

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

MARCELO SILVA

**CARGA SUPERFICIAL DE AGREGADOS
NANOESTRUTURADOS**

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química,
na área de concentração de Química
Orgânica.

**Prof. Faruk José Nome Aguilera
Prof. Haidi D. Fiedler
Orientadores**

**Florianópolis / SC – Brasil
Dezembro de 2011**

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

S586c Silva, Marcelo
Carga superficial de agregados nanoestruturados [tese] /
Marcelo Silva ; orientador, Faruk José Nome Aguilera. -
Florianópolis, SC, 2012.
128 p.: il., grafs., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina,
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-
Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Sulfobetainas. 3. Prótons. I. Nome Aguilera,
Faruk José. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

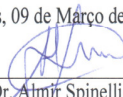
CDU 54

Marcelo Silva

Carga Superficial de Agregados Nanoestruturados


Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “**Doutor em Química**”, e aprovada em sua forma final pelo **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 09 de Março de 2012.



Prof. Dr. Almir Spinelli,
Coordenador do Programa

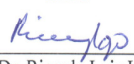
Banca Examinadora:



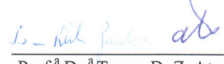
Prof. Dr. Faruk J. Nome
Aguilera,
Orientador
UFSC



Prof.ª Dr.ª Haidi D. Fiedler,
Co-orientadora
UFSC



Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo
Relator
Instituto de Química da
USP/SP



Prof.ª Dr.ª Teresa D. Z. Atvars
Instituto de Química da
Unicamp



Prof. Dr. Almir Spinelli,
UFSC



Prof. Dr. Marcus Mandolesi Sá,
UFSC

Prof. Dr. Gustavo A. Micke
UFSC

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pelo milagre da vida.

Agradeço ao Professor Faruk Nome, da UFSC, pela oportunidade de poder participar e contribuir com seu grupo de pesquisa LACFI (Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais), pela orientação e contribuição com seu conhecimento na elucidação dos fenômenos estudados.

Agradeço a Professora Haidi D. Fiedler, da UFSC, que contribuiu com seus conhecimentos e me ajudou durante os quatro anos na construção desse trabalho e em minha formação como cientista.

Agradeço ao Professor Clifford Antony Bunton da Universidade de Santa Barbara, Califórnia, USA, que também contribuiu com seus conhecimentos para esclarecer os fenômenos estudados.

Agradeço aos professores membros da banca que ajudaram nas correções desse trabalho.

Agradeço a minha noiva Karine Monteiro que esteve o tempo todo do meu lado me incentivando e dando todo o apoio possível durante o meu doutoramento.

Agradeço aos meus pais Maurino Silva e Nazaréth Luzia Silva, pela educação, incentivo e paciência para comigo durante toda a minha vida.

Agradeço aos órgãos fomentadores desse trabalho, que foram: CAPES, CNPq, FAPESC e INCT-Catálise.

RESUMO

A adição de sais em soluções de surfactantes dipolares iônicos promove incorporação específica de ânions nas superfícies das micelas. Essa incorporação gera um caráter aniônico nas micelas que atrai eletrostaticamente íons H_3O^+ para a superfície micelar. A ordem de incorporação segue a série de Hofmeister e é $\text{ClO}_4^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^-$. Este efeito atualmente é chamado de **efeito camaleão**. No presente trabalho calculou-se e usou-se o equilíbrio de protonação do 1-naftol (1NOH, $\text{p}K_a^* = 2,47$ e $\text{p}K_a = 9,33$) e 2-naftol (2NOH, $\text{p}K_a^* = 2,26$ e $\text{p}K_a = 9,71$), para investigar mudanças de pH ocorridas em superfícies de agregados micelares nanoestruturados formados por surfactantes dipolares iônicos de 1-propanosulfonato-*N*-tetradecil-*N,N*-dimetilamonio (SB3-14). Observou-se mudanças de mais de uma unidade de pH na fase micelar da SB3-14 pela adição de 0,04 M de NaClO_4 e, as mudanças foram comparadas com aquelas na presença do surfactante aniônico dodecilsulfato de sódio, SDS. Cálculos teóricos das sondas 1NOH e 2NOH mostram que essas sondas adquirem uma acidez elevada no estado excitado. A reação de transferência de próton entre a sonda 2NOH* (no estado excitado) e diferentes ânions orgânicos como acetato, propionato, formiato, trifluoracetato e perclorato, foi estudada em água. As constantes de velocidades encontradas foram de $k_{\text{PT}} = 3,8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para os íons acetato, propionato e formiato que são derivados de ácidos com $\text{p}K_a > 2,26$ e não observou-se reação para os íons trifluoracetato e ClO_4^- que possuem $\text{p}K_a(\text{s}) < 2,26$.

Também, foi estudada a reação de transferência de próton no estado excitado entre a sonda 2NOH e o íon acetato em D_2O ($K_{\text{PT}} 2,1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), mostrando que a reação ocorre com participação de molécula(s) de solvente. Em soluções micelares de SB3-14 obteve-se $k_{\text{PT}} = 0,99 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mostrando que a microviscosidade da micela dificulta as reações de transferência de prótons.

Nas reações de transferência de prótons entre o íon H_2PO_4^- e os ácidos 1-naftóico (1COOH) e 2-naftóico (2COOH) obtiveram-se, especificamente para o 2COOH um valor de $k_{\text{PT}} = 1,77 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, e, para o 1COOH o valor de k_{PT} não foi quantificado, já que a reação procede numa escala de tempo menor que 1-2 nanossegundos (ns).

Palavras-chave: Sulfobetaina (SB3-14), efeito camaleão, transferência de próton.

ABSTRACT

The addition of salts in zwitterionic micellar solutions promotes specific anion incorporation in the micellar surface. The incorporation results in an anionic character in the micelles which in turn electrostatically attracts ions H_3O^+ to the micellar surface. The order of incorporation follows the Hofmeister series $\text{ClO}_4^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^-$ and this effect is called the **chameleon effect**. In the present work was calculated the acid dissociation constants of 1-naphthol (1NOH, $\text{p}K_{\text{a}}^* = 2.47$ and $\text{p}K_{\text{a}} = 9.33$) and 2-naphthol (2NOH, $\text{p}K_{\text{a}}^* = 2.26$ and $\text{p}K_{\text{a}} = \text{p}K_{\text{a}} 9.71$), to investigate changes in pH at the surfaces of nanostructured micellar aggregates formed by the zwitterionic surfactant N-tetradecyl-N,N-dimethylammonio-1-propanesulfonate, SB3-14. Changes of more than one pH unit at the micellar surface of SB3-14 were promoted by addition of 0.04 M NaClO_4 and the results were compared with those in the presence of the anionic sodium dodecyl sulfate surfactant (SDS). Theoretical calculations of the probes 1NOH and 2NOH, showed that these probes become highly acidic in the excited state. Proton transfer reaction between the probe 2NOH* (excited state) and various organic anions such as acetate, propionate, formate, trifluoroacetate and ClO_4^- were studied in water. The rate constant $k_{\text{PT}} = 3.8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ was found for acetate, propionate and formate anions, all of which have $\text{p}K_{\text{a}} > 2.26$ and, no reaction was detected for both trifluoroacetate and ClO_4^- , which have $\text{p}K_{\text{a}} < 2.26$.

The rate constant for the proton transfer reaction in the excited state between acetate ion and 2NOH in D_2O ($k_{\text{PT}} = 2.1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) is slower than the rate constant observed in water, showing that this reaction occurs with participation of the solvent. In micellar solutions of SB3-14, $k_{\text{PT}} = 0.99 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, showing that the microscopic viscosity of the SB3-14 micelle decreases the rate of the reaction. The proton transfer reaction between 2-naphthoic acid (2COOH) and the H_2PO_4^- ion proceeds with $k_{\text{PT}} = 1.77 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, and that of the 1COOH probe is still faster. The value of k_{PT} could not be quantified because the temporal resolution (1-2 ns) is not sufficient to follow the reaction.

Keywords: Sulfobetaine (SB3-14), chameleon effect, proton transfer.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	iii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
ÍNDICE DE ESQUEMAS.....	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	21
1.1. Justificativa.....	21
1.2. O meio micelar e suas características físico-químicas.....	22
1.2.1. Interfaces com cargas elétricas superficiais.....	22
1.2.2. Micelas, microemulsões e estruturas nanoorganizadas.....	25
1.2.3. Modelos teóricos de micelas e auto-agregados de moléculas surfactantes.....	28
1.2.4. Classificação dos surfactantes.....	34
1.3. Fenômeno da fluorescência.....	47
1.3.1. Diagrama de Jablonski.....	49
1.3.2. O deslocamento de Stokes.....	51
1.3.3. Espectros de emissão e a independência do comprimento de onda de excitação.....	51
1.3.4. Rendimento quântico.....	53
1.3.5. Reações no estado excitado.....	54
1.3.6. Fluorescência em meio micelar.....	58
1.4 Aspectos Computacionais.....	64
2. OBJETIVOS.....	65
Carga superficial do SDS.....	66
Incorporação de ânions na superfície de surfactantes dipolares iônicos.....	66
Cálculos computacionais.....	66

Efeito de cátions monovalentes, bivalentes e trivalentes, na hidrólise ácida específica do HPD	66
Transferência de próton no estado excitado.....	66
3. PARTE EXPERIMENTAL	67
3.1. Incorporação das sondas de pH em meio micelar.....	68
3.2. Titulações das sondas.....	68
3.3. Carga superficial do SDS.....	69
3.4. Incorporação de ânions na superfície micelar do surfactante dipolar iônico SB3-14.....	69
3.5. Efeito de cátions monovalentes, divalentes e trivalentes na hidrólise ácida do HPD	69
3.6. Transferência de próton no estado excitado.....	70
3.7. Cálculos teóricos.....	70
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
4.1. Propriedades do 2-naftol (2NOH).....	73
4.2. Propriedades do 1-NAFTOL (1NOH)	76
4.3. Efeito dos surfactantes aniônicos.....	81
4.4. Efeito dos surfactantes dipolares iônicos	85
4.5. CÁLCULOS COMPUTACIONAIS.....	101
4.6. Transferência de próton no estado excitado.....	108
4.6.1. Efeito de diferentes ânions na fluorescência e no decaimento do 2-NOH.	108
4.7. Transferência de próton em micelas de SB3-14.	118
5. CONCLUSÕES	128
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	130

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da dupla camada elétrica difusa (SHAW, 1975).	24
Figura 2. Representação esquemática da estrutura da dupla camada elétrica, de acordo com a teoria de Stern onde ψ_0 é o potencial da superfície carregada δ é o potencial da camada de Stern, δ a espessura da camada de Stern e ζ o potencial zeta (Shaw, 1975).....	24
Figura 3. Representação esquemática de um surfactante.	25
Figura 4. A) Representação de uma micela típica, (B) micela reversa e (C) agregado em forma de bicamada (Pileni, 2003).	26
Figura 5. Formação de um agregado micelar (Maniasso, 2001).	27
Figura 6. Variação de algumas propriedades físico-químicas em função da concentração do tensoativo: (1) detergência, (2) pressão osmótica, (3) condutividade equivalente, (4) tensão superficial. A área hachurada corresponde a CMC (Maniasso, 2001).....	27
Figura 7. Representação de uma micela para um surfactante aniônico, segundo o modelo de Stigter.	29
Figura 8. Dimensões de um surfactante, onde “a” é a área da cabeça polar, “v” o volume da cadeia de hidrocarbonetos e “ ℓ ” é o comprimento da cauda.	30
Figura 9. Representação esquemática da forma do surfactante e do tipo de agregado formado para vários valores do parâmetro de empacotamento P ($P = v/a \ell$) (Israelachvili, 1985; Zana, 2005).....	31
Figura 10. Representação esquemática do modelo de micela esférica onde R é o raio, D o comprimento de Debye e a_0 a área da cabeça polar do surfactante ocupada na micela (Mitchell & Ninham, 1981).....	32
Figura 11. Representação estrutural do brometo de dodeciltrimetilamônio (DTABr).....	34
Figura 12. Representação estrutural do dodecil sulfato de sódio (SDS).	34
Figura 13. Representação estrutural do polioxietileno (23).	35
Figura 14. Representação estrutural da sulfobetaína (SB3-14).	35
Figura 15. Gráfico de Langmuir mostrando a concentração de ClO_4^- ligado em função da concentração total de NaClO_4 (●) em 0,05 M de SB3-14, pH = 9,0 e 25°C (Marte <i>et al.</i> , 2007).....	36
Figura 16. Efeito da adição dos ânions, (●) perclorato, (■) brometo, (▲) cloreto e (▼) hidróxido no potencial zeta de micelas de SB3-14 a 25°C, $[\text{SB3-14}] = 0,05, 3 \times 10^{-3}$ M de tampão (tetraborato de sódio), pH = 9,0 (Marte <i>et al.</i> , 2007).....	36

Figura 17. Constante de velocidade para a hidrólise do anidrido benzóico em solução 0,05 M de SB3-10 (●), SB3-12 (▲), SB3-14 (▼), pH = 9,0 e 25 °C (Marte <i>et al.</i> , 2007).....	37
Figura 18. Gráfico de $\log k_{\text{obs}}$ para a hidrólise do 2-(p-heptiloxifenil)-1,3-dioxolano (HPD) versus $\log [\text{HCl}]$ (■) e $\log [\text{HClO}_4]$ (●), 0,05 M SB3-14, a 25 °C (Tondo <i>et al.</i> , 2007).....	38
Figura 19. Efeito salino no $\log k_{\text{rel}}$ para a hidrólise do HPD com 0,05 M de HCl e 0,05 M de SB3-14 a 25 °C: NaCl (■); NaBr (▲); NaNO ₃ (▼); NaClO ₄ (●). Sem adição de sal, $k_{\text{obs}} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Tondo <i>et al.</i> , 2007).	39
Figura 20. Gráfico da absorvância (358 nm) do HNA ($8,0 \times 10^{-5} \text{ M}$) em função do pH (○) controlado pela adição de HCl e <i>versus</i> a [NaCl] (■); [NaBr] (▲); [NaNO ₃](▼); [NaClO ₄] (●) em presença de 0,001 M HCl, 25 °C (Tondo <i>et al.</i> , 2007).....	40
Figura 21. Gráfico do pH aparente versus concentração total de sal, com 0,001 M de HCl e [SB3-14] = 0,05 M, a 25 °C: NaCl (■); NaBr (▲); NaNO ₃ (▼); NaClO ₄ (●) (Tondo <i>et al.</i> , 2007).....	40
Figura 22. Gráfico de energia livre para a transferência de ânions da fase aquosa para micelas zwitteriônicas ($\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}$) versus a energia livre de hidratação ($\Delta G_{\text{hyd}}^{\circ}$) (Priebe <i>et al.</i> , 2008).....	42
Figura 23. Mudanças na energia livre de ativação para a hidrólise do HPD versus energia livre da transferência dos íons da fase aquosa para micelas zwitteriônicas (Priebe <i>et al.</i> , 2008).	43
Figura 24. Gráfico de Langmuir de I ligado em 0,05 M SB3-12 (●), SB3-14 (▼), SB3-126 (▲) em função da [KI] total (Farrukh <i>et al.</i> , 2008).	44
Figura 25. Efeito da [KI] na k_{obs} para a reação do I com MeONs, em água (■) e com (▼) 0,0063 M, (○) 0,01, e (▲) 0,05 M SB3-16, a 25 °C, tampão borato 0,01 M (Farrukh <i>et al.</i> , 2008).....	45
Figura 26. Estruturas de substâncias fluorescentes típicas (Lakowicz, 2006).	48
Figura 27. Espectros de absorção e emissão fluorescente de: (A) perileno em benzeno; e (B) quinina em 1M de H ₂ SO ₄ (Lakowicz, 2006).	49
Figura 28. Representação típica do diagrama de Jablonski (Lakowicz, 2006).	50
Figura 29. Espectros de absorção do 1-hidroxipireno-3,6,8-trissulfonato em água, pH = 1,0, 7,64 e 13,0 e de emissão em pH = 7,0 (Lakowicz, 2006).	52

Figura 30. Influência da [DPC] (supressor, Q) na intensidade de fluorescência do pireno para uma solução 0,05 M de SB3-14 na ausência (▲), e presença de 0,05M de perclorato de sódio (■), ou 0,05 M de tosilato de sódio (●) (Priebe <i>et al.</i> , 2008).....	59
Figura 31. Estrutura das sondas fluorescentes (A) 1-naftol e (B) 2-naftol.	60
Figura 32. Espectros de emissão fluorescente do 2NOH em água (linha contínua) e em D ₂ O (linha tracejada) em pH = 5 (Stryer, 1966).....	61
Figura 33. Intensidade de fluorescência (467 nm) versus pH para o 1NOH (5,6x10 ⁻⁴ M), λ _{ex} = 309 nm (Rosenberg and Brinn,1972).	62
Figura 34. Curva de titulação em função do pH (com ácido e sem tampão) para (a) 2-naftol e (b) 1-naftol em água (- -) e em 0,05 M de SDS(—) (Selinger & Weller,1977).	63
Figura 35. Equilíbrio de ionização para as sondas 1-naftol e 2-naftol.	66
Figura 36. Sucessivos espectros de absorvância do 2-naftol (1,0 x 10 ⁻⁵ M), em água, em diferentes valores de pH (de 2,0 até 12,0).	73
Figura 37. Gráfico de absorvância (238 e 223 nm) do 2NOH (1 x 10 ⁻⁵ M) versus pH (de 2,0 até 11,5).	74
Figura 38. Espectros de emissão do 2-naftol (λ _{ex} = 280 nm) em diferentes valores de pH.	74
Figura 39. Gráfico de pH versus intensidade de emissão do 2NOH nos comprimentos de ondas de 350 e 420 nm (λ _{ex} = 280 nm).	75
Figura 40. Decaimento da intensidade de fluorescência do 2-naftol em pH = 9,0, LED = 280 nm, fenda = 1 nm, filtro de corte ≤ 320 nm.	76
Figura 41. Espectros de absorvância do 1-naftol em água, em diferentes valores de pH [1-NOH] = 1x10 ⁻⁵ M.	77
Figura 42. Gráfico de pH versus absorvância (244, 333 e 227 nm) do 1-NOH. (de 2 até 11,5), [1-NOH] = 1 x 10 ⁻⁵ M.....	77
Figura 43. Espectros de excitação (λ _{em} = 460 nm) do 1-naftol, em diferentes valores de pH.	78
Figura 44. Gráfico de pH versus intensidade de excitação do 1NOH no comprimento de onda de 317 nm (λ _{em} = 460 nm).	78
Figura 45. Espectros de emissão do 1-naftol em diferentes pH(s) (λ _{exc} = 295 nm) (de pH = 0,0 até pH = 11,3).	79
Figura 46. Gráfico de pH versus intensidade de emissão do 1NOH no comprimento de onda de 460 nm (λ _{ex} = 295 nm).....	80
Figura 47. Espectros de emissão fluorescente do 2NOH (3,0 x 10 ⁻⁵ M), em função da [SDS], pH = 7,0, λ _{ex} = 280 nm.	81
Figura 48. Espectros de emissão fluorescente do 1NOH (3,0 x 10 ⁻⁵ M), em função da [SDS], pH = 7,0, λ _{ex} = 295 nm.	82

