



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Estudo e caracterização fotoquímica da sonda brometo de
4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-
dodecilpiridínio**

JORGE ALBERTO PEDRO

Florianópolis
Novembro/2010

Jorge Alberto Pedro

**Estudo e caracterização fotoquímica da sonda brometo de
4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-
dodecilpiridínio**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador: Haidi Fiedler Nome
Co-orientador: Faruk Nome

Florianópolis
Novembro/2010

Jorge Alberto Pedro

**Estudo e caracterização fotoquímica da sonda brometo de
4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-
dodecilpiridínio**

Profa. Dra. Inês Maria Costa Brighente
Coordenadora de Estágios do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Profa. Haidi Dálida Lentz Fiedler Nome
Orientadora

Prof. Faruk José Nome Aguilera
Co-Orientador

Profa. Vilma Edite Fonseca Heinzen

Prof. Fábio Grandis Lepri

Florianópolis
Novembro/2010

**In memória de meu irmão
Carlos Vitor Pedro**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus que me deu forças para que pudesse seguir meus estudos.

A professora Dra. Haidi Fiedler Nome, pela orientação, carinho, amizade e por acreditar em mim.

Ao professor Dr. Faruk Nome, pela co-orientação, amizade e compreensão.

Ao professor Dr. Hugo Gallardo e seu aluno de doutorado Eduard Westphal, por sintetizarem e fornecerem a sonda estudada.

Aos amigos do Lacti – Laboratório de Catalise e fenômenos interfaciais: Caio, Felipe, Jociane, Idress, Marcelo, Lizandra, Alessandra e amigos do Lab 312, pelo apoio recebido.

Ao meu amor Mariele Katherine Jungles, que sem ela não conseguiria seguir com tanta madurez, me apoiando sempre com meus estudos e tornando minha vida mais feliz.

Ao meu pai Raul Roberto Pedro e a minha mãe Vera Lúcia Pedro, que incentivaram meus estudos e aos meus irmãos Danielle Cristine Pedro e in memória Carlos Vitor Pedro.

Aos meus queridos sogros José Evelásio Jungles e Vera Lúcia Jungles pelo carinho com o qual me receberam e por acreditarem no meu esforço.

Aos meus amigos de Florianópolis, em especial o Janh Rodrigues, Ana Paula Mangoni, Lucinei Santana (Nei), Rafael Tezza e Nancy pescadeira, que estiveram comigo em todos os momentos de minha vida durante os últimos seis anos.

Aos meus amigos do Rugby, em especial o Juiz, Zobot, Kراسي, Pit, Longo, Saulo, Tiago (irmão do juiz), Fao, Gabriel, Montanha, Cedric, Banegas, que passei muitos momentos divertidos e de alta adrenalina.

A todos os professores, funcionários e alunos do departamento de química.

À UFSC, CNPq, FAPEU e ao INCT-Catálise.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABELAS.....	II
RESUMO.....	III
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	10
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	12
2.1 Fluorescência.....	12
2.2. Caracterização de fluoróforos.....	14
2.2.1. Estruturas das sondas fluorescentes.....	14
2.2.2. Tempos de vida e Rendimento quântico.....	15
2.3 Reatividade das espécies excitadas.....	16
2.3.1 Fenômenos de supressão.....	16
2.4 Ânions.....	19
2.4.1. Iodeto.....	19
2.4.2. Brometo.....	20
3 OBJETIVOS.....	21
3.1. Objetivo geral.....	21
3.2. Objetivos específicos.....	21
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	22
4.1. Sonda Fluorescente.....	22
4.2. Reagentes e Soluções.....	22
4.3. Equipamentos.....	23
4.3.1. Espectrofotometria de ultravioleta e visível.....	23
4.3.2 Espectrofotometria de fluorescência em estado estacionário.....	23
4.3.3. Espectrofotometria de fluorescência resolvida no tempo.....	23
4.3.4. Cromatógrafo de troca iônica.....	23
4.4. Procedimentos experimentais.....	24
4.4.1. Solventes.....	24
4.4.2. Ânions.....	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27

5.1 Solventes	27
5.1.1 Estado estacionário	27
5.1.2 Espectroscopia resolvida no tempo	28
5.2 Ânions	29
5.2.1 Brometo	29
5.2.2 Iodeto	31
6 CONCLUSÕES	34
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	35

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Perrin-Jablonski	12
Figura 2. Sonda fluorescentes	14
Figura 3. Molécula da 8-hidroxiquinoleína livre e complexada com Zn^{2+}	15
Figura 4. Diagrama de Jabłoński para meios radiantes e não radiantes	15
Figura 5. Na esquerda representação de supressão colisional, e a direita suas equações	17
Figura 6. Na esquerda representação de supressão estática e a direita equação.....	18
Figura 7. Na esquerda representação dos dois tipos de supressão de uma vez e a direita equação	18
Figura 8. Estrutura molecular da sonda 454Do	22
Figura 9. Fluxograma do procedimento com solventes	25
Figura 10 . Espectros de emissão e excitação em distintos solventes	27
Figura 11 . Espectros de tempo de vida fluorescente	28
Figura 12. (a) Absorção; (b) Emissão e excitação; (c) Tempo de vida; (d) representação de Stern-Volmer	29
Figura 13. (a) Absorção; (b) Emissão e excitação; (c) Tempo de vida; (d) representação de Stern-Volmer	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Volumes utilizados nas soluções e comprimentos de onda de excitação para rendimentos quânticos	24
Tabela 2. Composição das soluções	25
Tabela 3. Concentrações dos sais obtidas por cromatografia iônica	26
Tabela 4. Rendimentos quânticos e máximos de emissão/excitação em diferentes solventes	27
Tabela 5. Valores de tempos de vida e suas contribuições	28
Tabela 6. Tempos de vida e suas contribuições na variação de brometo	30
Tabela 7. Constantes fotofísicas da sonda com brometo	31
Tabela 8. Tempos de vida e suas contribuições na variação de iodeto	32
Tabela 9. Constantes fotofísicas da sonda com iodeto	33

RESUMO

Nas últimas décadas a espectrometria de fluorescência se converteu em uma técnica instrumental amplamente usada em muitos campos da ciência para caracterizar sistemas micelares, poliméricos e biológicos. Com isso pode-se determinar distintos parâmetros fotofísicos como: rendimento quântico, tempo de vida e posições de bandas de absorção e/ou de emissão. Ainda, sabe-se que a espectrometria de fluorescência é muito aplicada na quantificação de amostras contendo íons metálicos, ânions ou compostos com significativa fluorescência.

No presente trabalho utiliza-se a sonda brometo de 4-{5-[4-(dodeciloxi)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-dodecilpiridínio (**454Do**), para estabelecer as constantes fotofísicas e de equilíbrio que descrevem as interações da mesma com os ânions brometo e iodeto (comumente determinados por métodos colorimétricos para halogênios residuais em diferentes tipos de águas tratadas), e ambos ânions promovem a supressão dinâmica da fluorescência da sonda orgânica, com certa participação de supressão estática.

Apresentam-se também os espectros de emissão e excitação da sonda 454Do em diferentes ambientes físico-químicos (p.ex., distintos solventes), tal como seus rendimentos quânticos e tempos de vida, e pode-se dizer que em presença de acetonitrila o rendimento quântico é muito superior que nas outras condições estudadas.

Palavras-chave: *sonda fluorescente, cristal líquido, ânions, brometo, iodeto*

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Certos compostos orgânicos e inorgânicos, puros ou em soluções, em estado líquido ou sólido, emitem luz quando se excitam mediante absorção de fótons na região do espectro visível ou UV. Este fenômeno, denominado fotoluminescência, é a base da fluorimetria, uma técnica seletiva e sensível que permite numerosas determinações (Rouessac & Rouessac, 2003). Após os trabalhos pioneiros de Jablonski, Weber, Stokes, Förster e outros, a espectroscopia de fluorescência se converteu em uma técnica amplamente usada em muitos campos da ciência. Existem muitos livros que descrevem a teoria da espectroscopia de fluorescência e suas aplicações, por exemplo, as revisões realizadas por Lakowics (Lakowics, 1983; 1999; 2006) e outros autores como Turro (1991) e Valeur (2001), todos apresentando múltiplas aplicações da fluorescência em análises de alimentos, de produtos farmacêuticos e em análises clínicas.

As medidas da fluorescência de sondas orgânicas e inorgânicas no estado estacionário e resolvidas no tempo vêm sendo utilizadas para caracterizar sistemas micelares, poliméricos e biológicos. Vários parâmetros fotofísicos podem ser determinados na caracterização das sondas, como a mudança do rendimento quântico de emissão, posição de picos de absorção e emissão, tempo de vida de fluorescência ou a formação de auto-agregados de sondas (Gehlen *et al.*, 2008).

