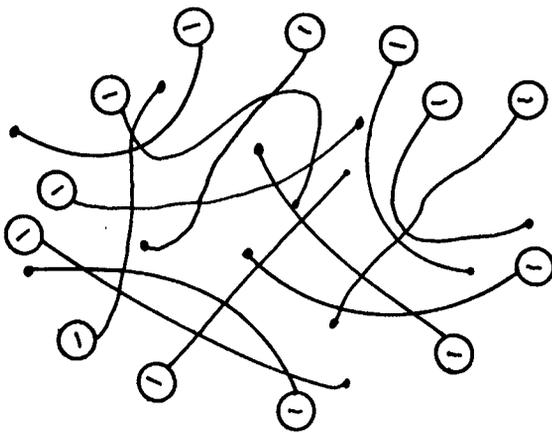


Figura 5 - Modelo de micela de Menger e Doll.

Apesar da controvérsia a respeito de modelos para estrutura de micelas, a maioria dos pesquisadores estão de acordo com uma forma aproximadamente esférica<sup>2, 6, 15</sup>. As cadeias hidrocarbônicas estão dispostas de maneira aproximadamente radial, mas com alguma desorganização, conferindo ao núcleo uma natureza líquida<sup>15</sup>. A penetração da água pode ocorrer até os primeiros quatros grupos metilênicos próximos ao grupo de cabeça. Há interação entre os contraíons e moléculas de água, na camada de Stern. A dupla camada de Goüy-Chapman contém os contraíons restantes e se estende radialmente até a fase aquosa<sup>44-47</sup>. O modelo de Hartley é o mais citado na literatura devido ser o que melhor concorda com essa exposição<sup>2</sup>.

### 1.2.3 - Efeitos da adição de n-álcoois

Uma das mais importantes aplicações das micelas é a habilidade de dispersar material insolúvel em água. O interior da micela, de polaridade semelhante aos hidrocarbonetos, age como solvente. Muitos compostos, como álcoois alifáticos têm propriedades anfifílicas, podendo ser solúvel tanto na fase aquosa como no interior da micela<sup>48</sup>. Quando tais compostos estão dissolvidos em uma solução aquosa contendo micelas, as moléculas podem estar distribuídas entre, o meio aquoso e o micelar. Para álcoois alifáticos, a medida que aumenta o número de carbonos na cadeia hidrofóbica, o equilíbrio de distribuição desloca-se favoravelmente para a fase micelar. O n-butanol, considerado moderadamente hidrofóbico, é usado como cossurfactante em microemulsões<sup>49, 50</sup>. A dissolução de álcool em solução micelar é um processo dinâmico no qual as moléculas de álcool trocam do meio aquoso para o micelar continuamente<sup>48</sup>.

Enquanto a teoria desenvolvida por Aniansson<sup>51</sup> para estudo da relaxação química de micelas iônicas prevê dois tempos de relaxação, um rápido ( $10^{-5}$  s) e um lento ( $10^{-3}$  a  $10^{-2}$  s) atribuídos, respectivamente, ao tempo de vida média do monômero na micela e à dissociação da micela em monômeros, na presença de n-butanol a situação é mais complexa. A teoria de

Aniansson<sup>11, 51</sup>, quando aplicada a micelas mistas (surfactante - álcool) prevê três tempos de relaxação. Um processo lento atribuído à associação - dissolução da micela e dois processos rápidos atribuídos aos tempos de vida média do monômero surfactante e do álcool na micela, respectivamente. Tal como previsto<sup>11, 52</sup>, Zana observou três tempos de relaxação diferentes para sistemas água/n-butanol/CTAB<sup>52</sup>.

Zana e colaboradores estudaram efeitos de n-álcoois, desde o metanol até o n-hexanol, em propriedades como concentração micelar crítica, grau de dissociação micelar, número de agregação micelar médio e energia livre de micelização de sistemas micelares de n-alquiltrimetilamônio. Eles observaram um mínimo na CMC em função da concentração dos n-álcoois de cadeias curtas e valores de  $\alpha$  decrescentes para todos os álcoois<sup>11</sup>. Estas modificações observadas nas propriedades físico-químicas dos agregados, podem ser tratadas sob dois aspectos: solubilização de álcoois na micela e modificações na estrutura da água<sup>11, 53</sup>.

Zana e colaboradores inferiram que os efeitos sobre as propriedades eram devido a solubilização parcial do álcool na micela, como mostra a Fig. 6<sup>11</sup>.

De acordo com esta representação, as moléculas de álcool se situam entre os grupos de cabeça, na região chamada camada de barreira a qual é constituída de água, grupos de cabeça, alguns contraíons e dois ou três grupos metilênicos de cada monômero detergente constituinte da micela. As caudas das moléculas de álcool apontam para o interior da micela, sendo que as mais longas podem alcançar o centro hidrofóbico.

Resultados de Vikingstad e colaboradores, sobre volume parcial molar ( $V_M$ ) de n-álcoois em soluções micelares de dodecanoato de sódio e outros, indicam uma diferença de comportamento entre propanol (onde  $V_M$  é quase o mesmo acima e abaixo da CMC), e álcoois maiores ( $V_M$  do álcool na fase micelar aumenta consideravelmente em relação ao da fase aquosa)<sup>53, 54</sup>. Esse comportamento concorda com a proposta de camada de barreira de Zana, e de seu modelo<sup>11</sup>.

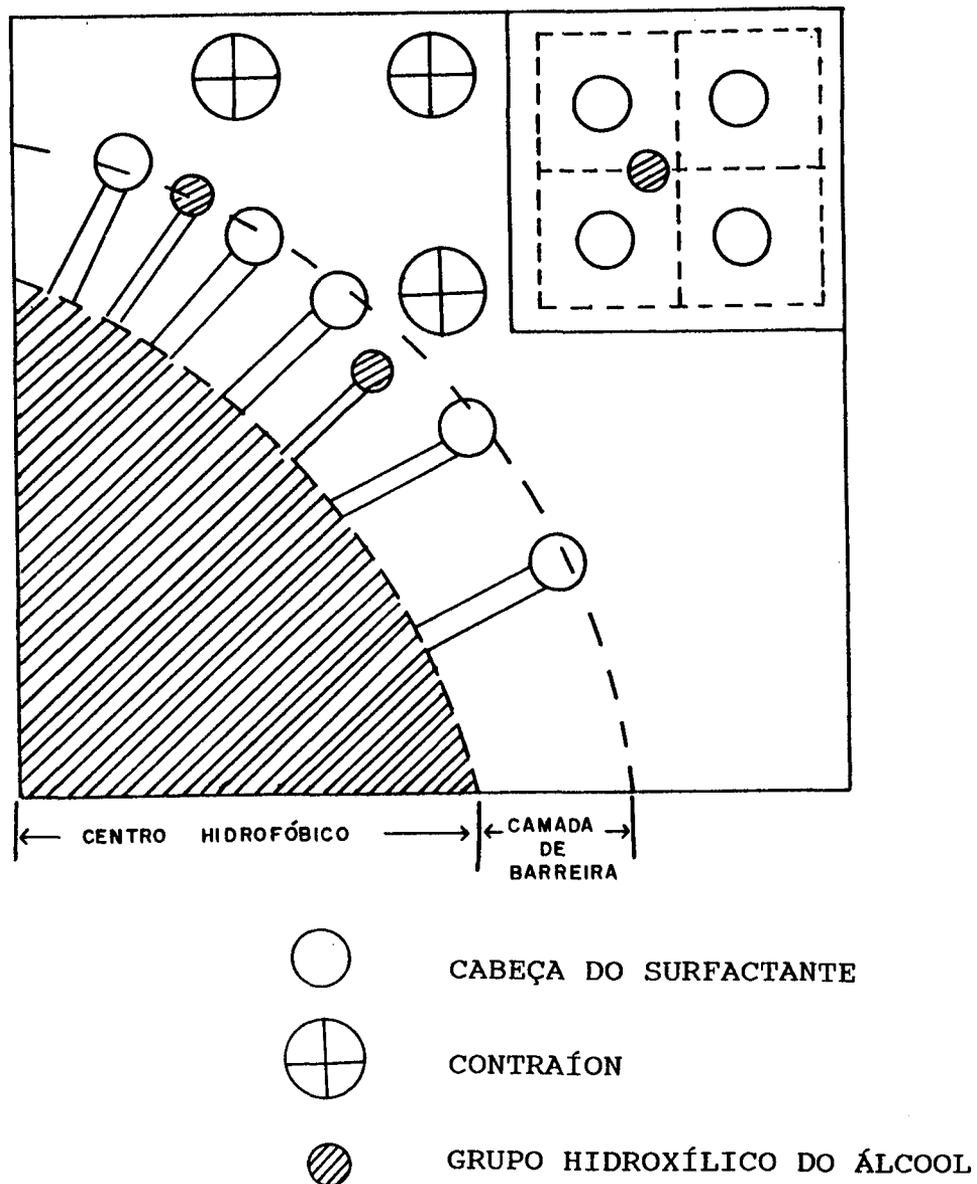


Figura 6 - Representação esquemática de uma parte da micela mista (surfactante - álcool). No alto, é mostrada uma representação planar da superfície da micela.

De acordo com esse modelo, o primeiro efeito das moléculas de álcool solubilizadas é estérico. As moléculas de álcool intercaladas entre íons surfactantes aumentam a distância entre os grupos iônicos de cabeça. Isso resulta num decréscimo da densidade de carga de superfície e o grau de dissociação aumenta. Há uma restrição geométrica superficial que definiria o número de moléculas de álcool por monômero de surfactante. A área de superfície disponível por grupo é aproximadamente  $80 \text{ \AA}^2$ , sendo que a área ocupada por um grupo de cabeça trimetilamônio é de aproximadamente  $40 \text{ \AA}^2$ . Considerando que a área requerida por uma molécula de álcool é de aproximadamente  $20 (\text{ \AA})^2$ , há espaço suficiente na superfície micelar para acomodar uma molécula de álcool para cada grupo de cabeça, sem alteração considerável da geometria estrutural da micela (Fig. 6). O fato das cadeias alquílicas se estenderem em direção ao interior da micela cria uma restrição geométrica mais importante que a superficial. Isto sugere que duas moléculas de álcool por monômero de surfactante podem ser inseridas na micela, independentemente do comprimento da cauda hidrofóbica.

O segundo efeito é o decréscimo da polaridade e da constante dielétrica na camada de barreira. Esse efeito, aumenta a repulsão entre os grupos de cabeça iônicos desestabilizando a micela e levando a dissociação de um certo número de íons do surfactante ( $\bar{N}$  decresce) para reduzir a repulsão. O decréscimo da densidade de carga é coerente com o aumento da ionização micelar normalmente observado. Com o decréscimo da repulsão eletrostática, a associação de íons surfactantes ocorre em uma concentração menor do que na ausência de álcool, resultando num decréscimo da CMC.

O terceiro efeito é o aumento da desordem molecular na camada de barreira da micela mista (álcool - surfactante), em relação a micela na ausência de álcool. Este fato contribui para a estabilização do monômero surfactante na micela, mas a altas concentrações pode concorrer para um provável colapso do agregado<sup>11</sup>.

#### 1.2.4 - Catálise micelar

É bem conhecido que reações químicas são afetadas pela presença de micelas. Desde há muito tempo tem se tentado delinear um modelo que explique satisfatoriamente o comportamento desses sistemas<sup>8</sup>.

Os trabalhos iniciais, como o de Menger e Portnoy sobre catálise micelar, foram propostos considerando que micelas pudessem funcionar como um modelo para enzimas<sup>8, 55</sup>. Esses modelos já consideravam a pseudofase para o sistema micelar, mas ainda não levavam em conta a partição favorável do substrato para a pseudofase micelar, que pode produzir um grande aumento na concentração do substrato a nível microscópico. Esse aumento de concentração é suficiente para produzir um drástico aumento na velocidade observada, numa reação bimolecular<sup>56-60</sup>.

O reconhecimento desse fato tem produzido novos modelos cinéticos. Um dos trabalhos iniciais de maior sucesso é o de Berezin e colaboradores<sup>56-58</sup>. A constante de velocidade na fase micelar para reações bimoleculares, calculada por este modelo é da mesma ordem de magnitude da reação em água, sugerindo que a catálise micelar para reações bimoleculares, é mais devida ao aumento da concentração dos reagentes na fase micelar, que à mudança de reatividade do substrato na micela<sup>56-58</sup>. Embora esse modelo fosse aplicado com sucesso quando os dois reagentes eram substratos orgânicos, falhava quando um deles era íon hidrofílico<sup>59, 60</sup>.

Para explicar o efeito de íons hidrofílicos em reações micelares, Romsted propôs um modelo que, em essência, era a combinação do modelo de Berezin com o da distribuição de pequenos íons de Stigter<sup>18, 59, 60</sup>.

A combinação de princípios básicos dos tratamentos que levam em consideração a pseudofase e a admissão explícita das consequências da troca íon - íon levaram Quina e Chaimovich a formular um modelo capaz de ajustar um grande número de dados experimentais, denominado de pseudofase e troca iônica (PIE)<sup>22</sup>.

O modelo PIE está baseado nas seguintes suposições:

1 - Existe um equilíbrio de troca entre os íons da superfície da micela (ligados) e os íons da fase aquosa (livres), representado pelas Eqs. 6 e 7, onde  $[X]$  e  $[Y]$  são as



concentrações analíticas (moles/litro de solução) do íon adicionado e do contraíon original do surfactante,

$$K_{x/y} = \frac{[X]_m [Y]_w}{[X]_w [Y]_m} = \frac{[X]_m [Y]_w}{[X]_w [Y]_m} \quad (7)$$

respectivamente e  $K_{x/y}$  é a constante de troca iônica. Os índices m e w representam respectivamente os íons ligados e livres, enquanto as barras, a concentração local (relação entre a concentração analítica na fase micelar e o volume da mesma).

2 - O grau de dissociação micelar ( $\alpha$ ) é constante, independente da concentração do surfactante e da força iônica<sup>22, 59-60</sup>.

3 - A ligação de um substrato neutro a micela pode ser representado pela constante de ligação ( $K_s$ ) conforme a Eq. 8,

$$K_s = \frac{[SD_n]}{[S]_w [D_n]} \quad (8)$$

onde  $[S]_w$  e  $[SD_n]$  são as concentrações de substrato na fase aquosa e micelar, respectivamente<sup>22, 59-60</sup>.

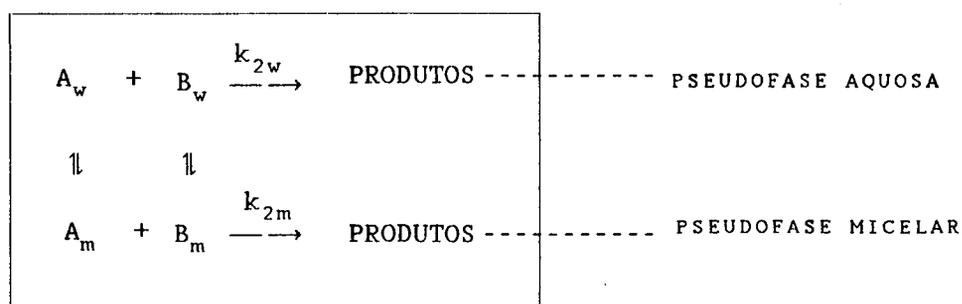
4 - As interações íon - íon e íon - grupo de cabeça não são cooperativas, permitindo supor que a velocidade de troca iônica depende apenas do número de contraíons ligados a uma

micela e da concentração de íons livres.

5 - A velocidade de troca iônica é rápida em relação ao tempo de vida da micela.

6 - As atividades de todas as espécies são consideradas iguais às concentrações analíticas.

O Esq. 1 ilustra em forma diagramática o modelo PIE para uma reação bimolecular entre os reagentes A e B em meio micelar aquoso<sup>15</sup>.



Esquema 1

A expressão da velocidade da reação ( $v$ ) é dada pela Eq. 9, onde  $k_{2w}$  e  $k_{2m}$  são as constantes de velocidade de segunda ordem na fase aquosa e micelar, respectivamente.

$$v = k_{2w} [A]_w [B]_w + k_{2m} [\bar{A}]_m [\bar{B}]_m \quad (9)$$

Seguindo o modelo PIE a constante de velocidade de primeira ordem, ( $k_{\psi m}$ ), para uma reação bimolecular entre um substrato orgânico e um íon de carga oposta ao da cabeça do anfifílico é dada pela Eq. 10, onde o subscrito T se refere a

$$k_{\psi m} = \frac{[X]_T \left( \left( \frac{k_{2m}}{V_M} \right) (K_S K_{x/y} \left( \frac{[Y]_m}{[Y]_w} \right)) + K_{2w} \right)}{(1 + K_S [D_n]) (1 + K_{x/y} \left( \frac{[Y]_m}{[Y]_w} \right))} \quad (10)$$

concentração total e  $[X]$  e  $[Y]$  representam as concentrações molares do íon reagente e do contraíon do anfifílico, respectivamente.

No caso especial em que  $K_{X/Y}$  for igual a unidade obtém-se a Eq. 11<sup>22</sup>.

$$\frac{[Y]_m}{[Y]_w} = \frac{[X]_m}{[X]_w} \quad (11)$$

Então,  $k_{\psi m}$  será (Eq. 12).

$$k_{\psi m} = \frac{[X]_T \left( (k_{2m} / V_M) (K_S ([X]_m / [X]_w) + k_{2w}) \right)}{(1 + K_S [D_n]) (1 + ([X]_m / [X]_w))} \quad (12)$$

Para uma solução micelar no qual o contraíon do detergente é Y e o íon reativo é X, ambos de mesma carga e nenhum sal adicionado, a constante de troca iônica ( $K_{X/Y}$ ) é dada pela Eq. 13<sup>22, 61, 62</sup>, e quando  $K_{X/Y}$  é igual a unidade,

$$K_{X/Y} = \frac{[X]_m}{([X]_T - [X]_m)} \frac{\alpha [D_n] + \text{CMC} + [X]_m}{(1 - \alpha) [D_n] - [X]_m} \quad (13)$$

$[X]_m$  será dado pela Eq. 14.

$$[X]_m = \frac{[X]_T [D_n] (1 - \alpha)}{[X]_T + \text{CMC} + [D_n]} \quad (14)$$

A soma das concentrações analíticas do íon reativo ligado  $[X]_m$  e livre  $[X]_w$  é igual a concentração total do íon reativo  $[X]_T$ . Determina-se então  $[X]_m$  e  $[X]_w$  e conseqüentemente  $[Y]_m$  e  $[Y]_w$ . Substituindo esse quociente na Eq. 10, obtém-se a expressão para  $k_{\psi m}$  em termos das concentrações totais do íon reagente  $[X]_T$  e do detergente  $[D]_T$  (Eq. 15)<sup>61, 62</sup>.

$$k_{\psi m} = \frac{[X]_T}{(1 + K_S [D_n])} \left( \frac{k_{2m}}{V_M} \frac{K_S [D_n] (1-\alpha)}{[X]_T + [D]_T} + k_{2w} \left( 1 - \frac{[D_n] (1-\alpha)}{[X]_T + [D]_T} \right) \right) \quad (15)$$

Se a constante de incorporação de substrato orgânico ( $K_S$ ) for alta tem-se a Eq. 16.

$$k_{\psi m} = \frac{[X]_T}{[X]_T + [D]_T} \frac{k_{2m}}{V_M} (1 - \alpha) \quad (16)$$

A altas  $[X]_T$ , segundo o modelo PIE, o qual considera o grau de dissociação ( $\alpha$ ) constante,  $k_{\psi m}$  para um substrato hidrofóbico, não dependeria mais de  $[X]_T$  ou  $[D]_T$ , como mostra a Eq. 17.

$$k_{\psi m} = \left[ \frac{k_{2m}}{V_M} (1 - \alpha) \right] \quad (17)$$

O modelo PIE é simples, comprometido com o rigor teórico e a simplicidade conceitual<sup>22</sup>. Este modelo tem sido aplicado com sucesso a um grande número de reações catalisadas por micelas<sup>2</sup>, contudo apresenta falhas em determinadas condições<sup>61-87</sup>.

O modelo PIE falha em reações bimoleculares levadas a

efeito em micelas em que o surfactante é do tipo contraíon reativo hidrofílico. Nesses sistemas o único contraíon presente é o contraíon do surfactante<sup>64-72</sup>. O modelo PIE, para tais sistemas prevê que a altas concentrações de detergente, o gráfico  $k_{\psi_m}$  vs  $[D]_T$  acarretaria um patamar ( $k_{\psi_m}$  independente de  $[D]_T$ ). Mas, na prática,  $k_{\psi_m}$  continua crescendo.

Na realidade, para esse tipo de surfactantes os valores de  $\alpha$  variam com a concentração de detergente, para contraíons hidrofílicos<sup>65</sup>. O uso de valores corretos para  $\alpha$  permite ajustar dados de  $k_{\psi_m}$  com o modelo PIE<sup>65</sup>.

Em sistemas micelares, quando se adiciona n-álcoois de cadeias médias, como n-butanol, o valor de  $\alpha$  varia. Valores de  $k_{\psi_m}$  em micelas formadas por detergente e álcool apresentam decréscimo pela adição de n-butanol<sup>73-76</sup>. Admitindo-se diluição da fase micelar por incorporação de álcool e variação de  $\alpha$ , o modelo PIE pode ajustar esses valores de  $k_{\psi_m}$ .

A validade de modelos de pseudofase tem sido questionada, também, a altas concentrações de contraíon reagente<sup>77-87</sup>. Bunton e colaboradores propuseram um caminho de reação adicional, isto é, na interface micela - água, representado pelo terceiro termo da equação de velocidade,<sup>61, 62, 64</sup> (Eq. 18), onde  $k_{2m/w}$  é a constante de

$$v = k_{2w} [A]_w [B]_w + k_{2m} [A]_m [B]_m + k_{2m/w} [A]_{m/w} [B]_{m/w} \quad (18)$$

velocidade de segunda ordem para a reação na interface micela - água.

A desidrocloração de DDT e seus derivados na presença de micelas catiônicas a altas concentrações de base, apresenta desvios consideráveis entre o valor de  $k_{\psi_m}$  observado e o calculado pelo modelo PIE<sup>66, 67, 83-85</sup>.

Zanette e Gonsalves constataram um desvio semelhante para a hidrólise ácida de ésteres de p-metoxibenzaldoxima na presença de micelas aniônicas de SDS a altas concentrações de ácido<sup>61, 62</sup>.

A grande diferença entre  $k_{\psi m}$  observado e o valor calculado pelo modelo de pseudofase, a altas concentrações de reagentes ( $H^+$  ou  $OH^-$ ), demonstraram claramente uma falha no modelo PIE.

De acordo com este modelo,  $k_{\psi m}$  alcançaria um valor constante, independente da concentração total do reagente ( $[X]_T$ ) a altas concentrações do mesmo. Ao contrário, o que se vê é um aumento linear de  $k_{\psi m}$  com a concentração do reagente, indicando um novo caminho catalítico. A incorporação de uma nova equação para o cálculo da concentração do íon reativo na pseudofase micelar (Eq. 19),

$$k_{\psi m}'' = k_{\psi m} + k_{2m/w} [X]_T \quad (19)$$

onde a contribuição da concentração de contraíons na fase aquosa é considerada para o cálculo da concentração local de  $X$  ( $[X]_m$ ), permitindo o ajuste de dados experimentais usando a equação original do modelo PIE. De fato, os valores de  $k_{\psi m}$  tanto para reações em meio de micelas aniônicas<sup>62</sup> como catiônicas, são ajustados<sup>65</sup>.

### 1.3 - Luminescência

O uso de sondas luminescentes como sensores de microambientes em proteínas, membranas e principalmente micelas, torna relevante a apresentação de noções de luminescência, neste trabalho<sup>27, 28, 50, 88-94</sup>.

Ao receber radiação ultravioleta ou visível, uma molécula passa do estado fundamental a um estado excitado, com a promoção de um elétron de um orbital de mais baixa energia a um de energia maior. A energia requerida para uma transição eletrônica é a diferença entre as energias dos orbitais de origem e destino do elétron<sup>88-90</sup>.

A grande maioria das reações fotoquímicas ocorrem quando a molécula está nos primeiros estados excitados, singlete ( $S_1$ ) e triplete ( $T_1$ ). O tempo de vida dessas moléculas é muito curto e elas podem perder sua energia em excesso e retornar ao estado fundamental, antes de ocorrer reação<sup>88</sup>. Os três tipos de processos pelos quais a energia de moléculas eletronicamente excitadas podem perder energia são: transições eletrônicas radiativas (fluorescência e fosforescência), transições eletrônicas não radiativas (conversão interna e passagem entre sistemas) e transferência de energia entre moléculas (supressão etc.)<sup>88-90</sup>.

A probabilidade de ocorrer uma transição eletrônica e o comprimento de onda apropriado para a excitação dependem de muitos fatores, mas as regras de seleção da mecânica quântica são os que determinam se uma transição é permitida ou proibida<sup>89</sup>.

O diagrama de Jablonski ressalta processos importantes que podem ocorrer após a absorção de um fóton (Fig. 7)<sup>88</sup>. Inicialmente, o luminóforo, no estado fundamental singlete ( $S_0$ ) é excitado (absorção de um fóton) a níveis vibracionais altos nos estados excitados singletes  $S_1$  ou  $S_2$ . Geralmente moléculas em fases condensadas, rapidamente, relaxam para o mais baixo nível vibracional de  $S_1$ . Este processo é denominado conversão interna (i.c) e geralmente ocorre em  $10^{-13}$  -  $10^{-12}$  segundos. Como a emissão de fluorescência ocorre em tempos maiores, a conversão interna se completa antes, e a emissão provém do estado excitado termicamente equilibrado. Como consequência disto o espectro de emissão da molécula reflete os níveis vibracionais do estado fundamental enquanto o espectro de absorção, os do estado excitado<sup>88</sup>.

A fluorescência é uma radiação entre estados de mesma multiplicidade ( $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ ) e portanto, permitida por spin. Moléculas de estado  $S_1$  também pode se converter ao primeiro estado triplete ( $T_1$ ). A conversão não radiativa de estado  $S_1$  a  $T_1$  é chamada passagem intersistemas (i.s.c.)<sup>88</sup>.