Figura 49. Intensidade de fluorescência do 2NOH em função da [SDS], $\lambda_{\text{ex}} = 274 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 357 \text{ nm}$, $[2\text{NOH}] = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$	83
Figura 50. Intensidade de fluorescência do 1NOH em função da [SDS], $\lambda_{\text{ex}} = 296 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 460 \text{ nm}$, $[1\text{NOH}] = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$	83
Figura 51. Intensidade de fluorescência do 2NOH ($\lambda_{\text{em}} = 420 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$) em função do pH na presença de SDS = 0,05 M.	84
Figura 52. Intensidade de fluorescência do 1NOH ($\lambda_{\text{em}} = 464 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex}} = 295 \text{ nm}$) em função do pH, na presença de SDS = 0,05 M.	85
Figura 53. Intensidade de fluorescência do 1NOH em função da [SB3-14], $\lambda_{\text{ex}} = 296 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 464 \text{ nm}$, $[1\text{NOH}] = 1,5 \times 10^{-5} \text{ M}$, pH = 7,0. .	85
Figura 54. Intensidade de fluorescência do 1NOH ($\lambda_{\text{em}} = 464 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex}} = 295 \text{ nm}$) em função do pH na presença de SB3-14 = 0,05 M.	86
Figura 55. Intensidade de fluorescência do 2NOH ($\lambda_{\text{em}} = 417 \text{ nm}$) e função do pH na presença de SB3-14 = 0,05 M.	87
Figura 56. Gráfico de pH <i>versus</i> intensidade de fluorescência ($\lambda_{\text{em}} = 416 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$) do 2NOH = $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ na presença de SB3-14 = 0,1 M (■), SB3-14 = 0,1 M com NaClO ₄ = 0,1 M (●) e SB3-14 = 0,1 M com NaClO ₄ = 1,0 M (▲).	89
Figura 57. Espectros de emissão do 2NOH em solução micelar de SB3-14 = 0,05 M, pH = 3,0 ($\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$) na ausência e presença de NaClO ₄ (de 0,0 até 0,1 M).	89
Figura 58. Variação de pH(aparente) em função da [NaClO ₄] medida utilizando 2-naftol, na presença de SB3-14 = 0,1 M. Inserido, gráfico de pH <i>versus</i> razão entre as intensidades (I_{354}/I_{416}).	90
Figura 59. Espectros de fluorescência do 1-naftol ($\lambda_{\text{ex}} = 295 \text{ nm}$) na presença de SB3-14 = 0,1 M, pH = 3,0 em diferentes concentrações de perclorato de sódio (de 0 até 0,5 M).	90
Figura 60. Variação do pH da fase micelar da SB3-14 = 0,1 M em função da concentração molar de NaClO ₄ , utilizando a sonda fluorescente 1-naftol. Inserido, gráfico de pH <i>versus</i> razão entre as intensidades (I_{360}/I_{465}).	91
Figura 61. Espectros de fluorescência do 2-naftol ($\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$) na presença de SB3-14 = 0,1 M, pH = 3,0 em diferentes concentrações de nitrato de sódio (de 0 até 0,1 M).	92
Figura 62. Variação do pH da fase micelar da SB3-14 = 0,1 M em função da concentração molar de NaNO ₃ , utilizando a sonda fluorescente 2-naftol. Inserido, gráfico de pH <i>versus</i> razão entre as intensidades (I_{354}/I_{416}).	93

- Figura 63.** Espectros de fluorescência do 1-naftol ($\lambda_{\text{ex}} = 295$ nm) na presença de SB3-14 = 0,1 M, pH = 3,0 em diferentes concentrações de NaNO_3 (de 0 até 0,1 M). 93
- Figura 64.** Variação do pH da fase micelar da SB3-14 = 0,1M em função da concentração molar de NaNO_3 , utilizando a sonda fluorescente 1-naftol. Inserido, gráfico de pH *versus* razão entre as intensidades (I_{360}/I_{465}). 94
- Figura 65.** Espectros de fluorescência do 2-naftol ($\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm) na presença de SB3-14 = 0,1 M, pH = 3,0 em diferentes concentrações de tosilato de sódio (de 0 até 0,1 M). 94
- Figura 66.** Variação do pH da fase micelar da SB3-14 = 0,1 M em função da concentração molar de tosilato de sódio, utilizando a sonda fluorescente 2-naftol. Inserido, gráfico de pH *versus* razão entre as intensidades (I_{354}/I_{416}). 95
- Figura 67.** Sucessivos espectros de fluorescência do 1-naftol ($\lambda_{\text{ex}} = 295$ nm) na presença de SB3-14 = 0,1 M, pH = 3,0 em diferentes concentrações de tosilato de sódio (de 0 até 0,1 M). 96
- Figura 68.** Variação do pH da fase micelar da SB3-14 = 0,1 M em função da concentração molar de tosilato de sódio, utilizando a sonda fluorescente 1-naftol. Inserido, gráfico de pH *versus* razão entre as intensidades (I_{360}/I_{465}). 96
- Figura 69.** Espectros de fluorescência do 2-naftol ($\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm) na presença de SB3-14 = 0,1 M, pH = 3,0 em diferentes concentrações de cloreto de sódio (de 0 até 0,1 M). 97
- Figura 70.** Variação do pH da fase micelar da SB3-14 = 0,1 M em função da concentração molar de NaCl , utilizando a sonda fluorescente 2-naftol. Inserido, gráfico de pH *versus* razão entre as intensidades (I_{354}/I_{416}). 97
- Figura 71.** Variação do pH da fase micelar da SB3-14 = 0,1 M em função da concentração molar de NaClO_4 , NaNO_3 , NaCl e $\text{NaC}_7\text{H}_7\text{SO}_3$, utilizando a sonda fluorescente 2-naftol. 98
- Figura 72.** Constante de velocidade para a hidrólise ácida do 2-(p-heptoxifenil)-1,3-dioxolano, HPD, em SB3-14 com (■) 1.0×10^{-3} M ou (●) 5.0×10^{-3} M HCl (Priebe *et al.*, 2011). 99
- Figura 73.** (A) Gráfico de $\log k_{\text{obs}}$ versus $[\text{NaClO}_4]$ para hidrólise ácida do HPD, em (●) 0,01 M, (□) 0,05 M and 0,10 M (▲) SB3-14, $[\text{HCl}] = 0,005$ M, a $25,0$ °C. (B) Efeito de sal em $\log k_{\text{rel}}$ para a hidrólise ácida do HPD com 0,005 M HCl e 0,05 M SB3-14 a $25,0$ °C: (●) LiClO_4 ; (□) NaClO_4 ; (▲) KClO_4 . Sem sal adicionado, $k_{\text{obs}} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Priebe *et al.*, 2011). 99

- Figura 74.** Efeito de sais na hidrólise ácida do HPD, em 0,02 M NaClO₄, 0,005 M HCl and 0,05 M SB3-14 a 25,0 °C: (■) LiCl; (△) NaCl; (○) KCl; (●) BeCl₂; (▲) MgCl₂; (□) CaCl₂; (▼) AlCl₃; (*) LaCl₃; (▽) ErCl₃. $k_{rel} = k_{obs} / 2,40 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Priebe *et al.*, 2011)..... 100
- Figura 75.** Estrutura do 1NOH e 2NOH, mostrando o dihedral (1,2,3,4) e a rotação da ligação entre o átomo de oxigênio e o carbono..... 101
- Figura 76.** Superfície de energia potencial das moléculas 1NOH e 2NOH no estado fundamental e estado excitado em função da rotação (de 0° até 180°) da ligação entre o átomo (3) e o átomo (4) para (a) 1NOH e (b) 2NOH..... 102
- Figura 77.** Estruturas otimizadas do 1NOH e 2NOH..... 102
- Figura 78.** (A) 1NOH no estado fundamental em água ($\mu = 5,27$) (B) 1NOH no estado excitado em água ($\mu = 2,81$)..... 107
- Figura 79.** (A) 1NO⁻ no estado fundamental em água ($\mu = 6,10$) (B) 1NO⁻ no estado excitado em água ($\mu = 7,13$)..... 107
- Figura 80.** (A) 2NOH no estado fundamental em água ($\mu = 2,61$) (B) 2NOH no estado excitado em água ($\mu = 2,40$)..... 107
- Figura 81.** (A) 2NO⁻ no estado fundamental em água ($\mu = 6,79$) (B) 2NO⁻ no estado excitado em água ($\mu = 9,57$)..... 108
- Figura 82.** Espectros de emissão fluorescente do 2NOH ($\lambda_{ex} = 280 \text{ nm}$) em função da adição de acetato de sódio (0,005 até 0,8 M) em pH = 4,75. 109
- Figura 83.** Porcentagem das espécies 2NO^{-*} e 2NOH* obtidas pela intensidade de fluorescência do 2NOH em 420 e 360 nm em função da adição de acetato de sódio em pH = 6,5..... 110
- Figura 84.** Decaimento do 2NO^{-*} em água (A), na presença de 0,05 M (B), e 0,8 M (C) de acetato de sódio pH = 7,6, LED = 280 nm. 110
- Figura 85.** Gráfico de k_1 versus a concentração molar do íon acetato, onde k_1 representa a constante de velocidade de formação da espécie 2NO^{-*}..... 112
- Figura 86.** Efeito do íon formiato (0,05 até 0,8 M) na fluorescência do 2NOH $\lambda_{ex} = 280 \text{ nm}$, pH = 7,6. 112
- Figura 87.** Gráfico de k_1 versus a concentração molar do íon formiato, onde k_1 representa a constante de velocidade de formação da espécie 2NO^{-*}..... 113
- Figura 88.** Gráfico de k_1 versus a concentração molar do íon acetato, onde k_1 representa a constante de velocidade de formação da espécie 2NO^{-*}..... 115
- Figura 89.** Espectros de emissão do 2NOH ($1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$) na ausência e presença de trifluoroacetato de sódio (0,8 M) em pH = 7,6..... 116

- Figura 90.** Gráfico de k_1 versus a concentração molar de diferentes íons, onde k_1 representa a constante de velocidade de formação da espécie $2NO^*$ 117
- Figura 91.** Espectros de emissão fluorescente do $2NOH$ ($\lambda_{ex} = 280$ nm) em função da adição de acetato de sódio (0,005 até 2,0 M) em pH = 4,75, na presença de SB3-14 = 0,05 M. 118
- Figura 92.** Decaimento do $2NO^*$ em solução de SB3-14 = 0,05 M (A), na presença de 0,05 M (B), e 0,8 M (C) de acetato de sódio em pH = 4,75. 119
- Figura 93.** Gráfico de k_1 versus a concentração molar de diferentes íons, onde k_1 representa a constante de velocidade de formação da espécie $2NO^*$ 120
- Figura 94.** (A) Sucessivos espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 290$ nm) do ácido 2-naftóico em diferentes pHs (de pH = 0 até pH = 2,0). (B) Sucessivos espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 290$ nm) do ácido 2-naftóico em diferentes pHs (de pH = 2 até pH = 12,0). 120
- Figura 95.** Gráfico de pH *versus* intensidade de emissão em $\lambda_{em} = 380$ nm do ácido 2-naftóico. 121
- Figura 96.** Espectros de emissão fluorescente do $2COOH$ em água ($\lambda_{ex} = 280$ nm) em função da adição de NaH_2PO_4 (0,1 até 0,7 M) em pH = 6,0. 122
- Figura 97.** Decaimento do $2COOH^*$ em solução aquosa contendo 0,1 M (A), 0,3 M (B), e 1,0 M (C) de NaH_2PO_4 , pH = 6,0. 122
- Figura 98.** Gráfico de k_1 *versus* a concentração molar do NaH_2PO_4 , onde k_1 representa a constante de velocidade de formação da espécie $2COOH^*$ 123
- Figura 99.** (A) Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 390$ nm) do ácido 1-naftóico em diferentes pHs (de pH = 0 até pH = 2,0). (B) Espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 290$ nm) do ácido 1-naftóico em diferentes pHs (de pH = 0 até pH = 12,0). 124
- Figura 100.** Gráfico de pH *versus* intensidade de emissão em $\lambda_{em} = 394$ nm do ácido 1-naftóico. 124
- Figura 101.** Sucessivos espectros de emissão fluorescente do $1COOH$ em água, pH = 6,0, ($\lambda_{ex} = 280$ nm), e na presença de 0,5 M e 1,0 M de NaH_2PO_4 125
- Figura 102.** Decaimento do $1COOH^*$ em água (A), 0,05 M (B), e 0,8 M (C) de NaH_2PO_4 , pH = 6,0. 126

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Constantes de acidez e tempos de vida de fluorescência para 1-naftol e 2-naftol (Rosenberg & Brinn,1972).	63
Tabela 2. Valores de pK_a e pK_a^* obtidos experimentalmente (exp.) e nas literaturas (lit.):	75
Tabela 3. Valores de tempos de vida de fluorescência, em ns, do 2NOH experimentais e obtidos na literatura, em diferentes valores de pH:	76
Tabela 4. Valores de pK_a e pK_a^* do 1-naftol, obtidos experimentalmente (exp) ou pela literatura (lit):	80
Tabela 5. Valores de tempos de vida de fluorescência, em ns, do 1NOH experimentais e obtidos na literatura, em diferentes valores de pH:	81
Tabela 6. Comprimentos de onda de emissão das espécies neutras e aniônicas de 1NOH e 2NOH em H ₂ O, SDS (0,1 M) e SB3-14 (0,1 M). Constante de ligação das sondas em SDS e SB3-14, pH = 7,0:	86
Tabela 7. Tempos de vida, em ns, para as sondas 1NOH e 2NOH em água, em SDS e em SB3-14.	88
Tabela 8. Parâmetros estruturais selecionados do 1NOH e 2NOH	103
Tabela 9. Energia livre de solvatação ΔG^0 s(Es), afinidade protônica em fase-gasosa (PA), basicidade em fase gasosa (GB), energia livre padrão da reação (ΔG^0 (sol)), pK_a e ΔpK_a a B3LYP/6-31+G(d) nível da teoria. Solvente água:	104
Tabela 10. Comprimento de onda de excitação para o nível da teoria B3LYP/6-31+G(d)	105
Tabela 11. Comprimento de onda de emissão para o nível da teoria B3LYP/6-31+G(d):	106
Tabela 12. Valores k_1 e k_2 obtidos para a formação (k_1) e decaimento (k_2) da espécie 2NO*, em função da concentração molar do CH ₃ CO ₂ Na.	111
Tabela 13. Valores k_1 e k_2 obtidos para a formação (k_1) e decaimento (k_2) da espécie 2NO*, em função da concentração molar do formiato de sódio.	113
Tabela 14. Valores k_1 e k_2 obtidos para a formação (k_1) e decaimento (k_2) da espécie 2NO*, em função da concentração molar do propionato de sódio.	114
Tabela 15. Valores k_1 e k_2 obtidos para a formação (k_1) e decaimento (k_2) da espécie 2NO*, em função da concentração molar do AcONa:114	
Tabela 16. Valores k_1 e k_2 obtidos para a formação (k_1) e decaimento (k_2) da espécie 2NO*, em função da concentração molar do trifluoracetato de sódio:.....	116

Tabela 17. Valores k_1 e k_2 obtidos para a formação (k_1) e decaimento (k_2) da espécie 2NO^* , em função da concentração de NaClO_4	117
Tabela 18. Valores de k_1 obtidos para a formação da espécie 2NO^* , em H_2O , D_2O e SB3-14 em função da concentração molar do NaAcO :..	119
Tabela 19. Valores de k_1 e k_2 obtidos para a formação (k_1) e desaparecimento (k_2) da espécie 2COOH^* , em H_2O , em função da concentração molar do NaH_2PO_4	123

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Representação esquemática da reação do anidrido benzóico com o íon hidróxido.	37
Esquema 2. Representação esquemática da reação de hidrólise ácida específica do 2-(p-heptiloxifenil)-1,3-dioxolano (HPD).	38
Esquema 3. Equilíbrio de protonação do ácido 1-hidroxi-2-naftóico. .	38
Esquema 4. Comportamento característico do denominado “efeito camaleão” de micelas dipolares iônicas (Tondo <i>et al.</i> , 2007).	41
Esquema 5. Equilíbrio de protonação do 4-carboxi-1-n-dodecilpiridínio (Priebe <i>et al.</i> , 2008).	42
Esquema 6. Reação do metil naftaleno-2-sulfonato (MeONs) com o íon Γ^-	44
Esquema 7. Representação estrutural do HPC e da SB3-14.	45
Esquema 8. Reação do anidrido naftóico com o íon hidróxido.	46
Esquema 9. (A) ligação de ânions em micelas de SB3-14, (B) ligação de ânions em micelas de HPC (Priebe <i>et al.</i> , 2010).	46
Esquema 10. Ciclo de Förster para pK_a e pK_a^* , onde HA é o ácido não dissociado e A^- é a base conjugada (Förster, 1950; Rohatgi-Mukerjee, 1992).	57
Esquema 11. Equilíbrio de dissociação de uma espécie ROH* no estado excitado onde k_w e k'_w são as constantes de velocidade para as reações de transferência de próton em água.	60
Esquema 12. Hidrólise ácido catalisada por H^+ de dioxolanos.	98
Esquema 13. Reação ácido-base de uma hipotética molécula NOH. .	103
Esquema 14. Reação entre o $2NOH^*$ e íon acetato onde k_{PT} é a constante de velocidade para a reação de transferência de próton.	109

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CMC	Concentração micelar crítica
CTABr	Cloreto de cetiltrimetilamônio
SDS	Dodecilsulfato de Sódio
SB3-10	<i>N</i> -decil- <i>N,N</i> -dimetilamino-1-propanosulfonato
SB3-12	<i>N</i> -dodecil- <i>N,N</i> -dimetilamino-1-propanosulfonato
SB3-14	<i>N</i> -tetradecil- <i>N,N</i> -dimetilamino-1-propanosulfonato
SB3-16	<i>N</i> -hexadecil- <i>N,N</i> -dimetilamino-1-propanosulfonato
1NOH	1-naftol
2NOH	2-naftol
1COOH	Ácido 1-naftóico
2COOH	Ácido 2-naftóico
HPC	<i>n</i> -hexadecilfosforilcolina
HPD	2-(<i>p</i> -heptiloxifenil)-1,3-dioxolano
POPOP	1,4-bis (5 - feniloxazol-2-il) benzeno
M	mol por litro ou ainda mol por decímetro cúbico
s	Segundo(s)
ns	Nanosegundo(s)
nm	Nanômetro(s)
cm	Centímetro(s)
DNA	Ácido desoxirribonucleico
S ₀	Estado eletônico singlete fundamental
S ₁	Primeiro estado eletrônico singlete excitado
S ₂	Segundo estado eletrônico singlete excitado
T ₁	Primeiro estado eletrônico triplete excitado
($\bar{\nu}$)	Número de onda
$\Delta\bar{\nu}$	Variação do número de onda
h	Constante de Planck
c	Velocidade da luz
u.a.	Unidade arbitrária
UV	Ultravioleta
UV/Vis	Ultravioleta e visível
HPTS	1-hidroxipireno-3,6,8-trisulfonato
pH	Logaritmo da concentração hidrogeniônica
pK _a	Logaritmo da constante de acidez
pK _a *	Logaritmo da constante de acidez no estado excitado
τ	Tempo de vida de fluorescência
Φ	Rendimento quântico

ΔG	Varição da energia livre de Gibbs
ΔH	Varição de Entalpia
ΔS	Varição da Entropia
T	Temperatura
HA	Representação de um ácido com seu próton ionizável
A^-	Representação de uma base conjugada do ácido HA
E_{HA}	Energia da transição eletrônica de HA
E_{A^-}	Energia da transição eletrônica de A^-
R	Constante dos gases
N	Número de Avogadro
K	Kelvin
k_B	Constante de Boltzmann
$^{\circ}C$	Grau(s) Celsius
x	Distância da superfície carregada
n^+	Número de íons positivos por unidade de volume
n^-	Número de íons negativos por unidade de volume
z	Carga elétrica do íon
δ	Espessura da camada de Stern
ζ	Potencial zeta
n_0	Concentração de cada espécie iônica em solução
a	Área da cabeça polar
ℓ	Comprimento da cadeia de hidrocarboneto
v	Volume da cadeia de hidrocarboneto
μ_N^0	Potencial químico de um agregado de tamanho N
R	Raio da micela
D	Comprimento de Debye
a_0	Área da cabeça polar do surfactante ocupada na micela
μ_N^V	Termo do potencial químico referente ao volume de um agregado
μ_N^S	Termo do potencial químico referente a superfície de u agregado
μ_N^C	Termo do potencial químico referente a curvatura de u agregado
γ	Tensão interfacial
cal	Caloria (unidade de energia)
mol	Unidade para quantidade de matéria ($6,022 \times 10^{23}$)
CH_3	Grupo metila terminal
CH_2	Grupo metila secundário
N_{agg}	Número de agregação
F	Fluoróforo

S	Supressor
I_0	Intensidade de fluorescência na ausência de supressor
I_S	Intensidade de fluorescência na presença do supressor

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem como enfoque principal investigar a capacidade de concentração de íons em diferentes surfactantes bem como determinar o pH aparente desenvolvido por fases micelares, especialmente dipolares iônicas, na presença e ausência de cátions e/ou ânions, através de técnicas espectroscópicas que permitam obter provas físicas do caráter ácido ou básico gerado por esses sistemas nanoestruturados.