Com base nas informações descritas anteriormente e sabendo que a espectrometria de fluorescência é muito aplicada no estudo de compostos com significativa fluorescência e na determinação de amostras contendo íons de diferentes tipos, justifica-se o presente trabalho (Prat *et al.*, 1996; Vargas *et al.*, 2005; Venturini, 2008; Silva F. *et al.*, 2010). Pretende-se melhorar a compreensão dos mecanismos e equilíbrios envolvidos na interação destas sondas fluorescentes com diferentes sistemas, possibilitando o desenvolvimento e aprimoramento de técnicas de detecção analítica, além de contribuir para o

conhecimento geral do comportamento físico-químico de moléculas orgânicas nos estados fundamental e excitado.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Fluorescência

A sensibilidade dos métodos fluorimétricos pode, frequentemente, ser da ordem de mil vezes superior do que se obtém na espectroscopia UV-Vis. Porém, o uso correto destas técnicas exige um adequado conhecimento do fenômeno com objetivo de evitar possíveis fontes de erros (Rouessac & Rouessac, 2003).

Para compreender o fenômeno da fluorescência, pode-se utilizar o diagrama de Perrin-Jablonski (**Figura 1**), onde são mostrados os vários níveis de energia de uma molécula fotoluminescente. O nível S_0 corresponde ao estado eletrônico singlete fundamental, enquanto que S_1 e S_2 são estados singletes excitados, e T_1 o primeiro estado triplete excitado. Dentro de cada nível de energia eletrônico, ver diagrama de Perrin-Jablonski, há níveis vibracionais (v_0 , v_1 , v_2 , etc) com energias levemente diferenciadas (Hernández & Pérez, 2002).

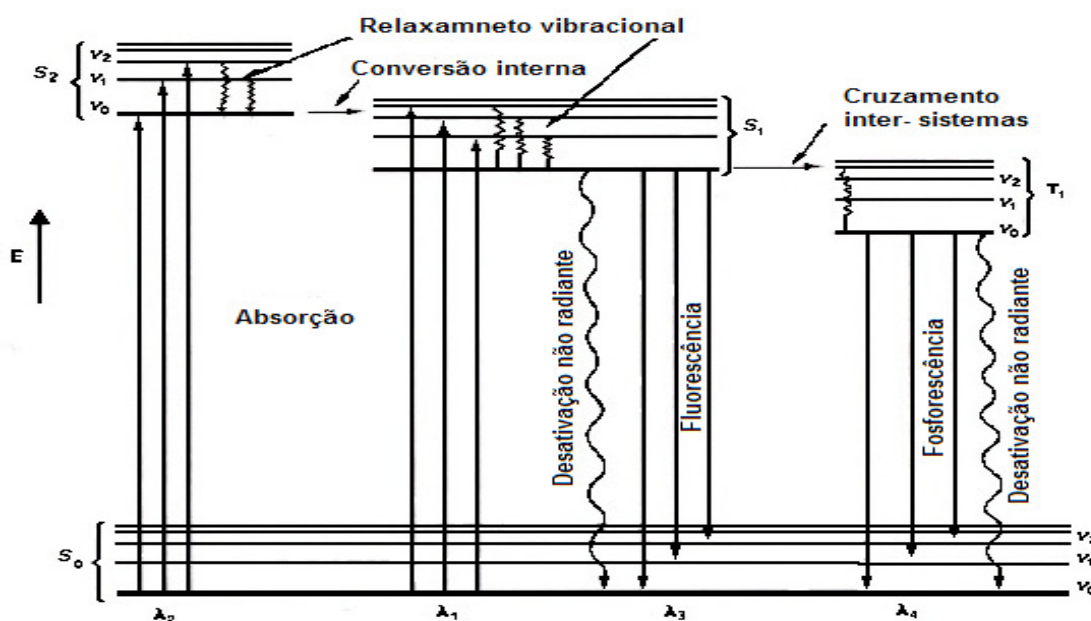


Figura 1. Diagrama de Perrin-Jablonski

Quando uma molécula absorve radiação, a mesma muda do estado eletrônico e vibracional fundamental para um estado eletrônico excitado onde pode estar em qualquer dos possíveis estados vibracionais excitados. Este processo de excitação ocorre em um tempo da ordem de 10^{-15} segundos.

Em sistemas condensados, como no caso de experimentos em solução, o excesso de energia vibracional se perde rapidamente, como consequência dos choques entre as moléculas excitadas e o solvente. Este processo recebe o nome de relaxamento vibracional. Além disso, as moléculas rapidamente atingem um estado eletrônico de mais baixa energia sem emissão de radiação ($S_2 \rightarrow S_1$). Este processo, denominado conversão interna, se produz quando dois níveis de energia eletrônicos estão suficientemente próximos para que haja uma sobreposição dos níveis de energia vibracionais. Os processos de conversão interna e de relaxamento vibracional ocorrem em tempo que são caracteristicamente da ordem de 10^{-12} segundos (Valeur, 2001).

No momento que a molécula alcança o estado vibracional mais baixo do estado excitado S_1 , os elétrons podem voltar a configuração normal do estado fundamental S_0 , emitindo ou não um fóton. Alternativamente, pode mudar a multiplicidade de spin e passar para o estado triplete T_1 , num processo denominado conversão inter-sistemas, que ocorre em tempos da ordem de 10^{-9} segundos. Desde este nível T_1 ocorre a emissão de um fóton para S_0 ($T_1 \rightarrow S_0$), mudando novamente a orientação do spin, e esta emissão é conhecida como fosforescência. O retorno ao estado de multiplicidade de spin inicial pode ocorrer também sem a emissão de luz, por um novo processo de conversão inter-sistemas ($T_1 \rightarrow S_0$) acompanhado de relaxamento vibracional. A fosforescência é um processo mais lento que os anteriores, podendo ocorrer em tempos de até alguns segundos (Turro, 1991).

O processo de emissão de um fóton desde $S_1 \rightarrow S_0$, recebe o nome de fluorescência, e ocorre imediatamente depois da excitação ($\approx 10^{-9} - 10^{-7}$ segundos), razão pela qual não é possível perceber visualmente a emissão de fluorescência, já que a mesma é encoberta pela fonte de excitação. Por outro lado, devido a conversão interna e aos processos de relaxamento vibracional, a emissão de fótons fluorescentes desde um estado eletrônico excitado superior é um processo muito pouco provável. Assim em relação ao diagrama de Perrin-Jablonski, a excitação por radiação no comprimento de onda λ_2 , normalmente provoca fluorescência no comprimento de onda λ_3 ou provoca fosforescência em λ_4 , descartando a transição do estado excitado S_2 ao estado fundamental S_0 ($S_2 \rightarrow S_0$), a qual em casos muito raros poderia provocar fluorescência (Hernández & Pérez, 2002).

2.2. Caracterização de fluoróforos

Moléculas que podem fluorescer são chamadas de *fluoróforos*, em analogia aos cromóforos, e sua estrutura é um fator decisivo no comportamento emissivo (Rohatgi-Mukherjee, 1992). Os principais métodos de caracterizar a fluorescência incluem a determinação do *tempo de vida* (τ), dos comprimentos de onda máximos de excitação e emissão e do rendimento quântico de fluorescência (ϕ).

2.2.1. Estruturas das sondas fluorescentes

Apesar de todas as moléculas serem capazes de absorver luz, a fluorescência não é observada para a maioria dos compostos. A fluorescência é frequentemente uma característica de moléculas cíclicas, rígidas e que possuem ligações π conjugadas. A fluorescência aumenta devido à presença de grupos doadores de elétrons e diminui com grupos que aceitam elétrons (**Figura 2**), e depende do pH e do tipo de solvente. Por outro lado, as moléculas não rígidas perdem facilmente a totalidade da energia absorvida por processos de conversão interna e relaxamento vibracional (Rouessac & Rouessac, 2003; Wayne, 2001).