A emissão radiativo de  $T_1$  a  $S_0$  chamada fosforescência, é proibida por spin. Portanto, de velocidade baixa com um tempo de vida do estado excitado normalmente de milisegundos a

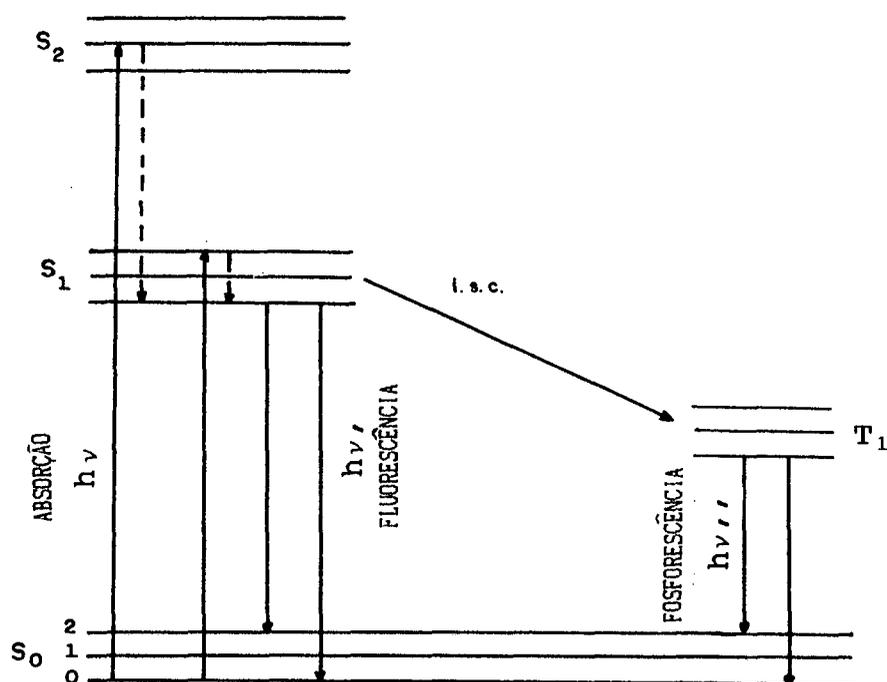


Figura 7 - Diagrama de Jablonski, mostrando diversos processos fotofísicos: a absorção de um fóton e os processos de emissão de luz por fluorescência ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) e fosforescência ( $T_1 \rightarrow S_0$ ). A abreviação i.s.c. corresponde ao cruzamento entre sistemas ( $S_1 \rightarrow T_1$ ). As linhas tracejadas referem-se à conversão interna.

segundo<sup>88-91</sup>

Outros processos como, efeito de solvente e supressão, não foram explicitados na Fig. 7, mas podem influir na fluorescência<sup>88</sup>. A supressão de luminescência refere-se a processos que diminuem a intensidade de fluorescência de um luminóforo. Isso inclui reações do estado excitado, transferência de energia, formação de complexo e supressão colisional<sup>88</sup>.

Tanto a supressão colisional como a estática (formação de complexos) requer contato entre as moléculas do fluoróforo e o supressor. No caso de supressão colisional, o supressor tem que se difundir em direção ao fluoróforo durante o tempo de vida deste. Depois do contato, o fluoróforo retorna ao estado fundamental sem emissão de fóton<sup>88-91</sup>.

O tempo de vida ( $\tau$ ) de um fluoróforo relaciona a intensidade de fluorescência inicial ( $I_e^0$ ), com a intensidade ( $I_e$ ) depois de um tempo ( $t$ ), segundo a Eq. 20<sup>4</sup>.

$$I_e = I_e^0 \exp(-t/\tau) \quad (20)$$

Para a supressão colisional a relação entre a intensidade de emissão na ausência de supressor ( $I^0$ ) e na presença ( $I$ ) é dada pela equação de Stern-Volmer<sup>27, 88, 91</sup>,

$$\frac{I^0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [Q] = 1 + K_D [Q] \quad (21)$$

onde  $k_q$  é a constante de velocidade de supressão,  $\tau_0$  é o tempo de vida do fluoróforo na ausência de supressor,  $[Q]$  é a concentração do supressor e  $K_D$  é a constante de desativação. Um dos supressores colisionais mais conhecido é o oxigênio molecular, o qual suprime quase todos os fluoróforos conhecidos<sup>27, 88-92</sup>. É frequente a necessidade de remoção do oxigênio da amostra para se obter valores mensuráveis de

rendimento de fluorescência ou tempo de vida. São também supressores colisionais peróxido de hidrogênio,  $\text{BrO}_4^-$ ,  $\text{I}^-$  e  $\text{Br}^-$ <sup>88</sup>. Supressão de halogênios maiores como  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$  pode ser resultado de uma passagem intersistemas a um estado triplete excitado, promovido por acoplamento spin-órbita do estado excitado (singlete) do fluoróforo e halogênio. Como a emissão do estado excitado triplete é lenta, essa emissão é altamente suprimida por outros processos. Nem todos os supressores são efetivos para todos os luminóforos e isso permite a escolha de um supressor seletivo para um determinado fluoróforo, pois a supressão depende do mecanismo que por sua vez depende das moléculas individuais<sup>88</sup>.

Sondas luminescentes tem sido usadas como sensores de microambientes<sup>27-29, 88, 91-94</sup>. Os fótons emitidos pela sonda refletem a estrutura local na vizinhança dela no momento da emissão<sup>91</sup>. Por exemplo, medidas de supressão podem revelar acessibilidade de supressores a fluoróforos. Se um fluoróforo se encontra no interior de uma micela, proteína ou membrana e estas são impermeáveis ao supressor, então não pode haver supressão colisional ou estática<sup>88</sup>. É importante também, que a sonda não altere o meio a ser investigado<sup>91-93</sup>.

## CAPÍTULO II

## PARTE EXPERIMENTAL

## 2.1 - Materiais

## 2.1.1 - Reagentes

O dodecilsulfato de sódio (SDS) (Merck 90 %) foi recristalizado, em água, e depois de seco a vácuo, foi refluxado em éter durante 30 h num equipamento de Soxhlet. Após, foi recristalizado três vezes em etanol e novamente seco a vácuo. A pureza do SDS foi confirmada pela ausência de mínimo na curva de tensão superficial versus concentração do surfactante.

Os reagentes usados foram: p-metoxibenzaldeído (Merck), anidrido acético (Merck), ácido octanóico (Merck), cloridrato de hidroxilamina (Merck), 9-metilantraceno (gentilmente cedido pelo professor Dr. Valdir Soldi) e cloreto de tris (2,2'-bipiridil)rutênio II (Alfa Products). O naftaleno (Merck) foi purificado por sublimação<sup>95</sup>.

Os solventes usados foram: acetonitrila uvasol (Merck); piridina (Merck); tetra-hidrofurano (THF) (Merck); clorofórmio (Merck); hexano (Merck); éter etílico (Merck), etanol uvasol (Merck); n-butanol (Merck) eram de pureza analítica, exceto quando indicada qualidade uvasol.

Os sais, bases e ácidos inorgânicos mais usados foram: solução padrão de NaOH 0,1 N (E. Merck, Darmstadt); NaCl (Merck P.A.); HCl (Merck 37%); sulfato de magnésio (Reagen), e brometo de sódio (Merck). As padronizações de soluções seguiram procedimentos convencionais<sup>96</sup>.

## 2.1.2 - Preparação de substratos

### 2.1.2.1 - Preparação do acetato de p-metoxibenzaldoxima (AMB)

Esse composto foi preparado segundo método descrito na literatura<sup>62, 97</sup>. Dois gramas de p-metoxibenzaldoxima (preparado segundo literatura)<sup>95</sup> e 4,5 ml de anidrido acético foram misturados num balão de 50 ml que foi imerso em um banho a 60 °C durante 1 hora. A mistura foi dissolvida em éter e a porção etérea, após seca com sulfato de magnésio, foi destilada a pressão reduzida. O produto foi recristalizado numa mistura hexano - éter e seco a vácuo, o ponto de fusão foi de 46 °C - 48 °C (literatura: 48 °C - 49 °C)<sup>98</sup>, e os espectros de RMN e UV são mostrados nas Figs. 8 e 9, respectivamente.

### 2.1.2.2 - Preparação do octanoato de p-metoxibenzaldoxima (OMB)

Esse composto foi obtido conforme descrito na literatura. Dois gramas de p-metoxibenzaldoxima, 2,5 ml de cloreto de octanoila (preparados segundo literatura<sup>95</sup>) e 20 ml de piridina foram misturados num balão imerso num banho de gelo durante 8 horas, sob agitação. Após o término da reação, a mistura dissolvida em clorofórmio foi lavada várias vezes com água. Evaporado o solvente, o produto foi purificado usando uma coluna cromatográfica de sílica-gel e clorofórmio como eluente. Após evaporação do solvente, o produto foi seco sob vácuo durante 12 horas. O ponto de fusão foi de 44 °C - 46 °C (literatura: 44 °C - 46 °C)<sup>62</sup> e os espectros de RMN e UV são mostrados nas Figs. 10 e 11, respectivamente. A análise elementar resultou: C<sub>16</sub> H<sub>23</sub> NO<sub>3</sub> (mol = 277,36), C (teórico = 69,29 %, obtido 70,02 %), H (teórico = 8,36 %, obtido = 8,34 %), N (teórico 5,05 %, obtido = 4,92 %).

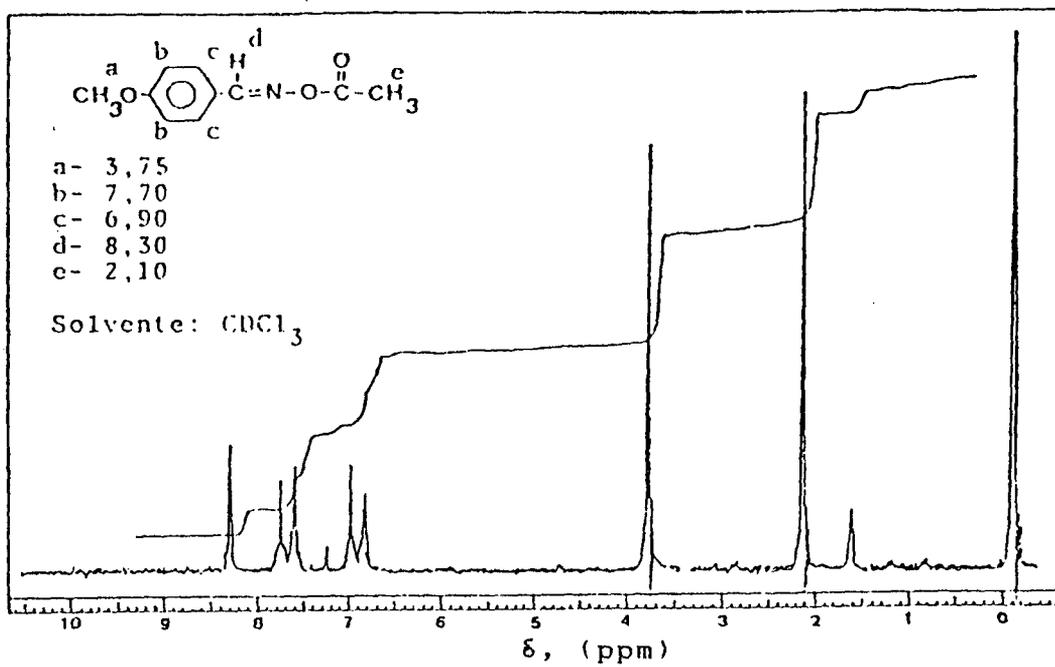


Figura 8 - Espectro de RMN do acetato de p-metoxibenzaldoxima

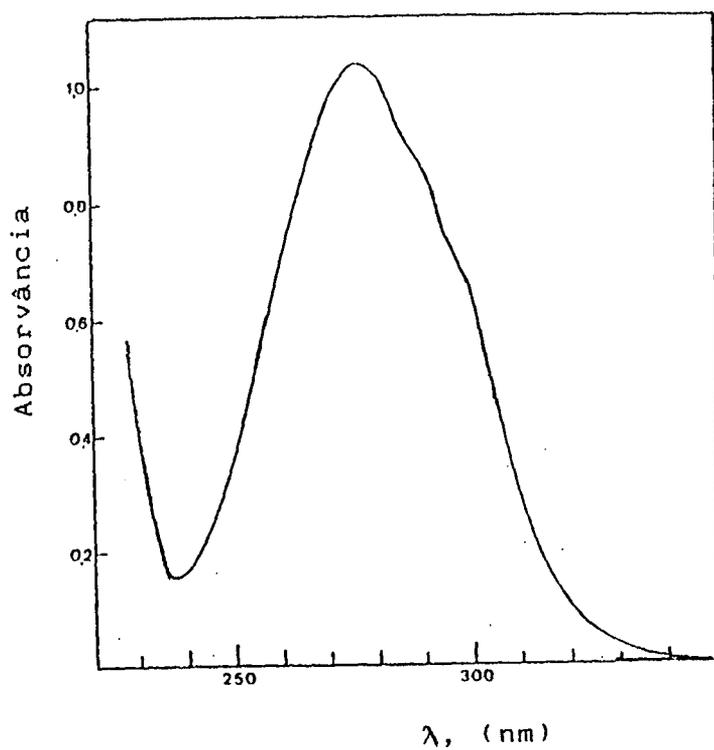


Figura 9 - Espectro de absorção no UV do AMB em água.

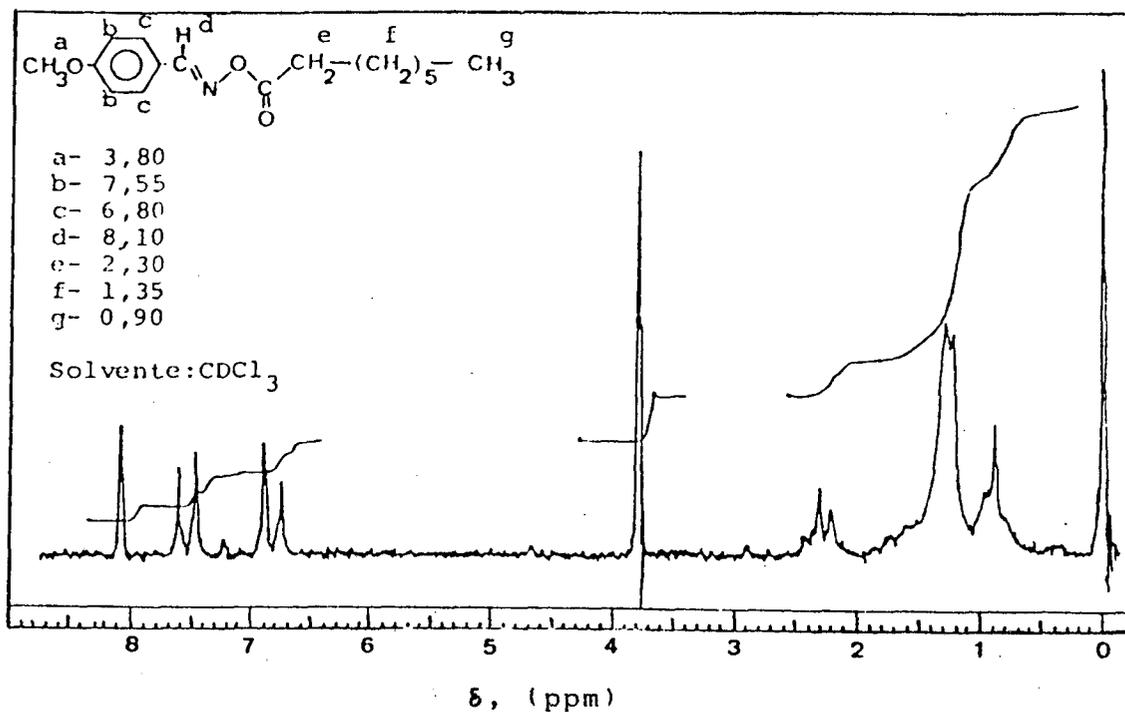


Figura 10 - Espectro de RMN do octanoato de p-metoxibenzaldoxima (OMB).

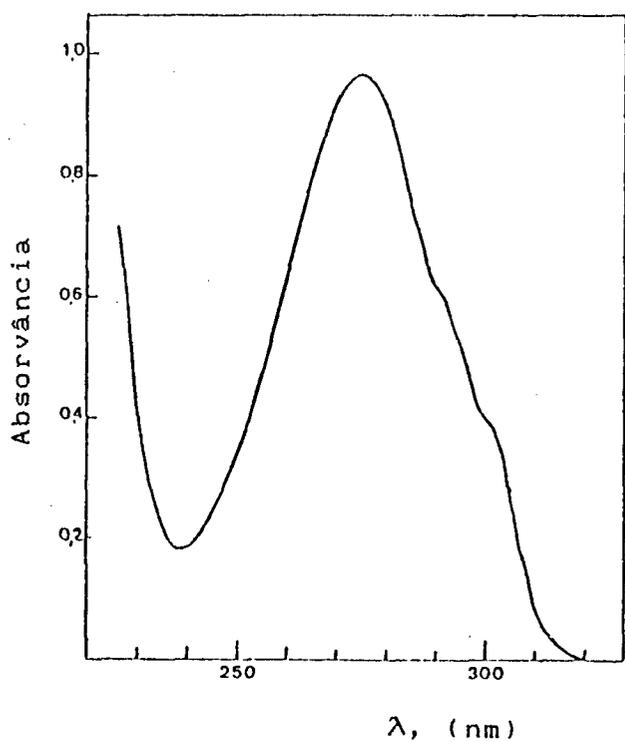


Figura 11 - Espectro de absorção no UV do OMB em acetonitrila.

## 2.2 - Aparelhagens

Os valores de absorvância foram obtidos usando três aparelhos diferentes: um espectrofotômetro Shimadzu UV- 210 A acoplado a um microcomputador PC através de uma interface MQI 12/8 PC de 12 bits; um espectrofotômetro Beckman DU-65 acoplado a uma plotadora X-Y Hewlett Packard modelo 7440 A e espectrofotômetro SLM Aminco DW-2000 acoplado a um microcomputador PC através de uma interface MQI 12/8 PC de 12 bits.

As medidas de condutância foram obtidas através de um condutivímetro Analion modelo C-701, usando uma cela de dupla camisa, termostatzada à 25 °C. As medidas de tensão superficial ( $\gamma$ ) foram executadas no tensiômetro modelo 20 da Fisher, pelo método de Du Noüy.

As intensidades de fluorescência foram determinadas através de um fluorímetro SLM - Aminco modelo SPF-500.

Os pontos de fusão foram determinados usando um aparelho da Microquímica modelo APF-301.

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos em espectrofotômetro Varian, modelo T 60, usando o tetrametilsilano (TMS) como referência interna.

Os resultados foram obtidos a 25,0 °C, salvo quando especificada outra temperatura.

## 2.3 - Métodos

### 2.3.1 - Obtenção dos dados cinéticos

As reações de hidrólise ácida dos substratos AMB e OMB foram realizadas em condições de primeira ordem. As constantes de velocidade de hidrólise foram determinadas acompanhando o desaparecimento do reagente, em 275 nm, a 25,0 °C.

As reações de hidrólise ácida do AMB, eram executadas colocando-se 3,0 ml da solução reagente ácida (em presença ou na ausência de SDS e/ou n-butanol) em uma cubeta de quartzo e após termostatização durante 5 minutos. Adicionava-se 15  $\mu$ l da solução estoque do AMB ( $10^{-2}$  M em acetonitrila), de tal forma que a concentração inicial do éster era de  $5 \times 10^{-5}$  M, agitava-se o conteúdo e registrava-se os dados cinéticos no microcomputador interfaceado ao espectrofotômetro UV-VIS.

As constantes de velocidade observadas foram determinadas usando um programa de regressão linear iterativo<sup>99</sup>. Em todos os casos o coeficiente de correlação linear foi maior que 0,999.

As reações de hidrólise do OMB foram executadas sempre em presença de SDS, e o volume da solução estoque adicionado ( $10^{-2}$  M em THF) foi de 7,5  $\mu$ l, de maneira que a concentração inicial do OMB foi de  $2,5 \times 10^{-5}$  M.

### 2.3.2 - Medidas de constantes de incorporação

Os valores de constantes de incorporação, tanto dos substratos como do n-butanol, foram determinados por solubilidade.

#### 2.3.2.1 - Constante de incorporação do n-butanol em micelas de SDS (K)

O valor da constante de incorporação do n-butanol (K) foi obtido considerando a Eq. 22, conforme método descrito por Gettins<sup>48</sup>, onde  $[BU]_T$  é a solubilidade do álcool na

$$[BU]_T = \frac{K [BU]_w}{1 - K [BU]_w} [D]_T + [BU]_w \quad (22)$$

concentração molar total  $[D]_T$  do surfactante e  $[BU]_w$  é a solubilidade do n-butanol na fase aquosa.

Para a determinação de cada  $[BU]_T$  foi preparada uma série de soluções aquosas onde todas as soluções possuíam a mesma  $[D]_T$  (concentração molar do surfactante), variando a concentração de n-butanol. Esperava-se algumas horas.

A solução de maior concentração na qual não havia separação de fases foi tomada como  $[BU]_T$ .

#### 2.3.2.2 - Constante de incorporação do AMB ( $K_{AMB}$ )

Os valores de  $K_{AMB}$  foram determinados na ausência e na presença de n-butanol. Para a avaliação de  $K_{AMB}$ , a uma dada concentração de n-butanol, preparou-se uma série de soluções com a concentração desejada de n-butanol e variou-se a concentração de SDS. Cada solução foi saturada com AMB e mantida sob agitação. As concentrações (solubilidades) das soluções resultantes foram determinadas espectrofotometricamente a 275 nm. Os valores de  $K_{AMB}$  foram calculados graficamente a partir da Eq. 23<sup>58, 100, 101</sup>,

$$\frac{\xi}{\xi_0} = 1 + K_s [D_n] \quad (23)$$

onde  $K_s$  é a constante de incorporação,  $\xi/\xi_0$  é a relação entre a solubilidade do substrato na presença de surfactante ( $\xi$ ) e na ausência ( $\xi_0$ ).

#### 2.3.2.3 - Constantes de incorporação do naftaleno em micelas de SDS ( $K_{NAF}$ )

Os valores de  $K_{NAF}$  foram determinados da mesma forma que

os de  $K_{AMB}$ .

#### 2.3.2.4 - Constante de incorporação do OMB em micelas de SDS ( $K_{OMB}$ )

Tendo em vista a baixa solubilidade do OMB em água, os valores de solubilidade para esse substrato foram estimados a partir do valor de absorvância molar ( $\epsilon$ ) medido em etanol. Para tanto, foram medidas as absorvâncias, em 275 nm, de soluções padrões de OMB em etanol. O valor de  $\epsilon$  foi obtido a partir da inclinação da reta dada pela lei de Beer<sup>102-104</sup> (Eq. 24), onde  $A$  é a absorvância,  $b$  é a espessura da cela e  $c$  é a

$$A = \epsilon b c \quad (24)$$

concentração molar do substrato.

Conhecido o valor de  $\epsilon$ , a solubilidade do OMB foi determinada pela medida de absorvância da solução de OMB saturada e o uso da Eq. 24. Foram determinadas as solubilidades do OMB em água e em água/n-butanol tanto na ausência como na presença de SDS. Então,  $K_{OMB}$  foi determinado pela Eq. 23.

A absorvância molar do OMB em 275 nm foi determinada através de medidas de absorção de solução do OMB em etanol, a várias concentrações.

As constantes de incorporação do OMB em micelas de SDS foram determinadas em água e em água/n-butanol (0,764 M) através da Eq. 22.

#### 2.3.3 - Determinação da constante micelar crítica e grau de ionização micelar do SDS em misturas água/n-butanol.

Os valores de CMC foram medidos através de duas técnicas: tensão superficial e condutimetria. As medidas de tensão superficial usando um equipamento com base no método do anel de Du Noüy<sup>44-46</sup>) foram realizadas somente para o SDS em solução aquosa.

Para as medidas de condutividade, a determinação prévia da constante da célula ( $\Theta$ ) foi feita usando uma solução padrão de KCl (0,020 N) cuja condutividade específica era conhecida<sup>102-104</sup>.

Em continuação, media-se a condutividade do solvente (água/n-butanol) e de soluções preparadas adicionando-se com auxílio de uma bureta, volumes da solução estoque de surfactante (na mistura água/n-butanol) até atingir uma concentração, de no mínimo, duas vezes a concentração micelar crítica.

#### 2.3.4 - Determinação do número de agregação micelar médio de micelas de SDS em misturas água/n-butanol

Foram medidas as intensidades luminescentes (I) da sonda Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>, ( $5,4 \times 10^{-4}$  M), entre 0 a  $1,04 \times 10^{-3}$  M do supressor 9-metilantraceno (MA). Os sistemas investigados foram preparados a partir de soluções estoques E<sub>1</sub> e E<sub>2</sub>. E<sub>1</sub> era uma solução de 0,050 M de SDS e  $5,4 \times 10^{-4}$  M de Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> dissolvidos na mistura água - n-butanol (0 - 0,87 M), enquanto que E<sub>2</sub> era  $1,04 \times 10^{-3}$  M de MA dissolvido em E<sub>1</sub>.

A cada concentração de n-butanol, volumes apropriados de E<sub>1</sub> e E<sub>2</sub>, de forma a obter [MA] entre 0 e  $1,04 \times 10^{-3}$  M, eram transferidos para uma cubeta de quartzo e lidas as intensidades de fluorescência usando o comprimento de onda de excitação ( $\lambda_{ex}$ ) em 454 nm e o comprimento de onda de emissão ( $\lambda_{em}$ ), em 613 nm.

#### 2.3.5 - Permeabilidade de micelas de SDS

### 2.3.5.1 - Permeabilidade de micelas de SDS em presença de n-butanol

A supressão da intensidade luminescente do naftaleno em água por NaBr, foi avaliada através de determinação de intensidade luminescente (I) de  $2,0 \times 10^{-4}$  M de naftaleno. As soluções foram preparadas por combinações apropriadas de volumes de naftaleno com outra de naftaleno contendo 0,80 M de NaBr. O efeito da concentração de n-butanol na luminescência do naftaleno, foi observado por medidas de I na ausência e em presença de n-butanol.

Finalmente, para verificar a permeabilidade das micelas de SDS (0,050 M) na ausência e presença de n-butanol, mediu-se a intensidade luminescente do naftaleno em cada sistema (descrito a seguir) variando a concentração do supressor. Tais sistemas foram preparados a partir de soluções estoques  $E_3$  e  $E_4$ .  $E_3$  era uma solução de naftaleno em uma mistura água/n-butanol/SDS enquanto que  $E_4$  foi 0,80 M de NaBr, dissolvido em  $E_3$ . Volumes apropriados de  $E_3$  e  $E_4$  foram transferidos para uma cubeta de quartzo a fim de se efetuar a leitura de fluorescência ( $\lambda_{ex} = 274$  nm e  $\lambda_{em} = 340$  nm).

### 2.3.5.2 - Permeabilidade de micelas de SDS em presença de NaCl

A permeabilidade das micelas de SDS (0,050 M) na ausência e em presença de NaCl (1 M e 2 M) foi observada por medidas de fluorescência do naftaleno  $2,0 \times 10^{-4}$  M, variando a concentração do supressor NaBr a 46,0 °C. Para tanto foram preparadas soluções estoques  $E_5$  e  $E_6$ .  $E_5$  continha NaCl na concentração desejada, enquanto que  $E_6$  era NaBr (0,80 M) dissolvido em  $E_5$ . Volumes apropriados de  $E_5$  e  $E_6$  foram transferidos para uma cubeta de quartzo de tal forma que a

concentração de NaBr variou de zero a 0,80 M. A leitura da luminescência foi efetuada usando  $\lambda_{ex} = 274 \text{ nm}$  e  $\lambda_{em} = 340 \text{ nm}$ .

## CAPÍTULO III

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 3.1 - Concentração micelar crítica e grau de dissociação do SDS

Os valores de CMC do SDS obtidos por tensão superficial e condutividade foram  $7,94 \times 10^{-3}$  M (Ap. 1 e Fig. 12) e  $8,05 \times 10^{-3}$  M (Ap. 2 e Fig. 13), respectivamente, os quais são semelhantes aos apresentados na literatura ( $8,1 \times 10^{-3}$  M)<sup>2</sup>. Já os valores de CMC em presença de n-butanol foram determinados apenas por condutimetria. O grau de ionização micelar ( $\alpha$ ), foi também determinado por condutimetria, usando a equação completa de Evans<sup>16</sup>, na forma expressa pela Eq. 25, onde,  $\bar{N}$  é o número de

$$N^{2/3} (1000 s_1 - \lambda_X) \alpha^2 + \lambda_X \alpha - 1000 s_2 = 0 \quad (25)$$

agregação micelar médio,  $s_1$  e  $s_2$  são as inclinações das retas obtidas através do gráfico de condutividade específica ( $k$ ) vs concentração de surfactante ( $[D]_T$ ), anterior e posterior à CMC, respectivamente;  $\lambda_X$  é a condutância equivalente do contraíon ( $\lambda_X = 50,11 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$ , para o  $\text{Na}^+$ )<sup>103</sup>. A variação da condutância específica em função da [SDS] em diferentes concentrações de n-butanol são mostrados nos Aps. de 3 a 10 e na Fig. 13.