1.1. Justificativa

Atualmente o uso de surfactantes vai além da aplicação como um simples sabão. Pode-se produzir e estabilizar nanopartículas metálicas com tamanho e forma controlados pelas condições micelares (Pileni, 2003), estabilizar complexos entre sondas orgânicas e metais (Sapeli *et al.*, 2007; Idrees M. *et al.*, 2011), determinar a concentração de íons metálicos ecologicamente importantes (Vargas *et al.*, 2005), catalisar reações químicas importantes do ponto de vista biológico, como por exemplo, ésteres de fosfato (Silva *et al.*, 2009), inibir ou acelerar a velocidade de hidrólise de anidridos e outras hidrólises espontâneas (Al-Lohedan *et al.*, 1982), etc.

Micelas dipolares iônicas de sulfobetaínas (SB) são formalmente neutras, porém apresentam um importante efeito que é a incorporação aniônica específica, chamada de **efeito camaleão**, que consiste em ligar e trocar ânions especificamente com a solução e, como consequência, alterar a concentração hidrogeniônica da pseudo-fase micelar (Priebe *et al.*, 2008).

A hexadecilfosforilcolina (HPC) é um surfactante dipolar iônico que possui o grupo aniônico no interior da micela e o catiônico na superfície, ordem oposta a encontrada em sulfobetaínas. Entretanto, incorpora ânions ao invés de cátions e, essa incorporação é similar a observada para sulfobetaínas (efeito camaleão) (Priebe *et al.*, 2010).

Como método de quantificação de efeitos provocados pelas cargas superficiais desenvolvidas por sistemas micelares nanoestruturados de diferentes surfactantes, na presença e ausência de cátions e ânions, utilizam-se sondas fluorescentes como, por exemplo,

naftóis substituídos que possuem um equilíbrio de protonação que permite sua quantificação por técnicas fluorimétricas.

O estudo do desenvolvimento de cargas superficiais, nesses sistemas nanoestruturados, é de grande importância para o entendimento de anfifílicos biológicos como esfingomielinas e fosfolipídeos. Estas últimas são moléculas anfifílicas encontradas na maioria das membranas plasmáticas das células animais. Como o nome sugere, a esfingomielina está presente na bainha de mielina que reveste e isola os axônios e neurônios. Suas propriedades isolantes facilitam a rápida transmissão dos impulsos nervosos (Motta, 2009).

Para facilitar a compreensão do presente trabalho, apresenta-se uma revisão bibliográfica que permite fundamentar o estudo proposto, enfocando os temas centrais, a saber:

- i) o meio micelar e suas características físico-químicas; e
- ii) o fenômeno da fluorescência, em termos de fundamentos básicos, por ser a técnica analítica central para o estudo do comportamento químico dos sistemas de interesse.

Estes temas serão descritos detalhadamente, especialmente os aspectos relacionados para o desenvolvimento deste trabalho.

1.2. O meio micelar e suas características físico-químicas

1.2.1. *Interfaces com cargas elétricas superficiais*

A maior parte dos sistemas sólidos e agregados coloidais adquirem uma carga elétrica superficial quando colocadas em contato com um meio polar (por exemplo, aquoso). Os possíveis mecanismos de criação dessas cargas são: i) ionização de grupos na superfície; ii) adsorção e/ou iii) dissolução de íons. A carga superficial influencia a distribuição dos íons próximos a ela. Íons de carga oposta (contra-íons) são atraídos pela superfície e íons de carga de mesmo sinal (co-íons) são repelidos da superfície. Esse fato, mais a tendência à mistura provocada pela agitação térmica, levam a formação de uma **dupla camada elétrica**, constituída por duas partes, uma superfície carregada, e um meio polar em que se distribuem, de maneira difusa, co-íons e contra-íons, estes últimos em excesso para manter a neutralidade elétrica (Shaw, 1975; Adamson, 1976).

Uma carga superficial pode surgir em virtude de adsorção desigual de íons com cargas opostas, gerando superfícies com carga

positiva ou negativa. Superfícies em contato com meios aquosos apresentam-se mais frequentemente com carga negativa, e não positiva. Isso porque cátions são mais hidratados, apresentando assim maior tendência de permanecer no meio aquoso, ao passo que ânions maiores, menos hidratados e mais polarizáveis apresentam maior tendência de serem adsorvidos especificamente (Shaw, 1975).

O modelo descritivo da dupla camada elétrica desenvolvido por Gouy e Chapman baseia-se nos seguintes fatos:

- 1- A superfície é plana, de extensão infinita e com cargas distribuídas de maneira uniforme.
- 2- Os íons na parte difusa da dupla camada são considerados como cargas puntiformes distribuídos de acordo com a distribuição de Boltzmann.
- 3- O solvente influencia a dupla camada através de sua constante dielétrica, que tem o mesmo valor através de toda a parte difusa.
- 4- Supõe-se para estudo, um eletrólito isolado simétrico, de carga Z . Essa consideração facilita as derivações, perdendo-se pouco em exatidão, dada a menor importância dos co-íons.

Seja Ψ_0 o **potencial elétrico** em uma superfície plana e Ψ o potencial elétrico a uma distância x da superfície, na direção do seio da solução do eletrólito, considerando uma superfície carregada positivamente e aplicando a distribuição de Boltzmann, tem-se:

$$n^- = n_0 e^{Z e \Psi / k_B T} \quad (\text{equação 1}) \quad \text{e} \quad n^+ = n_0 e^{-Z e \Psi / k_B T} \quad (\text{equação 2})$$

Em que n^+ e n^- são os números de íons positivos e negativos por unidade de volume, respectivamente, em pontos nos quais o potencial é Ψ (isto é, onde a energia potencial elétrica é $Z e \Psi$ e $-Z e \Psi$, respectivamente, n_0 a concentração estequiométrica em solução de cada espécie iônica, " k_B " é a constante de Boltzmann, " T " a temperatura, " Z " a carga do eletrólito e " e " é a carga do elétron (Shaw, 1975; Adamson, 1976).

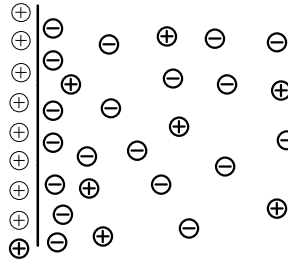


Figura 1. Representação esquemática da dupla camada elétrica difusa (SHAW, 1975).

O Potencial elétrico Ψ decresce exponencialmente à medida que aumenta a distância da superfície carregada, segundo a equação 3 (Shaw, 1975):

$$\Psi = \Psi_0 \exp [-k x] \quad \text{Equação (3)}$$

Mostrando que com potenciais baixos, o potencial decresce exponencialmente a medida que aumenta a distância de uma superfície carregada. Nas proximidades da superfície o potencial deve ser relativamente alto e a equação de Debye-Huckel não pode ser aplicada (Shaw, 1975; Adamson, 1976).

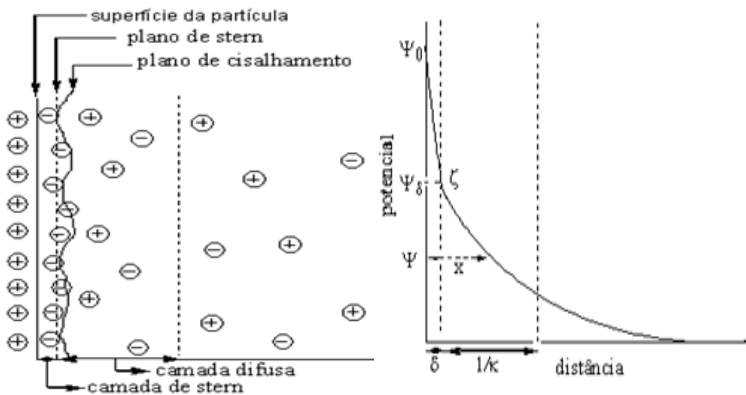


Figura 2. Representação esquemática da estrutura da dupla camada elétrica, de acordo com a teoria de Stern onde ψ_0 é o potencial da superfície carregada δ é o potencial da camada de Stern, δ a espessura da camada de Stern e ζ o potencial zeta (Shaw, 1975).

Stern propôs um modelo no qual a dupla camada se divide em duas partes, separadas por um plano (o plano de Stern), o qual se estende desde a superfície até uma distância equivalente ao raio do íon hidratado. Stern considerou que nesta camada existe a possibilidade de adsorção iônica específica (Shaw, 1975; Adamson, 1976).

O valor de Ψ_δ pode ser determinado a partir de experimentos eletro-cinéticos. O comportamento eletro-cinético depende do potencial na superfície de cisalhamento entre a superfície carregada e a solução de eletrólito. Esse potencial é chamado de **potencial eletro-cinético** ou **potencial zeta (ζ)**. Além dos íons situados na camada de Stern, certa quantidade de solvente será também incorporada à superfície carregada, participando da unidade eletro-cinética. É razoável, portanto, supor que o plano de cisalhamento se situe um pouco mais afastado da superfície do plano de Stern, e é razoável supor que ζ será um pouco menor que Ψ_δ (Figura 2). Em experimentos que visam comprovar a teoria da dupla camada, é comum considerar como idênticos os planos Ψ_δ e ζ , e o erro introduzido devido a esta suposição é geralmente pequeno. Quaisquer diferenças entre Ψ_δ e ζ serão mais pronunciadas em potenciais elevados, e com elevadas concentrações do eletrólito (Shaw, 1975; Adamson, 1976).

1.2.2. Micelas, microemulsões e estruturas nanoorganizadas

Surfactantes são moléculas anfifílicas que possuem em sua estrutura um grupo (cabeça) hidrofílico e uma cadeia de hidrocarbonetos (cauda) de natureza hidrofóbica conforme representado na Figura 3 (Pool *et al.*, 2005). Moléculas com este tipo de estrutura podem associar-se espontaneamente em solução aquosa diluída (10^{-1} - 10^{-5} M) gerando agregados de vários tipos, formas e tamanhos (Figura 4). As características dos agregados formados são determinadas pela estrutura molecular do surfactante e podem ser pequenas micelas globulares, grandes micelas cilíndricas ou vesículas esféricas (Nagarajan, 1986; Bunton *et al.*, 1991).

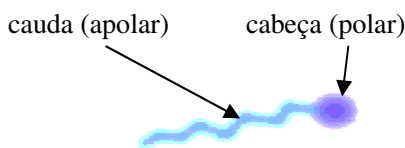


Figura 3. Representação esquemática de um surfactante.

A formação de agregados permite minimizar o contato da cauda com as moléculas de água, buscando o decréscimo da energia livre do sistema (Evans *et al.*, 1986). Se a água fosse capaz de solubilizar da mesma forma a cabeça polar e a cadeia alquílica do surfactante, não aconteceria a formação de estruturas organizadas (Pileni, 2003).

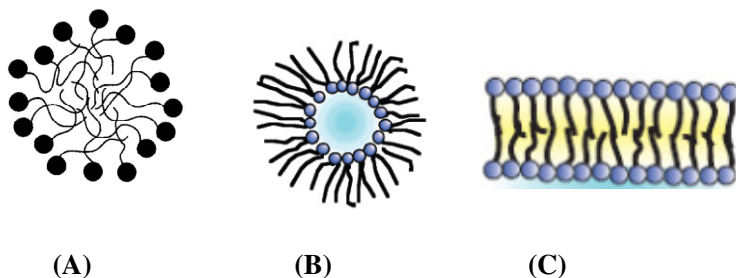


Figura 4. **A)** Representação de uma micela típica, **(B)** micela reversa e **(C)** agregado em forma de bicamada (Pileni, 2003).

A auto-associação dos anfifílicos é governada por duas forças opostas. A força hidrofóbica, que favorece a expulsão da cauda do surfactante do meio aquoso formando o fluido orgânico que constitui o interior da micela, e a força repulsiva das cabeças polares que limita a auto-associação em agregados relativamente pequenos (Tanford, 1974).

Agregados micelares associam-se dinamicamente em solução aquosa a partir da concentração micelar crítica (CMC). Em concentrações menores que a CMC o tensoativo está na forma de monômeros. Em concentrações acima da CMC as micelas possuem um diâmetro entre 3-6 nm com um número de agregação médio de 30-200 monômeros e, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas. A CMC depende da estrutura do tensoativo e de condições experimentais como força iônica, contra-íons, temperatura, etc. (Maniasso, 2001).

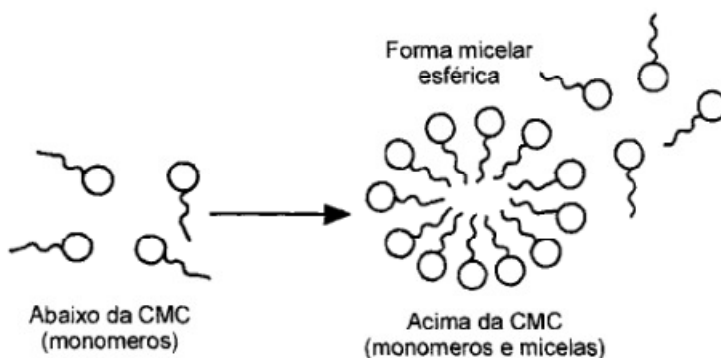


Figura 5. Formação de um agregado micelar (Maniasso, 2001).

O processo de formação dos agregados ocorre num intervalo pequeno de concentrações e pode ser detectado pela variação brusca produzida em propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do tensoativo. Exemplos de propriedades são: tensão superficial, detergência, pressão osmótica e condutividade (tensoativos iônicos), como pode ser visto na Figura 6 (Maniasso, 2001).

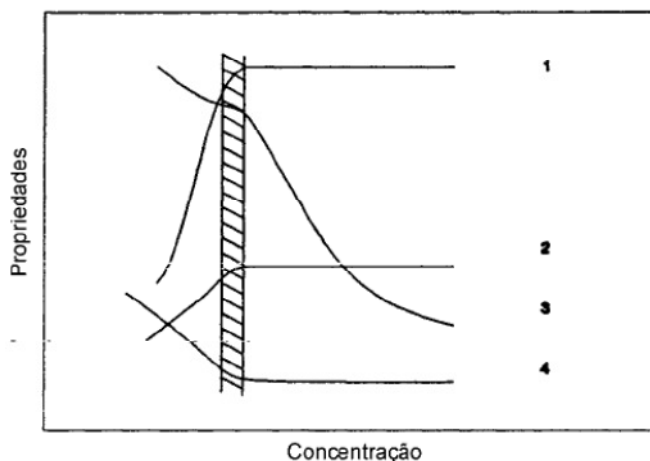


Figura 6. Variação de algumas propriedades físico-químicas em função da concentração do tensoativo: (1) detergência, (2) pressão osmótica, (3) condutividade equivalente, (4) tensão superficial. A área hachurada corresponde a CMC (Maniasso, 2001).

1.2.3. Modelos teóricos de micelas e auto-agregados de moléculas surfactantes

Para compreender a importância do estudo de nanoagregados utiliza-se aqui a analogia proposta por Menger e colaboradores (2010) como ilustração. Partindo do nível atômico, para o molecular, para o coloidal e para o celular, cada um desses níveis, pode dar um conjunto de informações mais enriquecido que aquele de maior tamanho. Esta seqüência envolve um aumento na organização da matéria no qual cada membro abrange partes que pertencem a outro nível que precede o mesmo. As propriedades de um agregado grande e complexo, não podem ser compreendidas como uma simples extrapolação das propriedades de um de seus componentes. Assim, novas propriedades aparecem em cada nível de complexidade.

Portanto, acredita-se que cada um desses níveis: micelas, microemulsões e estruturas nanoorganizadas devem ser visualizados como sistemas que devem ser estudados para entender o comportamento global observado em sistemas de maior dimensão. Esta a grande motivação deste estudo.

Microemulsões são isotrópicas e dispersões opticamente claras de óleo-em-água (O/W) ou água-em-óleo (W/O), onde “óleo” é um hidrocarboneto. Estas gotículas possuem dimensões em uma faixa de 5 - 50 nm, são termodinamicamente estáveis e formam-se espontaneamente quando quatro componentes são misturados em proporções específicas: água, óleo, surfactante e co-surfactante (em geral, um álcool de baixa massa molar). Microemulsões representam uma “comunidade” de moléculas que são estáveis apenas pela ação de cooperar (Menger *et al.*, 2010).

Agregados (micela, vesícula, gota, etc.) podem aparecer dentro da fase aquosa ou na fase orgânica. Estes agregados podem ser micelas contendo um pouco de óleo, disperso em água ou micelas invertidas contendo um pouco de água, dispersa em óleo (Mitchell & Ninham, 1981). Este conhecimento possui grande aplicabilidade em áreas de interesse de aplicação direta industrial e de interesse acadêmico.

Equações rigorosas permitem descrever o comportamento e as propriedades desses agregados em função de volume, tamanho, raio micelar, número de agregação e concentração micelar crítica (CMC). Assim, em princípio, pode-se prever a estrutura tridimensional dos agregados formados, Figura 8, em solução aquosa ou orgânica, com base nas dimensões dos surfactantes (Tanford, 1974).

A seguir, apresentam-se dois exemplos de modelos aplicados especificamente a micelas. O primeiro relaciona questões físico-químicas relevantes para determinar a natureza das superfícies das micelas, e o segundo, é baseado em questões matemáticas relacionadas com as dimensões dos sistemas e problemas de empacotamento, propondo critérios para formação de diversos tipos de agregados.

1.2.3.1. Modelo micelar de Stigter

Dentre os modelos de micelas, destaca-se o modelo descrito por Stigter que possui uma ampla aceitação (Figura 7).

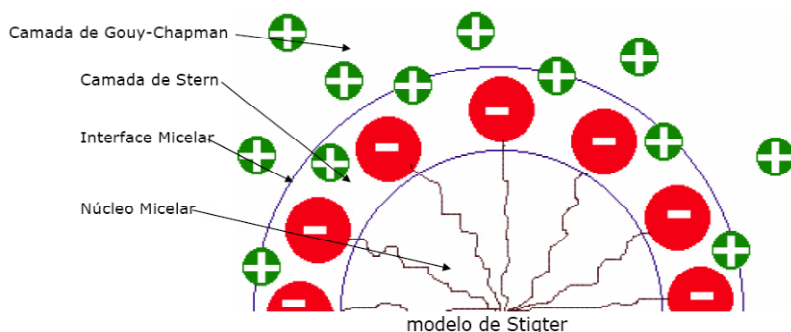


Figura 7. Representação de uma micela para um surfactante aniônico, segundo o modelo de Stigter.

Segundo Stigter, os monômeros se agregam organizadamente na forma de uma esfera, com as caudas hidrofóbicas voltadas para o centro da esfera, formando o núcleo, e as cabeças hidrofílicas voltadas para a superfície da esfera, formando a interface com a água. O diâmetro do núcleo da micela esférica depende do tamanho da cauda do surfactante. A camada de Stern é formada por cabeças iônicas dos surfactantes e seus respectivos contra-íons não dissociados formando uma dupla camada elétrica compacta que circunda a superfície externa da esfera micelar. A camada mais externa e difusa, contendo os ânions remanescentes é denominada de camada de Gouy-Chapman (Shaw, 1975).

1.2.3.2. Modelo de empacotamento para formação de agregados

A teoria de auto-agregação dos surfactantes moleculares dentro das micelas e bicamadas foi proposta por Israelachvili e colaboradores, analisando as dimensões de um surfactante (Israelachvili *et al.*, 1976).

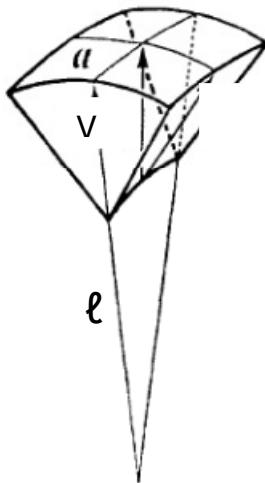


Figura 8. Dimensões de um surfactante, onde “a” é a área da cabeça polar, “v” o volume da cadeia de hidrocarbonetos e “l “ é o comprimento da cauda.

A estrutura tridimensional dos agregados formados depende intrinsecamente das dimensões do surfactante, sendo que para a formação de micelas esféricas, as condições necessárias para um empacotamento ideal indicam que é necessário satisfazer que a razão v/a $l < 1/3$, sendo que para micelas cilíndricas a razão deve obedecer ao critério $1/3 < v/a$ $l < 1/2$, e para bicamadas ou vesículas a razão deve ser $1/2 < v/a$ $l < 1$ e, finalmente, para micelas reversas v/a $l > 1$ (Israelachvili *et al.*, 1976).