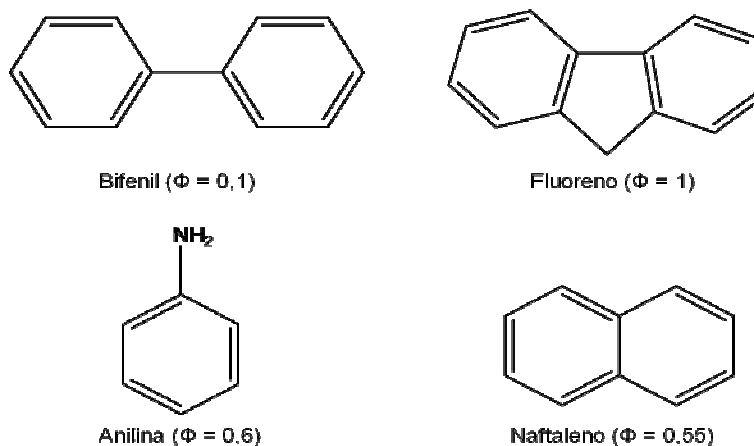


Figura 2. Sonda fluorescentes

A influência da rigidez também explica o aumento da fluorescência de certos agentes quelantes orgânicos que formam complexos com íons metálicos. Por exemplo, a intensidade de fluorescência da 8-hidroxiquinoléina (**Figura 3**) é muito menor na sonda orgânica do que quando forma um complexo com zinco, de maior rigidez (Skoog *et al.*, 2000; Sapelli *et al.*, 2007).

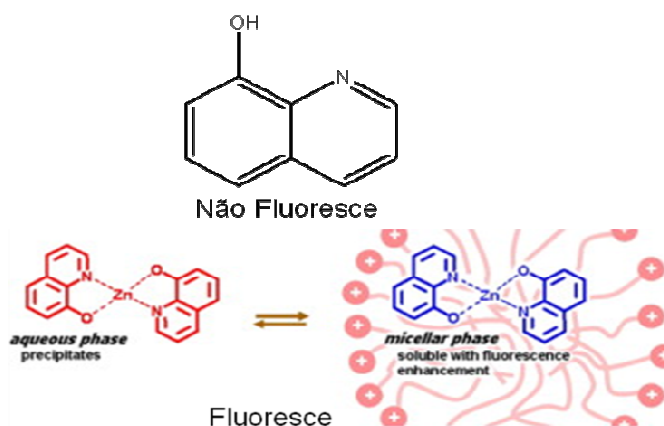


Figura 3. Molécula da 8-hidroxiquinoleína livre e complexada com Zn^{2+} .

2.2.2. Tempos de vida e rendimento quântico

O tempo de vida (τ) e o rendimento quântico (Φ) são talvez as características mais importantes de um fluoróforo. O rendimento quântico corresponde à razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos (**Equação 1**). Substâncias com maiores rendimentos quânticos, próximos da unidade, como as rodaminas, exibem as emissões mais fortes. O tempo de vida também é importante, já que determina: i) o tempo disponível para o fluoróforo interagir no estado excitado com outras moléculas; e, como consequência: ii) afeta a informação contida nos espectros de emissão.

O significado do rendimento quântico e do tempo de vida são facilmente visualizados na representação de um diagrama de Jabłoński simplificado (**Figura 4**). Neste diagrama aparecem apenas os processos que determinam o rendimento quântico, quer seja pelo retorno ao estado fundamental com emissão de luz, a taxa emissiva Γ , bem como pela taxa de decaimento não-radiativo (k_{nr}).

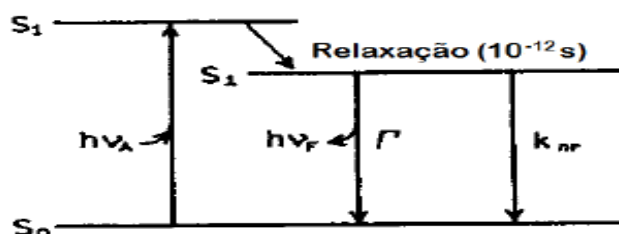


Figura 4. Diagrama de Jabłoński para meios radiantes e não radiantes (Lakowicz, 2006).

Como o rendimento quântico de fluorescência é a razão entre o número de fótons emitidos e os absorvidos, os processos governados pelas constantes Γ e k_{nr}

controlam o decaimento de fótons do estado excitado para o estado fundamental (Lakowicz, 1983; 1999; 2006), sendo que a fração de fluoróforos que decaem através de emissão determina o rendimento quântico Φ , de acordo com:

$$\phi = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}} \quad (1)$$

ou, mais especificamente no caso da fluorescência:

$$\phi = \frac{k_F}{k_F + k_{IC} + k_{ISC}} \quad (2)$$

onde k_F , k_{IC} e k_{ISC} são, respectivamente, as taxas de emissão de fluorescência, de conversão interna e de cruzamento intersistemas (Klessinger & Michl, 1995) Na **Equação 2**, os termos k_{IC} e k_{ISC} representam o decaimento não radiativo k_{nr} .

O tempo de vida do estado excitado corresponde ao tempo médio que a molécula reside no estado excitado antes do retorno ao estado fundamental e, de acordo com o esquema da **Figura 4**, o tempo de vida é:

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}} \quad (3)$$

2.3 Reatividade das espécies excitadas

A fotoexcitação provoca mudanças na distribuição eletrônica das moléculas. Essas mudanças fazem com que as moléculas tenham características fisicoquímicas diferentes em seu estado excitado e por tanto, uma reatividade diferente. Isto se traduz em novos comportamentos redox, ácido-base ou de reatividade para a formação de complexos, para citar alguns exemplos.

2.3.1 Fenômenos de supressão

Se denomina supressor qualquer espécie capaz de suprimir a fluorescência de uma molécula emissiva e este fenômeno é denominado supressão. A supressão pode ocorrer por muitos mecanismos. A **supressão colisional** (ou dinâmica) ocorre

quando a molécula em seu estado excitado é desativada ao entrar em contato com o supressor (**Figura 5**).

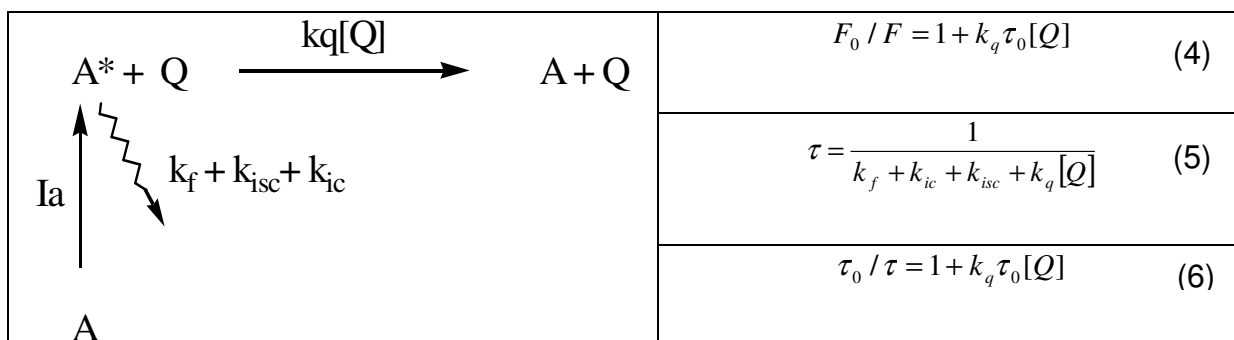


Figura 5. Na esquerda representação de supressão colisional, e a direita suas equações.

Para este tipo de supressão, a diminuição de intensidade é determinada pela equação de Stern-Volmer (**Eq. 4**), onde F_0 representa a fluorescência da sonda na ausência do supressor.

Quando existe supressão colisional também se produz uma diminuição do tempo de vida já que a molécula tem um caminho adicional de desativação do estado excitado (**Eq. 5**).

Se dividirmos o tempo de vida na ausência do supressor (τ_0) pelo tempo de vida determinado na presença do supressor colisional (τ) chegamos a uma expressão análoga a de Stern-Volmer (**Eq. 6**).

Portanto, no caso de supressão colisional, a representação de Stern-Volmer (F_0/F vs $[Q]$) e a representação de τ_0/τ vs $[Q]$ devem ser iguais. Assim, para que ocorra a supressão colisional as moléculas têm que interagir, e a supressão colisional tem um valor máximo que é controlado pela difusão molecular no solvente (com uma constante de velocidade de segunda ordem de $10^{-10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Algumas moléculas que atuam como supressores são: oxigênio, halogenetos orgânicos e inorgânicos, aminas e moléculas deficientes de elétrons como acrilamida (Valeur, 2001).

Um segundo mecanismo de desativação é a **supressão estática**. Neste caso, o supressor reage com a molécula fluorescente no estado fundamental, e isso faz com que o tempo de contato entre o supressor e a sonda aumente significativamente, razão pela qual aumenta a probabilidade de desativação do estado excitado por isso a fluorescência diminui (**Figura 6**).