O valor da CMC foi estimado como correspondendo à concentração de SDS na qual inicia o desvio da linearidade observada em baixas concentrações de surfactante. A Tab. 1 e a Fig. 14 mostram o comportamento da CMC em função da adição de n-butanol. Nota-se que a CMC decresce com adição inicial de álcool, passa por um mínimo em aproximadamente 0,55 M de

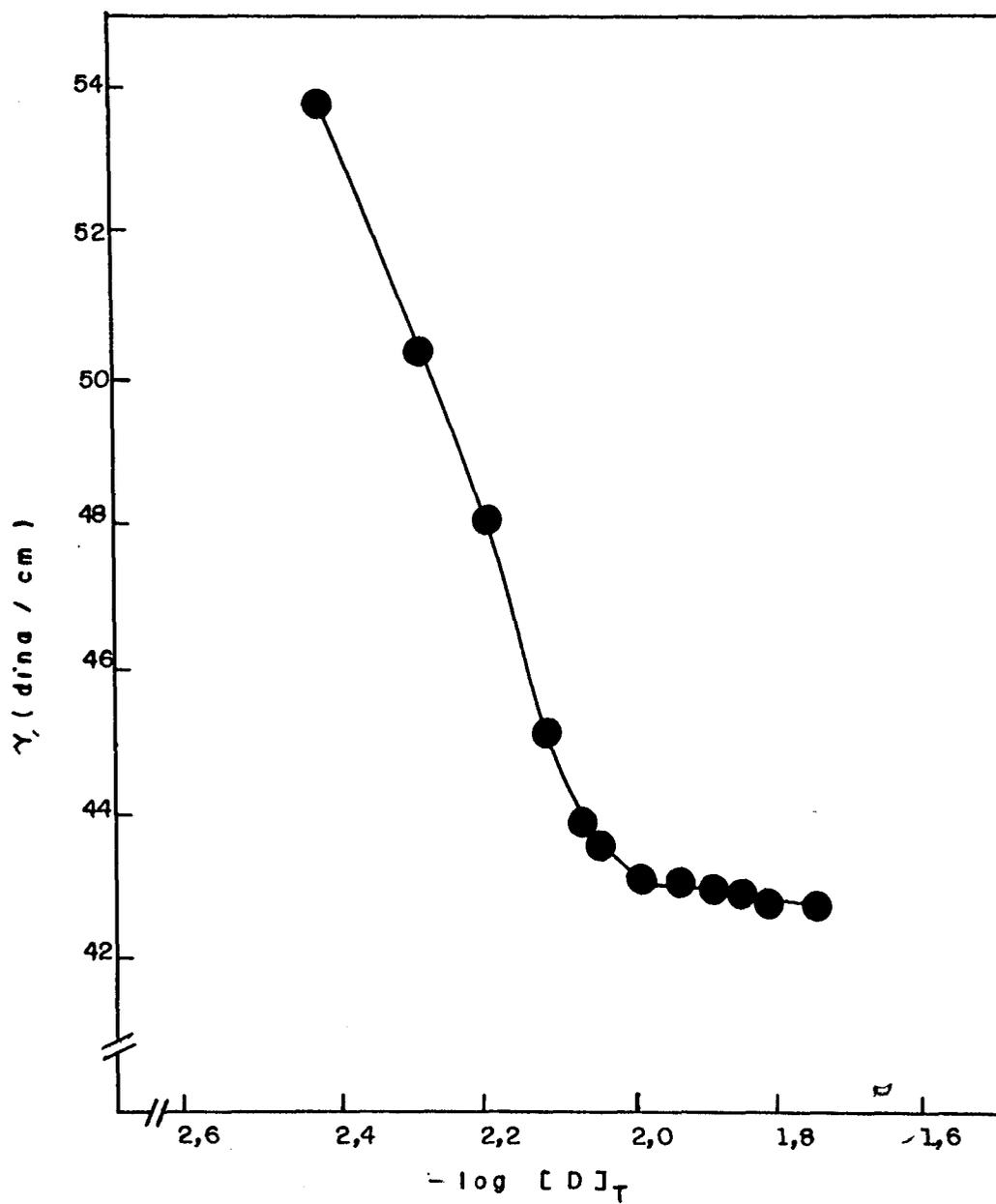


Figura 12 - Variação da tensão superficial em função da concentração do SDS na ausência de n-butanol.

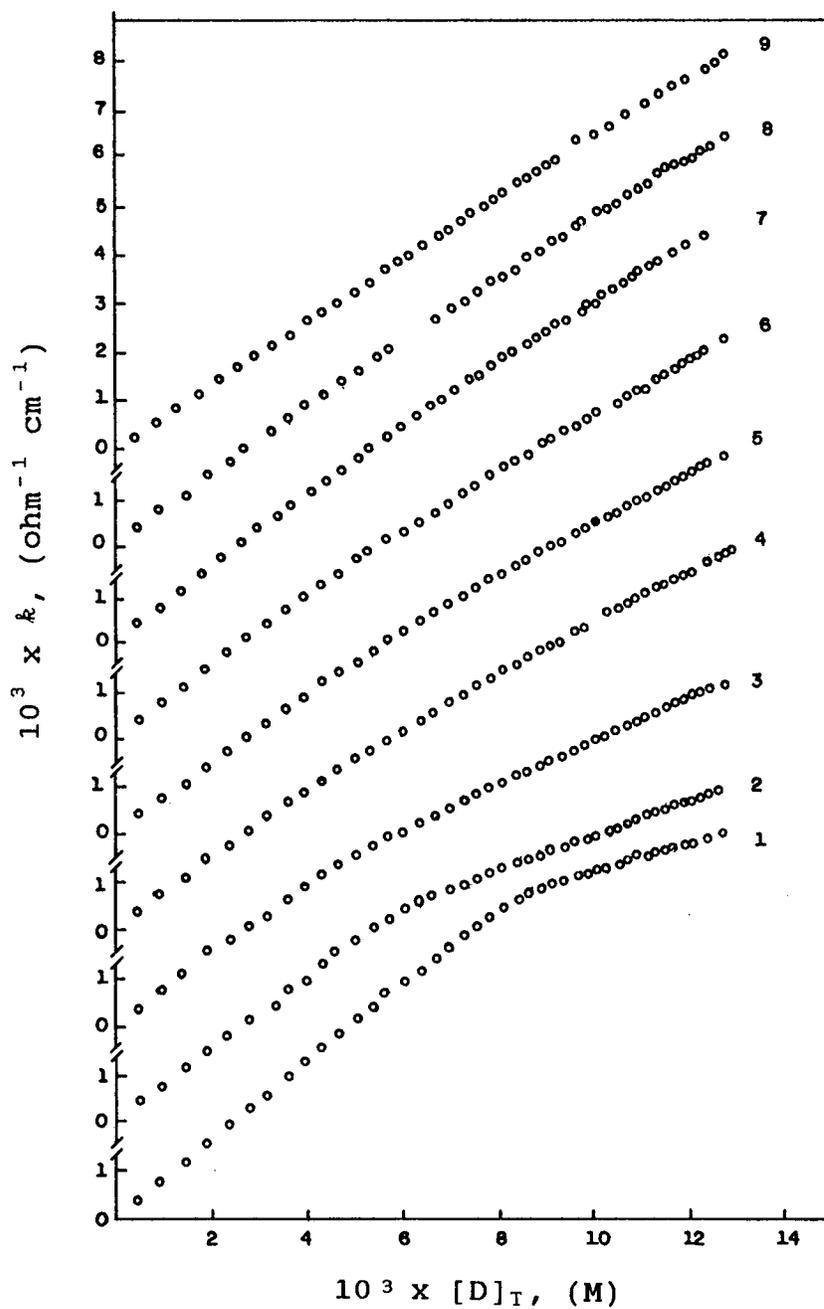


Figura 13 - Variação da condutividade específica ( $\kappa$ ) em função de concentração de SDS na ausência (1) e em presença de n-butanol: 0,109 (2), 0,219 (3), 0,328 (4), 0,437 (5), 0,546 (6), 0,665 (7), 0,764 (8) e 0,874 M (9).

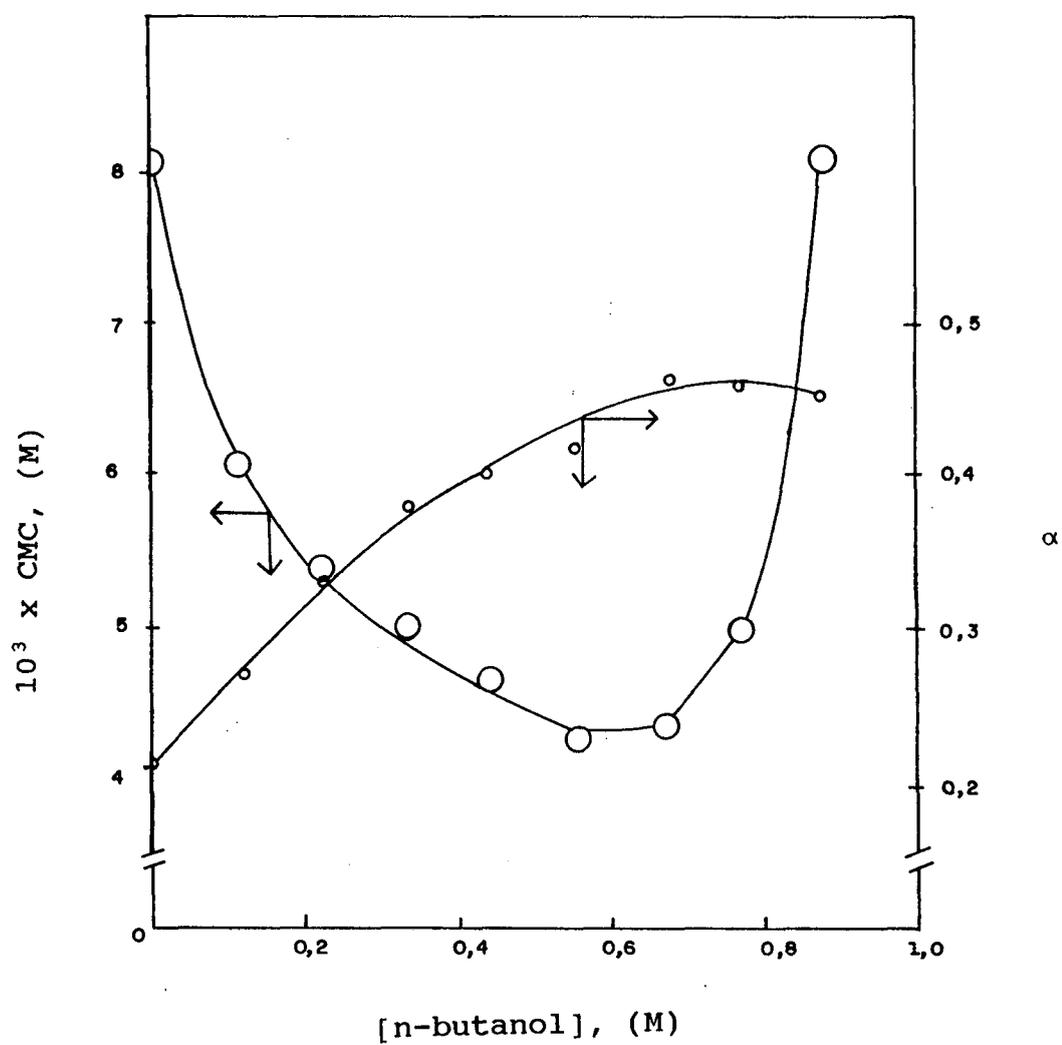


Figura 14 - Efeito da concentração de n-butanol sobre a CMC e grau de dissociação ( $\alpha$ ) do SDS.

n-butanol e depois aumenta. Ao contrário, o grau de dissociação aumenta com o aumento da concentração de n-butanol tendendo a um patamar a altas concentrações do álcool. Esse comportamento tem sido observado para outros surfactantes<sup>11, 65</sup>.

Tabela 1 - Efeito da concentração do n-butanol sobre a CMC e o grau de dissociação do SDS

[n-butanol], (M)	CMC (mM)	$\alpha$	[n-butanol], (M)	CMC (mM)	$\alpha$
0,0	8,05	0,209	0,546	4,25	0,422
0,109	6,05	0,268	0,665	4,70	0,461
0,219	5,40	0,326	0,764	5,00	0,454
0,328	5,00	0,378	0,874	8,13	0,452
0,437	4,65	0,400			

### 3.2 - Número de agregação micelar médio do SDS

Os Aps. de 11 a 24 mostram a variação de  $\ln(I^0/I)$  em função da concentração de 9-metilantraceno ([MA]), para soluções aquosas de 0,050 M de SDS na ausência e em presença de n-butanol. A Fig. 15 mostra, como ilustração, alguns gráficos de  $\ln(I^0/I)$  em função de [MA] para algumas concentrações de n-butanol, retirados do Aps. de 11 a 24. O número de agregação micelar médio ( $\bar{N}$ ) para 0,050 M de SDS em diferentes concentrações de n-butanol foi determinado pelo método de Turro<sup>28</sup>, através da Eq. 4 (veja item 1.2.2).

A Tab. 2 e Fig. 16 mostram os valores de  $\bar{N}$  em função da [n-butanol].

O valor de  $\bar{N}$  obtido na ausência de n-butanol foi 65, o

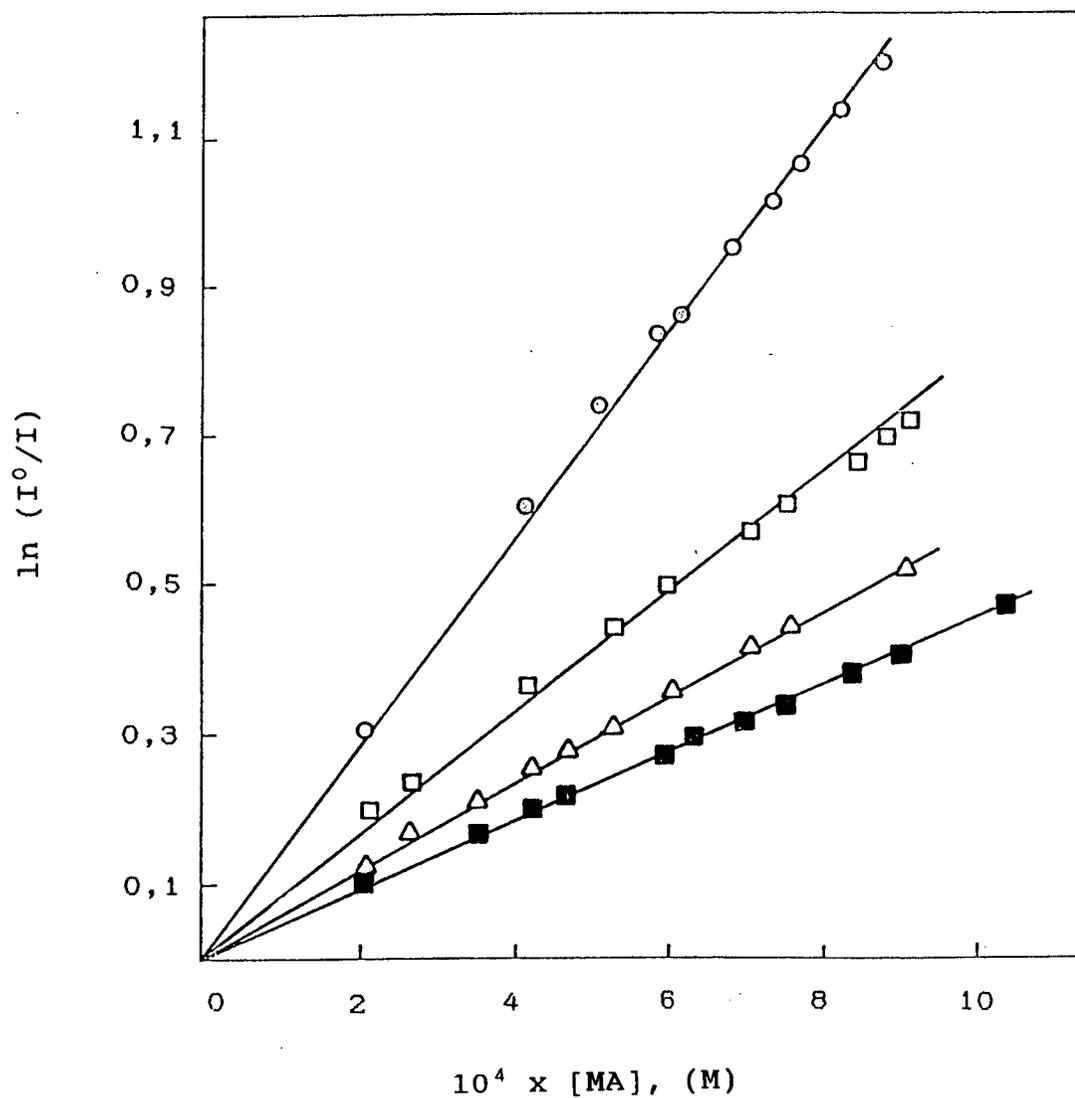


Figura 15 - Efeito da concentração de 9-metilantraceno sobre a intensidade luminescente do  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  em presença de 0,050 M de SDS na ausência (0) e em presença de n-butanol: ( $\square$ ) 0,273, ( $\Delta$ ) 0,438, ( $\blacksquare$ ) 0,764 M, a 25,0 °C.

qual está de acordo com a literatura ( $\bar{N} = 63$ )<sup>29</sup>. Observa-se a concentração de n-butanol, tendendo a um patamar a partir de 0,67 M.

Tabela 2 - Valores de  $\bar{N}$  para micelas de SDS em função da [n-butanol] avaliados em 0,050 M do surfactante

[n-butanol], (M)	$\bar{N}$	[n-butanol] (M)	$\bar{N}$
0,0	65	0,382	34
0,0546	56,5	0,437	28
0,109	50,5	0,546	24
0,164	44,5	0,667	22
0,219	40	0,764	21,5
0,273	39	0,874	25
0,328	33,5	0,984	22

A variação de  $\bar{N}$  pode ser explicada em termos de solubilização das moléculas de n-butanol na camada de barreira das micelas. Esta hipótese foi levantada por Zana e colaboradores<sup>11</sup>, quando estudaram o efeito de álcoois primários sobre a formação de micelas de alquiltrimetilamônio. Seguindo o argumento de Zana, os efeitos observados podem ser explicados admitindo a solubilização do n-butanol na micela. A primeira consequência dessa solubilização é estérica: a molécula de álcool intercalada entre íons surfactantes, aumenta a distância média entre as cabeças iônicas na camada de Stern. Esse efeito provoca um decréscimo da densidade de carga da micela, e portanto, o grau de dissociação micelar aumenta. A segunda consequência relevante é concernente à constante dielétrica da camada de barreira (D), cujo valor (40 a 50)<sup>11</sup> prevê a presença

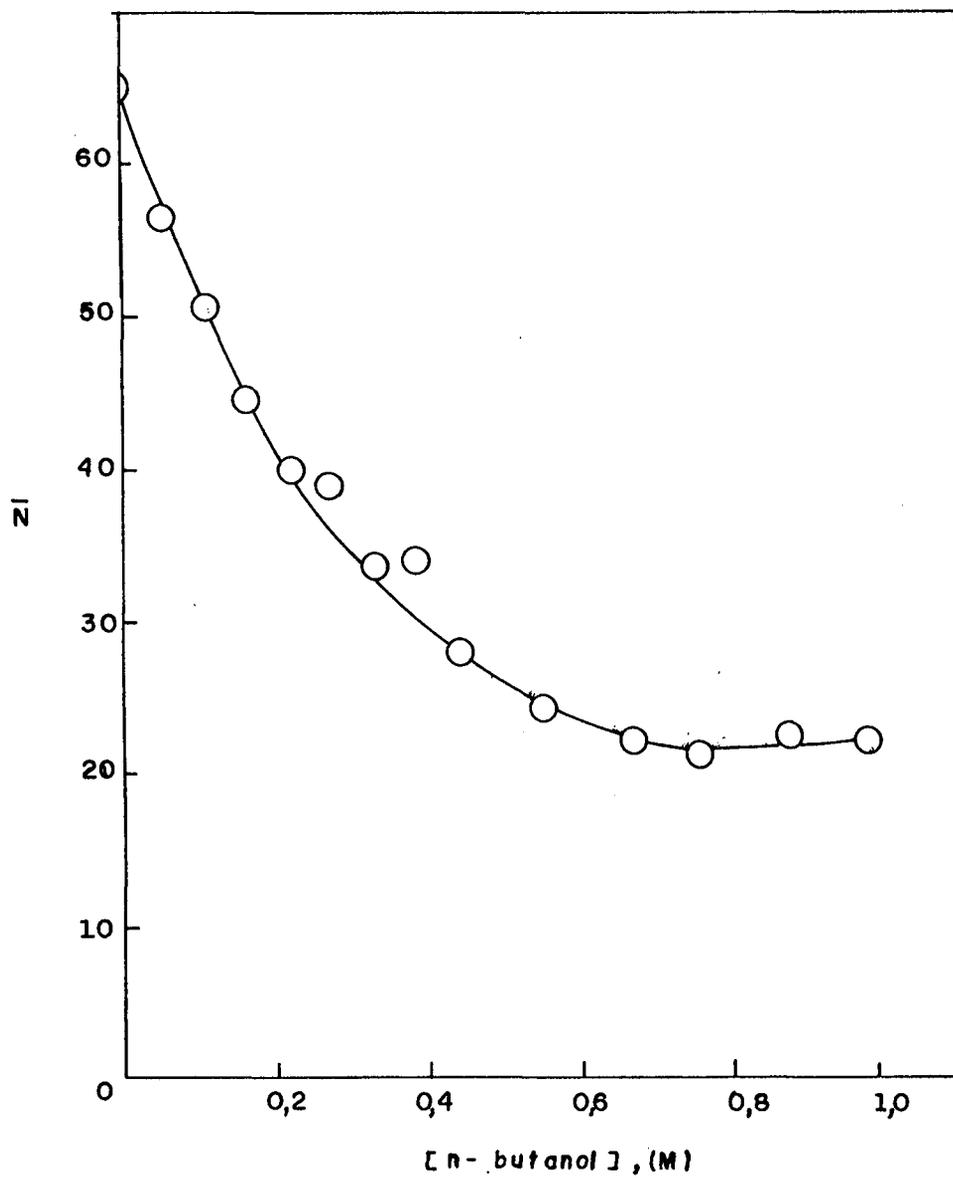


Figura 16 - Efeito da concentração molar de n-butanol sobre  $\bar{N}$  do SDS avaliado em solução de 0,050 M do surfactante.

de água, de cabeças iônicas, alguns contraíons e os dois ou três primeiros grupos metilênicos da cadeia alquílica do surfactante. Com a adição de álcool, parte da água da camada de barreira é provavelmente, deslocada pelo álcool, o que resultaria num decréscimo da constante dielétrica. O decréscimo da polaridade da camada de barreira com a adição de n-butanol tem sido comprovada pelo estudo de emissão fluorescente do pireno monomérico solubilizado nas micelas<sup>11, 93</sup>, já que o espectro de emissão da sonda é fortemente sensível à polaridade do meio<sup>88, 92, 93</sup>.

Os decréscimos da polaridade e da constante dielétrica, provocam um aumento na repulsão entre as cabeças iônicas. Isso resultaria em desestabilização da micela e dissociação de um certo número de íons surfactantes para reduzir a repulsão. Em consequência,  $\bar{N}$  diminui. Alguns íons surfactantes são substituídos por moléculas de álcool, acarretando um decréscimo na densidade de carga da superfície micelar e conseqüentemente,  $\alpha$  aumenta. Como a repulsão elétrica se torna menor, a associação de íons surfactantes, em presença de moléculas de álcool ocorre em concentrações mais baixas que na ausência e isso explicaria o decréscimo da CMC. O aumento da desordem na camada de barreira, também corrobora com esse efeito.

Zana considera que o efeito da "estrutura" do solvente é relevante apenas para explicar o aumento da CMC, verificado em altas concentrações de álcool<sup>11</sup>. Vikingstad e Kvammen mostraram que, para o surfactante decanoato de sódio, o aumento da "estrutura" do solvente com o aumento da concentração de metanol, faz com que a CMC diminua, isto é, estabilize as micelas, mas a partir do momento em que a "estrutura" da mistura água-metanol é máxima, um aumento na concentração de metanol faz a "estrutura" diminuir e a CMC cresce<sup>53</sup>. Eles observaram também que para álcoois de cadeias maiores, a concentração de álcool onde a CMC se torna mínima não coincide com a máxima estruturação do solvente água-álcool, provavelmente, devido à solubilização do álcool na micela<sup>53</sup>.