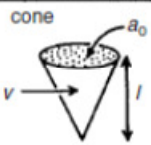
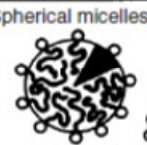

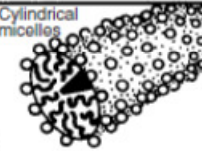

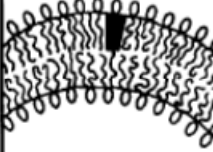

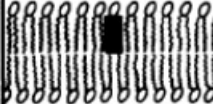

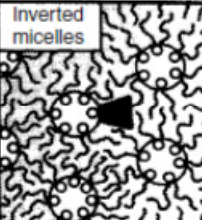
P	Surfactant Shape	Self-Assembly Shape
$<1/3$	cone 	Spherical micelles 
$1/3-1/2$	Truncated cone 	Cylindrical micelles 
$1/2-1$	Truncated cone 	Flexible bilayers, vesicles 
~ 1	Cylinder 	Planar bilayers 
>1	Inverted truncated cone or wedge 	Inverted micelles 

Figura 9. Representação esquemática da forma do surfactante e do tipo de agregado formado para vários valores do parâmetro de empacotamento P ($P = v/a \ell$) (Israelachvili, 1985; Zana, 2005).

O potencial químico (μ_N^0) de um agregado de tamanho N segundo a teoria descrita por Israelachvili, Mitchell e Ninham

(Israelachvili *et al.*, 1976) pode ser escrita como a soma de alguns termos:

$$\mu_N^0 = \mu_N^V + \mu_N^S + \mu_N^C + \text{“termo de empacotamento”} \quad \text{Equação (4)}$$

onde μ_N^V correde ao “termo do volume”, μ_N^S descreve a contribuição do “termo da superfície”, μ_N^C corresponde ao efeito do “termo da curvatura” e ainda temos a contribuição do “empacotamento”.

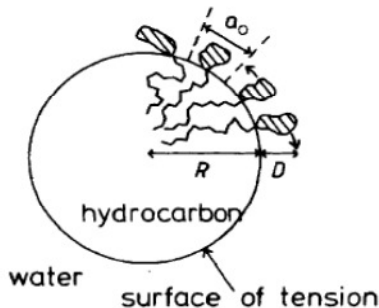


Figura 10. Representação esquemática do modelo de micela esférica onde R é o raio, D o comprimento de Debye e a_0 a área da cabeça polar do surfactante ocupada na micela (Mitchell & Ninham, 1981).

Segue na continuação uma breve descrição dos diversos termos que compõem o potencial químico (μ_N^0) de um agregado:

Termo de empacotamento. A suposição inicial é de que o interior do agregado é líquido (Mitchell & Ninham, 1981) e, os autores explicam que a ocorrência de um espaço cheio de água dentro do interior de um agregado (região oleosa), resultaria num aumento na energia livre, excluindo essa possibilidade de consideração. Isso pode ser levado em conta matematicamente assumindo que $\mu_N^0 = \infty$, com isso, um critério de empacotamento é violado.

Para micelas esféricas e cilíndricas o critério inicial de empacotamento é que: $R < \ell_c$.

Onde ℓ_c é o **comprimento crítico da cauda**, considerado como 80-90% do comprimento da cadeia completamente estendida para bicamadas. O critério de empacotamento é útil e simplificado (Mitchell & Ninham 1981).

A energia ganha pela remoção de uma cadeia alquílica da água para um líquido formado por hidrocarbonetos é aproximadamente 2111 cal/mol para um grupo terminal CH₃ e 820 cal/mol por cada grupo CH₂. Quando a transferência é da água para o interior de uma micela a energia ganha por grupo CH₂ é um pouco menor, aproximadamente 770 cal/mol, devido à perda de entropia pela restrição de liberdade de movimento dentro da micela (Tanford, 1979).

Termo referente ao volume (μ_N^V) é um termo constante para todos os agregados e, corresponde a medida da energia livre hidrofóbica pela remoção das caudas hidrocarbônicas da água, assumindo como oleosa a fase com todas as caudas no interior da micela. O interior é assumido como sendo fluído na estimativa da energia livre de transferência (Mitchell *et al.*, 1981).

Termo referente à superfície (μ_N^S). Este inclui um termo “ γa ” que permite que as caudas hidrofóbicas tenham algum contato com a água. Onde “ a ” é a área por molécula de surfactante e “ γ ” é a tensão interfacial. Existe ainda um termo para medir a interação dos grupos cabeça do surfactante. Essas interações incluem repulsão estérica e eletrostática, mudanças de hidratação e, outras forças ainda não quantificadas. Em relação aos termos de origem eletrostática, a descrição fenomenológica fornece um termo proporcional a “ $1/a$ ”. A contribuição total da superfície pode então ser escrita como:

$$\mu_N^S = \gamma(a + a_0^2/a) \quad \text{Equação (5)}$$

e, tem um valor mínimo correspondente a $2\gamma a_0$ considerando uma área ideal a_0 por cabeça. Esta forma de expressar a contribuição repulsiva para μ_N^S não pode ser considerada literalmente e sua forma precisa é desconhecida. Entretanto, a descrição matemática das contribuições da superfície que reconhece forças competitivas deve considerar uma área ideal “ a ” por cabeça e, portanto, a formulação matemática é a mesma (Mitchell *et al.*, 1981).

μ_N^C (termo referente a curvatura). Em soluções de micelas iônicas persiste um modelo eletrostático, numa superfície curva ao invés de plana. Na superfície o termo “ a ” em $\gamma a_0^2/a$ pode ser trocado por $a(1+D/R)$ onde R é a média do raio de curvatura e D o comprimento de Debye. Uma forma alternativa de visualizar um mecanismo para efeitos de curvatura é imaginar que o centro de ação para a repulsão das cabeças é deslocado a uma distância D da interface água-“óleo”. Então “ a ” pode ser substituído pelo termo $a(1+D/R)^2$ (Mitchell *et al.*, 1981).

1.2.4. Classificação dos surfactantes

Surfactantes Catiônicos. São classificados como catiônicos os surfactantes que apresentam uma ou mais cargas positivas em sua cabeça. Um exemplo típico é o brometo de dodeciltrimetilamônio (DTABr), um composto comum em produtos de limpeza e cosméticos.

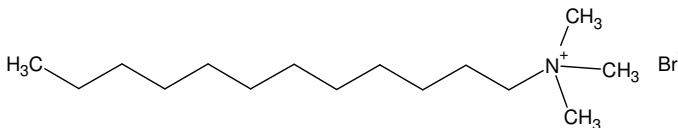


Figura 11. Representação estrutural do brometo de dodeciltrimetilamônio (DTABr).

Micelas formadas por surfactantes catiônicos como brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTABr) são muito utilizadas para catalisar ou acelerar reações químicas devido a sua capacidade de concentrar reagentes orgânicos hidrofóbicos e reagentes nucleofílicos aniônicos (Bunton *et al.*, 1991), quando em solução aquosa e em concentrações maiores que a concentração micelar crítica ($CMC = 8,8 \times 10^{-4} M$; Mesa, 1990).

Surfactantes Aniônicos. São os que possuem uma ou mais cargas negativas na cabeça e, são utilizados como catalisadores devido a sua capacidade de concentrar reagentes catiônicos (Bunton *et al.*, 1991). Um exemplo típico de surfactante aniônico é o dodecil sulfato de sódio ($CMC = 8,1 \times 10^{-3} M$; Moraes & Resende, 2004).

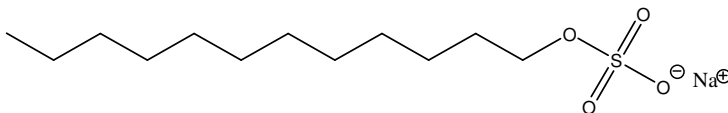


Figura 12. Representação estrutural do dodecil sulfato de sódio (SDS).

Surfactantes iônicos como SDS formam preferencialmente pequenas micelas com números de agregação entre 64 e 117, em função de sua concentração e da concentração de sal adicionado (Quina *et al.*, 1995; Schuch *et al.*, 2007).

Surfactantes Neutros. São aqueles que possuem uma cabeça polar hidrofílica sem cargas, um exemplo é o polioxietileno (23) representado a seguir.

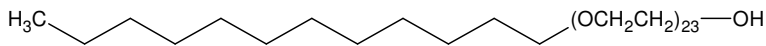


Figura 13. Representação estrutural do polioxietileno (23).

Surfactantes zwitteriônicos. São aqueles que possuem cargas positiva e negativa na mesma estrutura molecular, como a sulfobetaina abaixo (SB3-14).

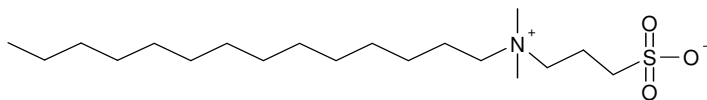


Figura 14. Representação estrutural da sulfobetaina (SB3-14).

Micelas tipo sulfobetainas são formalmente neutras, mas podem eventualmente ligar ânions e cations, no entanto, em menor quantidade que micelas catiônicas.

1.2.5. Ligação de ânions em micelas dipolares iônicas de sulfobetainas

A distribuição de ânions entre a fase aquosa e a pseudo-fase micelar pode ser monitorada por eletroforese capilar, a qual fornece evidência do potencial da superfície micelar (Marte *et al.*, 2007). A Figura 15 mostra um comportamento típico de uma isoterma de Langmuir, onde a adição de NaClO_4 ligado em micelas de sulfobetainas, aumenta em função da $[\text{NaClO}_4]$, até atingir um máximo de ClO_4^- ligado na micela, que corresponde ao patamar atingido.

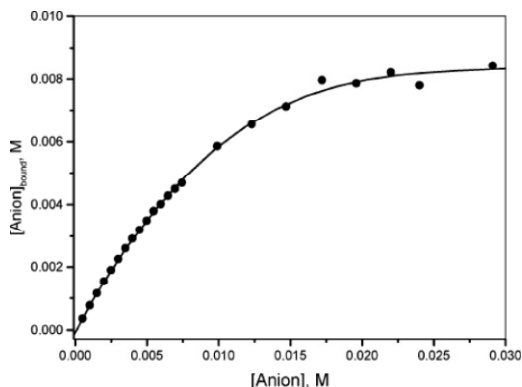


Figura 15. Gráfico de Langmuir mostrando a concentração de ClO_4^- ligado em função da concentração total de NaClO_4 (●) em 0,05 M de SB3-14, pH = 9,0 e 25°C (Marte *et al.*, 2007).

O potencial da superfície de micelas formadas pela SB3-14 na presença de diferentes ânions pode ser visto na Figura 16, a qual mostra que a adição de sais transforma as micelas de sulfobetâinas, inicialmente neutras, em micelas de caráter aniônico (Marte *et al.*, 2007).

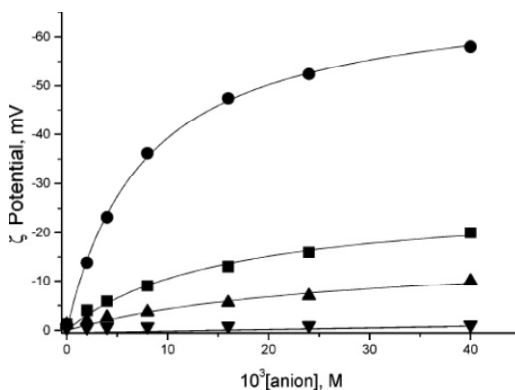
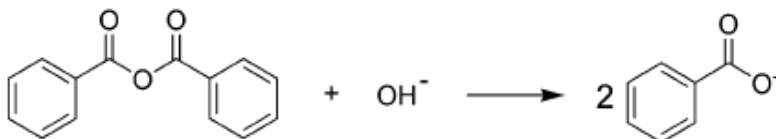


Figura 16. Efeito da adição dos ânions, (●) perclorato, (■) brometo, (▲) cloreto e (▼) hidróxido no potencial zeta de micelas de SB3-14 a 25°C, [SB3-14] = 0,05, 3×10^{-3} M de tampão (tetraborato de sódio), pH = 9,0 (Marte *et al.*, 2007).

Os resultados da eletroforese capilar indicam que a ligação de ânions, em micelas de sulfobetaínas, segue a ordem de incorporação, $\text{ClO}_4^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^-$, uma ordem semelhante a série de Hofmeister e, que está relacionada com a energia de hidratação dos ânions. A ligação ânion específica satura em valores muito menores que a razão 1:1 de ânions por grupo cabeça do surfactante (Marte *et al.*, 2007).

A incorporação de íons ClO_4^- nas micelas de sulfobetaínas diminui a concentração de OH^- na fase micelar, o que pode ser confirmado pela inibição da reação de hidrólise do anidrido benzóico, em micelas de SB3-14, causada pela adição de NaClO_4 em uma solução micelar tamponada de sulfobetaínas (Esquema 1 e Figura 17). A dependência de k_{obs} em função da $[\text{NaClO}_4]$ segue a incorporação de ClO_4^- em micelas de SB3-14 com exclusão quantitativa de OH^- da fase micelar (Marte *et al.*, 2007).



Esquema 1. Representação esquemática da reação do anidrido benzóico com o íon hidróxido.

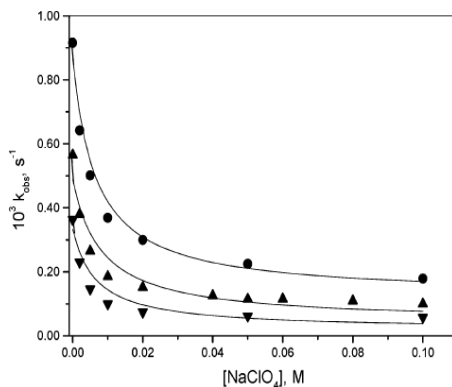
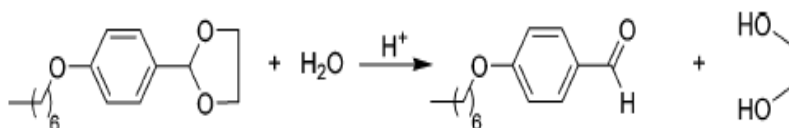
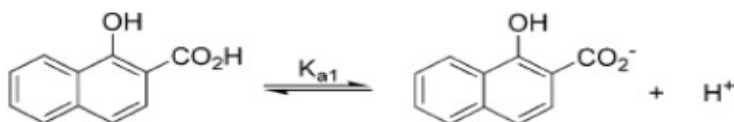


Figura 17. Constante de velocidade para a hidrólise do anidrido benzóico em solução 0,05 M de SB3-10 (●), SB3-12 (▲), SB3-14 (▼), pH = 9,0 e 25 °C (Marte *et al.*, 2007).

Outras provas do caráter ácido adquirido pela adição de sais em soluções micelares de SB3-14 podem ser a diminuição da constante de velocidade da reação de hidrólise ácida específica do 2-(*p*-heptiloxifenil)-1,3-dioxolano (HPC; Esquema 2) e o efeito no equilíbrio de protonação do ácido 1-hidroxi-2-naftóico (Esquema 3), os quais são afetados pela adição de NaClO_4 , o que induz um caráter aniônico na micela e atrai íons H_3O^+ para a fase micelar (Tondo *et al.*, 2007).



Esquema 2. Representação esquemática da reação de hidrólise ácida específica do 2-(*p*-heptiloxifenil)-1,3-dioxolano (HPD).



Esquema 3. Equilíbrio de protonação do ácido 1-hidroxi-2-naftóico.

A Figura 18 mostra k_{obs} para a hidrólise do 2-(*p*-heptiloxifenil)-1,3-dioxolano versus \log da concentração de HCl e HClO_4 , indicando que o ácido perclórico, aumenta a velocidade da reação de forma mais efetiva que HCl (Tondo *et al.*, 2007).

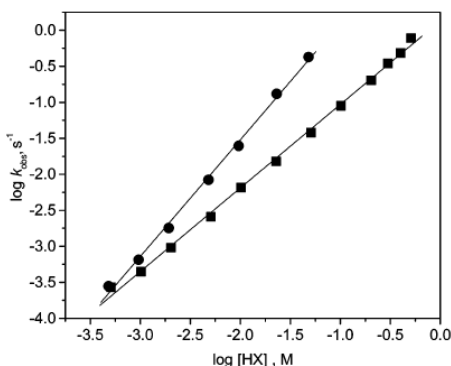


Figura 18. Gráfico de $\log k_{\text{obs}}$ para a hidrólise do 2-(*p*-heptiloxifenil)-1,3-dioxolano (HPD) versus $\log [\text{HCl}]$ (■) e $\log [\text{HClO}_4]$ (●), 0,05 M SB3-14, a 25 °C (Tondo *et al.*, 2007).

A adição de diferentes ânions em soluções de sulfobetainas, aumentam a velocidade de hidrólise do HPD na seguinte ordem $\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- \sim \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^-$, como mostra a Figura 19 (Tondo *et al.*, 2007).

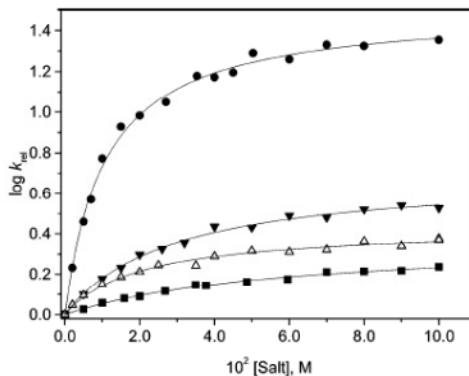


Figura 19. Efeito salino no $\log k_{\text{rel}}$ para a hidrólise do HPD com 0,05 M de HCl e 0,05 M de SB3-14 a 25 °C: NaCl (■); NaBr (▲); NaNO₃(▼); NaClO₄ (●). Sem adição de sal, $k_{\text{obs}} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Tondo *et al.*, 2007).

A incorporação denominada “**ânion específica**”, em micelas de sulfobetainas, induz a formação de um caráter aniônico, atraindo íons H_3O^+ que são responsáveis pelo aumento na velocidade da hidrólise do HPD. Para quantificar os íons H_3O^+ na pseudo-fase micelar de sulfobetainas, os autores (Tondo *et al.*, 2007) utilizaram o equilíbrio de protonação do ácido 1-hidroxi-2-naftóico que pode ser medido através da variação de absorvância em 358 nm e quantificado usando a equação 6.

$$\text{pH}_{\text{app}} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{NA}^-]}{[\text{NAH}]} \right) \quad \text{Equação (6)}$$

A Figura 20 representa uma titulação espectrofotométrica do ácido 1-hidroxi-2-naftóico (HNA), acompanhada em 358 nm, que corresponde ao aparecimento da forma desprotonada (NA^-) do HNA, em função da adição de HCl e diferentes sais, em uma solução 0,05 M de SB3-14.

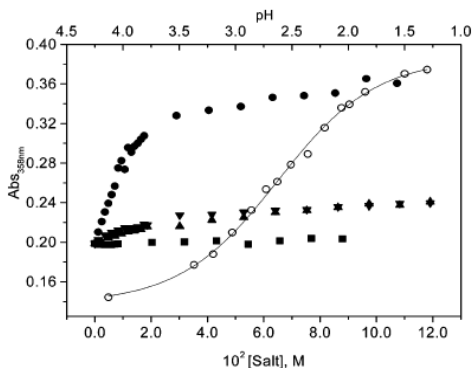


Figura 20. Gráfico da absorvância (358 nm) do HNA ($8,0 \times 10^{-5}$ M) em função do pH (○) controlado pela adição de HCl e *versus* a [NaCl] (■); [NaBr] (▲); [NaNO₃] (▼); [NaClO₄] (●) em presença de 0,001 M HCl, 25 °C (Tondo *et al.*, 2007).