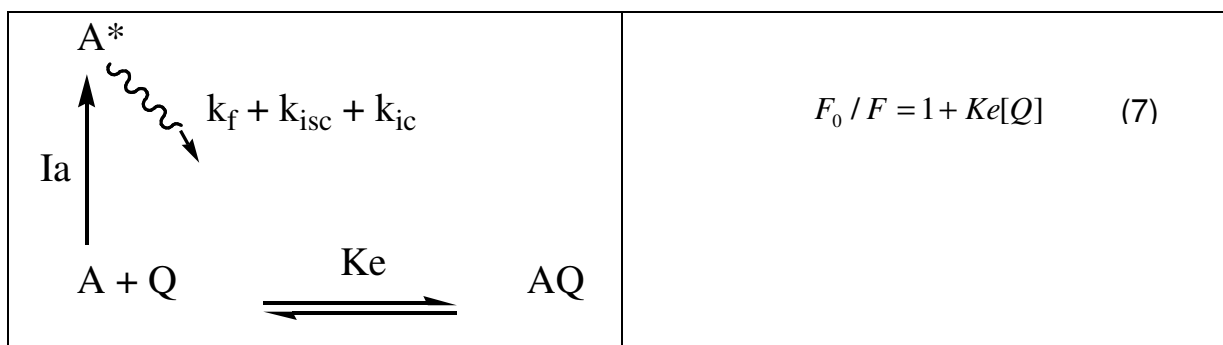


Figura 6. Na esquerda representação de supressão estática e a direita equação.

A diminuição da fluorescência correlaciona-se com a concentração de supressor por uma equação análoga à de Stern-Volmer, onde K_e é a constante de equilíbrio de formação de complexo (**Eq. 7**). Para este tipo de supressão o tempo de vida permanece invariável, já que as moléculas no estado excitado não sofrem nenhum tipo de desativação adicional. Este aspecto permite diferenciar a supressão colisional da estática, já que a espectroscopia convencional, seguindo apenas a diminuição de fluorescência, não permite diferenciar os dois mecanismos já que ambas equações que descrevem a diminuição da intensidade de fluorescência são análogas.

Também é possível que uma molécula seja desativada pelos dois mecanismos simultaneamente, **supressão colisional e estática**, e este tipo de situação experimental está representada na **Figura 7**.

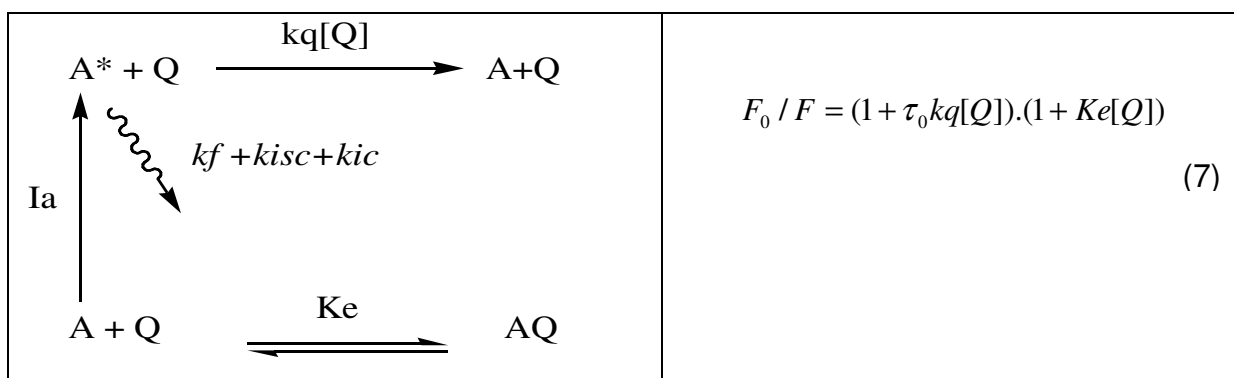


Figura 7. Na esquerda representação dos dois tipos de supressão de uma vez e a direita equação.

Neste caso, a equação que define a diminuição de fluorescência tem termos que descrevem cada um dos mecanismos presentes e a dependência em relação à concentração de supressor é de caráter quadrático (**Eq. 7**) (Valeur, 2001).

2.4 Ânions

Os ânions brometo e iodeto podem estar presentes em águas naturais salobras em níveis de concentração altos. Atualmente, reservatórios subterrâneos de água potável, e muitos aquíferos vêm sendo cada vez mais explorados. Este fato faz com que, à medida que o nível desses reservatórios diminua, aumentem as possibilidades da água do mar invadi-los, inviabilizando o consumo humano. Portanto, cresce a necessidade de disponibilizar novas técnicas analíticas que permitam a detecção de níveis traço de ânions de iodeto e brometo que são comumente determinados por métodos colorimétricos ou cromatográficos, conhecidos como técnicas de determinação para haletos residuais, sendo as mesmas utilizadas em diferentes tipos de tratamentos de águas (Clesceri *et al*, 1998).

Destaque deve ser dado para outro tipo de necessidade de tratamento, além do consumo humano, que é o caso da água especialmente tratada para indústrias que requerem níveis de impurezas muito baixos, como por exemplo, as farmacêuticas. Estas águas requerem um controle rigoroso de todos os ânions e cátions presentes.

A análise cromatográfica de íons utiliza como detectores tanto a condutividade, como a fluorescência. Assim, como ambos ânions causam supressão dinâmica com certa participação de supressão estática da fluorescência da sonda **454Do**, após o estudo de caracterização fotoquímica e o estabelecimento dos detalhes de determinação, poderá ser estabelecido um protocolo de determinação desses ânions que poderá ser utilizado na detecção por fluorimetria, acoplada ou não a outros métodos de separação como, por exemplo, a técnica de cromatografia iônica. A seguir, a título de informação, seguem alguns níveis destes ânions, encontrados na bibliografia, para diferentes tipos de águas.

2.4.1. Iodeto

O iodo é encontrado em águas naturais em concentrações que variam de 40 $\mu\text{g L}^{-1}$, na superfície costeira e na água do mar até valores menores que 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ nas águas do oceano profundo e de água doce (Clesceri *et al*, 1998).

2.4.2. Brometo

O brometo pode ser encontrado em quantidades variáveis em águas superficiais e subterrâneas em áreas costeiras como resultado da intrusão salina e afetadas por precipitação da água do mar. Indústrias e campos de petróleo com a descarga de salmoura podem contribuir como fontes de brometo nas águas (Clesceri *et al*, 1998).

Em circunstâncias normais o teor de brometo em águas potáveis para beber é pequeno, raramente superior a 1 mg L^{-1} . Mesmo os níveis menores a $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, podem levar à formação de subprodutos bromados em águas desinfetadas (Clesceri *et al*, 1998).

3 OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

No presente projeto foi estudado o cristal líquido Brometo de 4-{5-[4-(dodecilo)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}-1-dodecil-piridínio sintetizado pelo estudante de doutorado Eduard Westphal, nos laboratórios no departamento de química coordenados pelo professor Hugo Alejandro Gallardo Olmedo, na Universidade Federal de Santa Catarina.

Foi realizado o estudo da interação da sonda com diferentes solventes e ânions. Os efeitos mais significativos desses ânions na sonda foram no sentido de supressão da fluorescência.

3.2. Objetivos específicos

De acordo com o objetivo geral, os objetivos específicos deste projeto são:

- Caracterizar espectros de emissão e excitação das sondas em distintos solventes.
- Determinar tempos de vida e rendimentos quânticos das sondas em distintos solventes.
- Estimar as constantes fotofísicas e de equilíbrio para as interações da sonda com os ânions brometo e iodeto.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Sonda fluorescente

O cristal líquido brometo de 4-[5-[4-(dodecilox)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il]-1-dodecil-piridínio, no presente trabalho abreviado como **454Do** mostra uma estrutura aromática com 3 anéis conjugados de acordo com a **Figura 8**.

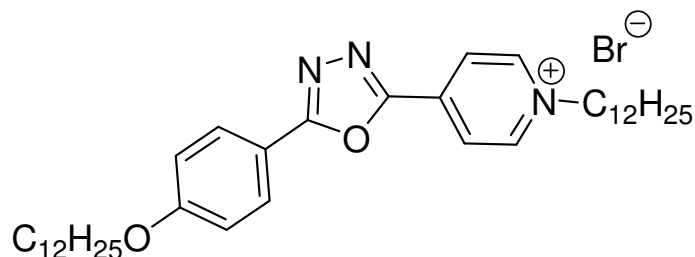


Figura 8. Estrutura molecular da sonda **454Do**.