### 3.3 - Constante de incorporação em micelas de SDS

## 3.3.1 - Constante de incorporação do n-butanol

Os valores de solubilidade do n-butanol ( $[BU]_T$ ) em soluções contendo SDS encontram-se na Tab. 3 e estão graficados na Fig. 17-A. O valor da constante de incorporação do n-butanol (K) foi obtido gráficamente considerando a Eq. 22<sup>48</sup>. O valor de K foi de  $1,08 \text{ M}^{-1}$ , a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Esses valores estão de acordo com a literatura, que reporta um valor de  $0,93 \text{ M}^{53}$  para a solubilidade<sup>53</sup> do n-butanol e de  $0,91 \text{ M}^{-1}$ <sup>11</sup> e  $0,80 \text{ M}^{-1}$ <sup>105</sup> para as constantes de incorporação do n-butanol em CTAB e LIDS

Tabela 3 - Solubilidade do n-butanol em função da concentração de SDS na ausência e em presença de 0,70 M de HCl, a  $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$

$[D]_T$ , (M)	$[BU]_T$ , (M)	
	$[HCl]$ , (M)	
	0,0	0,70
0,0	0,929	-
0,010	1,093	0,82
0,015	1,169	0,82
0,020	1,201	-
0,025	-	0,852
0,030	1,311	0,874
0,050	1,638	0,907

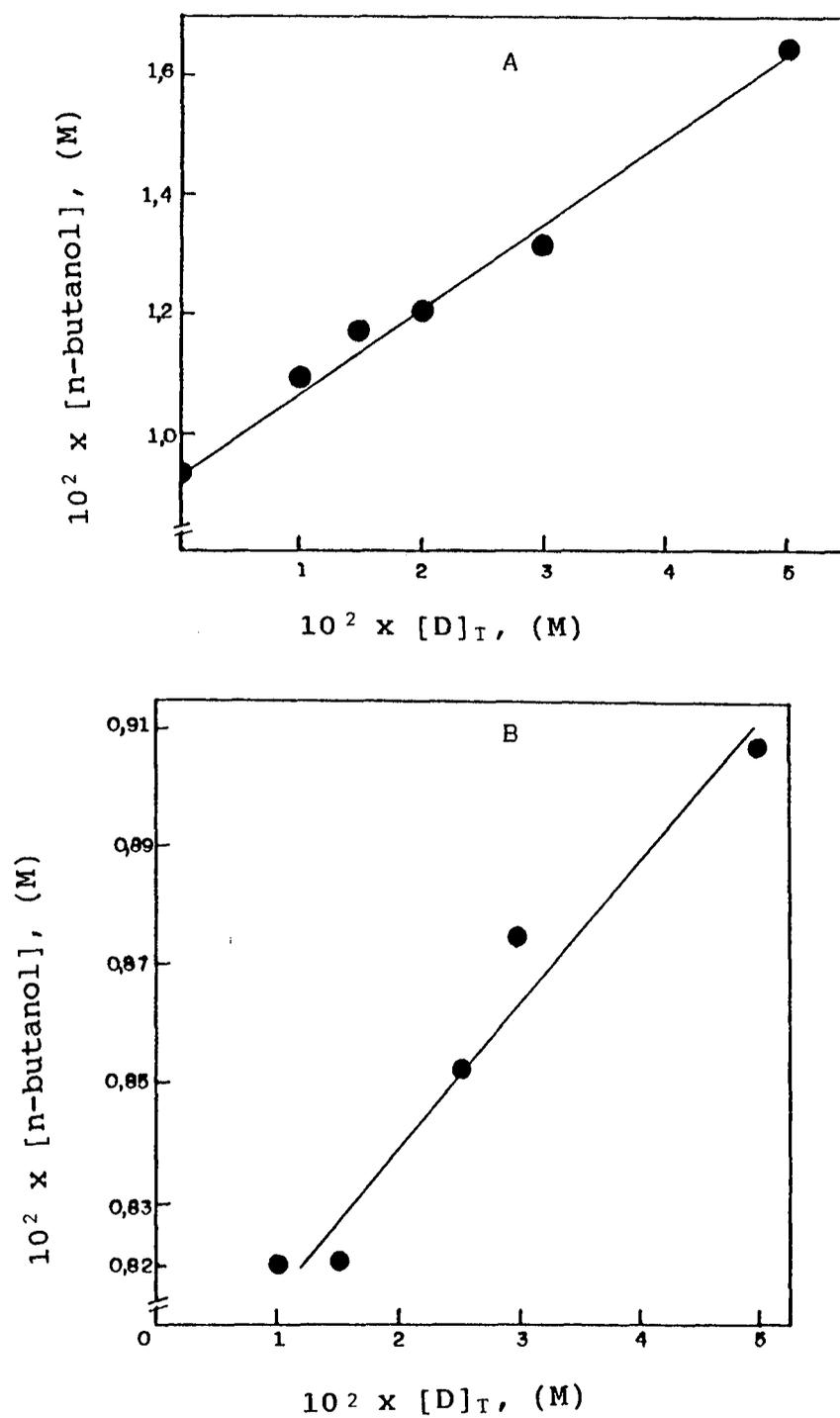


Figura 17 - Solubilidade do n-butanol em função da concentração de SDS.

A) Solução aquosa,

B) Solução aquosa de 0,70 M de HCl.

respectivamente (determinação de K por solubilidade).

Quando se mede K nas mesmas condições descritas acima, porém em 0,70 M de HCl (Tab. 3 e Fig. 17-B), observa-se um ligeiro decréscimo da constante ( $K = 0,88 \text{ M}^{-1}$ ), provavelmente, devido a "salting out" do n-butanol.

A incorporação de n-butanol às micelas, aumenta o volume da fase micelar, implicando numa diluição dos reagentes na fase. Então, esse efeito deve ser considerado no tratamento dos dados cinéticos<sup>73</sup>.

### 3.3.2 - Constante de incorporação do AMB

Utilizando a Eq. 23  $\left[ \frac{S}{S^0} = 1 + K_S [D_n] \right]$ , a partir das inclinações das retas da Fig. 18 pode-se avaliar  $K_{AMB}$ , cujos valores estão na Tab. 4 e graficados na Fig. 19.

O valor de  $K_{AMB}$  na ausência de n-butanol é semelhante ao da literatura<sup>61, 62</sup> ( $71 \text{ M}^{-1}$ ). É importante observar que  $K_{AMB}$  decresce com a concentração de n-butanol. Os valores da fração molar ( $f_{s,m}$ ) de AMB incorporada em micelas de SDS para a concentração de 0,050 M de SDS na ausência e presença de 0,764 M de n-butanol foram calculados pela Eq. 26. Os valores de  $K_S$  usados constam na Tab. 4. Tais valores de  $f_{s,m}$  foram de 0,78 e 0,64, respectivamente. A presença de n-butanol ocasionou um decréscimo de 14 % na fração molar incorporada do AMB.

$$f_{s,m} = \frac{K_S [D_n]}{1 + K_S [D_n]} \quad (26)$$

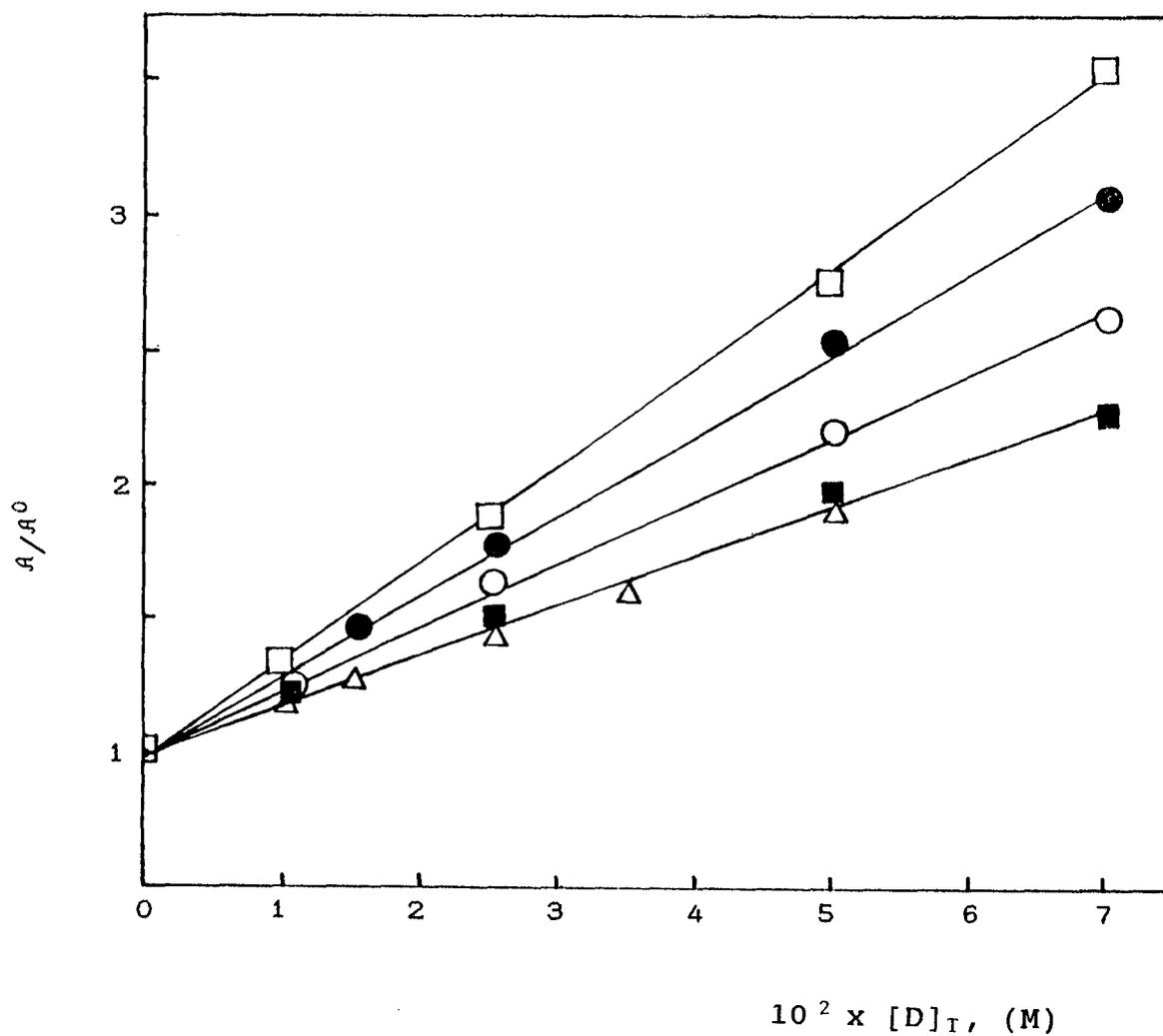


Figura 18 - Efeito da concentração de SDS sobre a absorvância do AMB a 275 nm, na ausência (□) e em presença de n-butanol: (●) 0,109; (○) 0,328; (△) 0,546 e (■) 0,764 M.

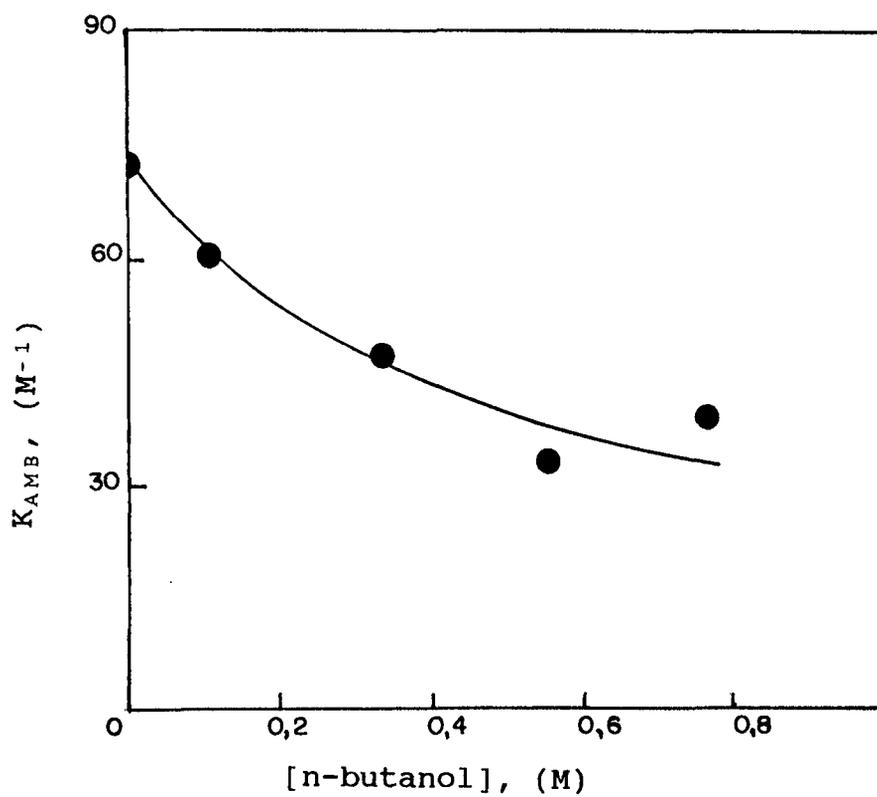


Figura 19 - Variação da constante de incorporação do AMB em micelas de SDS em função da concentração do n-butanol.

Tabela 4 - Variação da constante de incorporação do AMB em micelas de SDS em função da concentração de n-butanol

[n-butanol], (M)	$K_{AMB}$ , ( $M^{-1}$ )
0,0	70,7
0,109	60,9
0,328	48,0
0,546	33,1
0,764	39,0

### 3.3.3 - Constante de incorporação do naftaleno

Utilizando a Eq. 23, a partir das inclinações das retas da Fig. 20 pode-se avaliar  $K_{NAF}$ , cujos valores estão na Tab. 5 e graficados na Fig. 21.

Tabela 5 - Variação da constante de incorporação do naftaleno em função da [n-butanol]

[n-butanol], (M)	$K_{NAF}$ , ( $M^{-1}$ )
0,0	1321
0,328	933
0,764	671
0,874	661

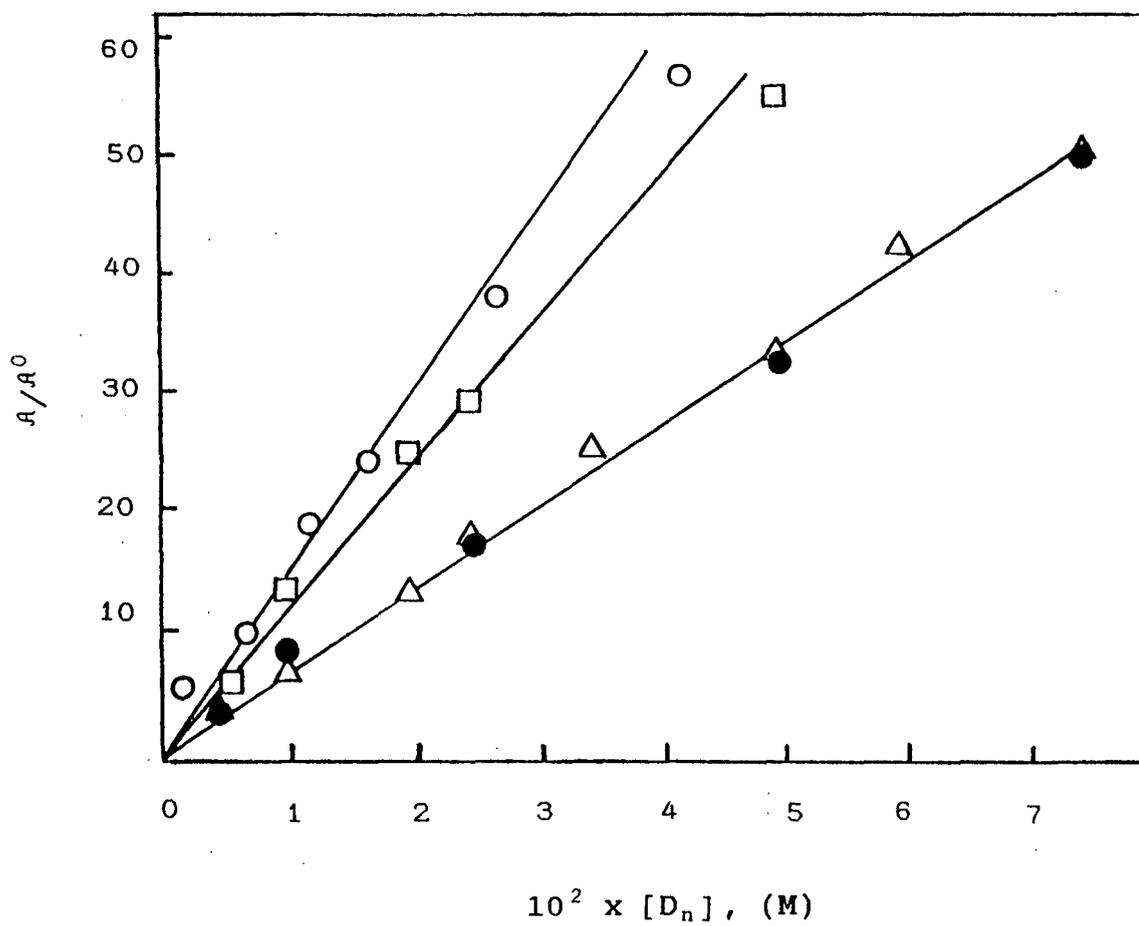


Figura 20 - Efeito da concentração de SDS sobre a absorvância do naftaleno a 274 nm na ausência (○) e em presença de n-butanol: (□) 0,328; (△) 0,764; (●) 0,874 M.

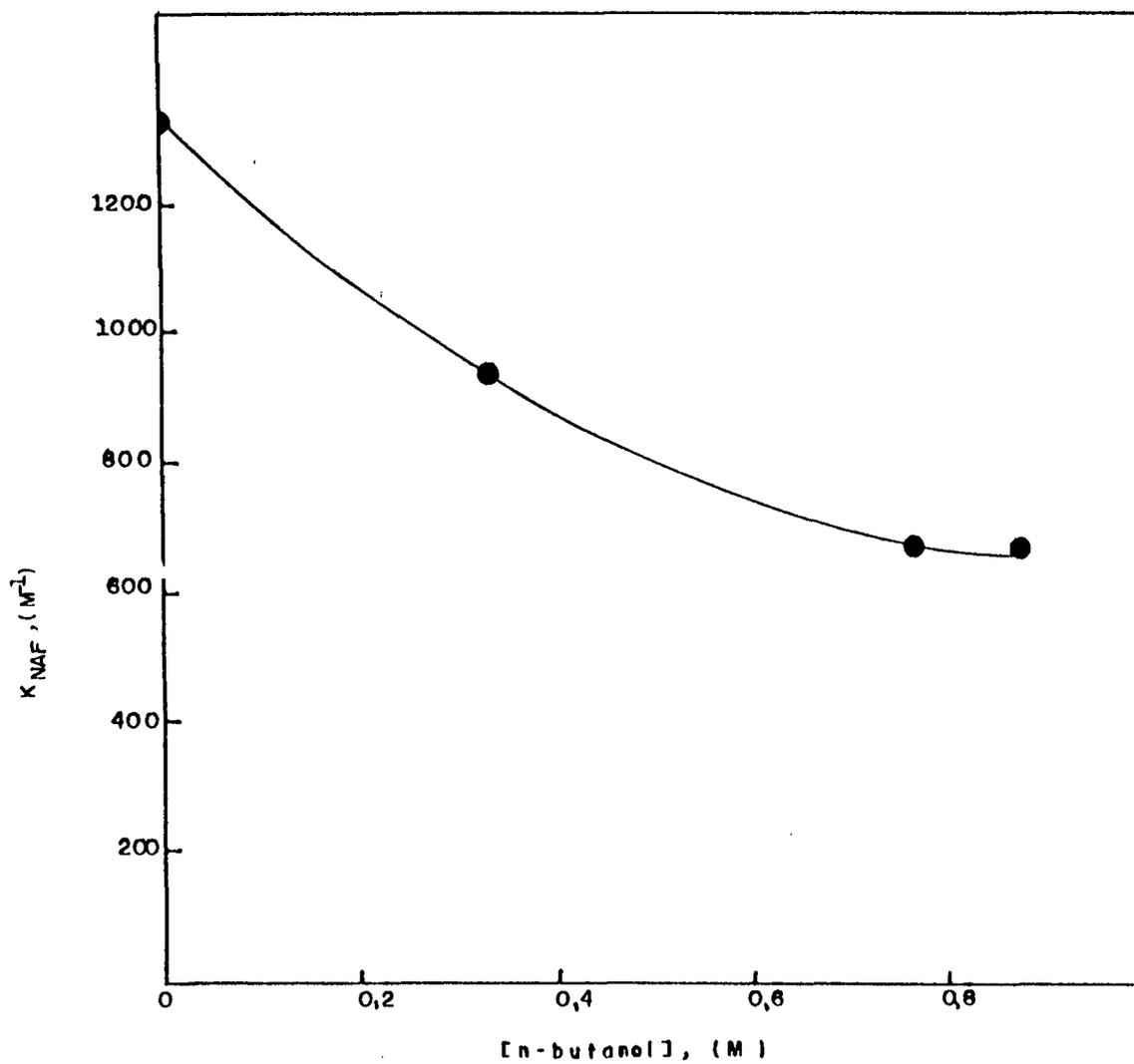


Figura 21 - Variação da constante de incorporação do naftaleno em micelas de SDS em função da concentração do n-butanol.

Apesar de  $K_{NAF}$  decrescer de 50 % em presença de 0,874 M de n-butanol quando comparado com o valor na ausência do álcool, a  $f_s^m$  continua sendo maior que 0,97, conforme calculado pela Eq. 26, quando a concentração do surfactante é de 0,050 M e o valor da constante de incorporação do naftaleno é o da Tab. 5.

### 3.3.4 - Constante de incorporação do OMB

A Fig. 22 mostra a dependência linear da absorvância medida em 275 nm, de soluções etanólicas padrões de OMB. A partir da inclinação da reta (Eq. 24) determinou-se a absortividade molar do substrato cujo valor é  $3,0 \times 10^3$  M.

Os valores de solubilidade do OMB, determinados como descritos em 2.3.2.4, em água e em solução aquosa 0,050 M de SDS são de  $1,8 \times 10^{-5}$  M e  $1,2 \times 10^{-2}$  M, respectivamente, enquanto que em solução aquosa 0,764 M de n-butanol na ausência e presença de 0,050 M de SDS são de  $1,07 \times 10^{-4}$  M e  $1,6 \times 10^{-2}$  M, respectivamente. Então, os valores de  $K_{OMB}$ , foram de  $1,3 \times 10^4$  M<sup>-1</sup> e  $3,0 \times 10^3$  M<sup>-1</sup> em água e em solução aquosa de n-butanol respectivamente.

Embora a constante de incorporação do OMB em micelas de SDS, reduza-se à quarta parte quando em presença de 0,764 M de n-butanol, em relação a ausência de álcool, a fração molar de OMB na micela continua muito alta. Como pode ser mostrado pela Eq. 26, o valor da fração molar deste substrato na micela ( $f_{sm}$ ), tanto na ausência como na presença de 0,763 M de n-butanol é maior que 0,99.

## 3.4 - Supressão da luminescência do naftaleno por NaBr

### 3.4.1 - Supressão da luminescência do naftaleno em água

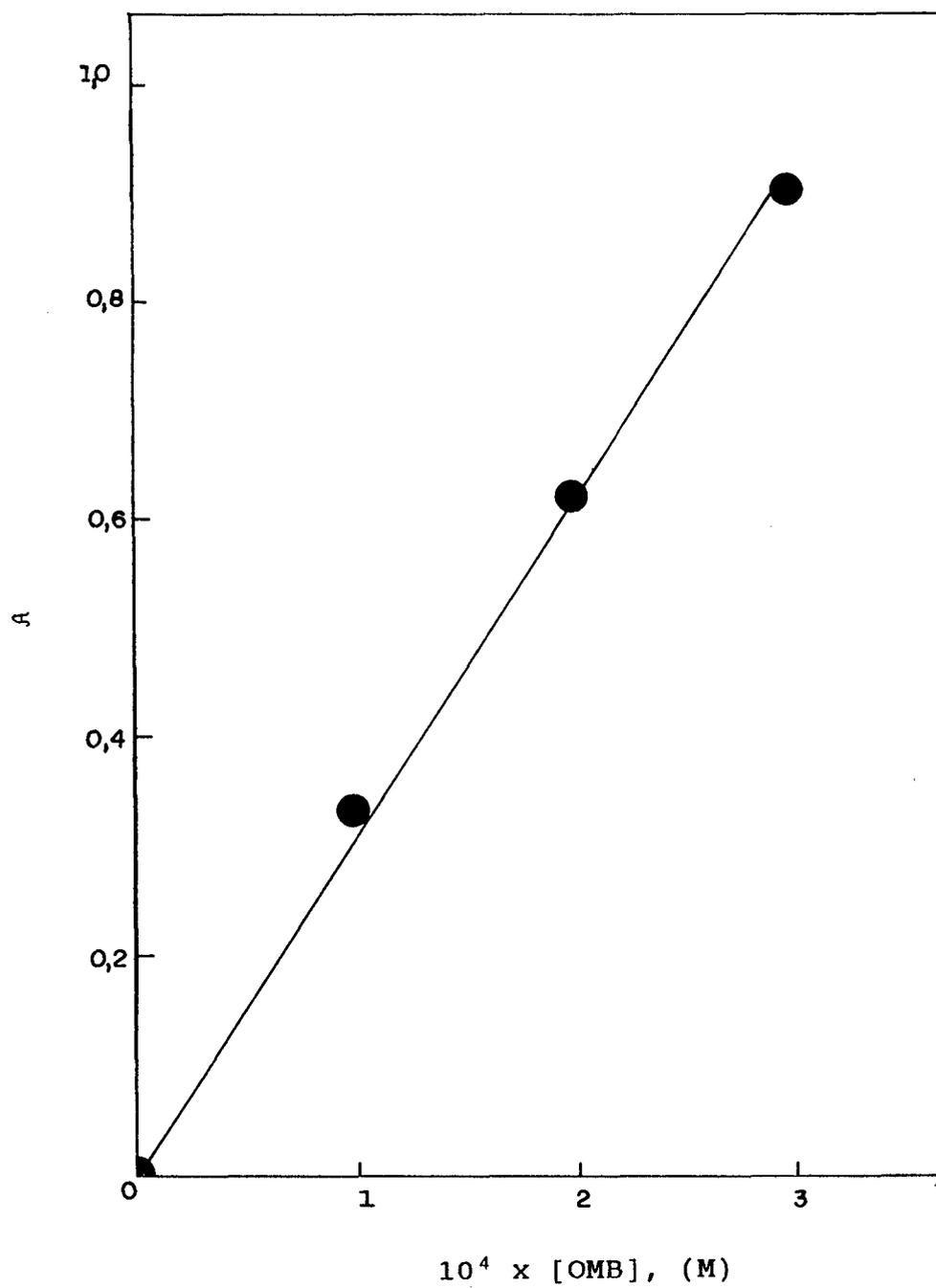


Figura 22 - Dependência linear da absorvância de soluções padrões etanólicas verificada em 275 nm.

O Ap. 28 mostra os valores  $I^0/I$  ( $I^0$  e  $I$  são as intensidades de luminescência do naftaleno na ausência e presença do supressor NaBr, respectivamente) em função da luminescência ( $k_q$ ) do naftaleno pelo NaBr pode então, ser calculada, desde que se conheça  $\tau_0$  (tempo de vida do naftaleno em água). Assumindo que  $\tau_0$  seja  $39 \text{ ns}^{92}$ , o valor de  $k_q$  é  $2,4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , em acordo com a literatura ( $\sim 2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>92</sup>.

#### 3.4.2 - Efeito do n-butanol na luminescência do NAF

As razões ( $I_w/I_B$ ) entre as intensidades de luminescência do naftaleno ( $\lambda_{ex}=274 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em}=340 \text{ nm}$ ), na concentração  $2,04 \times 10^{-4} \text{ M}$  na ausência de n-butanol ( $I_w$ ) e em presença ( $I_B$ ), decrescem desde 1, na ausência de n-butanol, para 0,78 e 0,69 M nas concentrações 0,500 e 0,874 M, respectivamente. Esses valores estão graficados na Fig. 24. O decréscimo de ( $I_w/I_B$ ) atesta que a fluorescência do naftaleno aumenta com a concentração de n-butanol.

O aumento da luminescência do naftaleno com o decréscimo da polaridade do meio tem sido observado, também, para outras sondas luminescentes. Por exemplo, há um aumento da intensidade da luminescência do ANS (ácido 1-anilino-8-naftalenosulfônico), quando se muda o meio, de solução aquosa para alcoólica, aumentando ainda com a série homóloga<sup>88</sup>.

#### 3.4.3 - Supressão da luminescência do naftaleno em solução de SDS/n-butanol

A Fig. 25 e o Ap. 29 mostram a relação de  $I^0/I$  para o naftaleno em função da [NaBr] a diferentes concentrações de n-butanol.