Neste mesmo trabalho, os autores apresentam os resultados dos cálculos do pH aparente (pH da fase micelar), estimado utilizando HNA, que é desenvolvido pela adição de sais em soluções micelares de SB3-14 (Figura 21)

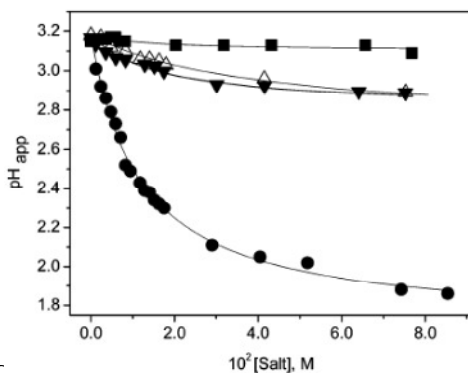
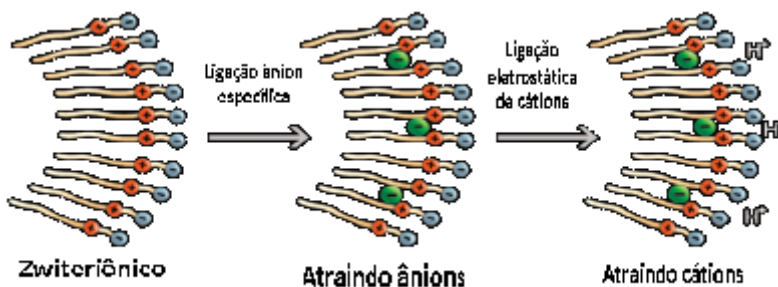


Figura 21. Gráfico do pH aparente versus concentração total de sal, com 0,001 M de HCl e [SB3-14] = 0,05 M, a 25 °C: NaCl (■); NaBr (▲); NaNO₃ (▼); NaClO₄ (●) (Tondo *et al.*, 2007).

A Figura 21 mostra a mudança no pH aparente da pseudo-fase micelar de sulfobetâinas provocado pela adição de diferentes sais. O efeito dos sais no aumento aparente da concentração local do íon hidrogênio cresce na seqüência NaCl < NaBr < NaNO₃ < NaClO₄

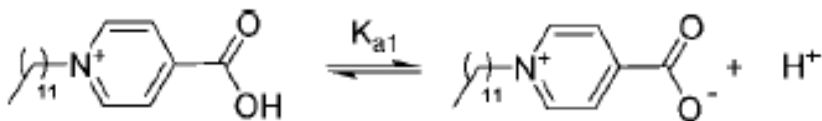
consistente com os dados cinéticos para a reação de hidrólise ácida do dioxolano HPC, mostrando que a ligação específica de íons aumenta a concentração de íons H_3O^+ na região interfacial micelar (Tondo *et al.*, 2007).

Como ilustra o Esquema 4, o efeito da adição de sais é resultante do desenvolvimento de carga negativa na região interfacial de micelas de sulfobetainas com a modificação induzida pelos ânions, a qual favorece o aumento na concentração de íons H_3O^+ que afetam o equilíbrio de protonação do HNA e a velocidade de hidrólise do HPC (Tondo *et al.*, 2007).



Esquema 4. Comportamento característico do denominado “efeito camaleão” de micelas dipolares iônicas (Tondo *et al.*, 2007).

Estudos que deram continuidade ao trabalho anterior constataram que o número de agregação (medido por supressão de fluorescência) não é muito sensível a adição de sais, e que a constante de velocidade da hidrólise ácida específica do 2-(*p*-heptiloxifenil)-1,3-dioxolano e o equilíbrio de protonação do 4-carboxi-1-*n*-dodecilmiridíno (esquema 5) em micelas de SB3-14 são afetados por sais como NaF, NaCl, NaBr, NaNO₃, NaI e NaBF₄ (Priebe *et al.*, 2008). Os efeitos sobre os potenciais zeta de micelas de SB3-14, estimados por eletroforese capilar, são também ânions específicos e a ordem é similar tanto para a hidrólise quanto para o equilíbrio ácido-base, demonstrando que o chamado “**efeito camaleão**” está quantitativamente relacionado com o efeito da incorporação de ânions em micelas de sulfobetainas.



Esquema 5. Equilíbrio de protonação do 4-carboxi-1-n-dodecilpiridínio (Priebe *et al.*, 2008).

Esses efeitos, denominados “ânions específicos” seguem a série de Hofmeister e mostram uma relação linear com a energia livre de hidratação dos ânions, como mostra a Figura 22.

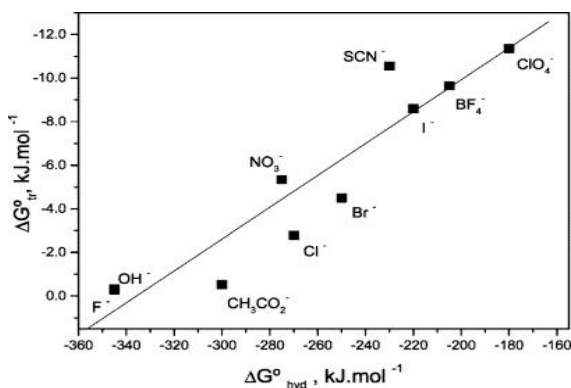


Figura 22. Gráfico de energia livre para a transferência de ânions da fase aquosa para micelas zwitteriônicas ($\Delta G^{\circ}_{\text{tr}}$) versus a energia livre de hidratação ($\Delta G^{\circ}_{\text{hyd}}$) (Priebe *et al.*, 2008).

As energia livre de transferência dos ânions da fase aquosa para micelas zwitteriônicas ($\Delta G^{\circ}_{\text{tr}}$) foram calculadas utilizando a Equação 7:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{tr}} = z F \xi_{\text{max}} \quad \text{Equação (7)}$$

onde z é o número de carga (s) do íon, que é igual a 1 para os íons examinados, F é a constante de Faraday e ξ_{max} é o potencial zeta máximo (Priebe *et al.*, 2008).

Utilizando a equação de Eyring é possível demonstrar que, teoricamente, o logaritmo da razão das constantes de velocidade da catálise ácida específica do 2-(*p*-heptiloxifenil)-1,3-dioxolano é proporcional a variação das energias livres de ativação, de acordo com a Equação 8.

$$RT \ln k_{rel} = \Delta\Delta G^{\ddagger} \quad \text{Equação (8)}$$

O efeito cinético esperado de acordo com a Equação 8, pode ser observado experimentalmente na Figura 23, onde as mudanças de constantes de velocidade provocadas por um conjunto de íons monovalentes mostram estar diretamente relacionadas com a mudança de energia livre de ativação (Priebe *et al.*, 2008).

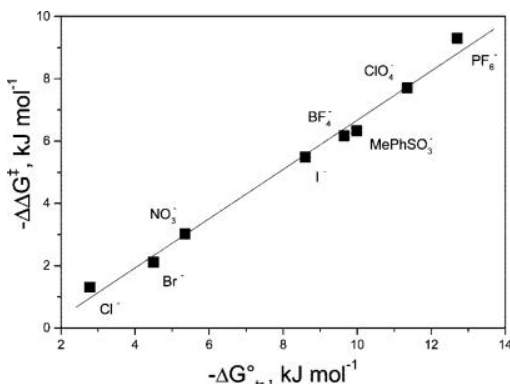


Figura 23. Mudanças na energia livre de ativação para a hidrólise do HPD versus energia livre da transferência dos íons da fase aquosa para micelas zwitteriônicas (Priebe *et al.*, 2008).

A relação linear entre a energia livre de ativação e a energia de transferência iônica, com um coeficiente de correlação de 0,99, é uma forte evidência de que os efeitos cinéticos não são conseqüências de mudanças morfológicas induzidas nas micelas (Priebe *et al.*, 2008). De forma semelhante, Figura 24, foi avaliado o efeito do aumento na concentração de íons I⁻ ligados em micelas de diferentes sulfobetainas por eletroforese capilar e por técnicas de eletrodos íon seletivos (ISE) (Farrukh *et al.*, 2008)

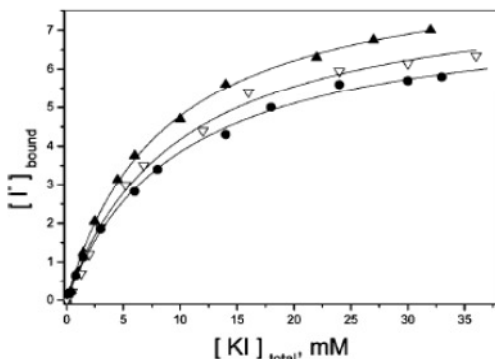
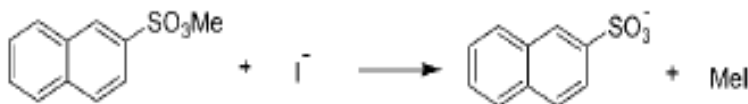


Figura 24. Gráfico de Langmuir de I^- ligado em 0,05 M SB3-12 (●), SB3-14 (▽), SB3-126 (▲) em função da $[KI]$ total (Farrukh *et al.*, 2008).

Nesse trabalho, os autores estudaram a reação do íon I^- com naftaleno-2-sulfonato de metila (Esquema 6 e Figura 25), na presença e ausência de micelas de sulfobetainas. Os autores constataram que a velocidade da reação de transferência de metila é aumentada em ambos os casos pela adição de KI, porém em presença de micelas de sulfobetainas o aumento na constante de velocidade da reação é muito maior que o obtido para soluções aquosas (Farrukh *et al.*, 2008).



Esquema 6. Reação do metil naftaleno-2-sulfonato (MeONS) com o íon I^- .

A Figura 25 mostra que a adição de KI em baixas concentrações provoca um aumento pronunciado da constante de velocidade da reação de iodeto com MeONS em micelas de sulfobetainas, devido a ligação do íon I^- na fase micelar que concentra localmente ambos os reagentes (MeONS + I^-). Esse significativo efeito inicial, entretanto, não atinge um patamar em termos de constante de velocidade.

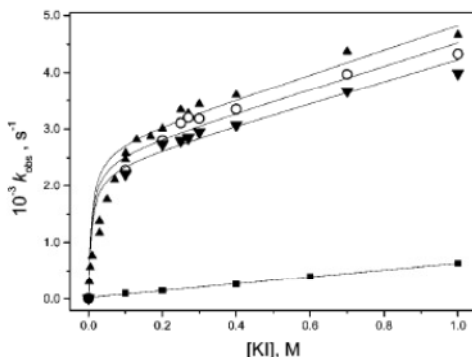
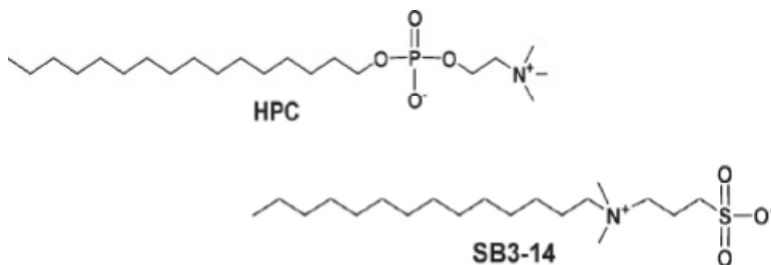


Figura 25. Efeito da [KI] na k_{obs} para a reação do I com MeONs, em água (■) e com (▼) 0,0063 M, (○) 0,01, e (▲) 0,05 M SB3-16, a 25 °C, tampão borato 0,01 M (Farrukh *et al.*, 2008).

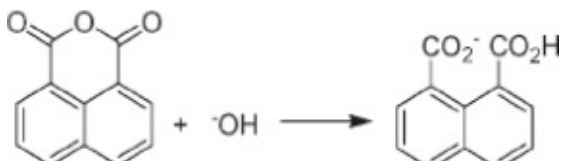
De fato, o efeito na constante de velocidade na região onde a concentração de KI é baixa ($< 0,1$ M) encaixa quantitativamente no modelo de pseudo-fase que descreve a ligação de I como uma isoterma de adsorção. Este efeito é seguido de um aumento aproximadamente linear com $[KI] > 0,1$ M, que indica que o simples modelo que prevê saturação não consegue descrever quantitativamente os dados, e o aumento subsequente na constante de velocidade está provavelmente correlacionado com a invasão do eletrólito (Farrukh *et al.*, 2008).

Outro surfactante dipolar iônico estudado por Nome e colaboradores foi a *n*-hexadecilfosforilcolina (HPC), com uma sequência de cargas na cabeça iônica oposta a sulfobetaina (SB3-14) (Esquema 7) onde, intuitivamente, a ligação de cátions deveria ter preferência sobre os ânions (Priebe *et al.*, 2010).



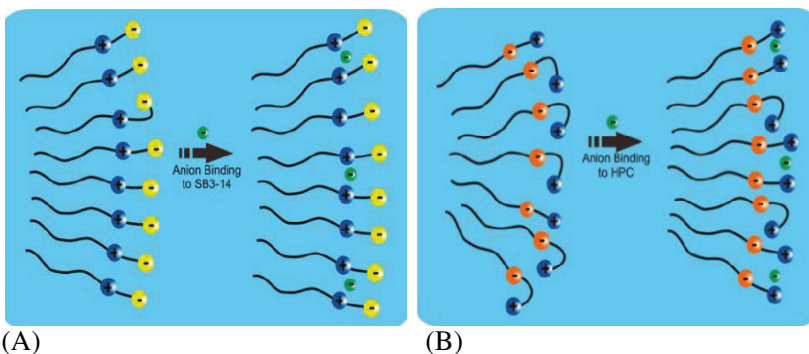
Esquema 7. Representação estrutural do HPC e da SB3-14.

Contudo, as micelas de HPC incorporam preferencialmente ânions ao invés de cátions, similarmente as sulfobetaínas. A incorporação de íons H_3O^+ na região interfacial micelar segue ao aumento do potencial zeta negativo, e a adição de sais aumenta a constante de velocidade de hidrólise do dioxolano HPD (Esquema 2) em HPC micelizado e inibe a reação do íon OH^- com o anidrido naftóico (Esquema 8) (Priebe *et al.*, 2010).



Esquema 8. Reação do anidrido naftóico com o íon hidróxido.

O íon perclorato interage fortemente com o íon amônio quaternário das sulfobetaínas e, em soluções aquosas micelares de HPC, essa interação com o grupo $^+\text{NMe}_3$ permite estender o grupo da cabeça (ou seja, os sais movimentam a cabeça polar na direção de um ambiente mais rico em água) como mostra o Esquema 9 (Priebe *et al.*, 2010).



Esquema 9. (A) ligação de ânions em micelas de SB3-14, (B) ligação de ânions em micelas de HPC (Priebe *et al.*, 2010).

1.3. Fenômeno da fluorescência

Luminescência é a emissão de luz de qualquer substância, e ocorre em estados eletronicamente excitados. Luminescência é formalmente dividida em duas categorias, fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado (Valeur, 2001; Lakowicz, 2006).

Na fluorescência o estado singlete excitado, está ocupado por um elétron emparelhado (com “spin” oposto) ao segundo elétron do orbital no estado fundamental. Consequentemente, retornar ao o estado fundamental é permitido e ocorre rapidamente pela emissão de um fóton e, o tempo de vida (τ) de um fluoróforo é tipicamente de 10 ns (10×10^{-9} s) (Lakowicz, 2006; Valeur, 2001).

Fosforescência é a emissão de luz do estado triplete excitado, no qual o elétron no orbital excitado tem a mesmo “spin” que o estado fundamental. Transições para o estado fundamental são proibidas e as velocidades de emissão são lentas, com tempos de vida na ordem de mili-segundos a segundos e, tempos de vida ainda mais longos ainda são possíveis. Após a exposição à luz, as substâncias fosforescentes brilham por vários minutos, enquanto os fluoróforos excitados retornam lentamente ao estado fundamental. Geralmente a fosforescência não é vista em soluções líquidas à temperatura ambiente. Isso porque existem uitos processos de desativação que competem com a emissão, como decaimentos não radiativos e processos de supressão (Lakowicz, 2006).

Fluorescência normalmente está relacionada com moléculas aromáticas e algumas substâncias fluorescentes típicas (fluoróforos) são mostradas na Figura 26. Um fluoróforo bastante comum é a quinina, que está presente na água tônica e quando excitada pela luz ultravioleta do sol, retorna ao estado fundamental emitindo luz azul com um comprimento de onda máximo de aproximadamente 450 nm. A primeira observação da fluorescência de uma solução de quinina à luz do sol foi relatada por Sir John Frederick William Herschel, em 1845. É interessante ressaltar que o primeiro fluoróforo conhecido, quinina, foi responsável por estimular o desenvolvimento do espectrofluorímetro, o qual foi descrito em 1950 (Lakowicz, 2006).

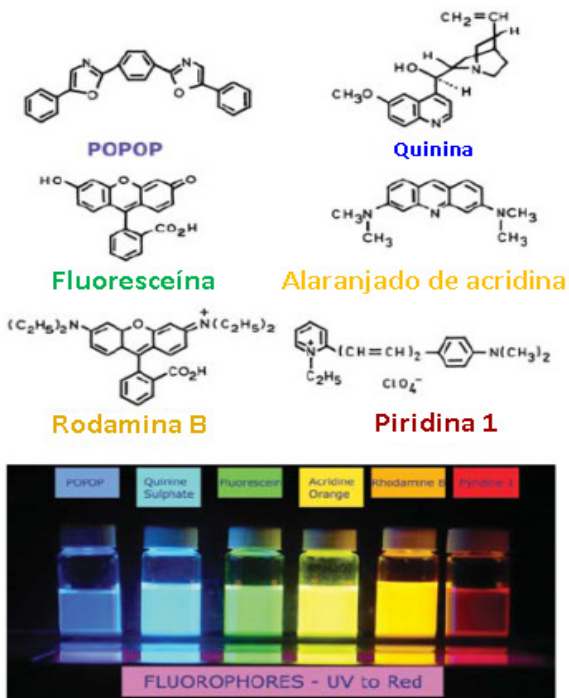


Figura 26. Estruturas de substâncias fluorescentes típicas (Lakowicz, 2006).

Dados espectrais de fluorescência são geralmente apresentados como espectros de emissão. Um espectro de emissão de fluorescência é um gráfico da intensidade da fluorescência versus comprimento de onda (nanômetros) ou número de onda (cm^{-1}). Dois típicos espectros de fluorescência são mostrados na Figura 27 (Lakowicz, 2006).

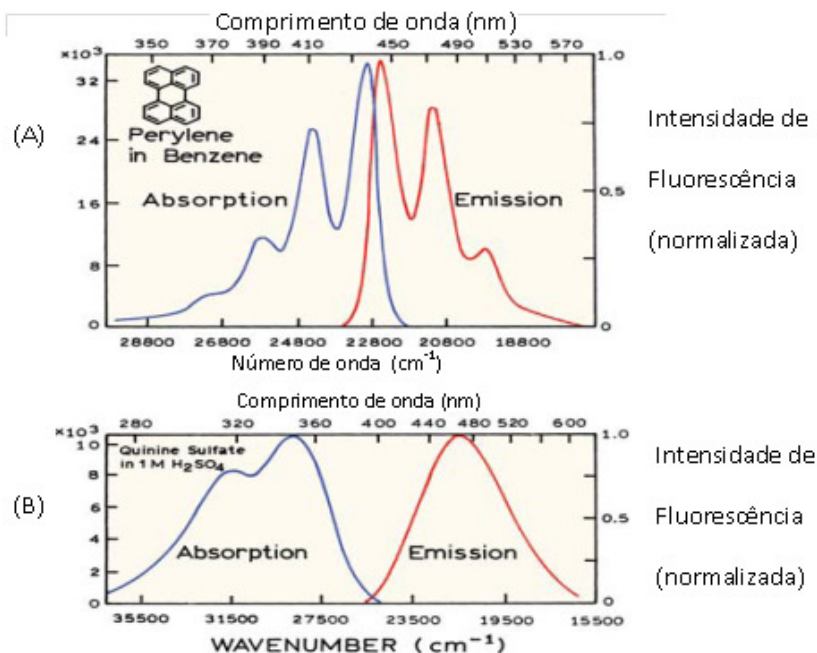


Figura 27. Espectros de absorção e emissão fluorescente de: (A) perileno em benzeno; e (B) quinina em 1M de H₂SO₄ (Lakowicz, 2006).

1.3.1. Diagrama de Jablonski

Os processos que ocorrem entre a absorção e emissão de luz estão ilustrados no diagrama de Jablonski, muitas vezes utilizado como ponto de partida para discutir a absorção e emissão de luz (Lakowicz, 2006).

Um típico diagrama de Jablonski é mostrado na Figura 28, onde os estados eletrônicos singlete fundamental, primeiro e segundo estados singlete excitados são representados por S₀, S₁ e S₂, respectivamente. Em cada um desses níveis eletrônicos de energia o fluoróforo pode existir em diferentes níveis vibracionais de energia, representados por 0, 1, 2, etc. Neste diagrama de Jablonski excluiu-se uma série de interações como a supressão, transferência de energia, e interações com o solvente.