4.2. Reagentes e Soluções

Os solventes utilizados são todos de grau espectroscópico ou para cromatografia: etanol anidro, metanol, acetonitrila (ACN), dimetilsulfoxido (DMSO) e dimetilformamida (DMF). Os sais utilizados para interações com ânions foram iodeto de potássio (KI) da Sigma-Aldrich com grau de pureza 99,5% e brometo de potássio (KBr) da Vetec com grau de pureza 99%. Para a cromatografia foram utilizadas soluções padrões dos ânions, iodeto da Fluka e brometo da Isosol, ambos com 1000 mg L⁻¹.

Nos experimentos de cálculo do rendimento quântico foi usada quinina anidra da Fluka com grau de pureza 98% e ácido sulfúrico Suprapuro da Carlo Erba, e então foi realizada um solução de ácido 0,1 mol L⁻¹ e com a mesma solução foi feito uma solução de quinina anidra 1x10⁻³ mol.L⁻¹ em ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹. Para preparar a solução de ácido sulfúrico 0,1 mol.L⁻¹, foram pipetados 266 µL do ácido suprapuro e completado para 50 mL com água destilada/desionizada nanopure num tubo de polipropileno de 50 mL.

Para preparar a solução de quinina 1x10⁻³ mol.L⁻¹: pesou-se 0,0032 g de quinina anidra e completou-se para 10 mL num tubo de prolipropileno com solução de ácido sulfúrico 0,1 mol.L⁻¹. A solução da sonda **454Do** foi preparada com 0,009 g

da sonda **454Do** em 9,8 mL de etanol e 4,2 mL de acetonitrila, obtendo uma solução de 1×10^{-3} mol.L⁻¹.

4.3. Equipamentos

4.3.1. Espectrofotometria no ultravioleta e visível

Todos os experimentos de absorção UV-VIS foram realizados em um espectrofotômetro de absorção da Varian modelo Cary 50 BIO equipado com uma fonte de luz de xenônio.

4.3.2 Espectrofotometria de fluorescência em estado estacionário

Os espectros de excitação e emissão de fluorescência foram registrados em um espectrofluorímetro Varian modelo Cary Eclipse utilizando cubetas de quartzo de 1 cm com 4 faces polidas. Este equipamento utiliza como fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio de 450 W, podendo ajustar a fenda entre 1 e 20 nm e as voltagens aplicadas ao fotomultiplicador entre 450 e 900 V.

4.3.3. Espectrofotometria de fluorescência resolvida no tempo

As determinações de tempos de vida foram realizadas utilizando um espectrofluorímetro de tempo de vida da PTI, modelo Easy Life V utilizando como fonte de excitação LEDs de 370 nm, podendo ajustar os tamanhos de fenda até um máximo de 6,0 nm. Os dados são acumulados em 100 canais com janelas de tempo variáveis e analisados com programas disponíveis no equipamento.

4.3.4. Cromatógrafo de troca iônica

Para comprovar as concentrações dos ânions estudados, foi utilizado um cromatógrafo de troca iônica, Metrohm, modelo 761 compact IC, utilizando coluna para ânions Metrosep A Supp 5 com 150/4 mm e loop de 20 e 100 µL.

4.4. Procedimentos experimentais

4.4.1. Solventes

No estudo com solventes, foram avaliadas as interações que a sonda sofre em diferentes meios, sendo elas: mudança do pico máximo de excitação e emissão, rendimento quântico e tempo de vida fluorescente. A sonda **454Do** foi estudada somente com diferentes solventes e ânions, pois a mesma não apresentou mudanças significativas com cátions ou mudanças de pH.

Nesta etapa foram preparadas soluções de 10 mL com os solventes em tubos Falcon® conforme descreve a **Tabela 1**. Em seguida foram colocadas alíquotas das soluções em uma cubeta de quartzo e feitas medidas de absorção, emissão, excitação e tempo de vida. Os espectros de emissão foram excitados em 360 nm e os de excitação foram emitidos em 581 nm. Os tempos de vida foram medidos com ganho 4 e com filtro de 550 nm.

As medidas de rendimento quântico foram realizadas em triplicata (emissão e absorção) e comparadas com os espectros do sulfato de quinina, a qual é usada como padrão, com rendimento quântico conhecido. Com isso comparamos as áreas dos espectros de emissão de sonda e da quinina, utilizando soluções com a mesma absorção no comprimento de onda de excitação. Os comprimentos de onda utilizados para cada solvente estão na **Tabela 1** e um fluxograma dos procedimentos é ilustrado na **Figura 9**.

Tabela 1. Volumes utilizados nas soluções e comprimentos de onda de excitação para rendimentos quânticos.

Solventes	V solventes / mL	V água / mL	V sonda / μ L	λ ex / nm
ACN	9,95	-----	50	352
Etanol	9,95	-----	50	353
EtOH/H ₂ O (3:1)	7,45	2,5	50	356
EtOH/H ₂ O (1:1)	4,95	5,0	50	354
Metanol	9,95	-----	50	355
DMF	9,95	-----	50	354
DMSO	9,95	-----	50	350

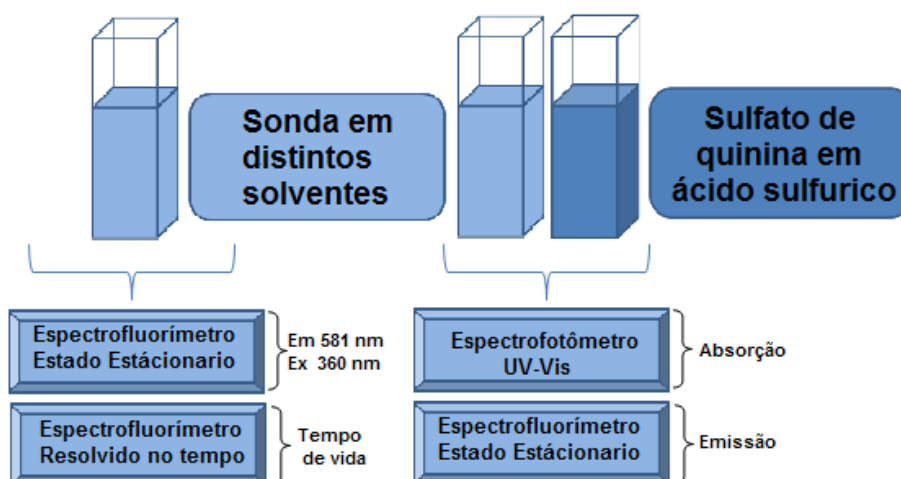


Figura 9. Fluxograma do procedimento com solventes.

4.4.2. Ânions

A interação da sonda com ânions foi realizada preparando várias soluções da sonda em etanol/H₂O (3:1) na presença de diferentes concentrações de ânions. Foram realizadas medidas de absorção, excitação com emissão em 581 nm, emissão excitando em 360 nm e tempo de vida com ganho 4 e filtro de 550 nm. As soluções foram diluídas para determinar suas concentrações por cromatografia.

A **Tabela 2** mostra a composição das soluções utilizadas nessa etapa, para iodeto e brometo, as quais foram diluídas para medidas de cromatografia.

Tabela 2. Composição das soluções

A	m KI / g	V ₁ / mL	V ₂ / mL	V ₃ / µL	m KBr / g	V ₁ / mL	V ₂ / mL	V ₃ / µL
0	-----	4,44	1,50	60	-----	2,96	1	40
1	0,0030	4,44	1,50	60	0,0028	2,96	1	40
2	0,0054	4,44	1,50	60	0,0062	2,96	1	40
3	0,0108	4,44	1,50	60	0,0116	2,96	1	40
4	0,0196	4,44	1,50	60	0,0239	2,96	1	40
5	0,0304	4,44	1,50	60	0,0356	2,96	1	40
6	0,0393	4,44	1,50	60	0,0476	2,96	1	40
7	0,0511	4,44	1,50	60	0,0592	2,96	1	40

A: amostra; V₁: volume de etanol; V₂: volume água; V₃: volume sonda.

Para as soluções de brometo foram colhidas alíquotas de 100 µL das amostras e diluídas para 10 mL, em seguida uma alíquota de 1 mL desta amostra foi diluída adicionalmente para 6 mL e então foram feitas as medidas de cromatografia

em triplicata. Soluções padrões de brometo foram utilizadas para construir uma curva de calibração e, as concentrações obtidas estão na tabela 3.