A partir da Fig. 25 estimou-se valores de  $K_D$ , analogamente descrito no item 3.4.1, que são mostrados na Tab. 6 e na Fig. 26. Os resultados mostram que  $K_D$  aumenta com a

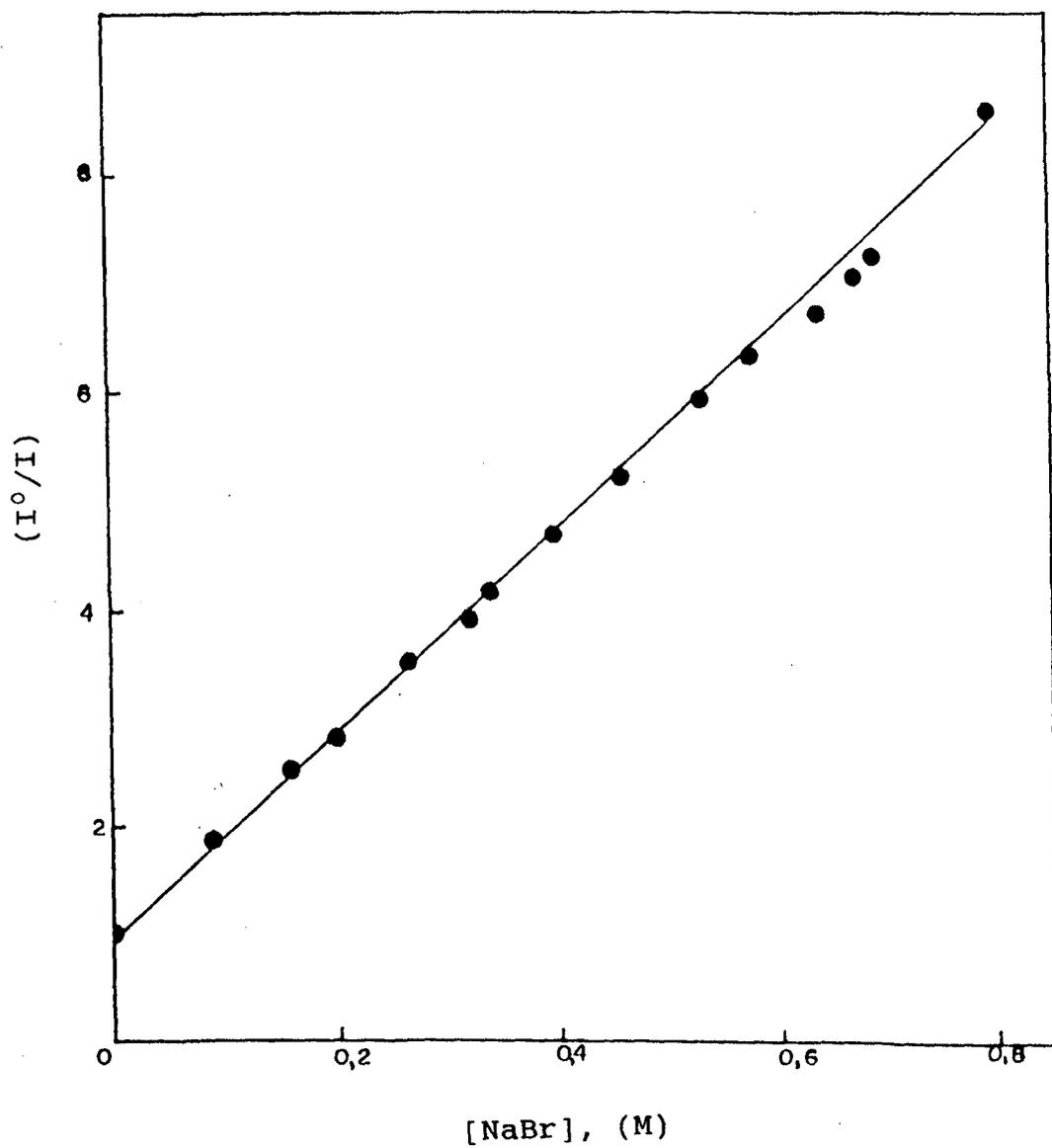


Figura 23 - Supressão da luminescência do naftaleno por NaBr em água.

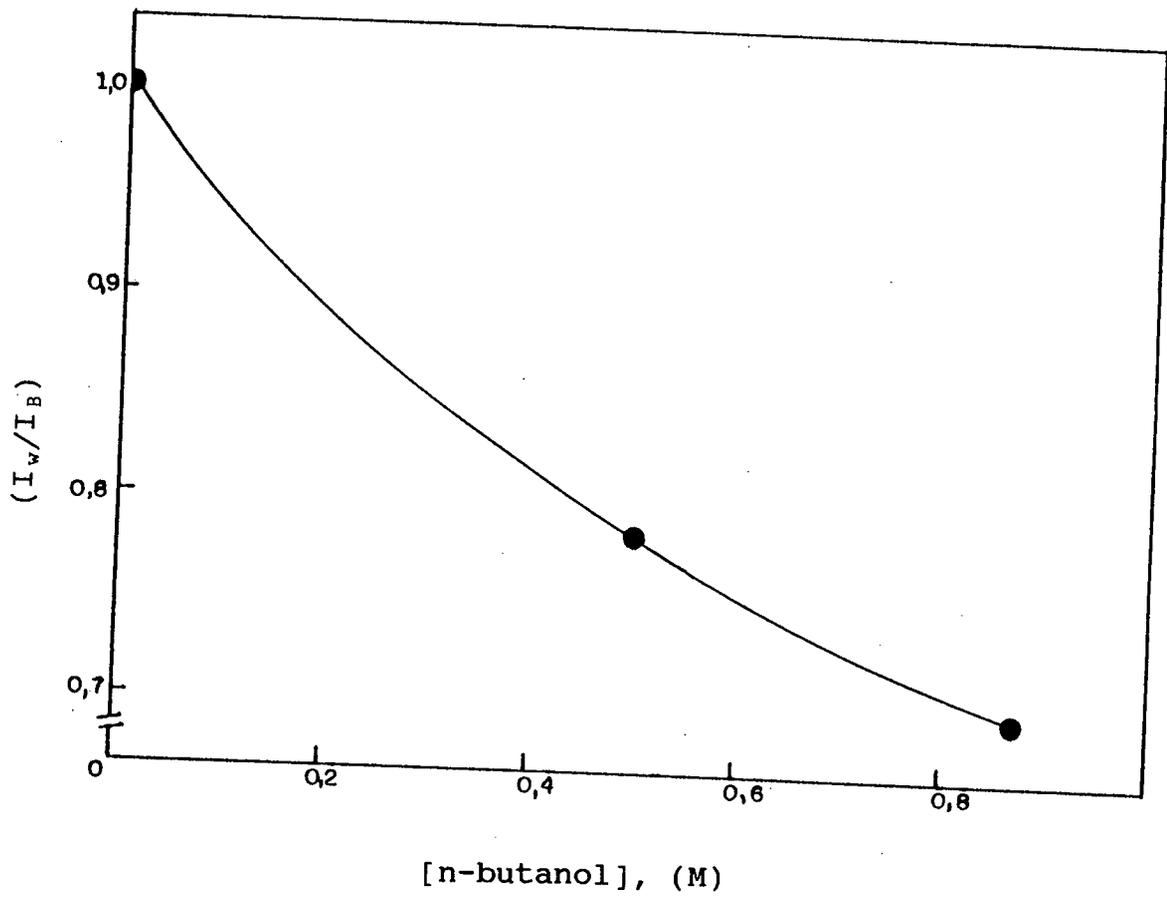


Figura 24 - Efeito da concentração do n-butanol sobre a luminescência do naftaleno.

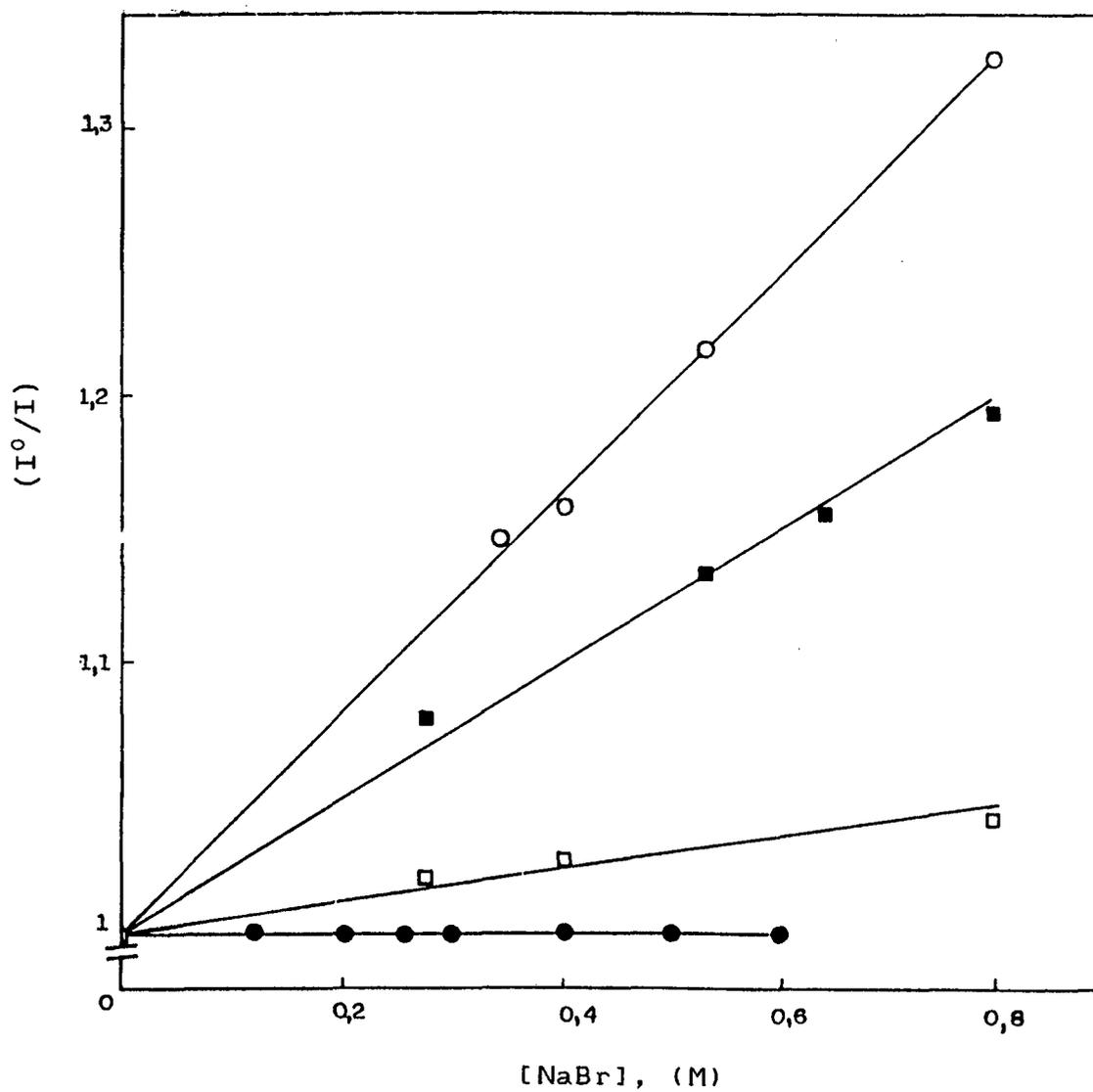


Figura 25 - Supressão da luminescência do naftaleno por NaBr, em presença de 0,050 M de SDS na ausência (●) e em presença de n-butanol: (□) 0,109; (■) 0,437 e (○) 0,984 M.

Tabela 6 - Valores de  $K_D$  calculados a partir da Fig. 25

[n-butanol], (M)	$K_D$ , ( $M^{-1}$ )
0,0	0
0,109	0,040
0,437	0,219
0,984	0,408

concentração de n-butanol. Os valores de  $I^0/I$  para soluções de SDS na ausência de n-butanol são próximos da unidade com desvio médio de 0,48 %. Portanto,  $K_D$  é próximo de zero significando que não há supressão. Esse resultado concorda com os de Hautala<sup>92</sup>. Segundo o autor, tal fenômeno pode ser explicado admitindo que o naftaleno, uma sonda hidrofóbica, fica protegido na micela, enquanto que o supressor  $Br^-$  permanece na fase aquosa, impedido de transpor a superfície da micela (camada de Stern) devido ao potencial negativo repelindo contraíons de mesma carga. Enquanto a concentração do n-butanol passa de zero para 0,984 M,  $K_D$  cresce de zero para 0,408  $M^{-1}$  (Tab. 6 e Fig. 26) e o número de agregação médio cai de 65 para 22 (Tab. 2 e Fig. 16).

Segundo a argumentação de Zana<sup>11</sup>, o aumento da concentração de n-butanol ocasiona um decréscimo da densidade de carga na superfície da micela, além de que o decréscimo no número de agregação pressupõe que a micela, inicialmente "fechada", torna-se mais "aberta". Esse efeito de "abertura" da micela e queda da densidade de carga da superfície micelar, poderiam propiciar a permeação dos íons brometos na micela, resultando, na supressão da luminescência do naftaleno, antes impedida pela distância entre sonda e supressor.

Outra explicação para esta supressão seria o deslocamento do naftaleno para a fase aquosa, agora menos polar

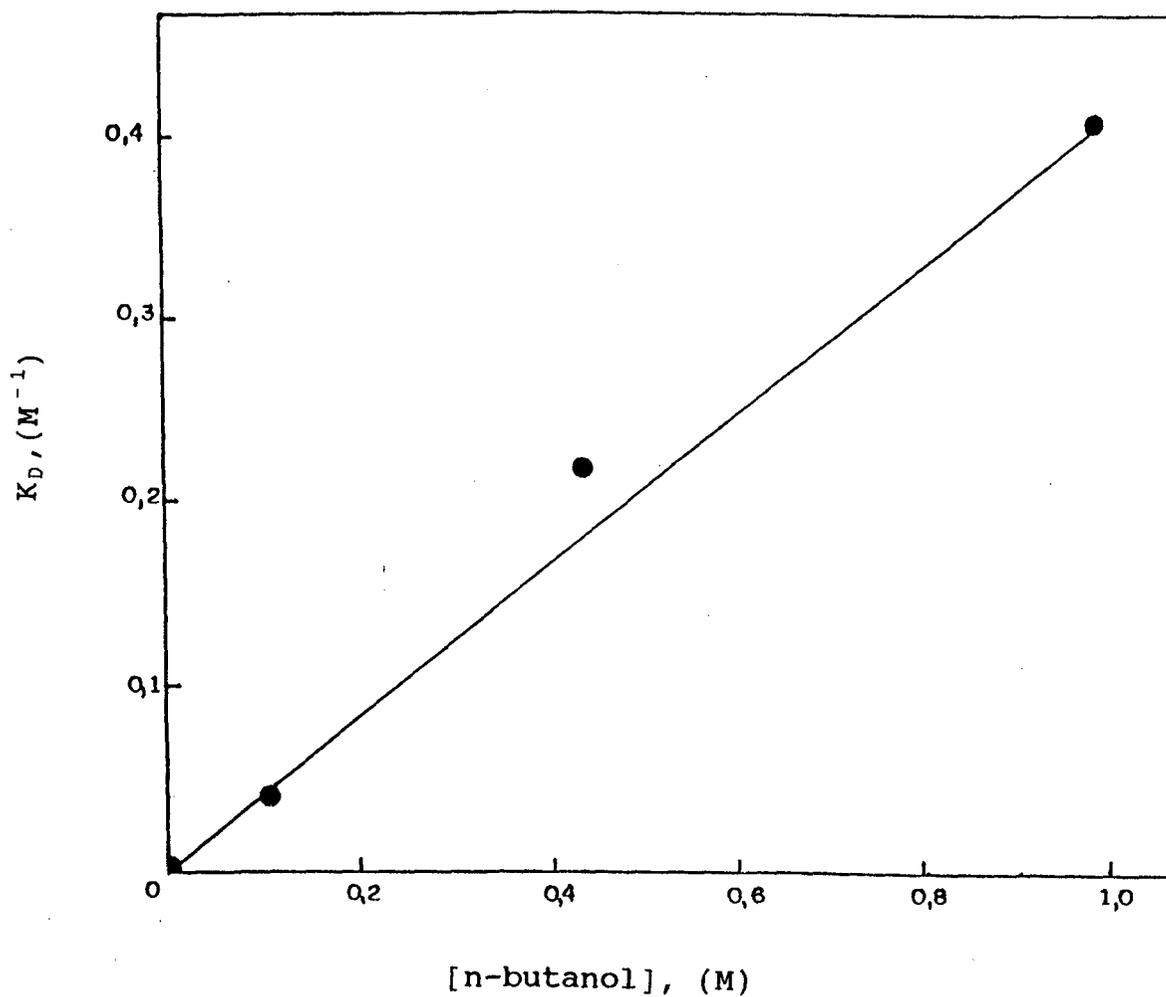


Figura 26 - Constante de desativação da fluorescência do naftaleno por NaBr ( $K_D$ ) em 0,050 M de SDS em função da concentração de n-butanol.

com a presença do n-butanol. Para tentar dirimir as dúvidas, foram determinados valores da constante de incorporação do naftaleno em micelas de SDS em diferentes concentrações do álcool (Tab. 5 e Fig. 21). Conforme cálculos do item 3.3.3 a fração molar de naftaleno incorporado na micela de SDS (0,050 M) em presença de n-butanol (0,874 M) era de 0,97, portanto a fração molar em água era de 0,030. Como  $K_D$  do naftaleno por Br<sup>-</sup> em meio aquoso era de  $9,21 \text{ M}^{-1}$  uma fração molar na fase aquosa de 0,030 resultaria um  $K_D$  observado de  $0,27 \text{ M}^{-1}$  ( $9,21 \text{ M}^{-1} \times 0,030$ ). Certamente, já que o valor de  $K_D$  inclui a constante de velocidade de supressão e a meia vida da sonda luminescente, é possível que a supressão observada esteja acontecendo no meio aquoso. Por outro lado, como o valor de  $K_D$  observado ( $0,408 \text{ M}^{-1}$ ) é 50 % superior ao calculado ( $0,27 \text{ M}^{-1}$ ), aparentemente, na presença de n-butanol existe uma certa permeabilidade da micela para os íons brometo. Também, esse resultado permite pressupor que, mesmo a altas concentrações ( $\sim 0,9 \text{ M}$ ) de n-butanol, ainda existe micela. No caso de sua destruição (como antes previsto)<sup>11</sup>, a supressão deveria ser tão grande quanto em meio aquoso ( $K_D = 9,21 \text{ M}^{-1}$ ).

#### 3.4.4 - Supressão da luminescência do naftaleno em presença de SDS/ NaCl

O Ap. 30 e a Fig. 27 mostram os resultados de  $I^0/I$  em função da [NaBr], na ausência e presença de NaCl, a  $46,0 \text{ }^\circ\text{C}$ . A experiência foi realizada a  $46,0 \text{ }^\circ\text{C}$  devido a solubilidade do SDS a  $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ . A variação da constante de desativação ( $K_D$ ), calculada a partir da Eq. 21 e Fig. 27, em função da [NaCl] é vista na Fig. 28.

É importante notar que para 0,050 M de SDS na ausência de NaCl,  $I^0/I$  manteve-se próximo da unidade com um desvio de 1,3 % permitindo ainda considerar que não há supressão.

Através da Fig. 27, observa-se que há um aumento da supressão da luminescência com o aumento da concentração de NaCl. Este comportamento poderia ser explicado admitindo uma

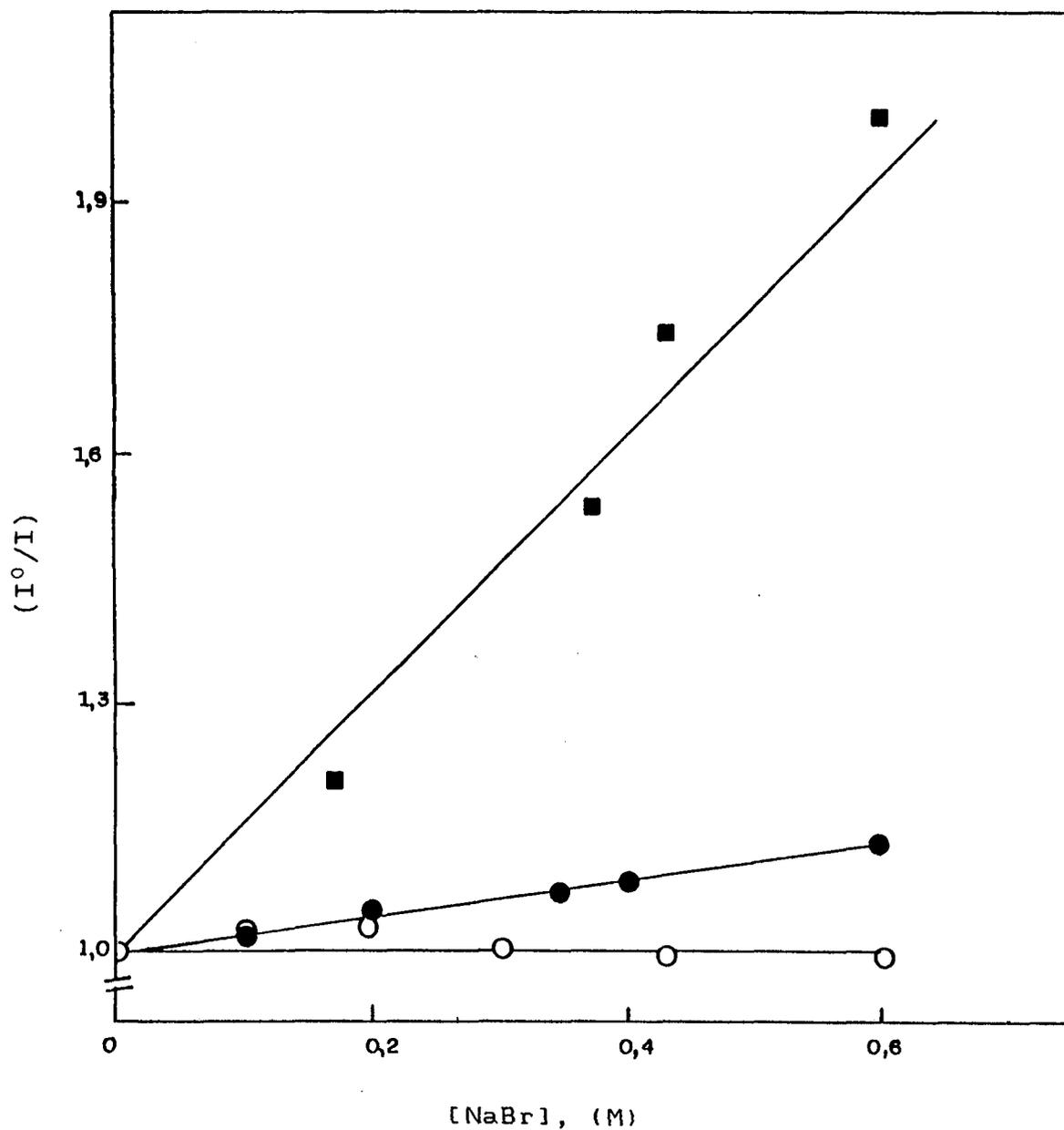


Figura 27 - Supressão da luminescência do naftaleno por NaBr em presença de 0,050 M de SDS na ausência (○) e em presença de NaCl: (●) 1,0 e (■) 2,0 M, a 46,0 °C.

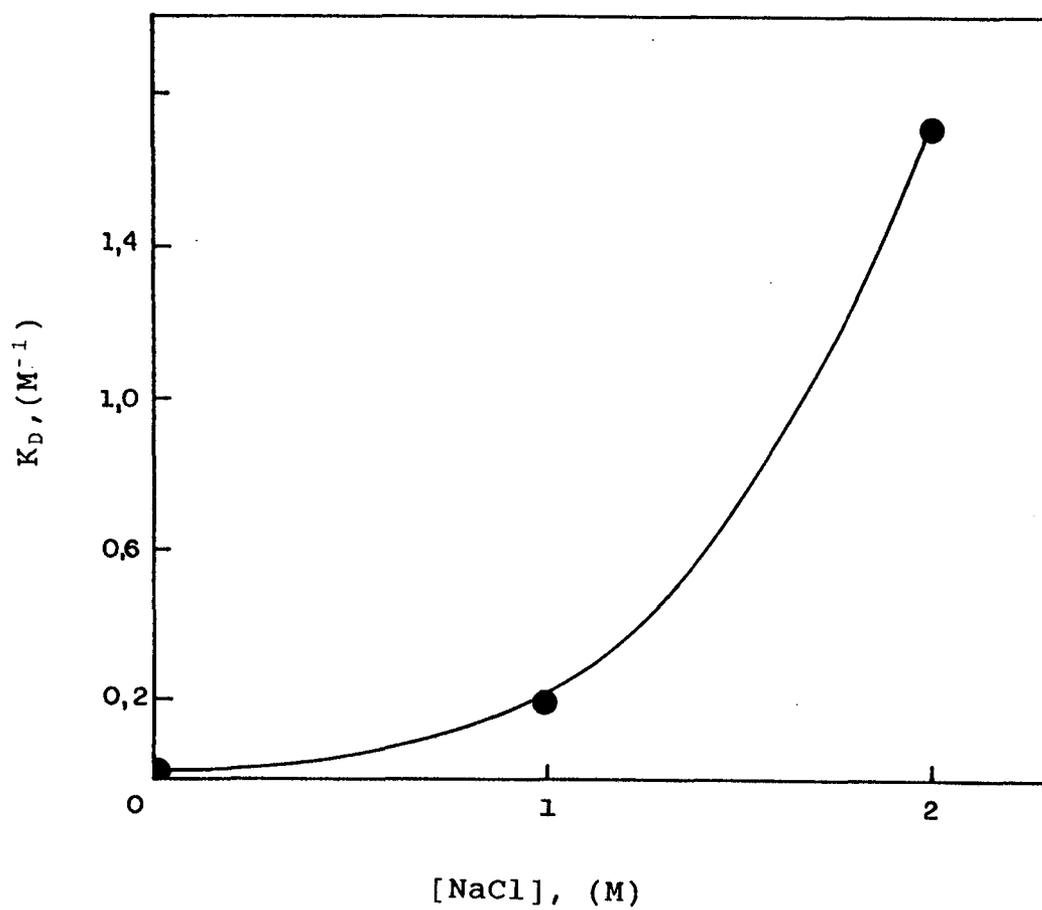


Figura 28 - Variação da constante de desativação da fluorescência do naftaleno com a concentração de 0,050 M de NaCl e a 46 °C.

diminuição significativa no valor de  $K_s$ , o que é impossível, sobretudo considerando 2 M de NaCl (diminuição da solubilidade do naftaleno em água devido ao efeito salting-out). Uma outra possível explicação seria que, em altas concentrações de NaCl, há uma parcial neutralização das cargas negativas da superfície da micela, devido a maior concentração de íon  $\text{Na}^+$  e, conseqüentemente, uma queda do potencial de superfície, além de um decréscimo da espessura da camada de Goüy-Chapman<sup>45</sup>, permitindo ao íon  $\text{Br}^-$  entrar na micela e alcançar o sítio onde se encontra a sonda hidrofóbica.

### 3.5 - Reações de hidrólise ácida do acetato de p-metoxibenzaldoxima e do octanoato de p-metoxibenzaldoxima em água/n-butanol.

#### 3.5.1 - Reações de hidrólise ácida do AMB na ausência de SDS

Os valores das constantes de velocidade de primeira ordem ( $k_\psi$ ), em função da concentração de HCl a diferentes concentrações de n-butanol, encontram-se na Tab. 7 e na Fig. 29. A partir desses dados calculou-se os valores das constantes de velocidade de segunda ordem ( $k_{2w}$ ), para as diferentes concentrações de n-butanol, considerando que a reação é de primeira ordem em relação a HCl, isto é,  $k_\psi = k_{2w} [\text{HCl}]$ , (Tab. 8). De fato, a Fig. 29 mostra que  $k_\psi$  tem dependência linear com relação à  $[\text{HCl}]$  até 0,80 M.