Transições entre estados. As transições entre os estados são representadas como linhas verticais para ilustrar a natureza instantânea da absorção da luz (Lakowicz, 2006). As transições ocorrem em

aproximadamente 10^{-15} s, um tempo muito curto para o deslocamento significativo dos núcleos. Este aspecto é conhecido como o “**princípio de Franck-Condon**” (Lakowicz, 2006; Valeur, 2001; Rohatgi-Mukerjee, 1992).

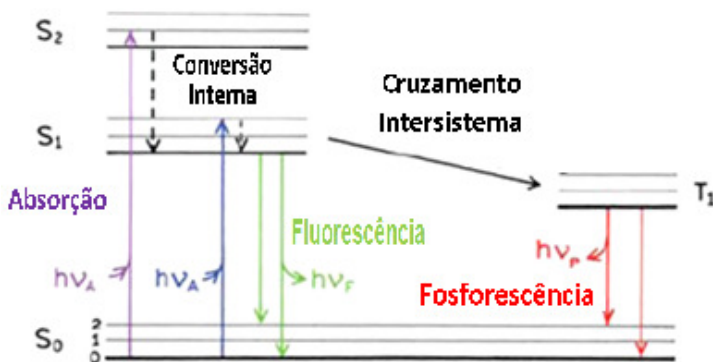


Figura 28. Representação típica do diagrama de Jablonski (Lakowicz, 2006).

Na temperatura ambiente a energia térmica não é suficiente para popular significativamente os estados vibracionais excitados. Assim, absorção e emissão ocorrem principalmente a partir de moléculas com a mais baixa energia vibracional. A diferença de energia entre os estados S₀ e S₁ excitado é muito grande para popular termicamente S₁ (Lakowicz, 2006).

Após a absorção de luz, o fluoróforo é excitado a alguns níveis de energia vibracional superiores de S₁ ou S₂. Com raras exceções, moléculas em fases condensadas rapidamente relaxam ao menor nível vibracional de S₁. Este processo é chamado de **conversão interna** e geralmente ocorre em 10^{-12} s, ou menos. Como os tempos de vida de fluorescência são próximos de 10^{-8} s, a conversão interna é geralmente completada antes da emissão. Por isso, a emissão de fluorescência geralmente resulta de um estado excitado termicamente equilibrado, ou seja, da menor energia vibracional do estado de S₁ (Lakowicz, 2006).

O retorno ao estado fundamental ocorre normalmente para um nível vibracional mais alto do estado fundamental, que, então, rapidamente (10^{-12} s) atinge o equilíbrio térmico (Figura 28) (Lakowicz, 2006).

Uma consequência interessante da emissão ao mais alto estado vibracional do estado fundamental é que o espectro de emissão é

normalmente a imagem especular do espectro de absorção de uma transição $S_0 \rightarrow S_1$. Essa similaridade ocorre devido ao fato de que a excitação eletrônica não altera a geometria nuclear. Com isso, o espaçamento entre os níveis de energias vibracionais do estado excitado é semelhante aos do estado fundamental. Como resultado, as estruturas vibracionais vistas nos espectros de absorção são semelhantes aos do espectro de emissão (Lakowicz, 2006).

Fosforescência. Moléculas no estado S_1 podem também mudar o spin, passando ao primeiro estado triplete T_1 . A emissão de T_1 é denominada fosforescência e é geralmente deslocada para comprimentos de onda maiores (menor energia) em relação à fluorescência. A conversão de S_1 para T_1 é chamada de cruzamento intersistemas. (Lakowicz, 2006).

1.3.2. O deslocamento de Stokes

A análise do diagrama de Jablonski (Figura 28) revela que a energia da emissão é menor que a absorção. Fluorescência normalmente ocorre com energias menores e, portanto, comprimentos de ondas mais longos. Este fenômeno foi observado pela primeira vez por Sir G. G. Stokes em 1852 na Universidade de Cambridge (Lakowicz, 2006).

A diferença (expressa em número de onda) entre o máximo da primeira absorção e o máximo da emissão fluorescente é chamada de deslocamento de Stokes (Valeur, 2001; Rohatgi-Mukerjee, 1992).

1.3.3. Espectros de emissão e a independência do comprimento de onda de excitação

Outra propriedade geral da fluorescência é que geralmente o mesmo espectro de emissão de fluorescência é observado independentemente do comprimento de onda de excitação. Esse fenômeno é conhecido como “**regra de Kasha**”. Ainda, Vavilov relatou em 1926 que o rendimento quântico era independente do comprimento de onda de excitação (Lakowicz, 2006).

Após a excitação para um maior nível eletrônico e vibracional, o excesso de energia é rapidamente dissipado, deixando o fluoróforo no mais baixo nível vibracional de S_1 . Este relaxamento ocorre em cerca de 10^{-12} s e, é provavelmente o resultado da forte sobreposição de uma quantidade numerosa de estados com energias quase iguais. Devido a esse rápido relaxamento, os espectros de emissão são geralmente independentes do comprimento de onda de excitação. Existem exceções, como fluoróforos que existem em dois estados de ionização, onde cada qual apresenta espectros distintos de absorção e emissão. Além disso,

algumas moléculas são conhecidas por emitir a partir do nível S_2 , mas tais emissões são raras (Lakowicz, 2006).

Nos espectros apresentados na Figura 27, observa-se que o perileno segue a regra da **imagem especular** e no espectro da emissão da quinina não observa-se este mesmo comportamento. Assim, pode-se notar que falta um dos picos vistos em seu espectro de excitação (315 e 340 nm). De fato, no espectro da quinina (Fig. 27; B), o comprimento de onda menor do pico de absorção se deve a excitação para o segundo estado excitado (S_2), que relaxa rapidamente ao S_1 . Como a emissão ocorre do mais baixo estado singlete (S_1) a emissão de S_2 não é observada. O espectro de emissão da quinina é, portanto, a imagem especular da absorção $S_0 \rightarrow S_1$ e não do espectro de absorção total e, esta observação é verdadeira para a maioria dos fluoróforos. (Lakowicz, 2006).

Lakowicz (2006) explica que muitas exceções a regra da **imagem especular** podem ocorrer, como no caso do 1-hidroxipireno-3,6,8-trissulfonato (HPTS), cujo espectro é sensível ao pH, como mostrado na Figura 29.

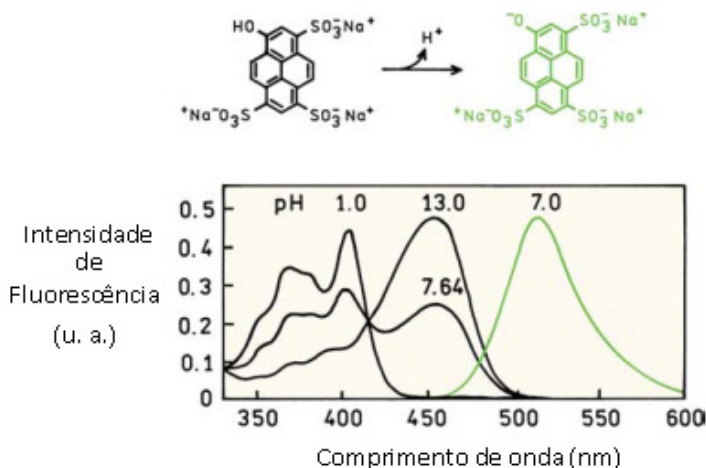


Figura 29. Espectros de absorção do 1-hidroxipireno-3,6,8-trissulfonato em água, pH = 1,0, 7,64 e 13,0 e de emissão em pH = 7,0 (Lakowicz, 2006).

Em baixos valores de pH, o grupo hidroxila está protonado e o espectro de absorção mostra a estrutura vibracional típica de um hidrocarboneto aromático. O espectro de emissão mostra um grande “**deslocamento de Stokes**” e nenhuma estrutura vibracional. A diferença entre os espectros de absorção de emissão é devida à ionização do grupo hidroxila. A constante de dissociação (pK_a) do grupo hidroxila diminui no estado excitado, e o composto torna-se ionizado. Assim, a emissão ocorre de uma diferente espécie molecular que corresponde à espécie ionizada. No estado fundamental, a forma do HPTS com um grupo hidroxila ionizado pode ser formada em $pH > 7$, onde o espectro de emissão é uma imagem especular da absorção do HPTS em pH elevado.

Mudanças no pK_a^* do estado excitado ocorrem também para fluoróforos como fenol e tirosina que mostram dois comprimentos de onda de emissão em função do pH. O pK_a do grupo hidroxila fenólico diminui de 10 no estado fundamental para 4, no estado excitado. Assim, após a excitação, o próton fenólico pode ser transferido para aceptores de prótons em solução e, dependendo da concentração dos aceptores, a emissão do fenol ou fenolato podem dominar o espectro de emissão (Lakowicz, 2006).

1.3.4. Rendimento quântico

O conceito de rendimento quântico ou eficiência quântica foi idealizado e introduzido por Albert Einstein. O rendimento quântico de fluorescência (ϕ) é a razão entre o número de fótons emitidos e absorvidos (Rohatgi-Mukerjee, 1992; Lakowicz, 2006) e pode ser representado pela equação:

$$\phi = \frac{\text{número de fótons emitidos}}{\text{número de fótons absorvidos}} \quad (\text{Equação 9})$$

Um método simples para a determinação do rendimento quântico de fluorescência, na ausência de um equipamento capaz de contar fótons, é transformar o denominador da Equação 9 em um valor constante, fixando a absorvância das soluções de interesse, e utilizando um padrão de rendimento quântico. Por exemplo, em um determinado comprimento de onda fixa-se a absorvância em $0,25 \pm 0,01$ para uma solução de sulfato de quinina em H_2SO_4 , a qual possui um rendimento quântico igual a 0,52 (Melhuish, 1960). A absorvância selecionada não é suficientemente alta para criar um efeito de filtro interno significativo e,

tão pouco baixa suficiente para que variações na medição da absorvância dificultem a precisão da medida. Ainda, fixa-se a absorvância em $0,25 \pm 0,01$ na solução da molécula para a qual será determinado o rendimento quântico e, com isso o número de fótons absorvidos são iguais nas duas soluções. Em seguida determina-se o numerador da Equação 4, que pode ser obtido pela integração da curva de emissão que é proporcional ao número de fótons emitidos.

1.3.5. Reações no estado excitado

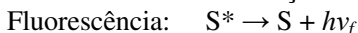
Transferência de prótons e a mudança de pK_a . Uma parte significativa das reações do estado excitado envolve perda ou ganho de prótons. Se um fluoróforo vai perder ou ganhar um próton numa reação do estado excitado, será determinado pela direção da mudança do pK_a . Se o pK_a diminui no estado excitado ($pK_a^* < pK_a$), então o fluoróforo terá tendência de perder um próton no estado excitado, se o pK_a aumenta ($pK_a^* > pK_a$), então o fluoróforo pode receber um próton no estado excitado. Os exemplos mais conhecidos são fenóis e acridinas. Em geral, fenóis são desprotonados no estado excitado e acridinas são protonadas no estado excitado. Grupos doadores de elétrons tais como $-OH$, $-SH$, $-NH_2$ tem um par de elétrons isolado e esses elétrons tendem a tornar-se mais conjugados ao sistema eletrônico do anel aromático, resultando num $pK_a^* < pK_a$. Aceptores de elétrons tais como $-CO_2^-$ e $-CO_2H$ tem orbitais π desocupados para onde elétrons podem ser transferidos no estado excitado. Isso aumenta a densidade eletrônica resultando em menor capacidade de dissociação do estado excitado, consequentemente, $pK_a^* > pK_a$ (Lakowicz, 2006).

Cinética de decaimento e reações ultra-rápidas. Em muitos casos as moléculas no estado excitado reagem e, a descrição da velocidade e mecanismo destas reações químicas requer conhecimentos de fluorescência e fosforescência que podem desativar o estado excitado antes que a reação tenha ocorrido. As transições eletrônicas causadas por absorção de radiação ultravioleta e visível ocorrem entre 10^{-16} e 10^{-15} s. Assim espera-se que o limite superior para a constante de velocidade de primeira ordem numa reação fotoquímica seja por volta de 10^{16} s^{-1} . Como a fluorescência é mais lenta, com tempos de vida na faixa de 10^{-12} a 10^{-6} s, o estado singlete excitado deve reagir fotoquimicamente muito rápido, na escala de tempo entre femto (10^{-15} s) segundos e pico (10^{-12} s) segundos. Exemplos de tais reações ultra-rápidas são os eventos iniciais da visão e fotossíntese (Atkins, 2006).

Atkins (2006) apresenta uma descrição que inclui a velocidade de reações e a velocidade de decaimento do estado excitado na ausência de reação química. Os principais passos encontram-se descritos da seguinte forma:



Velocidade de absorção do fóton = I_{abs} Equação (10)



Velocidade da fluorescência = $k_f [S^*]$ Equação (11)



Velocidade da fluorescência = $k_{\text{ISC}} [S^*]$ Equação (12)



Velocidade de conversão interna = $k_{\text{IC}} [S^*]$ Equação (13)

Nas equações acima, S é a espécie absorvente, S* o estado singlete excitado, T* o estado triplete excitado e hv_i e hv_f são as energias incidentes e dos fótons fluorescentes, respectivamente. Usando as leis de velocidade e as velocidades dos passos de formação e desaparecimento do estado singlete excitado S*, permitem escrever as velocidades de formação e decaimento de S* como:

Velocidade de formação do S* = I_{abs} Equação (15)

Velocidade de decaimento do S* = $-k_f [S^*] - k_{\text{ISC}} [S^*] - k_{\text{IC}} [S^*]$ Eq. (16)

= $-(k_f + k_{\text{ISC}} + k_{\text{IC}})[S^*]$ Equação (17)

Como resultado, o estado excitado decai por um processo de primeira ordem e, após a excitação, $[S^*]$ varia com o tempo t de acordo com:

$[S^*]_t = [S^*]_0 e^{-t/\tau}$ ou $I(t) = I_0 e^{-t/\tau}$ Equação (18)

Tempo de vida. Utilizando as equações acima, é possível definir o **tempo de vida observado da fluorescência**, τ_0 , como:

$$\tau_0 = \frac{1}{k_f + k_{\text{ISC}} + k_{\text{IC}}} \quad \text{Equação (19)}$$

Sendo, cineticamente, o rendimento quântico de fluorescência definido como:

$$\Phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{ISC} + k_{IC}} \quad \text{Equação (20)}$$

Assim, o processo de fluorescência pode ser descrito como uma amostra absorvente, que emite fótons fluorescentes com uma intensidade constante, I , que é proporcional a $k_f [S^*]$ e por isso proporcional a Φ_f (Atkins, 2006).

O tempo de vida da fluorescência pode ser medido utilizando pulsos de laser. A amostra S é excitada com um pulso curto de luz de um laser em um comprimento de onda onde S absorve fortemente. Então, o decaimento da intensidade da fluorescência após o pulso é monitorado com um sistema rápido de detecção. Das Equações (19) e (20), segue que:

$$\tau_0 = \frac{1}{k_f + k_{ISC} + k_{IC}} = \left(\frac{k_f}{k_f + k_{ISC} + k_{IC}} \right) \times \frac{1}{k_f} = \frac{\Phi_f}{k_f} \quad \text{Equação (21)}$$

Assim, a constante de velocidade k_f pode ser determinada através da relação $k_f = \frac{\Phi_f}{\tau_0}$ já que Φ_f pode ser medido por técnicas do estado estacionário e τ_0 medido com técnicas de pulso (Atkins 2006).

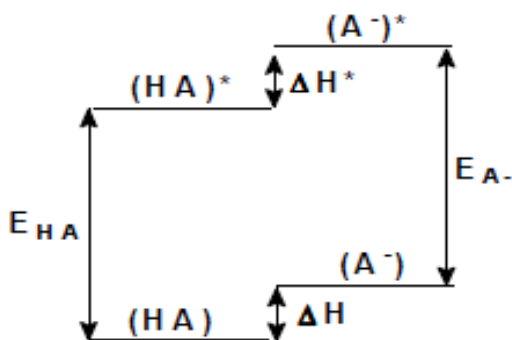
Constante de acidez no estado excitado, valor de pK_a^* . A constante de dissociação ácida de uma molécula no estado excitado está relacionada com a distribuição da densidade eletrônica num respectivo estado de energia. As distribuições de carga para o fenol nos estados, fundamental e excitado, podem ser calculadas teoricamente. No estado fundamental, uma alta densidade eletrônica é observada no átomo de oxigênio e nas posições orto e para do anel benzênico. Esta distribuição explica o fraco caráter ácido do fenol e o efeito orientador do grupo hidroxila em relação às posições orto e para. No primeiro estado singlete excitado, a densidade de carga no oxigênio é reduzida e a densidade de carga é agora aumentada nas posições orto e meta. Assim, o fenol no estado excitado é mais ácido e orienta as substituições para as posições

orto e meta do anel aromático. Os valores de pK_a para a reação de dissociação ácida são de 10,0 no estado fundamental e 5,7 no estado excitado (pK_a^*), o que indica uma diminuição de 4,3 unidades de pK_a (Rohatgi-Mukerjee, 1992).

Um método geral para a determinação do pK_a^* foi proposto por Förster. O cálculo tem por base um ciclo termodinâmico que leva seu nome e o qual é apresentado em detalhes a seguir.

Ciclo de Förster. Quando um composto orgânico absorve energia e sofre excitação eletrônica, ocorre redistribuição dos elétrons nos átomos constituintes da molécula. Esta mudança, em compostos aromáticos, afeta significativamente a constante de dissociação ácida (pK_a) (Rohatgi-Mukerjee, 1992).

Em 1950 Förster propôs um ciclo termodinâmico (Esquema 10), representando a formação e desativação de uma molécula no estado excitado, bem como a protonação e desprotonação no estado fundamental e excitado (Förster, 1950).



Esquema 10. Ciclo de Förster para pK_a e pK_a^* , onde HA é o ácido não dissociado e A^- é a base conjugada (Förster, 1950; Rohatgi-Mukerjee, 1992).

Com base nesse ciclo, nas energias envolvidas e relacionando as modificações espectroscópicas com mudanças termodinâmicas, Förster deduziu uma equação que permite calcular o pK_a^* no estado excitado:

$$\Delta pK_a = pK_a - pK_a^* = hc (v_a - v_b) / 2,303RT = E_{HA} - E_{A^-} / 2,303RT$$

Equação (22)

onde ν_a e ν_b são as frequências de emissão da transição 0-0 de HA* e A* respectivamente, R é a constante dos gases perfeitos, T é a temperatura em graus Kelvin, h é a constante de Planck e c a velocidade da luz. (Förster, 1950).

Mais tarde percebeu-se que usando a média entre os valores de absorção e fluorescência, da transição 0-0, diminuía-se o erro no valor de pK_a^* . A equação que relaciona pK_a e pK_a^* , usando a média entre a absorção e fluorescência, já que as energias podem ser calculadas utilizando as frequências correspondentes (Rohatgi-Mukherjee, 1992):

$$pK_a - pK_a^* = 2,10 \times 10^{-3} [(v_{HA^a} + v_{HA^f}) - (v_{A^a} + v_{A^f})]/2$$

(Equação 23)

Assim conhecendo-se as frequências onde ocorrem as transições do ácido e da base conjugada, pode-se calcular a variação do pK_a e conseqüentemente, o valor de pK_a^* , desde que o pK_a seja conhecido.

1.3.6. *Fluorescência em meio micelar*

Reações fotoquímicas e processos fotofísicos tais como fluorescência, ocorrem numa escala de tempo (nanossegundos até microsegundos) muito mais curta que o tempo de vida de agregados micelares (milissegundos) e, muitas vezes, mais rápido que a troca de contra-íons ou solutos entre o agregado e o meio a sua volta. Técnicas que utilizam sondas fluorescentes tem sido ótimas ferramentas para a elucidação de propriedades estruturais e dinâmicas de agregados micelares (Quina & Lissi, 2004).