Para as soluções de iodeto foram feitas duas curvas de calibração uma para as amostras 1 a 4 e outra para as amostras 4 a 7, pois nesta faixa de concentração, a determinação de iodeto por cromatografia é muito sensível. Nas amostras 1 a 4 foi feita uma diluição de 450 μL das amostras para 10 mL antes das medidas de cromatografia, realizadas em triplicata. Para as amostras 4 a 7 alíquotas de 150 μL das amostras foram diluídas para 10 mL antes das medidas de cromatografia, também realizadas em triplicata. Utilizando soluções padrão de brometo foi construída uma curva de calibração e, as concentrações obtidas estão apresentadas na **Tabela 3**.

Tabela 3. Concentrações dos sais obtidas por cromatografia iônica.

Amostra	1	2	3	4	5	6	7
KI / mM	2,9	5,6	10,2	20,3	31,4	41,5	53,9
KBr / mM	8,0	13,5	24,8	50,8	74,4	99,0	126,0

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e avaliados os resultados obtidos, em relação à caracterização fotofísica da sonda **454Do**.

5.1 Solventes

5.1.1 Estado estacionário

No estado estacionário foi realizada uma série de espectros de emissão e excitação em distintos solventes, como mostra a **Figura 10**, dos quais podem-se obter os picos máximo de emissão e excitação e logo obteve-se os rendimentos quânticos da sonda 454Do em cada solvente, como é representado na **Tabela 4**.

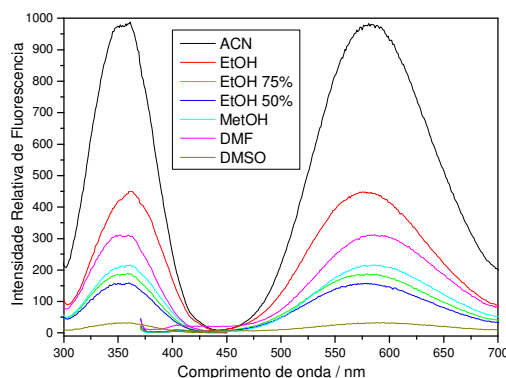


Figura 10 . Espectros de emissão e excitação em distintos solventes

Tabela 4. Rendimentos quânticos e máximos de emissão/excitação em diferentes solventes

Solventes	RQ	RQ relativo	Emissão λ_{Max} / nm	Excitação λ_{Max} / nm
ACN	0,1028 ± 0,0049	1	580,88	361,07
Etanol	0,0525 ± 0,0004	0,51	574,85	361,07
Etanol / H ₂ O (3:1)	0,0260 ± 0,0003	0,25	579,85	359,07
Etanol / H ₂ O (1:1)	0,0194 ± 0,0010	0,19	585,88	356,00
Metanol	0,0257 ± 0,0010	0,25	585,88	361,07
DMF	0,0446 ± 0,0007	0,43	585,88	352,00
DMSO	0,0046 ± 0,0002	0,04	583,97	353,07

Como pode observar-se na **Tabela 4**, não houve uma mudança muito significativa nos valores de comprimentos de onda máximos de emissão ou excitação. Entretanto, o rendimento quântico em acetonitrila é definitivamente o maior entre os estudados. Observou-se também que em misturas etanol/água, o aumento da água na composição do solvente diminui significativamente o rendimento quântico. A formação de pontes de hidrogênio retira densidade eletrônica da sonda fluorescente diminuindo o rendimento quântico da mesma.

5.1.2 Espectroscopia resolvida no tempo

Na fluorescência resolvida no tempo foram obtidas as curvas de decaimento da intensidade de fluorescência em função do tempo, Figura 11, as quais permitiram calcular os tempos de vida de fluorescência da sonda nos diferentes solventes, apresentados na Tabela 5.

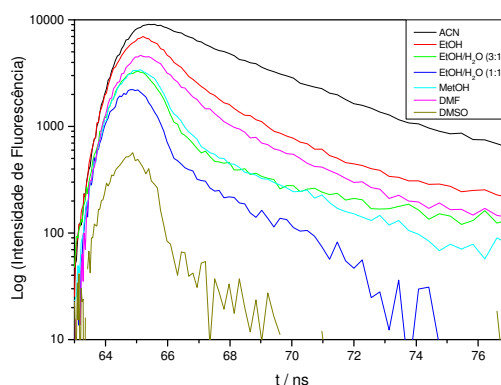


Figura 11 . Espectros de tempo de vida fluorescente

Tabela 5. Valores de tempos de vida e suas contribuições.

Solventes	τ_1 / ns	Pre-exp	%	τ_2 / ns	Pre-exp	%	χ^2
ACN	$3,24 \pm 0,01$	$0,82 \pm 0,01$	100	---	---	---	1,79
Etanol	$1,02 \pm 0,01$	$1,18 \pm 0,01$	100	---	---	---	1,80
Etanol / H ₂ O (3:1)	$0,49 \pm 0,01$	$1,91 \pm 0,02$	95,37	$6,44 \pm 0,64$	$0,09 \pm 0,01$	4,63	1,11
Etanol / H ₂ O (1:1)	$0,22 \pm 0,01$	$3,42 \pm 0,09$	93,69	$1,48 \pm 0,14$	$0,23 \pm 0,03$	6,31	1,16
Metanol	$0,61 \pm 0,01$	$1,77 \pm 0,02$	100	---	---	---	1,20
DMF	$0,95 \pm 0,02$	$1,12 \pm 0,01$	84,12	$4,13 \pm 0,26$	$0,21 \pm 0,01$	15,88	1,16
DMSO	$0,24 \pm 0,01$	$2,55 \pm 0,09$	100	---	---	---	1,19

Os tempos de vida obtidos são consistentes com os comportamentos obtidos nas determinações dos rendimentos quânticos, sendo acetonitrila aquele que mostrou um maior tempo de vida e o único que apresentou apenas um componente cinético na curva de decaimento. Etanol apresentou um tempo de vida aproximadamente 3 vezes inferior do que aquele observado com acetonitrila. Observa-se também que as misturas etanol/água e DMF mostraram dois tempos de vida bem definidos, como é normalmente observado, os tempos de vida menores contribuem na fluorescência com uma porcentagem muito superior do que a contribuição dos tempos longos.

5.2 Ânions

5.2.1 Brometo

Foram realizados espectros de absorção (a), emissão e excitação (b), tempo de vida fluorescente (c) da sonda 454Do em função da concentração de brometo, e os dados analisados utilizando um gráfico Stern-Volmer (d), **Figura 12**.