A figura mostra ainda que a adição de n-butanol não afeta significativamente o valor de  $k_{2w}$ .

Os valores numéricos de  $k_{2w}$ , para cada concentração de n-butanol mostrados na Tab. 8, podem ser considerados um único valor com um desvio menor que 5 %, cuja média é  $(3,45 \pm 0,16) \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Esse valor é consistente com o valor descrito na ausência de n-butanol pelas referências 61 e 62 ( $k_{2w} = 3,11 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

Para o OMB, muito mais hidrofóbico, não foi possível avaliar  $k_{2w}$  devido a baixa solubilidade em água e em soluções água/n-butanol.

Tabela 7 - Valores da constante de velocidade observada ( $k_{\psi}$ ) para a reação de hidrólise ácida do AMB na ausência de SDS em função da concentração de n-butanol

HCl, (M)	$10^3 \times k_{\psi} \text{ (s}^{-1}\text{)}$						
	[n-butanol], (M)						
	0,0	0,109	0,219	0,437	0,665	0,764	0,874
0,10	0,300	0,265	0,265	0,247	0,259	0,243	0,242
0,20	0,558	0,585	0,516	0,536	0,500	0,457	0,511
0,30	0,959	0,916	0,914	0,831	0,866	0,798	0,591
0,50	1,51	1,69	1,55	1,64	1,56	1,48	1,61
0,70	2,207	2,45	2,41	2,37	2,26	2,35	2,24
0,80	2,57	2,77	2,75	2,75	2,44	2,52	2,44
1,0	3,743	3,75	3,23	- -	2,45	- -	- -
1,5	- -	6,44	6,14	- -	5,49	- -	- -

Tabela 8 - Efeito da concentração de n-butanol sobre a constante de velocidade de segunda ordem ( $k_{2w}$ ) da hidrólise ácida do AMB

[n-butanol], (M)	0,0	0,109	0,219	0,437	0,665	0,764	0,874
$10^3 k_{2w}, \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	3,24	3,67	3,59	3,64	3,26	3,45	3,26

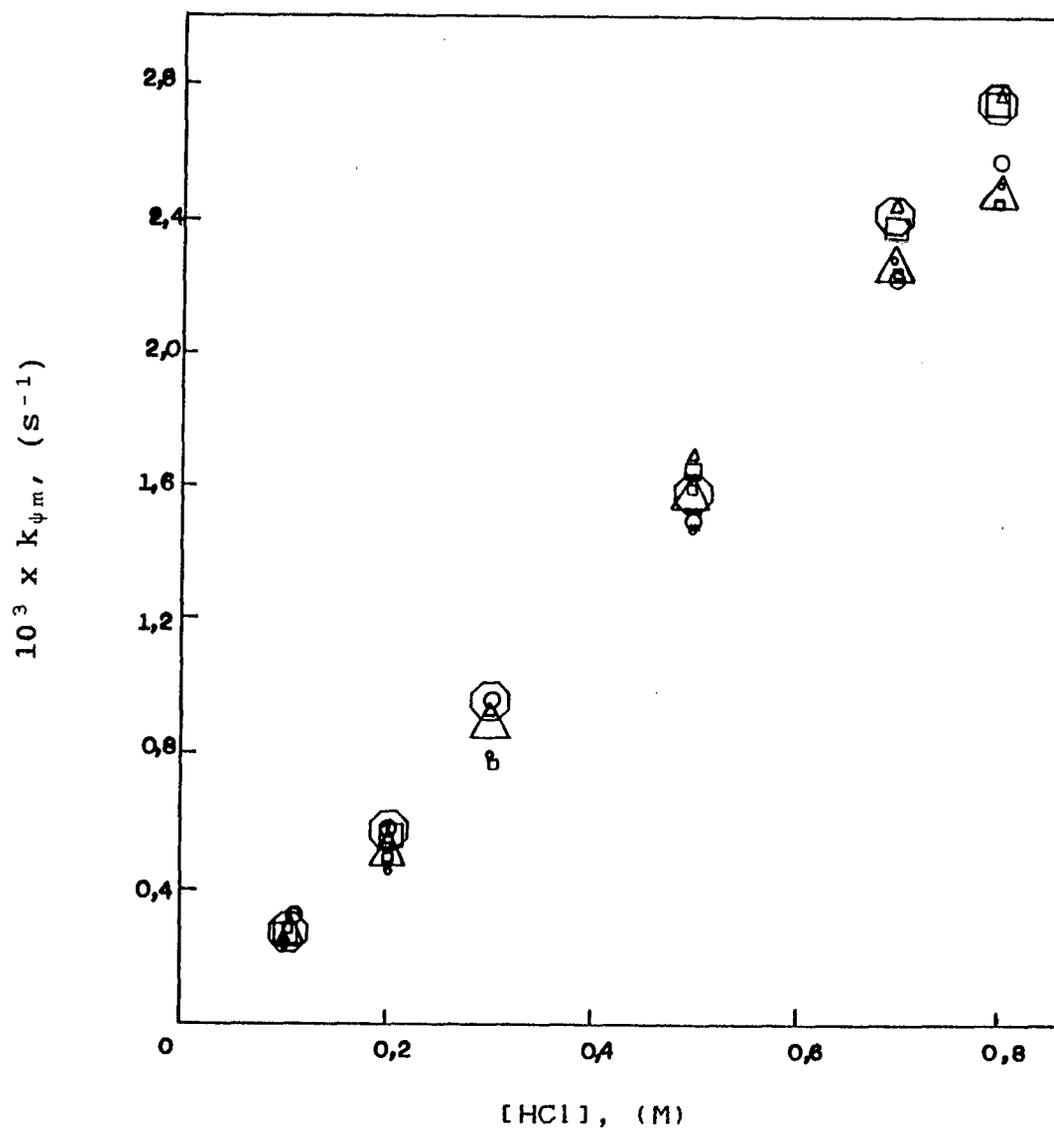


Figura 29 - Efeito da concentração molar de HCl sobre a hidrólise ácida do AMB na ausência (0) e em presença de n-butanol: ( $\Delta$ ) 0,109; ( $\circ$ ) 0,219; ( $\square$ ) 0,437; ( $\triangle$ ) 0,665; ( $\circ$ ) 0,764 e ( $\square$ ) 0,874 M.

### 3.5.2 - Reações de hidrólise ácida do AMB em presença de SDS

Inicialmente, foram determinados valores de constante de velocidade observada em 0,050 M de SDS ( $k_{\psi m}$ ), na ausência (consistente com a literatura<sup>61, 62</sup>) e em presença de 0,437 M de n-butanol, os quais estão contidos na Tab. 9 e graficados na Fig. 30. Observa-se que para ambos os casos, os perfis  $k_{\psi m}$  vs [HCl], têm comportamentos semelhantes mas que o decréscimo de  $k_{\psi m}$  em baixas [HCl] chega a ser de 40 % em relação à ausência de n-butanol.

Os valores de  $k_{\psi m}$  para a hidrólise ácida em função da [n-butanol], sob diferentes concentrações de ácido e em presença de 0,050 M de SDS, são vistos na Tab.10 e exemplificados para algumas concentrações de ácido na Fig. 31.

A variação de  $k_{\psi m}$  em função da [n-butanol] mostra que, em todos os casos, um aumento na concentração do álcool causa um decréscimo no valor de  $k_{\psi m}$ .

### 3.5.3 - Reações de hidrólise ácida do OMB em presença de SDS

Os valores de  $k_{\psi m}$  para a hidrólise ácida do OMB sob diferentes [HCl] e em presença de 0,050 M de SDS, são mostrados na Tab. 11 e graficados (algumas [HCl]) na Fig. 32. A variação de  $k_{\psi m}$  em função da [n-butanol] mostra que em todos os casos, um aumento da concentração de n-butanol resulta num decréscimo do valor da constante de velocidade observada.

Tabela 9 - Efeito da concentração de HCl sobre a constante de velocidade observada em presença de 0,050 M de SDS ( $k_{\psi m}$ ) para a hidrólise ácida do AMB com e sem n-butanol

[HCl], (M)	$10^3 \times k_{\psi m}, (s^{-1})$	
	[n-butanol], (M)	
	.....	
	0,0	0,437
0,1	1,19	0,646
0,2	1,52	0,945
0,3	1,70	0,975
0,5	1,96	1,43
0,7	2,33	1,77
0,8	2,69	2,14
1,0	3,48	2,51
1,5	4,93	4,37
2,0	7,62	6,34

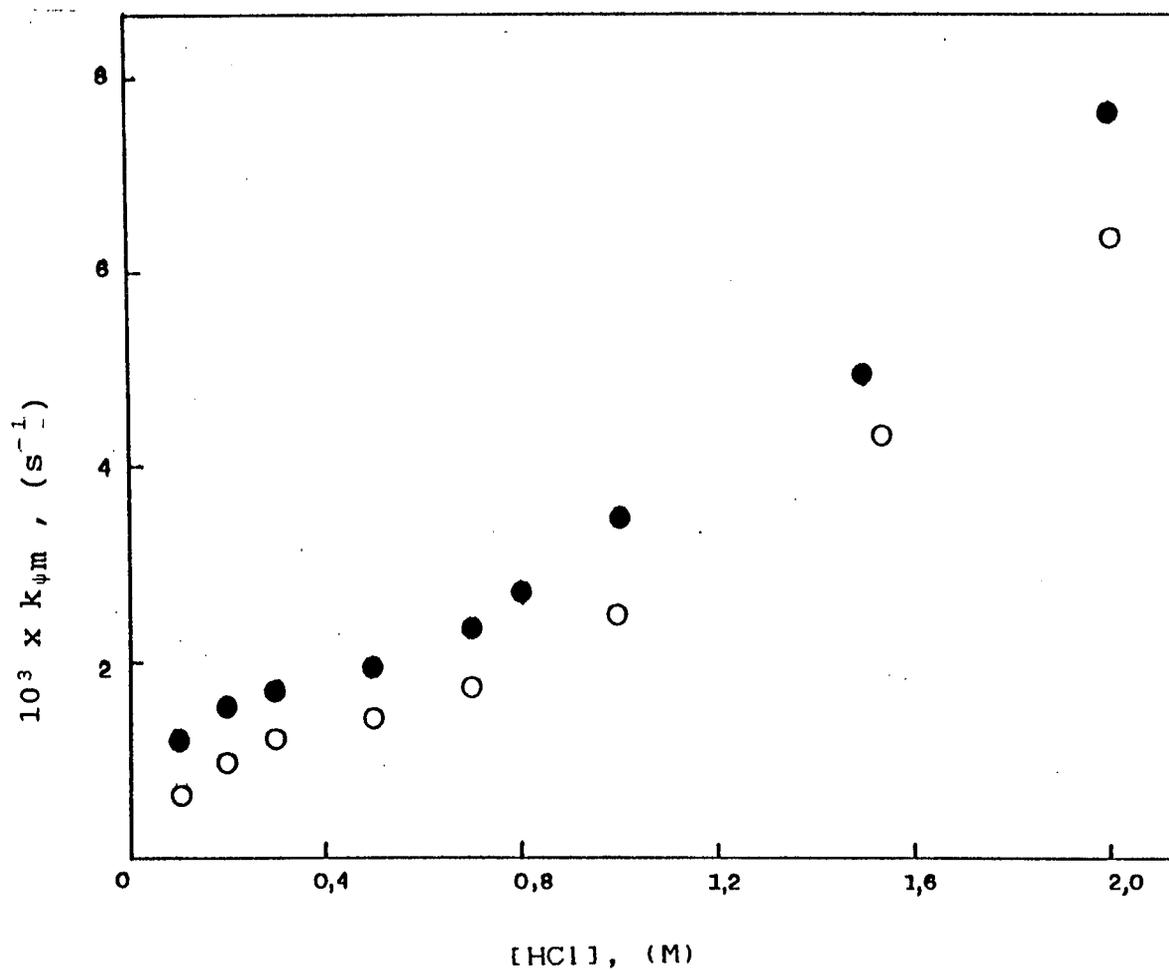


Figura 30 - Efeito da concentração do HCl sobre a hidrólise ácida do AMB em presença de 0,050 M de SDS na ausência (●) e em presença de 0,437 M de n-butanol (○).

Tabela 10 - Efeito da concentração de n-butanol, sob determinadas concentrações de HCl, em 0,050 M de SDS sobre  $k_{\psi m}$  para a reação de hidrólise ácida do AMB

[n-butanol], (M)	$10^3 \times k_{\psi m}$ , (s <sup>-1</sup> )						
	[HCl], (M)						
	0,05	0,10	0,20	0,30	0,50	0,70	0,80
0,0	0,891	1,19	1,52	1,70	1,96	2,33	2,69
0,109	0,698	1,16	1,42	1,35	1,71	2,26	2,51
0,219	0,567	1,02	1,30	1,17	1,55	2,09	2,35
0,328	0,421	0,774	1,05	1,05	1,45	- -	2,15
0,437	0,354	0,646	0,945	0,975	1,43	1,77	2,14
0,546	0,282	0,547	0,896	0,793	1,26	1,77	1,96
0,665	- -	- -	0,804	0,806	1,16	1,50	1,84
0,764	0,196	0,528	0,704	0,656	1,04	1,43	1,81
0,874	0,184	0,47	0,615	0,672	0,955	1,44	1,61

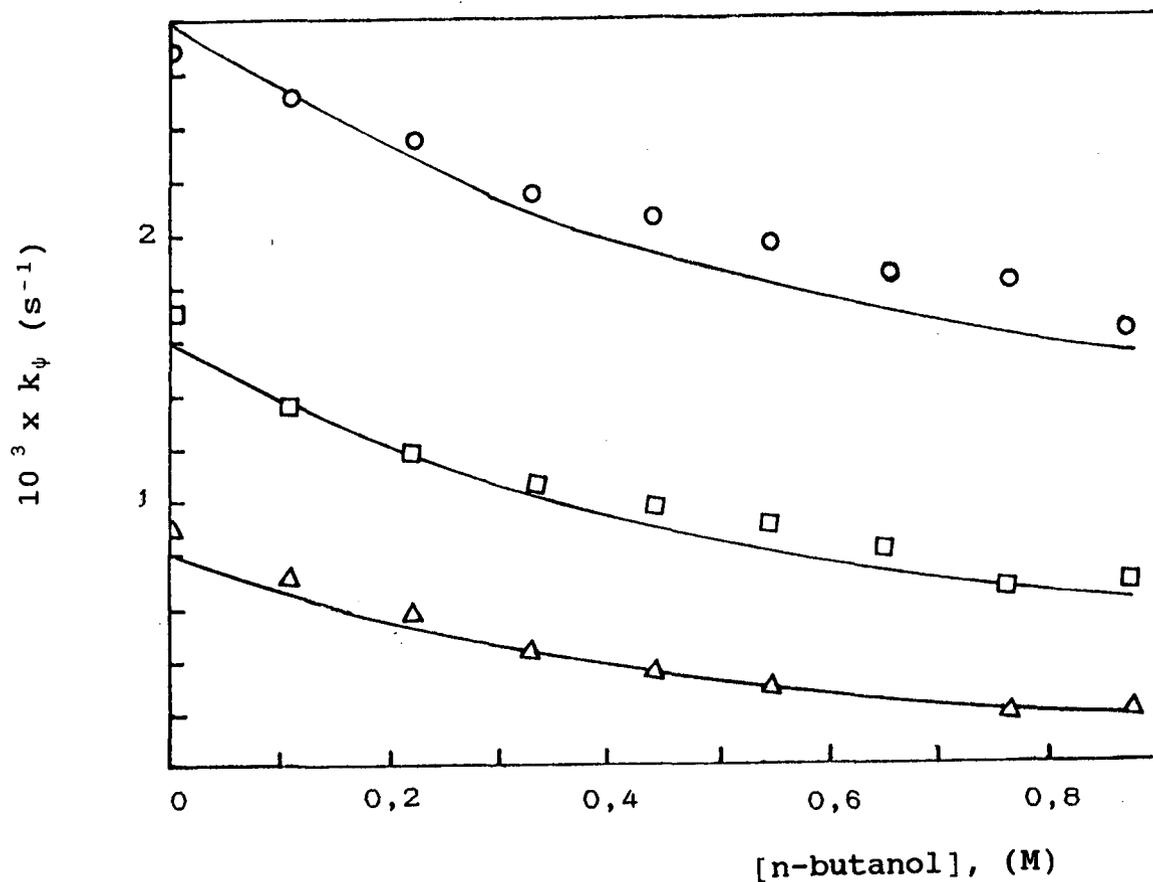


Figura 31 - Efeito da concentração de n-butanol no valor de  $k_{pM}$  para a hidrólise ácida do AMB em presença de 0,050 M de SDS nas concentração de HCl: ( $\Delta$ ) 0,050; ( $\square$ ) 0,30; ( $\circ$ ) 0,80 M. As linhas correspondem às curvas teóricas obtidas da Eq. 42.

Tabela 11 - Efeito da adição de n-butanol sobre  $k_{\psi m}$  para a hidrólise ácida do OMB em presença de 0,050 M de SDS e a diferentes concentrações de HCl

[n-butanol], (M)	$10^3 \times k_{\psi m}, (s^{-1})$						
	[HCl], (M)						
	0,050	0,10	0,20	0,50	0,80	1,0	1,5
0	0,85	1,15	1,43	1,92	2,318	2,49	3,74
0,109	0,666	0,858	1,14	1,67	1,971	2,10	3,03
0,219	0,567	0,745	1,04	1,37	1,71	1,84	2,74
0,328	0,452	0,598	0,87	1,23	1,40	1,44	2,15
0,437	0,352	0,463	0,759	1,05	1,22	1,337	1,74
0,546	0,261	0,390	0,633	0,982	1,06	1,288	1,69
0,665	0,191	0,261	0,485	0,75	0,888	1,05	-
0,764	-	0,222	0,423	0,66	0,796	-	-
0,874	0,138	0,157	-	0,43	-	-	-

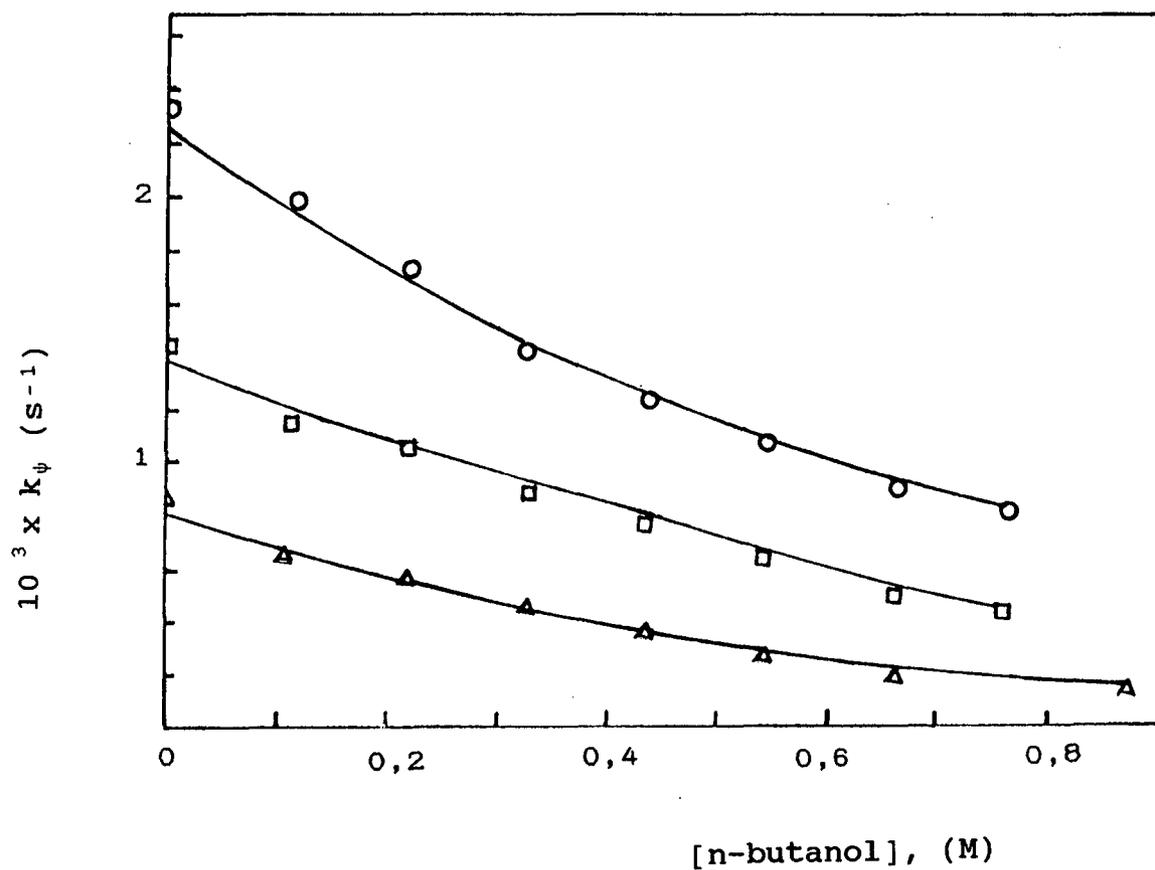
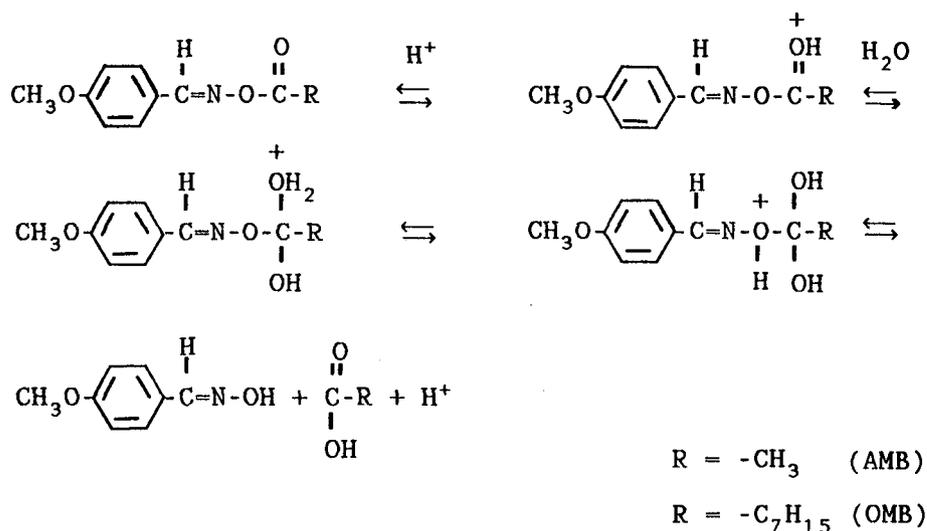


Figura 32 - Efeito da concentração de n-butanol no valor de  $k_{\psi m}$  para a hidrólise ácida do OMB em presença de 0,050 M de SDS nas concentrações de HCl: ( $\Delta$ ) 0,050 M; ( $\square$ ) 0,20; ( $\circ$ ) 0,80 M. As linhas correspondem às curvas teóricas obtidas da Eq. 42.

## 3.5.4 Modelo Cinético

As reações de hidrólise ácida do acetato e do octanoato de p-metoxibenzaldoxima, no tratamento cinético foram consideradas como reações bimoleculares. O mecanismo, mostrado no Esq. 2, é do tipo  $A_{AC}2$  e acontece com quebra acil-oxigênio<sup>62, 97</sup>.



Esquema 2

Sabe-se que o n-butanol em presença de micelas aquosas distribui-se entre as pseudofases micelar e aquosa<sup>11, 48-54</sup>.

A micela de SDS, quando em presença de n-butanol, apresenta-se como uma micela mista SDS/n-butanol. O álcool, conforme modelo de Zana<sup>11</sup> (Fig. 6), coloca-se na camada de barreira, estendendo a cauda hidrofóbica em direção ao centro da micela e a hidroxila, entre os grupos iônicos dos monômeros.

O álcool presente no agregado micelar altera as propriedades físico-químicas e deve influenciar a velocidade de reações que nele ocorram. A presença de n-butanol incorporado na micela torna menor o número de agregação micelar (N) e o grau de associação micelar ( $\beta$ ) enquanto dilui a fase micelar.

A velocidade (v) de uma reação bimolecular entre o

reagente ( $H^+$ ) e o substrato (S) em soluções micelares, conforme o modelo das pseudofases<sup>56-60</sup>, é dado pela Eq. 29 (similar à Eq. 9) onde o primeiro termo,  $k_{2m} [\bar{H}^+]_m [\bar{S}]_m$ , corresponde à contribuição da reação ocorrendo na fase micelar e o segundo na fase aquosa.

$$v = k_{2m} [\bar{H}^+]_m [\bar{S}]_m + k_{2w} [H^+]_w [S]_w \quad (29)$$

A constante de velocidade observada ( $k_{\psi m}$ ) será dada pela Eq. 30<sup>15</sup> onde  $f_{sm}$  e  $f_{sw}$  são as frações molares do substrato na fase micelar e aquosa, respectivamente.

$$k_{\psi m} = k_{2m} [\bar{H}^+]_m f_s^m + k_{2w} [H^+]_w f_s^w \quad (30)$$

A constante de incorporação do substrato  $K_s$ , em micelas é dada pelo equilíbrio: onde  $D_n$  refere-se ao surfactante micelizado e  $S_w$  e  $SD_n$  ao substrato na fase aquosa e



incorporado, respectivamente. A partir do equilíbrio representado na Eq. 31, define-se a expressão para a constante de incorporação ( $K_s$ ), segundo a Eq. 32.

$$K_s = \frac{[SD_n]}{[D_n] [S]_w} \quad (32)$$

Considerando a fração molar do substrato ligado ( $f_{sm}$ ) como sendo a razão molar entre substrato ligado ( $[SD_n]$ ) e total em solução ( $[S]_T$ ), respectivamente, tem-se que:

$$f_s^m = \frac{[SD_n]}{[S]_T} = \frac{[SD_n]}{[S]_w + [SD_n]} \quad (33)$$

Combinando as Eqs. 32 e 33 tem-se a Eq. 34, onde  $f_{sm}$  está relacionado com a concentração molar de surfactante micelizado, que pode ser calculado conhecendo-se a CMC, de acordo com a expressão  $[D_n] = [D]_T - \text{CMC}$  e medindo-se experimentalmente  $K_s$ , pode-se então avaliar a fração molar do substrato micelizado.

$$f_s^m = \frac{K_s [D_n]}{1 + K_s [D_n]} \quad (34)$$

Por outro lado, a fração molar do substrato na água ( $f_{sw}$ ) será:

$$f_s^w = \frac{1}{1 + K_s [D_n]} \quad (35)$$

Combinando as Eqs. 30, 34 e 35 obtém-se a expressão de  $k_{\psi m}$  dada pela Eq. 36.

$$k_{\psi m} = k_{2m} [\bar{H}^+]_m \frac{K_s [D_n]}{1 + K_s [D_n]} + k_{2w} [H^+]_w \frac{1}{1 + K_s [D_n]} \quad (36)$$

Como a constante de troca iônica entre  $H^+$  e  $Na^+$  ( $K_{H/Na}$ ) é igual à unidade<sup>106</sup>, a concentração analítica dos íons  $H^+$

ligados ( $[H^+]_m$ ), expressa em termos do volume total da solução será dada pela Eq. 37<sup>61, 62</sup>:

$$[H^+]_m = \frac{[H^+]_T [D_n] \beta}{[H^+]_T + [D]_T} \quad (37)$$

Conseqüentemente a concentração local do íon na micela ( $[\bar{H}^+]_m$ ) será:

$$[\bar{H}^+]_m = \frac{[H^+]_T [D_n] \beta}{[D_n] V_M ([H^+]_T + [D]_T)} \quad (38)$$

É importante salientar que o termo  $\beta$  deve ser considerado como uma variável para realizar o ajuste dos dados<sup>71</sup>, e não uma constante como é o caso de muitos surfactantes em concentrações menores que 0,020 M de sal adicionado<sup>22</sup>.