A fluorescência em meio micelar permite, por exemplo, determinar o coeficiente de partição de uma sonda entre a solução aquosa e o agregado, **método de Encinas e Lissi** (Encinas & Lissi, 1982). O estudo da fluorescência em meio micelar permite ainda calcular o número de agregação (N_{agg}) de um agregado por supressão de fluorescência, conforme metodologia desenvolvida por Turro no final da década de 1970 (Quina & Lissi, 2004). Nessa abordagem mistura-se uma pequena quantidade de fluoróforo (F) e uma grande quantidade do supressor (S) numa solução contendo micelas. O fluoróforo e o supressor devem ser solubilizados aleatoriamente, porém completamente pela micela e uma fração negligenciável permanece na fase aquosa. O princípio do método é que o fluoróforo fluoresce normalmente nas micelas que não contém o supressor, mas na micela

contendo o fluoróforo e um ou mais supressores, a supressão compete com a fluorescência (Vorobyova *et al.*, 2001)

O método de Turro foi utilizado por Nome e colaboradores (Priebe *et al.*, 2010) para determinar o número de agregação da hexadecilfosforilcolina (HPC) e sulfobetaínas (Priebe *et al.*, 2008) utilizando a supressão de fluorescência do pireno e a equação 24.

$$\ln(I_0/I) = [\text{Supressor}] N_{\text{agg}} / ([\text{Surfactante}] - \text{CMC}) \quad (\text{Equação 24})$$

Nesta expressão, I_0 e I correspondem a intensidade da fluorescência na ausência e presença do supressor, respectivamente; N_{agg} é o número de agregação e CMC é a concentração micelar crítica. Um gráfico de $\ln(I_0/I)$ versus [Supressor] (Figura 30) resulta numa relação linear cujo coeficiente angular permite determinar o N_{agg} .

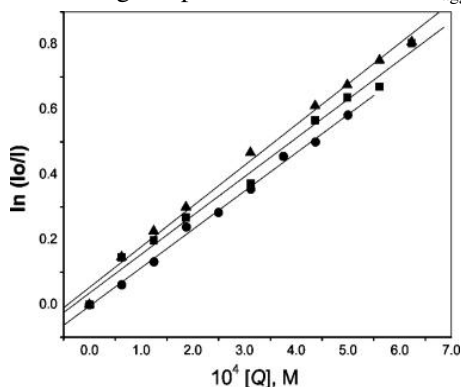


Figura 30. Influência da [DPC] (supressor, Q) na intensidade de fluorescência do pireno para uma solução 0,05 M de SB3-14 na ausência (\blacktriangle), e presença de 0,05M de perclorato de sódio (\blacksquare), ou 0,05 M de tosilato de sódio (\bullet) (Priebe *et al.*, 2008).

1.3.7. Fluorescência do 1-naftol e 2-naftol

Os naftóis são ácidos fracos, que se apresentam em soluções fortemente alcalinas como naftóis dissociados (Förster, 1950). Sondas como 1-naftol, 2-naftol, possuem grande diferença entre o pK_a do estado fundamental e pK_a^* do estado excitado (Rosenberg & Brinn, 1972), sendo que os valores de $pK_a(s)$ para 1- e 2-Naftol a 20 °C são 9,2 e 9,6 respectivamente (Förster, 1950).

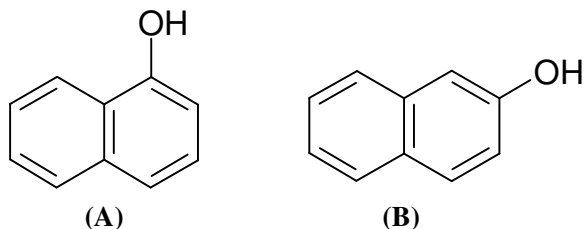
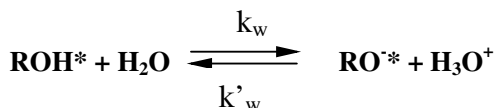


Figura 31. Estrutura das sondas fluorescentes (A) 1-naftol e (B) 2-naftol.

Förster foi o primeiro a avaliar a dependência do pH na fluorescência de naftalenos substituídos. Ele observou que soluções aquosas do 1- e 2-naftol apresentam fluorescência azul em valores de pH abaixo de 9. Porém quando em pH = 0, sua fluorescência muda para comprimentos de onda na região do ultravioleta. Förster percebeu e atribuiu à fluorescência azul observada à espécie aniônica (RO^-*) gerada no estado excitado pela reação de dissociação do 1- e 2-naftol durante o tempo em que elas permanecem no estado singlete excitado (Förster, 1950). Ou seja, em valores de pH abaixo de 9, excita-se a espécie protonada ROH, gera-se a espécie protonada no estado excitado ROH^* , e essa espécie doa seu próton para a água gerando uma espécie aniônica no estado excitado (RO^-*) que é responsável pela emissão de luz azul. Albert Weller (Weller, 1958) analisou, através do rendimento quântico de fluorescência, as reações de transferência de próton do 1-naftol e 2-naftol no estado singlete excitado (ROH^*) estabelecendo as constantes de velocidade k_w e k'_w (esquema 11) para as reações de dissociação em água:



Esquema 11. Equilíbrio de dissociação de uma espécie ROH^* no estado excitado onde k_w e k'_w são as constantes de velocidade para as reações de transferência de próton em água.

Weller encontrou valores de $k_w = 0,73 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ e $k'_w = 4,8 \times 10^{-10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para o 2-naftol e $k_w = 1,5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ e $k'_w = 4,8 \times 10^{-10} \text{ L mol}^{-1}$ para o 1-naftol. Pelos valores das constantes, percebe-se que o 1-naftol reage duas vezes mais rápido que o 2-naftol na transferência de próton para a água quando no estado excitado. Weller determinou os

rendimentos quânticos das espécies ROH^* e RO^* e investigou a influência dos íons H_3O^+ na fluorescência das espécies ROH^* e RO^* do 1- e 2-naftol, percebendo que H_3O^+ é um forte apagador, chegando a extinguir completamente a fluorescência da espécie ROH^* do 1-naftol. No caso do 2-naftol o apagamento pelo H_3O^+ quase não ocorre. Isso explica o fato da dificuldade de se observar fluorescência da espécie ROH^* do 1-naftol em meio fortemente ácido, enquanto para o 2-naftol é possível observar sinal de fluorescência da espécie ROH^* em meio fortemente ácido (Weller, 1958).

Lubert Stryer em 1966 estudou as reações de transferência de prótons, do 1- e 2-naftol, em D_2O e H_2O (Stryer, 1966), e constatou que em D_2O existe um aumento na proporção da emissão vinda da forma não ionizada (ROH) e uma diminuição na emissão do íon 2-naftolato como mostra a figura 32. A diferença entre os espectros indica uma menor velocidade de transferência de próton do 2-naftol para o solvente D_2O (Stryer, 1966).

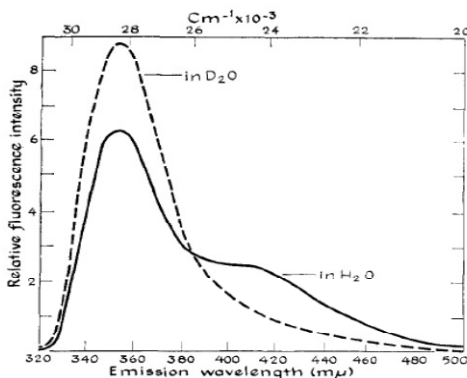


Figura 32. Espectros de emissão fluorescente do 2NOH em água (linha contínua) e em D_2O (linha tracejada) em $\text{pH} = 5$ (Stryer, 1966).

Em 1972 Rosenberg e Brinn (Rosenberg and Brinn, 1972) determinaram o valor de $\text{p}K_a$ e $\text{p}K_a^*$ através de um gráfico da intensidade de fluorescência (I_F) versus pH , seguindo o método descrito na literatura (Davis & Geissman, 1954) e encontraram os valores de 9,2 e $\leq 1,84$ para $\text{p}K_a$ e $\text{p}K_a^*$ do 1-naftol e 9,45 e 2,85 para $\text{p}K_a$ e $\text{p}K_a^*$ do 2-naftol, respectivamente.

O gráfico obtido de I_F versus pH , para o 1-naftol (Figura 33) foi separado em duas partes, q e Q que correspondem aos dois patamares, que permitem calcular o valor de $\text{p}K_a^*$ (na faixa de pH 0-6, patamar q),

e pK_a (na faixa de pH 6-13, patamar Q), através da equação 25 (Rosenberg and Brinn,1972).

$pH = \log \left(\frac{B}{BH^+} \right) + pK_a$, $pH = pK_a$ com 50% de ionização (Equação 25)

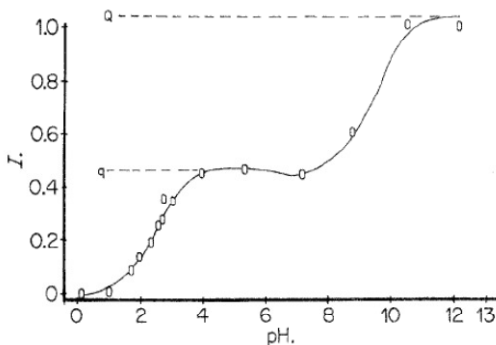


Figura 33. Intensidade de fluorescência (467 nm) versus pH para o 1NOH ($5,6 \times 10^{-4}$ M), $\lambda_{ex} = 309$ nm (Rosenberg and Brinn,1972).

Selinger and Weller em 1977 também obtiveram curvas iguais para o 2-naftol em água (Figura 34) e estudaram o comportamento do 1- e 2-naftol em água e na presença de SDS. Os autores descrevem o comportamento de processos ácido-base no estado excitado na presença de micelas, mostrando um deslocamento de pK_a causado pelo surfactante e, mostram que o equilíbrio de protonação do 2-naftol no estado excitado não é completamente atingido, o que permite sua utilização como respeitável indicador de pH (Figura 34) (Selinger & Weller, 1977).

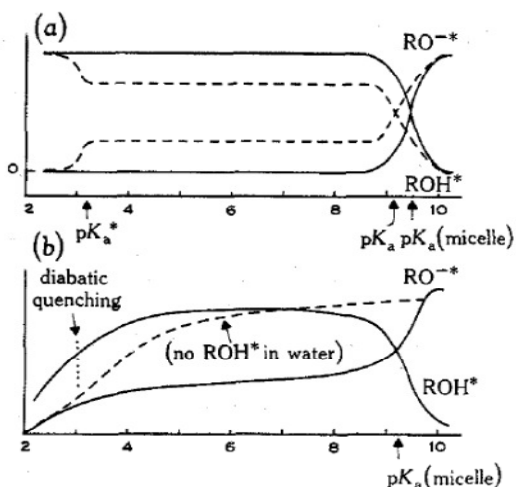


Figura 34. Curva de titulação em função do pH (com ácido e sem tampão) para (a) 2-naftol e (b) 1-naftol em água (- -) e em 0,05 M de SDS(—) (Selinger & Weller,1977).

Rosenberg e Brinn, além dos valores de pK_a e pK_a^* , também calcularam os tempos de vida de fluorescência do primeiro estado singlete excitado, dessas sondas, Tabela 1 (Rosenberg & Brinn,1972).

Tabela 1. Constantes de acidez e tempos de vida de fluorescência para 1-naftol e 2-naftol (Rosenberg & Brinn,1972).

Sonda	pK_a	pK_a^* (Int. x pH)	pK_a^* (Föster)	τ (ns) A	τ (ns) A ⁻
1-naftol	$9,20 \pm 0,05$	$\leq 1,84$	$2,1 \pm 0,4$	≤ 1	$8,2 \pm 0,1$
2-naftol	$9,45 \pm 0,05$	$2,85 \pm 0,05$	$3,0 \pm 0,5$	$8,9 \pm 0,7$	$8,8 \pm 0,4$

1.4 Aspectos Computacionais

Recentemente o uso de cálculos computacionais tem crescido consideravelmente devido a necessidade de complementar as interpretações dos resultados experimentais. Nesse trabalho utilizou-se a teoria do funcional da densidade dependente do tempo (Time-dependent density functional theory -TDDFT) para descrever o primeiro estado singlete excitado das sondas fluorescentes 1NOH e 2NOH. Esse modelo teórico esta descrito em seguida. Time-dependent density functional theory -TDDFT) é uma teoria da mecânica quântica usada na química para investigar propriedades de sistemas de muitos corpos na presença de potenciais dependentes do tempo, tais como campos elétricos ou magnéticos. O efeito de tais campos em moléculas podem ser estudados com TDDFT para extrair dados como energias de excitação, propriedades dependente da frequência de resposta, e espectros de fotoabsorção (Runge & Gross 1984; Hohenberg & Kohn 1964)

TDDFT é uma extensão da teoria do funcional da densidade (DFT), e os fundamentos conceituais e computacionais são análogos e servem para mostrar que a função de onda (tempo-dependente) é equivalente à densidade eletrônica (tempo-dependente) e, em seguida, para obter o efetivo potencial de um sistema, que retorna a mesma densidade. A questão da construção de um sistema deste tipo é mais complexa para TDDFT, principalmente porque o potencial dependente do tempo efetivo, em um dado instante e dependente do valor da densidade em todos os momentos anteriores (Runge & Gross 1984; Hohenberg & Kohn 1964)

A fundamentação teórica do TDDFT é o teorema de Runge-Gross (equação 26):

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}}(t) + \hat{W}, \quad \text{Equação (26)}$$

Em que T é o operador de energia cinética, W é a interação elétron-elétron $V_{\text{ext}}(t)$ é o potencial externo que juntamente com o número de elétrons, define o sistema (Runge-Gross 1984)

2. OBJETIVOS

Agregados formados por surfactantes como SDS, CTABr, SB3-10, SB3-12, SB3-14, SB3-16, hexadecil-fosforilcolina (HPC) e esfingomielinas formam sistemas organizados (micelas), nanoestruturados (3-6 nm), com cargas superficiais capazes de atrair íons, alterando, em alguns casos, a concentração hidrogeniônica de suas superfícies.

Para a determinação das cargas superficiais desses agregados usa-se neste trabalho naftóis substituídos como sondas fluorescentes que são capazes de exibir mudanças espectrais em função de mudança de pH e se incorporam bem nesses sistemas.

O principal objetivo deste trabalho é examinar as mudanças de acidez na superfície dos nanoagregados utilizando a fluorescência das sondas 1- e 2-naftol, visando:

- 1) Avaliar o comportamento de surfactantes aniônicos, e dipolares iônicos;
- 2) determinar o pH aparente na pseudofase micelar, na presença ou ausência de cátions e/ou ânions, e comparar com o pH em solução aquosa;
- 3) quantificar o caráter ácido ou básico gerado nesses sistemas nanoestruturados.

Cada surfactante terá seu comportamento investigado na presença das diferentes sondas utilizadas. Para alcançar os objetivos propostos serão estudados os problemas descritos a seguir.

Incorporar sondas de pH em meio micelar. Determinar as cargas superficiais de surfactantes aniônicos e dipolares iônicos em função da concentração de surfactante e de sais adicionados, examinando a fluorescência das sondas 1- e 2-naftol, Figura 35.

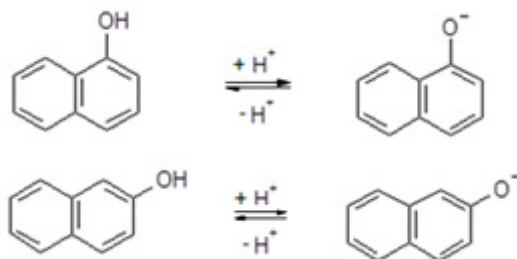


Figura 35. Equilíbrio de ionização para as sondas 1-naftol e 2-naftol.

Carga superficial do SDS. Determinar e comparar o equilíbrio de protonação dos naftóis substituídos com o valor do pH aparente de micelas formadas pelo surfactante aniônico SDS.

Incorporação de ânions na superfície de surfactantes dipolares iônicos. Determinar as cargas superficiais do surfactante dipolar iônico (SB3-14) através do equilíbrio de protonação dos naftóis substituídos, examinando os valores de pH(s) aparentes desenvolvidos na presença de diferentes ânions, OH^- , Cl^- , NO_3^- , $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$ (tosilato), CH_3CO_2^- , e ClO_4^- .

Cálculos computacionais. Complementar os resultados com cálculos estruturais das sondas 1NOH e 2NOH para confirmar os resultados obtidos.

Efeito de cátions monovalentes, bivalentes e trivalentes, na hidrólise ácida específica do HPD. Estudar o efeito de cátions monovalentes (Li^+ , Na^+ e K^+), bivalentes (Mg^{2+} , Be^{2+} , Ca^{2+}) e trivalentes (Al^{3+} , Er^{3+} e La^{3+}) na hidrólise do HPD na presença de micelas de SB3-14 modificadas pela adição de NaClO_4 .

Transferência de próton no estado excitado. Também será estudada a reação de transferência de próton entre a sonda 2-naftol e diferentes íons como acetato, formiato, propionato, trifluoracetato e perclorato em solução aquosa, D_2O e em micelas de SB3-14. Ainda, estudar a reação de transferência de próton no estado excitado, em soluções aquosas, entre os ácidos 1-naftóico e 2-naftóico e o íon H_2PO_4^- .

3. PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos, em sua maioria, foram realizados nos laboratórios do Grupo LACFI (203, 312 e XRFS) do Departamento de Química da UFSC. Esses laboratórios estão equipados com espectrofotômetros, pHmetros, espectrofluorímetro, GCMS, cromatógrafo iônico com detector de condutividade, estufas, mufla, espectrofluorímetro de tempo de vida de fluorescência (em ns), sistema de titulação automático, infra-vermelho, sistema de secagem de solventes, sistema de destilação fracionada, banhos ultrasônicos, banhos termostatizados, diversas vidrarias, solventes e reagentes específicos para fluorimetria (por exemplo, Fluka - purum for fluorescence).

Os reagentes utilizados como, SDS, SB3-14, HCl, NaOH foram adquiridos comercialmente com alto grau de pureza, bem como os sais de sódio contendo os ânions (NaClO_4 , NaNO_3 , NaCl , $\text{NaC}_7\text{H}_7\text{SO}_3$) que foram utilizados para a incorporação em micelas dipolares iônicas.

A água utilizada foi destilada e desionizada por um sistema NANOpure[®] (Barntead). No controle de pH utilizou-se um pHmetro Metrohm modelo 713.

O Lab-203, desde 2005, possui um Sistema de Segurança da Qualidade de Resultados (SSQR) registrado (www.ecoterrabrasil.com.br.2005) que vem sendo atualizado (última atualização em outubro de 2010) sistematicamente. Este SSQR permite que todos os parâmetros instrumentais sejam constantemente verificados, sendo acompanhados através de protocolos desenhados e otimizados, especificamente, para todos os equipamentos presentes no laboratório (por exemplo: para o caso do espectrofluorímetro, Protocolo/Fluoresceína).

As determinações fluorimétricas foram realizadas em um espectrofluorímetro Varian modelo Cary Eclipse acoplado a um microcomputador com um programa capaz de registrar os resultados na forma de espectros de excitação e emissão de fluorescência.

As determinações de absorvância foram realizadas num espectrofotômetro Cary 50 acoplado a um microcomputador com um software capaz de registrar os resultados na forma de espectros de UV/Vis.

As determinações de tempo de vida de fluorescência foram realizadas num aparelho espectrofluorimétrico da marca PTI modelo EasyLife, acoplado a um microcomputador com programa para aquisição e tratamento de dados de fluorescência.

As determinações espectroscópicas foram realizadas no Lab-203 que possui uma câmara limpa (TROX série 2061, modelo FLV-CLIB2; fluxo laminar) que funciona utilizando sistemas de ventiladores de insuflamento e exaustão, além de filtros especiais, visando obter uma atmosfera com um número de partículas em suspensão controlada. O laboratório possui controle para partículas de 0,3 – 0,5 μm . A contagem do número de partículas é realizada pelo Núcleo de Manutenção da UFSC, o qual está credenciado pelo IMETRO, e utiliza um aparelho de contagem de partículas tipo: MEI-ONE 277-B, calibrado pela Instrutécnica (São Paulo).

3.1. Incorporação das sondas de pH em meio micelar

Preparou-se 20 mL de soluções das sondas 1NOH (99% Sigma Aldrich) e 2NOH (99% Sigma Aldrich) em etanol (95%, HPLC, Vetec) de concentração igual a 0,01 M, chamada se solução estoque.