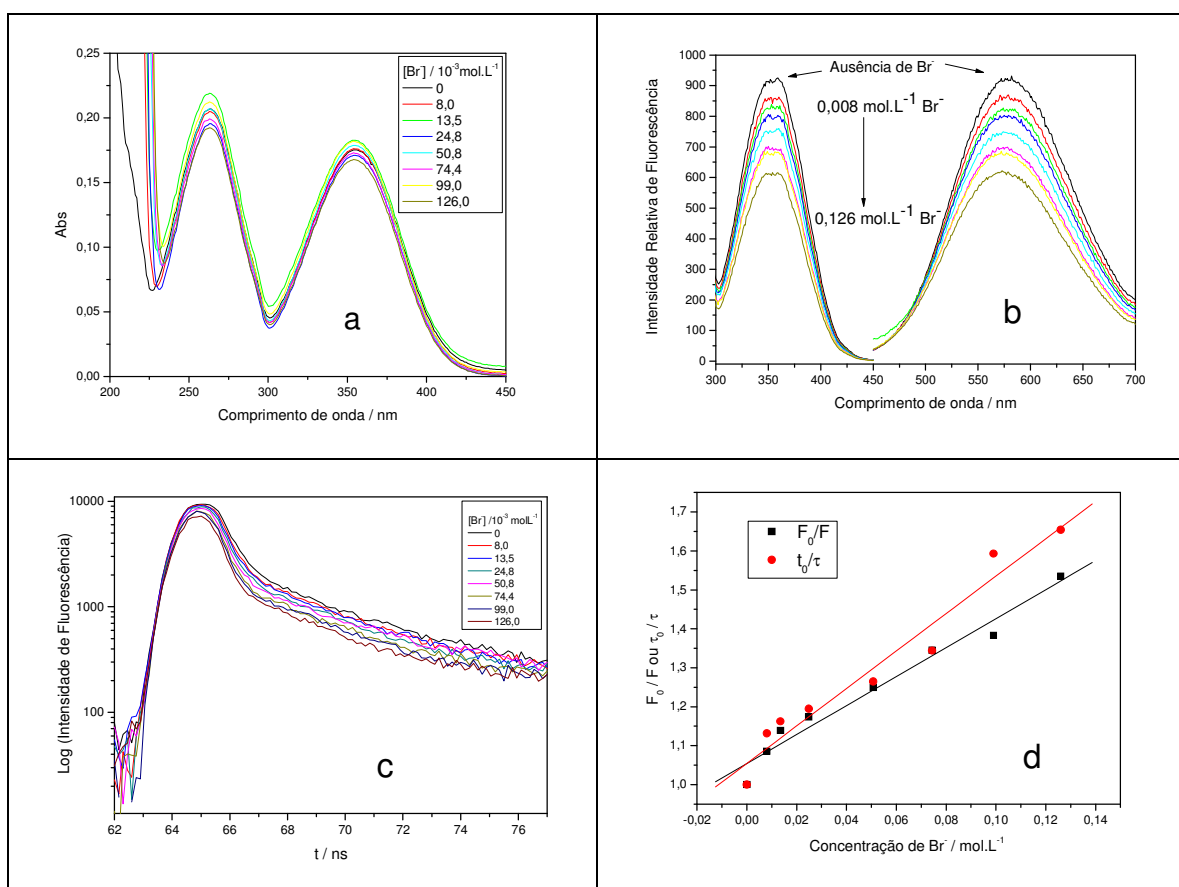


Figura 12. (a) Absorção; (b) Emissão e excitação; (c) Tempo de vida; (d) representação de Stern-Volmer.

Os tempos de vida determinados em função das diferentes concentrações de brometo estão na Tabela 6 e pode imediatamente ser verificado, analisando os fatores pré-exponenciais que a contribuição do tempo de vida τ_1 é muito maior que aquela de τ_2 .

Tabela 6. Tempos de vida e suas contribuições na variação de brometo

[Br ⁻] / mM	τ_1 / ns	Pre-exp	%	τ_2 / ns	Pre-exp	%	χ^2
0	0,43 ± 0,02	2,48 ± 0,17	93,72	3,42 ± 0,18	0,16 ± 0,01	6,28	1,040
8	0,38 ± 0,03	2,84 ± 0,37	94,73	3,87 ± 0,55	0,16 ± 0,01	5,27	0,911
13,5	0,37 ± 0,02	2,56 ± 0,27	93,92	2,96 ± 0,21	0,17 ± 0,01	6,08	0,828
24,8	0,36 ± 0,02	2,48 ± 0,34	94,30	3,24 ± 0,15	0,15 ± 0,01	5,70	1,492
50,8	0,34 ± 0,02	2,57 ± 0,25	95,24	3,42 ± 0,26	0,13 ± 0,01	4,76	1,002
74,4	0,32 ± 0,03	2,60 ± 0,29	95,82	3,93 ± 0,55	0,11 ± 0,01	4,18	0,959
99,0	0,27 ± 0,03	2,99 ± 0,61	96,29	3,65 ± 0,24	0,11 ± 0,01	3,71	1,564
126,0	0,26 ± 0,02	2,74 ± 0,46	96,06	2,93 ± 0,86	0,11 ± 0,01	3,94	1,029

Os espectros de absorção na **Figura 12a** são praticamente idênticos experimentalmente, indicando que não ocorreu formação de um complexo no estado fundamental. Nos espectros de emissão e excitação na **Figura 12b**, pode ser visto claramente que ocorreu supressão à medida que foi aumentada a concentração de brometo, sendo observada uma supressão de aproximadamente 35% da fluorescência inicial.

Nos gráficos de tempo de vida na **Figura 12c**, foi possível calcular os tempos em que a sonda permaneceu no estado excitado. Conforme mostrado na **Tabela 6**, a sonda **454Do** tem dois tempos de vida e observa-se que o tempo mais curto contribui para o tempo de vida com 95% da intensidade total, sendo o tempo com maior importância na representação de Stern-Volmer. Utilizando estes valores do tempo de vida curto e as intensidades dos experimentos em estado estacionário, foram calculados os dados da **Figura 12d**, os quais foram ajustados linearmente, e foi possível obter as constantes de Stern-Volmer para a supressão dinâmica e para

a supressão estática, os quais estão na **Tabela 7**. Pode-se observar que as constantes tanto em estado estacionário como resolvida no tempo, estão próximas entre si, portanto, podem ser aceitas como constantes fotofísicas para a interação dinâmica da sonda com o íon brometo. A pequena diferença indica que provavelmente houve uma pequena contribuição de um par iônico brometo/sonda, o qual não é totalmente inesperado em misturas com menor quantidade de água. De fato, na presença de micelas de dodecil sulfato de sódio, a supressão da fluorescência da sonda, observada na presença de metais, possui componentes estáticos e dinâmicos (Silva F. *et al.*, 2010).

Tabela 7. Constantes fotofísicas da sonda com brometo.

	$K_{SV} (k_q \cdot \tau_0) / \text{L mol}^{-1}$	$k_q / 10^{-9} \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
Estado estacionário	$3,72 \pm 0,27$	8,65
Resolvida no tempo	$4,80 \pm 0,43$	11,2

5.2.2 Iodeto

Na interação da sonda **454Do** com a variação na concentração de iodeto, foram realizados estudos de forma semelhante em relação ao caso do íon brometo. Utilizando a mistura etanol/água (3/1) foram realizados espectros de absorção (a), emissão e excitação (b), tempo de vida fluorescente (c) da sonda **454Do** em função da concentração de iodeto, e os dados analisados utilizando um gráfico Stern-Volmer (d), **Figura 13**.

Os espectros de absorção da **Figura 13a** sofreram uma pequena supressão tal como no caso do brometo, mas não foi tão consistente para afirmar que ocorreu um complexo no estado fundamental. Entretanto, nos espectros de emissão e excitação mostrados na **Figura 13b**, pode ser visto claramente que ocorreu supressão à medida que foi aumentada a concentração de iodeto. O efeito foi significativamente maior do que aquele observado com brometo, e a adição de brometo suprimiu aproximadamente 60% da fluorescência inicial. Os gráficos de tempo de vida na **Figura 13c**, permitem calcular que a sonda **454Do** tem dois tempos de vida, e de forma semelhante ao comportamento observado para o

brometo, o tempo curto teve maior importância e foi responsável por 95% do tempo de vida total (**Tabela 8**).