Considerando ainda, o aumento de volume da fase micelar devido a presença de n-butanol, a concentração local de  $H^+$  na micela deve ser corrigida por um fator de diluição  $R$  ( $R = [D_n]/([D_n]+[BU]_m)$ <sup>74, 75</sup>, onde  $[BU]_m$  é a concentração de n-butanol na micela. Conhecendo-se a constante de incorporação do n-butanol ( $K$ ) e a concentração total do mesmo ( $[BU]_T$ ), a concentração de n-butanol na fase aquosa ( $[BU]_w$ ) pode ser calculada rearranjando a Eq. 22 para a Eq. 39.

$$[BU]_w = \frac{1 + K [BU]_T + K [D_n] \pm \sqrt{(1 + K [BU]_T + K [D_n])^2 - 4K [BU]_T}}{2 K} \quad (39)$$

$[BU]_m$  fica então determinada pois,

$$[BU]_T = [BU]_w + [BU]_m \quad (40)$$

obtéem-se assim, a concentração local corrigida de  $H^+$  na superfície micelar ( $[\bar{H}^+]_{mc}$ ), dada pela Eq. 41, a qual inclui ainda a contribuição da concentração de  $H^+$  na fase aquosa.

$$[\bar{H}^+]_{mc} = \frac{[H^+]_m R}{[D_n] V_M} + [H^+]_w \quad (41)$$

Substituindo ( $[\bar{H}^+]_m$ ) por ( $[\bar{H}^+]_{mc}$ ) na Eq. 36 obtém-se a Eq. 42 que calcula a constante de velocidade de primeira ordem ( $k_{\psi m}'$ ) segundo o modelo PIE modificado.

$$k_{\psi m}' = k_{2m} [\bar{H}^+]_{mc} \frac{K_S [D_n]}{1 + K_S [D_n]} + k_{2w} [H^+]_w \frac{1}{1 + K_S [D_n]} \quad (42)$$

A contribuição do ácido da fase aquosa já foi proposto anteriormente por L.C. Mello e colaboradores<sup>71</sup>. Em termos de considerações eletrostáticas, os gradientes de concentrações de coíons e contraíons entre as fases micelar e aquosa devem diminuir sensivelmente tanto pelo efeito do n-butanol quanto pelo aumento da concentração de HCl na fase aquosa, assim a permeação de íons da fase aquosa para a fase micelar é semelhante à "invasão" por eletrólitos, em altas concentrações, que acontece em resinas de troca iônica<sup>107</sup>.

Dessa forma, a Eq. 42 descreve quantitativamente os resultados das constantes de velocidade observadas ( $k_{\psi m}$ ) obtidas tanto na presença de n-butanol como em altas concentrações de ácido. Os parâmetros usados nos ajustes dos dados experimentais estão relacionados nas Tabs. 12 e 13.

Os valores das constantes de velocidade de segunda ordem na fase micelar (Tab. 12) que ajustam os dados de  $k_{\psi m}$ , aumentam levemente com a concentração de ácido.

Tabela 12 - Valores de  $k_{2m}$  para o AMB e OMB em várias concentrações de HCl, a 25,0 °C

[HCl], (M)		0,050	0,10	0,20	0,30	0,50	0,70	0,80	1,0	1,5
$10^4 \times k_{2m}$ , ( $M^{-1} s^{-1}$ )	AMB	6,0	8,0	8,0	6,0	6,0	7,0	8,0		
	OMB	5,0	5,0	5,5		6,0		6,0	6,0	7,5

Esse mesmo fenômeno é também observado na ausência de SDS, tanto na presença como na ausência de n-butanol, como pode ser inferido da Tab. 7 pois,  $k_{2w} = k_{\psi} / [HCl]$ . Então esse aumento em  $k_{2m}$  ratifica a capacidade de previsão do modelo PIE modificado.

Os valores de  $k_{2w} / k_{2m}$  estão no intervalo de 4 a 6 e, como em muitas reações iônicas em meio micelar, a constante de velocidade de segunda ordem é menor nas micelas que em água e o aumento de velocidade é devido, totalmente, ao aumento das concentrações dos reagentes na interface micela-água<sup>56-60</sup>.

No modelo PIE original, a concentração de contraíons na interface micela-água é limitada pelo valor da fração da carga neutralizada da micela ( $\beta$ )<sup>22, 56, 60</sup>. A molaridade na região da reação na interface é dada por  $\beta / V_M$ . Então, para  $\beta$  igual a 0,80 e  $V_M$  no intervalo de 0,14 - 0,37  $M^{-1}$ , a molaridade predita é de 2,2 - 5,5 M. Esse tratamento simples é inadequado quando a solução contém íons muito hidrofílicos ou concentrações iônicas muito altas<sup>61, 87</sup>.

Dados de constantes de velocidade micelar com concentrações de reagentes iônicos maiores que 0,1 M são ajustados por modelos que permitem concentrações da pseudofase micelar exceder valores calculados pelo tratamento PIE. No presente trabalho, os ajustes de  $K_{\psi m}$  para micelas de SDS modificadas por n-butanol, em um grande intervalo de [HCl] foram feitos com o modelo PIE modificado, o qual inclui  $\beta$  como uma variável e permite a "invasão" de íons da fase aquosa para

a fase micelar (Eq. 42).

A Eq. 42 prediz que a concentração local de  $H^+$  aumenta sempre com o aumento da  $[H^+]_w$ , ( $[\bar{H}^+]_{mc}$ ), enquanto que a Eq. 36 prediz que a superfície micelar satura-se, em altas  $[H^+]_w$ .

Tabela 13 - Parâmetros usados nos ajustes dos valores de  $k_{\psi_m}$  em função da concentração do n-butanol usando a Eq. 42, para AMB e OMB

[n-butanol] (M)	$K_{OMB}$ $M^{-1}$	$K_{AMB}$ $M^{-1}$	$\beta$
0,0	13200	71	0,791
0,109	11400	61	0,732
0,219	8300	54	0,674
0,328	6300	46	0,622
0,437	4700	41	0,600
0,546	3900	38	0,578
0,665	3400	36	0,539
0,764	3200	36	0,546
0,874	3000	36	0,548

Contudo, eletrólitos concentrados tem maior efeito sobre a estrutura micelar, então o efeito cinético, explicado aqui, pelo aumento da concentração de  $H^+$  na fase micelar pode ser causado por mudanças nas propriedades do meio reacional na superfície da micela, por exemplo, um decréscimo em  $V_M$  ou na habilidade das moléculas de água ligadas a micela, em hidratar íons hidrogênio, podem também, aumentar a velocidade da reação na fase micelar. É importante salientar que um pequeno aumento na constante de velocidade de segunda ordem com o aumento da  $[HCl]$ , é geral para hidrólises ácidas catalisadas<sup>108</sup>, então  $k_{2m}$  pode não ser constante, como suposto nos modelos usuais de pseudofase<sup>22, 56-60</sup>.

Apesar dessas restrições acreditamos que uma equação como a Eq. 42 que permite a concentração iônica na fase micelar exceder o limite imposto pelos modelos PIE clássicos, é importante para predizer comportamentos cinéticos em sistemas micelares. Ela também, elimina a estrita distinção entre as pseudofases aquosa e micelar que está implícita no modelo pseudofase em sua forma mais simples.

Todo tratamento de velocidade de reações bimoleculares não solvolíticos em meio coloidal envolve suposições com respeito ao volume da região de reação, ou a medidas apropriadas da concentração nessa região<sup>74, 109</sup>. O uso da molaridade como medida de concentração em soluções homogêneas é justificada mais pela conveniência que pela lógica, mas para comparar  $k_{2w}$  com  $k_{2m}$  é necessário definir a molaridade na interface micela-água como na Eq. 41.

A Eq. 41 inclui  $V_M$ , mas o ajuste dos dados não é muito sensível ao seu valor. Os valores podem ser igualmente bem ajustados com  $V_M$  0,14 ou 0,25 M<sup>-1</sup>, desde que se altere o valor de  $k_{2m}$ . No ajuste dos dados com as Eqs. 37-42 estimou-se o valor de  $k_{2m} / V_M$  e assumiu-se que  $V_M$  não era afetado pela incorporação de n-butanol na pseudofase micelar<sup>74</sup> e então valores de  $k_{2m}$  eram só levemente afetados pelas variações nas [n-butanol] e [HCl] acima de 0,5 M.

Dados cinéticos para reações de H<sup>+</sup> e de haletos em micelas aniônicas e catiônicas, respectivamente, com adição de n-butanol podem ser ajustados supondo que não há mudança em  $V_M$ , provavelmente, devido ao deslocamento de correspondente quantidade de água da superfície micelar<sup>109</sup>.

Não há nenhuma indicação que a incorporação do íon H<sup>+</sup> a uma micela de SDS diminua sua capacidade de protonação, isto é, o ácido dodecilsulfúrico micelizado parece ser dissociado embora micelas aniônicas diminuam a dissociação de ácidos fracos<sup>55, 70</sup>. Consistentemente micelas aniônicas e catiônicas têm efeitos similares sobre a constante de velocidade de segunda ordem de hidrólises ácidas como de básicas, respectivamente<sup>61, 62</sup>.

Considerações de interações eletrostáticas mostram que gradientes de concentração, tanto de coíons como de contraíons,

entre micelas e água diminuem com o aumento da concentração iônica na água. A inclusão do termo  $[H^+]_w$  na Eq. 41 é então, consistente com a descrição física da interação micela-íon.

Os vários tratamentos de pseudofase para efeitos micelares sobre velocidades e equilíbrio de reações térmicas são baseados em diferentes suposições mas levam a valores similares de  $k_{2m}$ , para reagentes diluídos. Tratamentos mais simples alterados como, por exemplo, PIE modificado não ajustam dados obtidos em eletrólitos mais concentrados. Os valores de  $k_{2m}$ , são similares a aqueles estimados pelos modelos mais simples, em soluções diluídas. Contudo, esses valores dependem não só do valor suposto para  $V_M$  mas também pode depender da natureza e concentração dos reagentes e solutos quimicamente inertes<sup>110, 111</sup>.

## CAPÍTULO IV

## CONCLUSÃO

1) - A adição de n-butanol modifica as propriedades físico-químicas das micelas aniônicas de SDS. Com o aumento da concentração de álcool há um decréscimo inicial da CMC.  $\beta$  e  $\bar{N}$  também decrescem, mas tendem a um patamar.

2) - A supressão da luminescência do naftaleno por NaBr, em presença de micelas de SDS e n-butanol pode ser uma possível indicação de permeabilidade dessas micelas, ao íon  $\text{Br}^-$ . A presença de NaCl, a  $46,0^\circ\text{C}$ , também proporciona alguma supressão da luminescência do naftaleno por NaBr em micelas de SDS, podendo significar que há neutralização parcial das cargas negativas na superfície da micela devido a maior concentração de  $\text{Na}^+$  e, conseqüentemente, uma queda no potencial de superfície, além de um decréscimo da espessura da camada de Gouy-Chapman.

3) - As constantes de velocidade observadas em presença de micelas ( $k_{\psi m}$ ) para o AMB e OMB, diminuem com a adição de n-butanol.

4) - O modelo de pseudofase e troca iônica (PIE), quando modificado, ajusta os dados cinéticos obtidos em presença de n-butanol. O PIE modificado leva em conta a variação de  $\beta$  com n-butanol, a permeação dos íons  $\text{H}^+$  da fase aquosa para a fase micelar e um fator de correção para a diluição dessa fase, devido a presença do álcool.

## REFERÊNCIAS

1. FENDLER, J. H. & FENDLER, E. J. Catalysis in micellar and macromolecular systems. Academic Press, New York, 1975.
2. FENDLER, J. H. Membrane mimetic chemistry. New York, Wiley-Interscience, 1982.
3. BUNTON, C. A. Micellar catalysis and inhibition. Pure appl. Chem., 49: 969, 1977.
4. TANFORD, C. The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes. 2 ed., John Wiley and Sons, New York, 1979.
5. ZANETTE, D. Preparação de anfifílicos funcionais e estudo de suas propriedades em micelas. Tese (Dr.). Instituto de Química, USP, São Paulo, 1981.
6. ATTWOOD, D. & FLORENCE, A. T. Surfactant systems. Chapman and Hall, London, New York, 1983.
7. MITTAL, K. L. & MUKERJEE, P. The wide world of micelles. In: K. L. Mittal Micellization, solubilization, and microemulsions. New York, Plenum Press, 1977. V.1, p.1.
8. CORDES, E. H. & GITLER, C. Reaction kinetics in the presence of micelle - forming surfactants. In: Progress in bioinorganic chemistry, 1973. V.2, p.1.
9. MUKERJEE, P. & MYSELS, K. J. Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems. U.S., Natl. Stand. Ref. Data ser. Natl. Bur. Stand., 1971.
10. ARMSTRONG, D. Micelles in separations: a practical and theoretical review. Separation and purification methods, 14: 213, 1985.
11. ZANA, R.; YIV, S.; STRAZIELLE, C. & LIANOS, P. Effect of alcohol on the properties of micellar systems. J. Coll. Int. Sci., 80: 208, 1981.
12. ZIELINSKI, R.; IKEDA, S.; HIROYASU, N. & KATO, S. Effect of temperature on micelle formation in aqueous solutions of alkyltrimethylammonium bromides. J. Coll. Int. Sci. 129: 175, 1989.
13. RASSING, J.; SAMS, P. J. & WYN-JONES, E. Temperature

- dependence of the the rate of micellization determined from ultrasonic relaxation data. J. Chem. Soc. Faraday II, 69: 180, 1973.
14. TANFORD, C. Thermodynamics of micellization of simple amphiphiles in aqueous media. In: K. L. Mittal. Micellization, solubilization, and microemulsions. Plenum Press, New York, 1977. V.1, p.119.
  15. BUNTON, C. A.; NOME F.; QUINA F. H. & ROMSTED, L. S. Ion binding and reactivity at changed aqueous interfaces. Acc. Chem. Res., 24: 357, 1991.
  16. EVANS H. C. Alkylsulphates Part I. Critical micelle concentrations of the sodium salts. J. Chem. Soc., 579, 1956.
  17. FRAHM, J.; DIEKMANN, S. & HAASE, A. Electrostatic properties of ionic micelles in aqueous solutions. Ber. Buns. Phys. Chem., 84: 566, 1980.
  18. STIGTER, D. On the Absorption of counterions at the surface of detergent micelles. J. Phys. Chem., 68: 3603, 1964.
  19. STIGTER, D. Micelle formation by ionic surfactants, I. Two phase model Goüy-Chapmann model, hydrophobic interations. J. Coll. Int. Sci., 47: 473, 1974.
  20. STIGTER, D. On the invariance of the charge of electrical double layers under dilution of the equilibrium eletrobyte solution. Progr. Colloid & Polymer. Sci., 65: 45, 1978.
  21. BUNTON, C. A. Reaction kinetics in aqueous surfactant solutions. Catal. Rev. Sci. Eng., 20: 1, 1979.
  22. QUINA, F. H.; CHAIMOVICH, H. Ion exchange in micellar solutions. 1. Conceptual framework for ion exchange in micellar solutions. J. Phys. Chem., 83: 1844, 1979.
  23. NEVES, M. F. S. Propriedades físico-químicas de detergentes cationicos. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1987.
  24. SHEDLOVSKY, L.; JAKOB, C. W. & EPSTEIN, M. B. Study of pNa of aqueous solutions of sodium decyl, dodecyl, and tetradecyl sulfates by E. M. F. measurements. J. Phys. Chem., 67: 2075, 1963.
  25. BIRDI, K. S.; BACKLUND, S.; SORENSEN, K.; KRAG, T. &

- DALSAGER, S. The effect of additives on the micellar systems as studied by membrane osmometry. J. Coll. Int. Sci., 66: 118, 1978.
26. CANDAU, S. & ZANA, R. Effect of alcohols on the properties of micellar systems. III Elastic and quasielastic light scattering study. J. Coll. Int. Sci., 84, 206, 1981.
27. TURRO, N. J. Modern molecular photochemistry. The Benjamin/Cummings publishing company Co, Inc. Menlo Park, California, 1978.
28. TURRO, N. J. and YEKTA, A. Luminescent probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles. J. Am. Chem. Soc., 100: 5951, 1978.
29. ALMGREN, M. and LÖFROTH, J. E. Determination of micelle aggregation numbers and micelle fluidities from time-resolved fluorescence quenching studies. J. Coll. Int. Sci., 81: 486, 1981.
30. BIRDI, K. S. Thermodynamics of micelle formation. In: K. L. Mittal. Micellization, Solubilization, and Microemulsions. Plenum Press, New York, 1977. V.1, p.151.
31. ABU-HAMDIYAH, M & MYSELS, K. J. The dialysis of sodium dodecylsulfate; Its activity above the critical micelle concentration, and phase-separation model of micelle formation. J. Phys. Chem., 71: 418, 1967.
32. EVERETT, D. H. Basic Principles of Colloid Science. Royal Society of Chemistry, London, 1988, p. 153 - 166
33. ISRAELAVICHVILI, J. N.; MITCHELL, D. J. & NINHAM, B, W. Theory of self-assembly of hidrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. J. Chem. Soc. 72: 1525, 1976.
34. HARTLEY, G. S. State of Solution of Colloidal eletrobytes. Quart. Rev. Chem. Soc. 2: 152, 1948
35. HARTLEY, G. S. The application of the Debye - Hückel theory to colloidal electrolytes. Trans. Faraday Soc., 31: 30, 1935.
36. MENGER, F. M.; JERKUNICA, J. M. & JOHNSTON, J. C. The water content of a micelle interior. The fjord vs. reef model. J. Am. Chem. Soc., 100: 4676, 1978.

37. MENDER, F. M. & BONICAMP, J. M. Experimental test for micelle porosity. J. Am. Chem. soc., 103: 2140, 1981.
38. MENDER, F. M. and BOYER, B. J. Water penetration into micelles as determined by optical rotary dispersion. J. Am. Chem. Soc. 102: 5936, 1980.
39. MENDER, F. M.; YOSHINAGA, H.; VENKATASUBBAN, K. S.; & DAS, A. R. Solvolyses of a carbonate and a benzhydry chloride inside micelles. Evidence for a porous cluster micelle. J. Org. Chem. 46: 415, 1980.
40. MENDER, F.M. On the structure of micelles. Acc. Chem. Res., 12: 111, 1979.
41. MENDER, F. M. & DOLL, D. W. On the structure of micelles. J. Am. Chem. Soc., 106: 1109, 1984.
42. FROMHERZ, P. Micelle structure: A surfactant block-model. Chem. Phys. Lett. 77: 460, 1980.
43. DILL, K. A. & FLORY, P. J. Molecular organization in micelles and vesicles. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 78: 676, 1981.
44. SHAW, D. J. Introdução à química dos colóides e de superfícies. Edgard Blücher, São Paulo, 1973.
45. ADAMSON, A. W. Physical chemistry of surfaces. 3 ed. Wiley - Interscience Publication, New York, 1976.
46. SCHUKIN, E. D. , PERTSOV, A. V.; AMÉLINA, E. A. Química Coloidal. Trad. Esp., Mir Moscú, Moscú, 1988.
47. GRUEN, D. W. R. The standard picture of ionic micelles. Prog. Colloid Polym. Sci., 70: 6. 1985.
48. GETTINS, J.; HALL, D.; JOBLING, P. L.; RASSING, J. E.; WYN-JONES, E. J. Thermodynamic and kinetic parameters associated with the exchange process involving alcohols and micelles. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II., 74: 1957, 1978.
49. NIEUWKOOP, J. V. & SNOEI, G. Conductivity measurements in single-phase microemulsions of the system sodium dodecyl sulfate/1-butanol/water/heptane. J. Coll. Int. Sci., 103: 417, 1985.
50. ALMGREN, M.; SWARUP, S. Size of sodiun dodecyl sulfate micelles in the presence of additives I. Alcohols and other polar compounds J. Coll. Int. Sci., 91: 256, 1983.

51. ANIANSSON, E. A. G.; WALL, S. N.; ALMGREN, M.; HOFFMANN, H.; KIELMANN, I.; ULBRICHT, W.; ZANA, R.; LANG, J. & TONDRE, C. Theory of the kinetics of micellar equilibria and quantitative interpretation of relaxation studies of micellar solutions of ionic surfactants. J. Phys. Chem., **80**: 905, 1976.
52. YIV, S.; ZANA, R.; ULBRICHT, W. & HOFFMANN, H. Effects of alcohol on the properties of micellar systems II. J. Coll. Int. Sci. **80**: 224, 1981.
53. VIKINGSTAD, E.; KVAMMEN, O. The effect of alcohols on the change in partial molal volumes and compressibilities at micelle formation of sodium decanoate at 25 °C. J. Coll. Int. Sci. **74**: 16, 1980.
54. VIKINGSTAD, E. Partial molal volumes and compressibilities of n-alcohols in micellar solutions of sodium alkylcarboxylates. J. Coll. Int. Sci. **72**: 75, 1979.
55. MENGER, F. M. & PORTNOY, C. E. On the chemistry of reactions proceeding inside molecular aggregates. J. Am. Chem. Soc., **89**: 4698, 1967.
56. BEREZIN, I. V.; MARTINEK, K. & YATSIMIRSKII, A. K. Physicochemical foundations of micellar catalysis. Russ. Chem. Rev. (Usp. Khim.). **42**: 787, 1973.
57. MARTINEK, K.; OSIPOV, A. P.; YATSIMIRSKII, A. K. & BEREZIN, I. V. Mechanism of micellar effects in imidazole catalysis. Tetrahedron, **31**: 709, 1975.
58. MARTINEK, K.; YATSIMIRSKII, A. K., LEVASHOV, A. V. & BEREZIN, I. V. The kinetic theory and mechanisms of micellar effects on chemical reactions. In: K. L. Mittal. Micellization, solubilization, and microemulsions. Plenum Pres, New York, 1977. V.2, p.489.
59. ROMSTED, L. A general kinetic theory of rate enhancements for reactions between organic substrate and hydrophilic ions in micellar systems. In: K. L. Mitral Micellization, solubilization, and microemulsions. Plenum Pres, New York, 1977. V. 2, p.509.
60. ROMSTED, L. S. Rate enhancements in micellar systems. Tese de doutoramento. Department of chemistry, Indiana University, Bloomington, Indiana, 1975.

61. GONSALVES, M. PROBST, S.; REZENDE, M. C.; NOME, F.; ZUCCO, C. & ZANETTE, D, Failure of the pseudophase model in the acid-catalyzed hydrolysis of acetals and p-methoxybenzaloxime esters in the presence of an anionic micelle. J. Phys. Chem., **89**: 1127, 1985.
62. GONSALVES, M. T. Limitação do modelo de pseudofase de catálise micelar em meio ácido. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1984.
63. LAPINTE, C. & VIOUT, P. Catalyse micellaire I. Etude de la réactivite en milieu micellaire a l'aide de réactions compétitives. Tetrahedron, **35**: 1931, 1979.
64. BUNTON, C. A., ROMSTED, L. S. and SAVELLI, G. Tests of the pseudophase model of micellar catalysis: its partial failure. J. Am. Chem. Soc., **101**: 1253, 1979.
65. NEVES, M. F. S.; ZANETTE, D.; QUINA, F.; MORETTI, M. T. & NOME, F. Origin of the apparent breakdown of the pseudophase ion-exchange model for micellar catalysis with reactive counterion surfactants. J. Phys. Chem. **93**: 1502, 1989.
66. STADLER, E. Falha do modelo da pseudo-fase para catálise micelar quando o contraion é o íon reativo. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1981.
67. STADLER, E.; ZANETTE, D.; REZENDE, M. C. & NOME, F. J. Kinetic behavior of cetyltrimethylammonium hydroxide. The dehydrochlorination of 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane and some of its derivatives. J. Phys. Chem., **88**: 1892, 1984.
68. BUNTON, C. A.; GAN, L. H.; MOFFATT, J. R.; ROMSTED, L. S. & SAVELLI, G. Reaction in micelles of cetyltrimethylammonium hydroxide. Test of pseudophase model for kinetics. J. Phys. Chem., **85**: 4118, 1981.
69. BUNTON, C. A. & ROMSTED, L.S. Reactive counterion surfactants. In: K. L. Mittal - E. J. Fendler, Solution behavior of surfactants: Theoretical and applied aspects. Plenum Press, New York, 1982. V.2, p.975.
70. ROMSTED, L. S. Micellar effects on reaction rates and

- equilibria. In: K. L. Mittal, Surfactants in solution. Plenum Press, New York, 1984. V.2, p.1015.
71. MELLO FERREIRA, L. C.; ZUCCO, C.; ZANETTE, D. & NOME, F. Pseudophase ion-exchange model applied to kinetics in aqueous micelles under extreme conditions: A simple modification. J. Phys. Chem. **96**: 9058, 1992.
72. BUNTON, C. A. FRANKSON, J. & ROMSTED, L. S. Reaction of p-nitrophenyl diphenyl phosphate in cetyltrimethyl ammonium fluoride. Apparent failure of the pseudophase model for kinetics. J. Phys. Chem. **84**: 2607, 1980
73. BERTONCINI, C. R. A. Efeito de aditivos em micelas catiônicas. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1989.
74. BERTONCINI, C. R. A.; NOME, F., CERICHELLI, G. & BUNTON, C. A. Effect of 1-butanol upon  $S_N2$  reactions in cationic micelles. A quantitative treatment. J. Phys. Chem. **94**: 5875, 1990.
75. BERTONCINI, C. R. A. NEVES, M. F. S.; NOME, F. & BUNTON, C. A. Effects of 1-butanol modified an  $S_N2$  reactions in mixed ion systems. Langmuir **9**: 1274, 1993.
76. PEREIRA, R. R., ZANETTE, D. & NOME, F. Applications of the pseudophase ion-exchange model to kinetics in microemulsion of anionic detergents. J. Phys. Chem. **94**: 356, 1990.
77. ABUIN, E. B.; LISSI, E.; ARAUJO, P. S.; ALEIXO, R. M. V.; CHAIMOVICH, H.; BIANCHI, N.; MIOLA, L.; QUINA, F. H. Selectivity coefficients for ion exchange in micelles of hexadecyltrimethylammonium bromide and chloride. J. Coll. Int. Sci., **96**: 293, 1983.
78. NASCIMENTO, M. G., MIRANDA, S. A. F. & NOME, F. Use of reactive counterion type micelles for determination of selectivity coefficients. J. Phys. Chem., **90**: 3366, 1986.
79. RUBIO, D. A. R. Estudo do efeito salino sobre a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio na presença de micelas a concentrações altas de hidróxido de sódio. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1980.

80. IONESCU, L. G.; RUBIO, D. A. R. & AIDO, T. H. Micellar catalyzed hydrolysis of a phosphate ester at high hydroxide ion concentration. Failure of the pseudo-phase model. In: Anais da primeira conferência de físico-química orgânica, 1982. p.217.
81. IONESCU, L. G. & RUBIO, D. A. R. Hidrólise de esteres de fosfato na presença de micelas e concentrações altas de hidróxido de sódio. Arquivo de Biologia e Tecnologia., 24: 12, 76, 1981.
82. IONESCU, L. G. & RUBIO, D. A. R. Efeitos salinos sobre a catálise micelar da hidrólise de ésteres de fosfato a concentrações altas de hidróxido de sódio. Supl. Ciência e Cultura. 33 (7), 98-D. 2.4., 1981.
83. RUBIRA, A. F. Catálise micelar da degradação de pesticidas da família do DDT. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1980.
84. NOME, F.; RUBIRA, A. F. FRANCO, C. & IONESCU, L. G. Limitations of the pseudophase model of micellar catalysis. The dehydrochlorination of 1,1,1-trichloro-2,2-Bis(p-chlorophenyl) ethane and some of its derivatives. J. Phys. Chem. 86: 1881, 1982.
85. NOME, F.; RUBIRA, A. F. REZENDE, M. C.; YUNES, R. A. Catálise Micelar da degradação de Pesticidas da família do DDT In: Anais da primeira conferência de físico-química orgânica, 1982. p.245.
86. IONESCU, L. G. & NOME, F. On the validity of the pseudo-phase model for micellar catalysis. In: Mittal K. L. Surfactants in solution. Plenum Press, New York, 1984. V.2, p.1107.
87. BROXTON, T. J. & SANGO, D. B. Micellar catalysis of organic reactions. Further evidence for the partial failure of the pseudophase kinetic model of micellar catalysis for reactions of hydroxide ions. Aust. J. Chem., 36: 711, 1986.
88. LAKOWICZ, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy. Plenum Press, New York, 1975.
89. WELLS, C. H. J. Introduction to molecular photochemistry. John Wiley, New York, 1972.

90. SUPPAN, P. Principles of photochemistry 1ed. The chemical society, Burlington House, London, 1973.
91. TURRO, N. J. GEIGER, M. W.; HAUTALA, R. R. & SHORE, N. E. Fluorescent Probes for micellar systems. In: K. L. Mittal, Micellization, solubilization, and microemulsion. Plenum Press, New York, 1977. V.1, p.75.
92. HAUTALA, R. R.; SCHORE, N. E. & TURRO, N. J. A novel fluorescence Probe. Use of time-correlated fluorescence to explore the properties of micelle-forming detergent. J. Am. Chem. Soc. 95: 5508, 1973.
93. KALYANASUNDARAM, K.; THOMAS, J. K. Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems. J. Am. Chem. Soc. 99: 2039, 1977.
94. KUNJAPPU, J. T.; SOMASUNDARAN, P. & TURRO, N. J. A luminescence quenching study on the localization problem of  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  in micelles and hemimicelles. J. Phys. Chem., 94: 8464, 1990.
95. VOGEL, I. A. Química Orgânica 3 Ed. Ao livro técnico e científico S.A., Rio de Janeiro, 1988. V.1 e 2
96. MORITA, T. & ASSUMPTÃO, R. M. Manual de soluções reagentes & solventes. 2 Ed., Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1972. P.455.
97. BRADY, O. L.; MILLER, J. The isomerism of the oximes. Part XLIII. The acid hydrolysis of acetyl-aldoximes. J. Chem. Soc, 1234, 1950.
98. CRAWFORD, R. J. & WOO C. The conversion of meta and p-substituted benzaldoxime arenesulfonates to nitriles. Can. J. Chem. 43: 1532, 1965.
99. DEMING, W. Statistical Adjustment of Data, Dover, NewYork, 1964.
100. WINTERS, L. J., GRUNWALD, E. Organic reactions occurring in or on micelles III. Reactions of methyl bromide with cyanide ion. J. Am. Chem. Soc. 87: 4608, 1965.
101. SEPULVEDA, L.; LISSI, E. & QUINA, F. Interactions of neutral molecules with ionic micelles. Adv. Coll. Int. Sci., 25: 1, 1986.
102. ATKINS, P. W. Physical Chemistry. 3 ed. Oxford University

Press, Oxford, 1986.

103. MARON, S. H. & PRUTTON, C. F. Fundamentos de Físicoquímica, Edit Limusa Wiley S. A., México, 1970.
104. LEVINE, I. N. Physical Chemistry. 2 Ed. McGraw-Hill, New York, 1981.
105. MUTO, Y., YODA, K.; YOSHIDA, N.; ESUMI, K.; MEGURO, K.; BINAMA-LIMBELE, W. & ZANA, R. The effect of Alcohols on the properties of aqueous solutions of hydrocarbon and the fluorocarbon surfactants. J. Coll. Int Sci. **130**: 165, 1989.
106. BUNTON, C. A.; OHMENZETTER, K; SEPULVEDA, L. Binding of Hydrogen Ions to Anionic Micelles. J. Phys. Chem. **81**: 2000, 1977.
107. GUSHIKEM, Y. Alguns fatores que influenciam a adsorção de uma espécie química pela sílica organofuncionalizada. Química nova **14** (3): 175, 1991.
108. BUNTON, C. A. & SAVELLI, G. Organic reactivity in aqueous micelles and similar assemblies. Adv. Phys. Org. Chem., **22**: 213, 1986.
109. BERTONCINI, C. R. A.; SANTANA, M. F.; NOME, F. & BUNTON, C. A. Effects of 1-butanol-modified micelles on  $S_N2$  Reactions in mixed-Ion systems. Langmuir **9**: 1274, 1993.
110. RUBIO, D. A. R. Effect of 1-butanol on micellization of sodium dodecyl sulfate and on fluorescence quenching by bromide ion. Langmuir **10**: 1151, 1994
111. RUBIO, D. A. R.; ZANETTE, D.; NOME, F. & BUNTON, C. A. Acid hydrolysis of p-methoxybenzaldehyde o-acyloxime in 1-butanol-modified micelles of sodium dodecyl sulfate. Langmuir **10**: 1155, 1994.

## APÊNDICES

Apêndice 1 - Tensão superficial do SDS em água, a 25,0 °C.

$-\log [\text{SDS}], (\text{M})$	$\gamma, (\text{dina cm}^{-1})$
2,519	53,8
2,394	50,7
2,297	48,1
2,218	45,1
2,176	43,9
2,151	43,7
2,127	43,0
2,115	43,0
2,104	43,1
2,093	43,1
2,041	43,1
1,996	43,1
1,954	43,0
1,916	42,9
1,882	42,9
1,850	42,9

Os valores de Tensão superficial tem um erro de  $\pm 0,2$  dinas  $\text{cm}^{-1}$ .

Apêndice 2 - Condutividade específica do SDS em solução aquosa, a 25,0 °C.

$10^3 \times [\text{SDS}], \text{M}$	$k, (\text{mS cm}^{-1})$	$10^3 \times [\text{SDS}], \text{M}$	$k, (\text{mS cm}^{-1})$
0,0	0,0019	7,78	0,647
0,492	0,0397	8,05	0,647
0,968	0,0743	8,37	0,664
1,41	0,1138	8,57	0,675
1,88	0,1584	8,82	0,686
2,31	0,1927	9,07	0,695
2,73	0,225	9,31	0,703
3,13	0,257	9,55	0,711
3,53	0,294	9,78	0,719
3,91	0,327	10,00	0,726
4,29	0,356	10,22	0,733
4,65	0,385	10,44	0,740
5,00	0,413	10,65	0,746
5,34	0,440	10,85	0,753
5,68	0,469	11,05	0,758
6,00	0,492	11,25	0,764
6,38	0,518	11,44	0,770
6,62	0,543	11,63	0,775
6,92	0,567	11,82	0,780
7,22	0,589	12,00	0,787
7,50	0,611	12,35	0,797
		12,69	0,807

Apêndice 3 - Condutividade específica do SDS em solução aquosa de 0,109 M de n-butanol, a 25,0 °C.

$10^3 \times [\text{SDS}], \text{M}$	$\kappa, (\text{mS cm}^{-1})$	$10^3 \times [\text{SDS}], \text{M}$	$\kappa, (\text{mS cm}^{-1})$
0,0	0,01	8,049	0,528
0,492	0,0415	8,365	0,540
0,968	0,0770	8,371	0,548
1,429	0,1121	8,824	0,558
1,875	0,1473	9,07	0,567
2,308	0,1811	9,31	0,575
2,727	0,212	9,54	0,583
3,313	0,242	9,73	0,590
3,529	0,272	10,00	0,599
3,913	0,299	10,22	0,607
4,286	0,328	10,44	0,614
4,648	0,345	10,65	0,623
5,00	0,377	10,85	0,630
5,34	0,403	11,05	0,639
5,676	0,427	11,25	0,646
6,00	0,442	11,44	0,652
6,316	0,457	11,63	0,66
6,623	0,471	11,82	0,666
6,923	0,484	12,00	0,673
7,215	0,490	12,20	0,680
7,5	0,507	12,35	0,687
7,778	0,518	12,52	0,692

Apêndice 4 - Condutividade específica do SDS em solução aquosa de 0,219 M de n-butanol, a 25,0°C.

$10^3 \times [\text{SDS}], \text{ M}$	$k, (\text{mS cm}^{-1})$	$10^3 \times [\text{SDS}], \text{ M}$	$k, (\text{mS cm}^{-1})$
0,0	0,021	8,05	0,509
0,492	0,0366	8,31	0,522
0,968	0,0773	8,57	0,53
1,43	0,1082	8,82	0,546
1,88	0,1405	9,07	0,558
2,31	0,1731	9,31	0,569
2,73	0,203	9,55	0,579
3,13	0,229	9,78	0,59
3,54	0,261	10,0	0,600
3,91	0,288	10,22	0,6111
4,29	0,312	10,44	0,620
4,65	0,333	10,65	0,630
5,00	0,353	10,85	0,639
5,34	0,371	11,05	0,648
5,68	0,391	11,25	0,657
6,00	0,406	11,44	0,667
6,32	0,422	11,63	0,674
6,62	0,437	11,82	0,682
6,92	0,453	12,00	0,691
7,22	0,469	12,18	0,699
7,50	0,482	12,35	0,707
7,78	0,496	12,69	0,715

Apêndice 5 - Condutividade específica do SDS em solução aquosa de 0,328 M de n-butanol, a 25,0 °C.

$10^3 \times [\text{SDS}], \text{ M}$	$k, (\text{mS cm}^{-1})$	$10^3 \times [\text{SDS}], \text{ M}$	$k, (\text{mS cm}^{-1})$
0,00	0,002	8,05	0,544
0,492	0,0383	8,31	0,559
0,968	0,0721	8,57	0,572
1,43	0,1087	8,82	0,583
1,88	0,1416	9,07	0,596
2,31	0,1727	9,31	0,601
2,73	0,204	9,55	0,626
3,13	0,233	9,78	0,639
3,53	0,261	10,22	0,662
3,91	0,287	10,44	0,671
4,29	0,311	10,65	0,685
4,65	0,335	10,85	0,696
5,00	0,357	11,05	0,707
5,34	0,371	11,25	0,717
5,64	0,398	11,44	0,727
6,00	0,418	11,63	0,737
6,32	0,439	11,82	0,747
6,62	0,455	12,00	0,758
6,92	0,474	12,35	0,775
7,22	0,496	12,52	0,785
7,50	0,512	12,69	0,794
7,78	0,528	12,86	0,804

Apêndice 6 - Condutividade específica do SDS em solução aquosa de 0,437 M de n-butanol, a 25,0 °C.

$10^3 \times [\text{SDS}], (\text{M})$	$k, (\text{mS cm}^{-1})$	$10^3 \times [\text{SDS}], (\text{M})$	$k, (\text{mS cm}^{-1})$
0,00	0,0024	8,05	0,547
0,492	0,0408	8,31	0,562
0,968	0,0746	8,57	0,577
1,43	0,1081	8,82	0,591
1,88	0,1403	9,07	0,604
2,31	0,1737	9,31	0,617
2,73	0,204	9,55	0,631
2,13	0,234	9,78	0,643
3,53	0,261	10,00	0,656
3,91	0,287	10,22	0,666
4,29	0,315	10,44	0,678
4,65	0,337	10,65	0,690
5,00	0,362	10,85	0,701
5,34	0,382	11,05	0,710
5,68	0,403	11,25	0,721
6,00	0,424	11,44	0,731
6,32	0,444	11,63	0,741
6,62	0,462	11,82	0,751
6,92	0,480	12,00	0,759
7,22	0,499	12,18	0,770
7,50	0,515	12,35	0,779
7,78	0,532	12,69	0,796

Apêndice 7 - Condutividade específica do SDS em solução aquosa de 0,546 M de n-butanol, a 25,0 °C.

$10^3 \times [\text{SDS}], (\text{M})$	$k, (\text{mS cm}^{-1})$	$10^3 \times [\text{SDS}], (\text{M})$	$k, (\text{mS cm}^{-1})$
0,0	0,0022	8,05	0,567
0,492	0,0392	8,31	0,581
0,968	0,0713	8,57	0,598
1,43	0,110	8,82	0,612
1,88	0,147	9,07	0,628
2,31	0,181	9,31	0,641
2,73	0,212	9,55	0,655
3,13	0,241	9,78	0,669
3,53	0,270	10,00	0,681
3,91	0,298	10,44	0,707
4,29	0,323	10,65	0,719
4,65	0,349	10,85	0,732
5,00	0,373	11,05	0,741
5,34	0,395	11,25	0,754
5,68	0,416	11,44	0,764
6,00	0,437	11,63	0,775
6,32	0,459	11,82	0,786
6,62	0,477	12,00	0,796
6,92	0,497	12,18	0,807
7,22	0,515	12,35	0,815
7,50	0,533	12,69	0,836
7,78	0,550	13,02	0,853

Apêndice 8 - Condutividade específica do SDS em solução aquosa  
de n-butanol 0,665 M, a 25,0°C.

$10^3 \times [\text{SDS}], (\text{M})$	$k, (\text{mS cm}^{-1})$	$10^3 \times [\text{SDS}], (\text{M})$	$k, (\text{mS cm}^{-1})$
0,0	0,0021	7,56	0,560
0,462	0,0358	7,81	0,577
0,91	0,069	8,06	0,592
1,34	0,108	8,29	0,607
1,76	0,1433	8,53	0,621
2,17	0,175	8,75	0,635
2,56	0,206	8,97	0,650
2,95	0,235	9,15	0,662
3,32	0,263	9,40	0,676
3,68	0,288	9,71	0,689
4,03	0,314	9,81	0,702
4,37	0,339	10,00	0,710
4,70	0,362	10,20	0,725
5,02	0,385	10,39	0,737
5,34	0,408	10,58	0,749
5,64	0,428	10,76	0,761
5,94	0,450	10,93	0,771
6,23	0,470	11,11	0,783
6,51	0,491	11,28	0,793
6,78	0,510	11,61	0,811
7,05	0,525	11,93	0,831
7,31	0,543	12,24	0,849

Apêndice 9 - Condutividade específica do SDS em solução aquosa de 0,764 M de n-butanol, a 25,0 °C.

$10^3 \times [\text{SDS}], (\text{M})$	$k, (\text{mS cm}^{-1})$	$10^3 \times [\text{SDS}], (\text{M})$	$k, (\text{mS cm}^{-1})$
0,0	0,0020	8,31	0,584
0,492	0,0387	8,57	0,601
0,968	0,0766	8,82	0,616
1,43	0,110	9,07	0,632
1,88	0,143	9,31	0,647
2,31	0,174	9,55	0,661
2,73	0,206	9,78	0,676
3,13	0,235	10,00	0,690
3,53	0,264	10,22	0,703
3,91	0,290	10,44	0,715
4,29	0,316	10,65	0,728
4,65	0,341	10,85	0,741
5,00	0,365	11,05	0,753
5,34	0,389	11,25	0,766
5,68	0,410	11,44	0,777
6,32	0,455	11,63	0,789
6,62	0,473	11,82	0,800
6,92	0,493	12,00	0,811
7,22	0,512	12,18	0,822
7,50	0,531	12,35	0,835
7,78	0,549	12,69	0,851
8,05	0,567	13,02	0,871

Apêndice 10 - Condutividade específica do SDS em solução aquosa  
de 0,874 M de n-butanol, a 25,0 °C.

$10^3 \times [\text{SDS}], (\text{M})$	$k, (\text{mS cm}^{-1})$	$10^3 \times [\text{SDS}], (\text{M})$	$k, (\text{mS cm}^{-1})$
0,0	0,0018	7,38	0,490
0,452	0,0294	7,62	0,506
0,89	0,0586	7,86	0,520
1,31	0,0883	8,09	0,535
1,725	0,1164	8,31	0,551
2,12	0,1423	8,53	0,563
2,51	0,1697	8,75	0,578
2,88	0,1953	8,96	0,591
3,25	0,219	9,17	0,604
3,60	0,238	9,57	0,642
3,94	0,264	9,95	0,653
4,28	0,285	10,31	0,676
4,60	0,307	10,60	0,698
4,92	0,325	11,00	0,718
5,22	0,345	11,32	0,738
5,52	0,367	11,63	0,758
5,81	0,386	11,93	0,775
6,09	0,404	12,22	0,794
6,35	0,423	12,50	0,81
6,61	0,44	12,77	0,826
6,88	0,457	13,02	0,843
7,13	0,473		

Apêndice 11 - Luminescência do  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  em função da concentração de 9-metilantraceno, em presença de 0,050 M de SDS, a 25,0 °C.

$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln (I^0/I)$
2,08	0,304
2,60	0,383
4,16	0,599
5,20	0,733
5,94	0,832
6,24	0,856
6,93	0,947
7,43	1,008
7,80	1,058
8,32	1,13
8,67	1,17
8,91	1,19

Apêndice 12 - Luminescência do  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  em função da concentração de 9-metilantraceno, em presença de 0,050 M de SDS e 0,050 M de n-butanol, a 25,0 °C.

$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln (I^0/I)$
2,67	0,396
4,27	0,609
5,34	0,745
6,10	0,830
6,41	0,870
7,12	0,949
7,63	1,002
8,01	1,017
8,54	1,083
8,90	1,125
9,15	1,156

Apêndice I3 - Luminescência do  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  em função da concentração de 9-metilantraceno (MA), na presença de 0,050 M de SDS e 0,109 M de água/n-butanol, a 25,0 °C.

$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln(I/I^0)$	$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln(I/I^0)$
2,14	0,249	6,41	0,697
2,67	0,307	7,12	0,766
3,57	0,408	7,63	0,818
4,27	0,479	8,54	0,889
4,76	0,516	8,90	0,930
5,34	0,590	9,15	0,935
6,10	0,669	10,68	1,105

Apêndice 14 - Luminescência do  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,050 M de SDS e 0,164 M n-butanol, a 25,0 °C.

$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln(I/I^0)$	$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln(I/I^0)$
2,13	0,261	7,12	0,715
2,67	0,310	7,63	0,760
3,56	0,397	8,01	0,761
4,27	0,457	8,54	0,821
4,76	0,497	8,90	0,859
5,34	0,600	9,15	0,881
6,10	0,627	10,68	1,010
6,41	0,654		

Apêndice 15 - Luminescência do  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  em função da concentração de 9-metilantraceno (MA), na presença de 0,050 M de SDS em 0,219 M de n-butanol, a 25,0 °C.

$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln(I/I^0)$	$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln(I/I^0)$
2,08	0,184	6,93	0,604
2,60	0,325	7,43	0,649
4,16	0,322	7,8	0,669
5,20	0,444	8,32	0,725
5,94	0,533	8,67	0,754
6,24	0,546	8,91	0,774

Apêndice 16 - Luminescência do  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,050 M de SDS e 0,273 M de n-butanol, a 25,0 °C.

$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln(I^0/I)$	$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln(I^0/I)$
2,14	0,197	7,63	0,600
2,67	0,229	8,01	0,612
4,27	0,355	8,54	0,654
5,34	0,437	8,90	0,690
6,10	0,494	9,15	0,706
7,12	0,566		

Apêndice 17 - Luminescência do  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,050 M de SDS e 0,328 M de n-butanol, a 25,0 °C.

$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln(I^0/I)$	$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln(I^0/I)$
2,08	0,174	6,93	0,504
2,60	0,198	7,43	0,543
3,47	0,273	7,80	0,555
4,10	0,344	8,32	0,599
5,20	0,379	8,67	0,613
5,94	0,443	8,91	0,632
6,24	0,453	10,40	0,644

Apêndice 18 - Luminescência do  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,050 M de SDS e 0,382 M de n-butanol, a 25,0 °C.

$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln(I^0/I)$	$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln(I^0/I)$
2,13	0,168	7,12	0,515
2,67	0,208	7,63	0,549
3,56	0,270	8,01	0,553
4,27	0,320	8,54	0,591
4,76	0,343	8,90	0,617
5,34	0,387	9,15	0,638
6,10	0,441	10,68	0,760
6,41	0,471		

Apêndice 19 - Luminescência do  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,050 M de SDS e 0,437 M de n-butanol, a 25,0 °C.

$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln(I^0/I)$	$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln(I^0/I)$
2,14	0,120	6,10	0,353
2,67	0,163	6,41	0,364
3,56	0,206	7,12	0,414
4,27	0,248	7,63	0,443
4,76	0,264	8,90	0,496
5,34	0,306	9,15	0,514

Apêndice 20 - Luminescência do  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,050 M SDS e 0,546 M de n-butanol, a 25,0 °C.

$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln(I^0/I)$	$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln(I^0/I)$
2,14	0,105	6,41	0,313
2,67	0,137	7,12	0,344
3,56	0,171	7,63	0,368
4,27	0,204	8,54	0,395
4,76	0,216	8,90	0,420
5,34	0,267	9,15	0,429
6,10	0,288	10,68	0,506

Apêndice 21 - Luminescência do  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,050 M de SDS e 0,665 M de n-butanol, a 25,0 °C.

$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln(I^0/I)$	$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln(I^0/I)$
2,14	0,0772	7,12	0,299
2,67	0,101	7,63	0,319
3,56	0,135	8,01	0,322
4,27	0,162	8,54	0,344
4,76	0,181	8,90	0,368
5,34	0,209	9,15	0,383
6,10	0,246	10,68	0,474
6,41	0,270		

Apêndice 22 - Luminescência do  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,050 M de SDS e 0,764M de n-butanol, a 25,0 °C.

$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln(I^0/I)$	$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln(I^0/I)$
2,13	0,101	7,12	0,313
2,67	0,134	7,63	0,334
3,56	0,162	8,01	0,344
4,27	0,198	8,54	0,378
4,76	0,206	8,90	0,388
5,34	0,234	9,15	0,401
6,10	0,267	10,68	0,463
6,41	0,287		

Apêndice 23 - Luminescência do  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,050 M de SDS e 0,874 M de n-butanol, a 25,0 °C.

$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln(I^0/I)$	$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln(I^0/I)$
2,14	0,118	6,41	0,308
2,67	0,141	7,12	0,358
3,56	0,177	7,63	0,382
4,27	0,219	8,01	0,397
4,76	0,225	8,54	0,427
5,34	0,268	8,90	0,442
6,10	0,296	9,15	0,455
		10,68	0,547

Apêndice 24 - Luminescência do  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,050 M de SDS e 0,984 M de n-butanol, a 25,0 °C.

$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln(I^0/I)$	$10^4 \times [\text{MA}], (\text{M})$	$\ln(I^0/I)$
2,13	0,112	7,12	0,352
2,67	0,160	7,63	0,371
3,56	0,176	8,01	0,376
4,76	0,227	8,54	0,394
5,34	0,281	8,90	0,411
6,10	0,310	9,15	0,429
6,41	0,324	10,68	0,469

Apêndice 25 - Valores de  $A/A^0$ , em 275 nm, para o AMB, em função da concentração de SDS em água e em água/n-butanol nas concentrações 0,109, 0,328, 0,546 e 0,764 M de n-butanol, a 25,0 °C 0,546 M e 0,764 M, a 25,0°C.

[SDS], (M)	$A/A^0$ [n-butanol], (M)				
	0,0	0,109	0,328	0,546	0,764
0,0	1	1	1	1	1
0,0050	1,30	1,165	1,28	1,262	1,13
0,0070	-	1,335	-	1,366	1,345
0,010	1,60	1,563	2,30	-	1,56
0,015	-	1,929	-	1,555	-
0,025	2,75	2,551	2,30	1,868	2,09
0,035	-	-	-	2,118	-
0,050	4,49	3,96	3,41	2,777	2,99

Apêndice 26 - Valores de  $A/A^0$ , em 274 nm, para o naftaleno, em função da concentração de SDS em água e em água/n-butanol nas concentrações 0,328, 0,764 e 0,874 M de n-butanol, a 25,0 °C.

[SDS]	$A/A^0$ [n-butanol], (M)			
	0,0	0,328	0,764	0,874
0,0	1	1	1	1
0,005	1,25	6,0	4,46	4,18
0,010	4,25	13,69	7,13	9,27
0,020	6,00	25,35	13,8	17,45
0,025	24,5	29,74	18,2	33,18
0,035	-	28,56	26,2	-
0,050	52,5	54,65	33,6	51,55
0,060	77	61,13	42,4	-
0,075	11,2	75,56	50,6	-
0,10	118,3	93,00	-	-

Apêndice 27 - Absorvância do OMB em etanol, em 275 nm, em função da concentração.

$10^4 \times [\text{OMB}], (\text{M})$	$A$	$10^4 \times [\text{OMB}], (\text{M})$	$A$
1	0,328	5	1,363
2	0,619	6	1,448
3	0,913	7	1,525
4	1,158	8	1,612

Apêndice 28 - Determinação da supressão da luminescência do naftaleno por NaBr em água.

$[\text{NaBr}], (\text{M})$	$(I^0/I)$	$[\text{NaBr}], (\text{M})$	$(I^0/I)$
0,089	1,86	0,457	5,22
0,160	2,53	0,533	5,95
0,200	2,82	0,571	6,35
0,267	3,55	0,640	6,75
0,320	3,94	0,666	7,08
0,433	4,13	0,686	7,27
0,400	4,69	0,800	8,56

Apêndice 29 - Supressão da luminescência do naftaleno por NaBr, em micelas de 0,050 M SDS em água e em água/n-butanol nas concentrações 0,109, 0,437 e 0,984 M ( $\lambda_{ex} = 274$  e  $\lambda_{em} = 340$  nm).

[NaBr], (M)	I <sup>0</sup> /I [n-butanol]			
	0,0	0,109	0,437	0,984
0,0	1	1	1	1
0,089	-	-	1,005	1
0,12	1,0073	-	-	-
0,160	-	-	1,003	-
0,200	1,0098	-	-	-
0,257	1,0073	-	-	-
0,277	-	1,0219	1,0782	-
0,300	0,9976	-	-	-
0,343	-	-	-	1,1464
0,400	0,9923	1,029	-	1,157
0,533	-	-	1,133	1,218
0,500	1,00	-	-	-
0,600	1,00	-	-	-
0,640	-	-	1,156	-
0,800	-	1,0437	1,193	1,327

Apêndice 30 - Supressão da luminescência do naftaleno por NaBr, em micelas de 0,050 M de SDS em água/NaCl, a 46,0 °C.

[NaBr], (M)	I <sup>0</sup> /I		
	0	1,0	2,0
0,0	1	1	1
0,10	1,030	1,028	1,035
0,171	1,030	-	1,035
0,200	1,035	1,067	-
0,225	-	-	1,058
0,243	-	-	1,069
0,300	1,0145	-	1,105
0,343	-	1,0754	1,107
0,375	-	-	-
0,400	-	1,0875	-
0,429	1	-	-
0,600	1	1,132	-