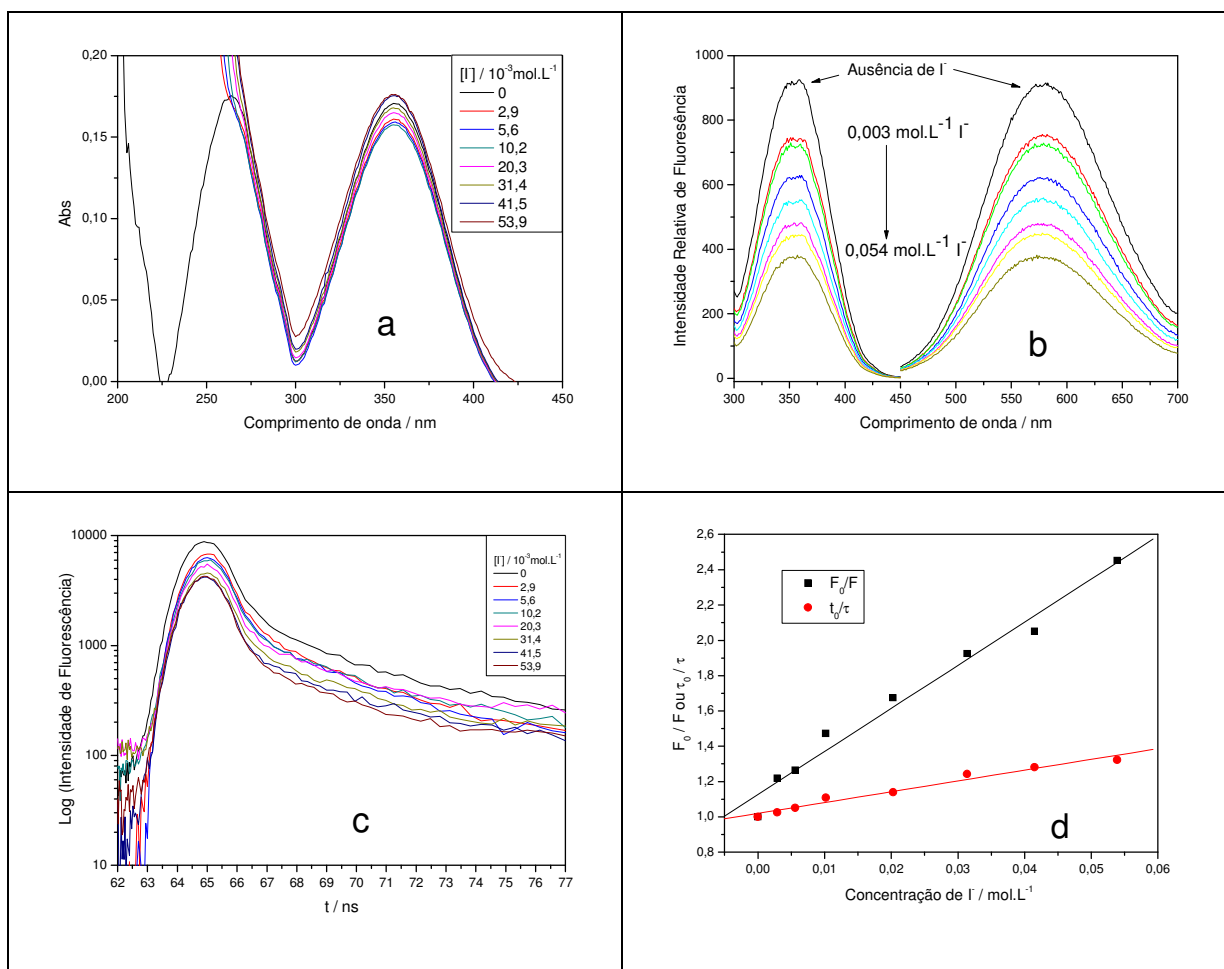


Figura 13. (a) Absorção; **(b)** Emissão e excitação; **(c)** Tempo de vida; **(d)** representação de Stern-Volmer

Tabela 8. Tempos de vida e suas contribuições na variação de iodeto

[I ⁻] / mM	τ_1 / ns	Pre-exp	%	τ_2 / ns	Pre-exp	%	X^2
0	$0,41 \pm 0,02$	$2,35 \pm 0,19$	94,09	$3,41 \pm 0,38$	$0,15 \pm 0,01$	5,91	0,823
2,9	$0,40 \pm 0,02$	$1,89 \pm 0,15$	93,42	$2,79 \pm 0,28$	$0,13 \pm 0,01$	6,58	0,843
5,6	$0,39 \pm 0,02$	$1,88 \pm 0,15$	94,38	$3,17 \pm 0,33$	$0,11 \pm 0,01$	5,62	0,851
10,2	$0,37 \pm 0,02$	$1,99 \pm 0,15$	95,39	$3,76 \pm 0,26$	$0,10 \pm 0,01$	4,61	0,864
20,3	$0,36 \pm 0,02$	$2,85 \pm 0,15$	93,95	$2,69 \pm 0,16$	$0,18 \pm 0,01$	6,05	1,204
31,4	$0,33 \pm 0,02$	$1,63 \pm 0,16$	95,64	$3,32 \pm 0,13$	$0,08 \pm 0,01$	4,46	1,532
41,5	$0,32 \pm 0,03$	$2,42 \pm 0,52$	95,00	$2,91 \pm 0,23$	$0,13 \pm 0,01$	5,00	0,768
53,9	$0,31 \pm 0,02$	$2,86 \pm 0,31$	96,00	$2,60 \pm 0,16$	$0,12 \pm 0,01$	4,00	0,984

Para a representação de Stern-Volmer, os dados de fluorescência no estado estacionário e resolvida no tempo foram ajustados linearmente, e foi possível obter a constante de Stern-volmer para a supressão dinâmica e a constante de fluorescência, que estão na **Tabela 9**. Pode-se observar que a constante calculada pelas medidas de fluorescência no estado estacionário é 4 vezes maior que aquela calculada pelos estudos de tempo de vida, que são resolvidos no tempo. Esta diferença é dada pelo fato que a contribuição do tempo de vida longo contribui com uma quantidade maior de supressão estática, pois o tempo se mantém praticamente constante, que também pode ser observado no espectro de absorção em que ocorre a diminuição da absorção no estado fundamental. Provavelmente o fato de ter uma maior componente estática, indica que a formação de pares iônicos na presença de iodeto é significativamente mais importante que no caso do brometo.

Tabela 9. Constantes fotofísicas da sonda com iodeto.

	$K_{SV} (k_q \cdot \tau_0) / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	$k_q / 10^{-9} \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Estado estacionário	$24,4 \pm 1,5$	59,5
Resolvida no tempo	$6,11 \pm 0,42$	14,9

Por último, cabe informar que os seguintes íons sofreram todos os testes, tipicamente realizados com a sonda estudada, a saber:

Ânions: Cl^- , H_2PO_4^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^- .

Cátions: Zr^{4+} , Tb^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+} , La^{3+} , Sm^{3+} , Al^{3+} , Tl^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Au^{3+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Be^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ , K^+ , Na^+ e Rb^+

Como citado anteriormente (pág. 24), não foi possível detectar alguma mudança no comportamento da intensidade de fluorescência da sonda 454Do referente à interação com os referidos íons. Portanto, para fins analíticos, pode-se dizer que, a determinação tanto de brometo como iodeto, pode ser realizada na presença dos mesmos, sendo a análise segura em respeito aos riscos de sofrer interferência dos íons mencionados.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados no presente trabalho pode-se concluir que:

- A sonda mostra um maior rendimento quântico quando acetonitrila é utilizada como solvente;
- Em solventes doadores de pontes de hidrogênio, como etanol, o rendimento quântico se reduz significativamente comparado com acetonitrila;
- A adição de água aumenta a supressão da fluorescência;
- Na presença de dimetilsulfóxido, o rendimento quântico é baixíssimo, com fluorescência praticamente nula, indicando que este solvente promove eficientemente a desativação da sonda orgânica;
- O ânion brometo suprime a fluorescência da sonda, tendo supressão dinâmica e com constante de Stern-Volmer de $K_{SV} = 3,72$;
- O ânion iodeto suprime a fluorescência da sonda, com componentes que incluem supressão dinâmica e supressão estática. Foi possível obter uma constante de Stern-Volmer de $K_{SV} = 24,4$, mostrando uma eficiência 7-8 vezes superior que a do brometo;
- A sonda **454Do** pode ser utilizado como sonda na determinação de I^- e Br^- .

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CLESCERI, L.S. *et al.* **Standard methods for examination of water and wastewater**, 20 edição. United Book Press, Inc. Baltimore, U.S.A., 1998.

GEHLEN, M.H.; PEREIRA, R.V.; FERREIRA, A.P.G. Fluorescent probes with malononitrile side group in methyl methacrylate copolymers. **J. of Photochemistry and P. A: Chem.**, 198, 2008, 69-74

HERNÁNDEZ, L.H., PÉREZ, C.G., **Introducción al análisis instrumental**, Madrid: Ariel Ciencia, 2002.

KLESSINGER, M.; MICHL, J. **Excited States and Photochemistry of Organic Molecules**. New York : VCH Publishers, 1995.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**, New York: Plenum Press, 1 ed, 1983; 2 ed, 1999; 3 ed, 2006 .

PRAT, M.D. *et al.* Liquid chromatographic determination of gallium and indium with fluorimetric detection, **J. of Chromatography A**, 746, 1996, 239-245.

ROHATGI-MUKHERJEE, K.K. **Fundamentals of Photochemistry**, New Delhi: New Age International, 1992.

ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A. **Análisis químico: métodos y técnicas instrumentales modernas**, Madrid: Mc Graw Hill, 2003.

SAPELLI, E. *et al.* Fluorescence of Zn(II) 8-hydroxyquinoline complex in the presence of aqueous micellar media: The special cetyltrimethylammonium bromide effect. **J. of Colloid and Interface S.**, 314, 2007, 214-222

SILVA F. A., FIEDLER, H.D., NOME, F. Ionic Quenching of Naphthalene Fluorescence in Sodium Dodecyl Sulfate Micelles. **J. of Physical Chemistry**. Aceito em 19/11/2010.

SKOOG, D. A., HOLLER, NIEMAN, **Análisis Instrumental**. Madrid: Mc Graw Hill, 2000.

TURRO, N.J, **Modern molecular photochemistry**, USA: University Science Books, 1991.

VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. Germany: Willey-VCH, 2002.

VARGAS, L.V. *et al.* Determination of environmentally important metal ions by fluorescence quenching in anionic micellar solution, **The Analyst**, 130, 2005, 242-246.

VENTURINI JR, J. **Estuda da fluorescência de ácidos hidroxi-naftoicos**, 2008, Trabalho de conclusão de curso – Departamento de Química, UFSC, Florianópolis, 2008.

WAYNE, R. P. **Photochemistry**, London: Oxford University Press, 2001.