Em seguida preparou-se 10,0 mL de soluções de SDS (99,9% Sigma Aldrich) ou SB3-14 (99,9% Sigma Aldrich) com concentração igual a 0,2 M.

Em um Becker nomeado como Becker 1 adicionou-se 10,0 mL de água (Nano Pure) e 10 μL da solução estoque (1NOH ou 2NOH = 0,01 M) atingindo uma concentração da sonda igual 1×10^{-5} M, e ajustou-se o pH para 7,0 com NaOH(aquoso) e/ou HCl(aquoso). Em outro Becker nomeado como Becker 2 adicionou-se 10,0 mL de uma solução contendo SDS = 0,2 M, ou SB3-14 = 0,2 M, 10 μL da solução estoque (1NOH ou 2NOH = 0,01 M, e ajustou-se o pH para 7,0 com NaOH(aquoso) e/ou HCl(aquoso).

A fluorescência da solução 1 foi determinada e em seguida alíquotas da solução 2 foram sendo adicionadas na solução 1. A cada adição uma medida de fluorescência foi realizada buscando quantificar as mudanças observadas na fluorescência das sondas em função da concentração dos surfactantes.

3.2. Titulações das sondas

As sondas 1NOH, 2NOH, 1COOH e 2COOH, foram tituladas primeiramente em água. As titulações foram realizadas em três etapas, ou seja, de pH = 0 até 2,0, de 2,0 até 8,0 e de 8,0 até 12,0. Para valores de pH de 0 até 2 preparou-se 10 balões volumétricos de 10,0 mL contendo em cada um 10 μL da solução estoque da sonda (1NOH ou 2NOH) e 10,0 mL de uma solução de HCl (concentração entre 0,01 M e 1,0 M), a fluorescência de cada solução foi medida separadamente. Para

valores de pH entre 2 e 8, 10,0 mL de uma solução contendo HCl = 0,01 M (pH = 2,0) e 10 µL da solução estoque da sonda (1NOH ou 2NOH) foi preparada e sua fluorescência foi medida. Em seguida alíquotas de NaOH (aquoso) foram adicionadas fazendo elevar lentamente o pH (esse pH foi medido no pHmetro), a cada adição de NaOH (aquoso) uma medida de fluorescência foi realizada, até o pH atingir um valor igual a 8,0. Para valores de pH entre 8 e 12, outra solução de 10 mL de água contendo 10 µL da solução estoque da sonda (1NOH ou 2NOH), cujo pH foi previamente ajustado para 8,0 pela adição de NaOH (aquoso). A fluorescência desta solução foi determinada e em seguida alíquotas de NaOH (aquoso) foram adicionadas de modo a aumentar 0,5 unidades de pH. A cada adição uma nova medida de fluorescência foi realizada até atingir-se um valor de pH = 12.

3.3. Carga superficial do SDS

Para determinar a carga superficial do SDS as sondas 1NOH e 2NOH foram tituladas de forma semelhante a anterior (em água), com exceção da concentração do SDS que foi mantida constante, [SDS] = 0,05 M.

3.4. Incorporação de ânions na superfície micelar do surfactante dipolar iônico SB3-14

Preparou-se soluções dos sais $\text{NaClO}_4 = 6 \text{ M}$, $\text{NaC}_7\text{H}_7\text{SO}_3$ (Tosilato) = 6 M, $\text{NaNO}_3 = 6 \text{ M}$ e $\text{NaCl} = 6 \text{ M}$, chamadas de soluções estoques.

Em um Becker, contendo 10,0 mL de SB3-14 = 0,05 M, adicionou-se 10 µL da solução estoque da sonda (1NOH ou 2NOH) e ajustou-se o pH para um valor igual a 3,0. Mediu-se a fluorescência desta solução. Em seguida, alíquotas da solução estoque contendo um dos sais foram adicionadas e a cada adição a fluorescência foi determinada, até atingir-se uma concentração de sal igual a 0,05 M. Este procedimento foi realizado, sistematicamente, para todos os diferentes sais estudados.

3.5. Efeito de cátions monovalentes, divalentes e trivalentes na hidrólise ácida do HPD

As reações do HPD foram monitoradas espectrofotometricamente em soluções micelares de SB3-14 e 0 até 0,1 M de eletrólito adicionados, a 25 °C utilizando o aumento da absorvância em 286 nm, acompanhando a adição de 30 µL de HPD (em acetonitrila) e 3 mL da solução reacional ([HPD] final = $1,1 \times 10^{-5} \text{ M}$).

A temperatura da cubeta de quartzo foi controlada com uma célula específica denominada “water-jacketed cell holder”. Os dados obtidos de absorvância *versus* tempo foram armazenados em um microcomputador e a constante de velocidade de primeira ordem k_{obs} foi estimada através de um gráfico linear de $\ln(A_i - A_f)$ *versus* tempo. Estes foram para, no mínimo, 90% da reação, onde utilizou-se um programa interativo de mínimos quadrados (“interactive least squares program”). Os coeficientes de correlação foram maiores que 0,999 para todas as determinações cinéticas.

3.6. Transferência de próton no estado excitado

Preparou-se soluções de diferentes sais de sódio de formiato, acetato, propionato, trifluoracetato, perclorato com concentrações iguais a 4,0 M, as quais foram denominadas soluções estoque.

Em um Becker contendo 5 mL de água adicionou-se 5 μL da solução estoque da sonda (2NOH ou 1COOH ou 2COOH) e ajustou-se o pH para o valor desejado. Após, esta solução foi avaliada com relação à sua capacidade de apresentar ambos fenômenos de fluorescência e fluorescência resolvida no tempo. Em seguida alíquotas da solução estoque contendo um dos sais foram adicionadas na solução anterior e, a cada adição, a fluorescência foi novamente medida, até atingir a concentração de sal desejada. Este mesmo procedimento foi realizado para todos os diferentes sais em estudo.

3.7. Cálculos teóricos

Todos os cálculos teóricos foram realizados utilizando o programa 09 GAUSSIAN 09 revisão A.2 instalado em sistema operacional Linux. Com o objetivo de obter-se o mínimo global, para cada composto no estado fundamental, realizou-se o estudo de otimização com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [palavra-chave: *Modred*, em B3LYP/6-31 + G nível (d) da teoria]. No estado excitado foi realizada a otimização “Time dependent Density Functional Theory (TDDFT)”. Para o estado fundamental e excitado, o ângulo do diedro foi variado em 10° . A convergência requerida na matriz de densidade, o deslocamento máximo e a força máxima foi de 10^{-9} unidades atômicas, 0,0018 Å e 0,00045 Hartree/Bohr, respectivamente. Uma vez que a geometria da estrutura pode variar com o efeito do solvente foi realizada a otimização destes substratos usando-se SCRF [palavra-chave: “Polarizable Continuum Model (PCM)”] e, especificamente, para o estado fundamental e excitado, o modelo de

solvatação SMD. Este cálculo foi feito em diferentes solventes com diferentes polaridades (água, etanol e ciclohexano). Com o objetivo de obter-se, para os casos do estado fundamental e excitado, os cálculos dos comprimentos de onda de excitação e emissão, estes foram realizados fora do equilíbrio de solvatação. Estes processos são extremamente rápidos, portanto, deve-se ter o cuidado com relação ao solvente *versus* tempo de resposta completa. Para todas as estruturas otimizadas, tanto no estado fundamental quanto excitado, deve-se realizar verificações relativas às geometrias mínimas otimizadas. Para este propósito empregou-se cálculos de frequências.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As propriedades fotoquímicas das sondas fluorescentes 1-naftol (**1NOH**) e 2-naftol (**2NOH**) já foram estudadas com consideráveis detalhes (Forster 1950, Weller 1972, Rosemberg & Brinn 1977) e os espectros de UV dos estados fundamental e de fluorescência do estado excitado mudam de forma com a mudança do pH, o que permite a utilização dos mesmos como sondas fluorescentes em micelas aniônicas (SDS) e dipolares iônicas (SB3-14).

4.1. Propriedades do 2-naftol (2NOH)

O **2NOH** possui um equilíbrio de protonação no estado fundamental que pode ser acompanhado através das mudanças nos espectros de absorvância. Essas mudanças, em função do pH do meio, estão ilustradas na Figura 36.

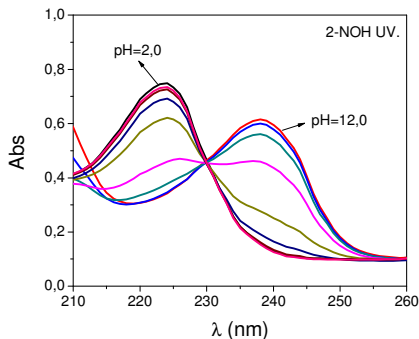


Figura 36. Sucessivos espectros de absorvância do 2-naftol ($1,0 \times 10^{-5}$ M), em água, em diferentes valores de pH (de 2,0 até 12,0).

Os espectros de absorvância (figura 36) permitem calcular o pK_a do estado fundamental do **2NOH**, utilizando o gráfico de absorvância *versus* pH (Figura 37).

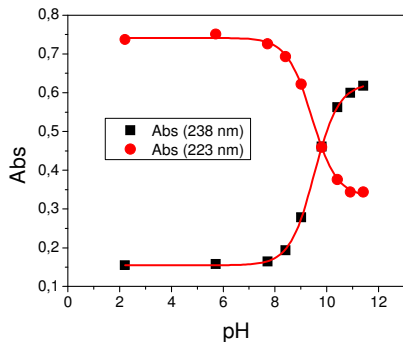


Figura 37. Gráfico de absorvância (238 e 223 nm) do 2NOH (1×10^{-5} M) versus pH (de 2,0 até 11,5).

A Figura 37 mostra o valor da absorvância em dois comprimentos de onda (238 e 223 nm) em função do pH. O ajuste teórico (linha contínua na Figura 37) foi obtido seguindo o método descrito na literatura (Davis & Geissman, 1954). O pK_a calculado para 2NOH foi $9,51 \pm 0,01$, sendo o erro proveniente do ajuste.

No caso do 2NOH, acompanhando os espectros de fluorescência (figura 38), é possível calcular não só o pK_a do estado fundamental mas também o pK_a^* do estado excitado. O espectro de emissão da forma neutra do 2-naftol (2NOH*) é caracterizado por um comprimento de onda máximo $\lambda_{max} \approx 350$ nm e no caso da emissão do ânion (2NO⁻*) há um deslocamento significativo da emissão para $\lambda_{max} \approx 420$ nm (Figura 38).

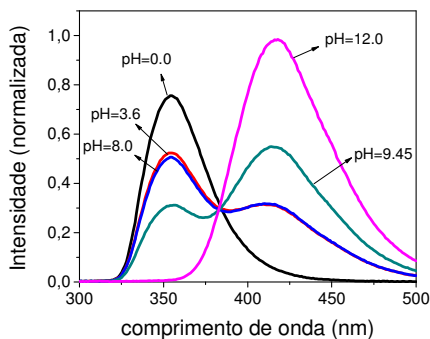


Figura 38. Espectros de emissão do 2-naftol ($\lambda_{ex} = 280$ nm) em diferentes valores de pH.

Com base nos espectros de emissão do 2NOH (figura 38) construiu-se um gráfico de pH *versus* intensidade de emissão no comprimento de onda de 350 e 420nm, obtendo a figura a seguir:

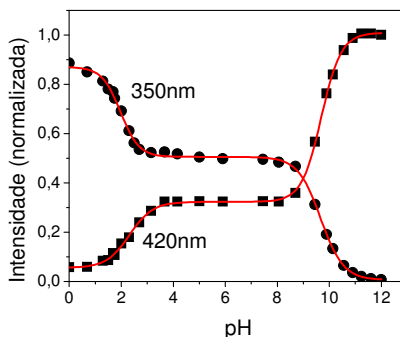


Figura 39. Gráfico de pH *versus* intensidade de emissão do 2NOH nos comprimentos de ondas de 350 e 420 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm).

O gráfico da Figura 39 traz a variação da intensidade de emissão (350 e 420 nm) do 2NOH ($\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm) em função do pH, onde aparecem três regiões distintas:

- i) entre pH = 0 e pH = 4, há aumento da intensidade em 420 nm (forma aniônica, 2NO^*) e uma diminuição em 350 nm (forma neutra, 2NOH^*);
- ii) na região de pH = 4 até pH = 8 há um patamar com emissão de ambas espécies, 2NOH^* e 2NO^* em proporção constante;
- iii) em valores de pH = 8 até pH = 12 ocorre um aumento significativo da intensidade do 2NO^* em 420 nm e uma diminuição em 350 nm do 2NOH^* .

A primeira região permite calcular o $\text{p}K_a^*$ do estado excitado e a terceira permite calcular o $\text{p}K_a$ do estado fundamental. O ajuste teórico das curvas acima forneceu valores de $\text{p}K_a^* = 2,26 \pm 0,03$ e $\text{p}K_a = 9,71 \pm 0,016$, em concordância com os valores da literatura, Tabela 2.

Tabela 2. Valores de $\text{p}K_a$ e $\text{p}K_a^*$ obtidos experimentalmente (exp.) e nas literaturas (lit.):

$\text{p}K_a(\text{exp.})$	$\text{p}K_a(\text{lit.})$	$\text{p}K_a^*(\text{exp.})$	$\text{p}K_a^*(\text{lit.})$
$9,71 \pm 0,01(\text{em})$	$9,45^{\text{A,B}}$, $9,3^{\text{D2}}$,	$2,26 \pm 0,03(\text{em})$	$2,8^{\text{A,C}}$, $2,78^{\text{D2}}$
$9,51 \pm 0,01(\text{uv})$	$9,4^{\text{E}}$	$2,24 \pm 0,10(\text{ex})$	

A-Rosenberg & Brin, **B**-Selinger & Weller, **C**-Willian & Brand, **D1**-Selinger & Harris, **D2**-Selinger & Harris, **E**-Kortum, Vogel & Andussow.

Outra propriedade importante que pode ser medida é o tempo de vida de fluorescência (τ). A Figura 40 mostra um decaimento exponencial típico da intensidade de fluorescência do 2NOH em água, pH = 9,0.

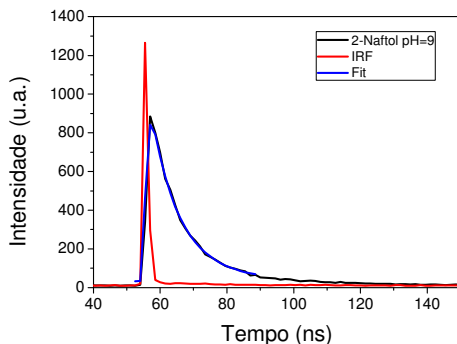


Figura 40. Decaimento da intensidade de fluorescência do 2-naftol em pH = 9,0, LED = 280 nm, fenda = 1 nm, filtro de corte \leq 320 nm.

A curva preta da Figura 40 representa o decaimento experimental da fluorescência do 2NOH, a curva azul representa o ajuste teórico do decaimento e a curva vermelha serve como referência interna do pulso de luz. Com base no ajuste teórico pôde-se determinar o tempo de vida do 2NOH no estado singlete excitado ($\tau = 8,04 \pm 0,54$ ns). Os tempos de vida do 2NOH em diferentes valores de pH são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores de tempos de vida de fluorescência, em ns, do 2NOH experimentais e obtidos na literatura, em diferentes valores de pH:

pH = 0,0	pH = 3,6	pH = 7,0	pH = 12,0
$\tau = 6,30 \pm 1,03$	$\tau = 8,37 \pm 0,87$	$\tau = 8,38 \pm 0,82$	$\tau = 8,36 \pm 0,73$
$\tau = 6,2 \pm 0,2$ ^{C,D2}			$\tau = 8,8 \pm 0,4$ ^A
			$\tau = 7,9 \pm 0,5$ ^{D2}

A-Rosenberg & Brin, C-Willian & Brand, D2-Selinger & Harris.

4.2. Propriedades do 1-NAFTOL (1NOH)

O equilíbrio de protonação do 1-naftol (1NOH) no estado fundamental pode ser acompanhado através dos espectros de absorvância (Figura 41).

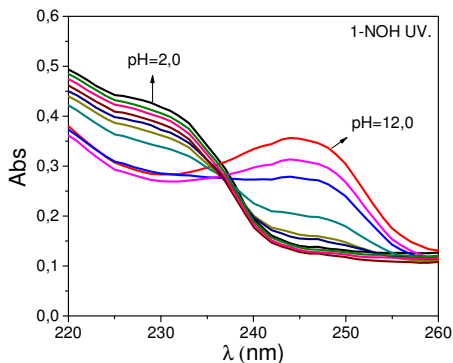


Figura 41. Espectros de absorvância do 1-naftol em água, em diferentes valores de pH $[1\text{-NOH}] = 1 \times 10^{-5}$ M.

Com base nos espectros de absorvância pôde-se calcular o pK_a do estado fundamental do 1-NOH utilizando a variação de absorvância em função do pH (Figura 4.8), e tratando os dados experimentais conforme descrito acima para o caso do 2-NOH.

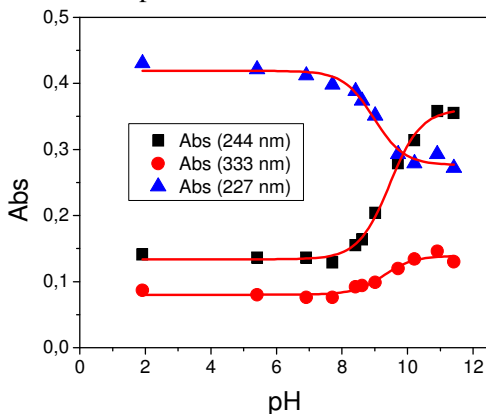


Figura 42. Gráfico de pH versus absorvância (244, 333 e 227 nm) do 1-NOH. (de 2 até 11,5), $[1\text{-NOH}] = 1 \times 10^{-5}$ M.

A Figura 42 mostra os ajustes teóricos (linhas contínuas, figura 42) os quais permitem calcular o pK_a do estado fundamental ($9,27 \pm 0,18$). Outra forma de determinar o pK_a do estado fundamental é acompanhar sua fluorescência, a qual permite calcular o pK_a do estado fundamental e o pK_a^* do estado excitado. A figura 43 a seguir mostra espectros de excitação do 1-NOH em diferentes valores de pH.

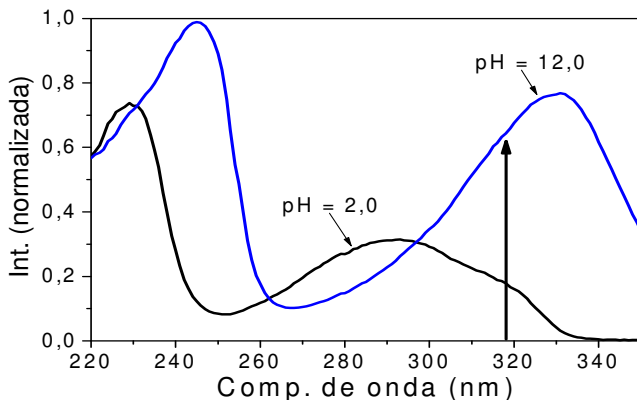


Figura 43. Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 460$ nm) do 1-naftol, em diferentes valores de pH.

Com base nos espectros de excitação do 1NOH foi construído um gráfico de intensidade de fluorescência *versus* pH ($\lambda_{em} = 460$ nm, $\lambda_{ex} = 317$ nm) e a variação observada está ilustrada na Figura 44.

De forma semelhante ao caso do 2-NOH, pode ser visto que existem três regiões distintas: i) A primeira que vai de pH = 0 até pH = 4, mostra um aumento significativo da intensidade; ii) na região entre pH = 4 e pH = 8, observa-se um patamar ou seja, não há mudança na intensidade; iii) para valores entre pH = 8 e pH = 12, detecta-se um aumento da intensidade.

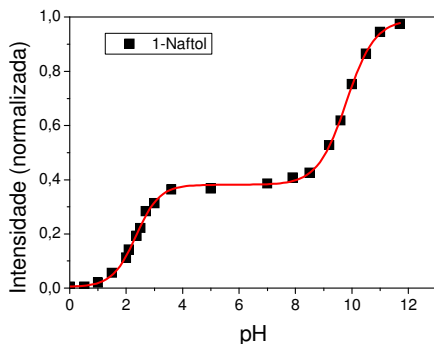


Figura 44. Gráfico de pH versus intensidade de excitação do 1NOH no comprimento de onda de 317 nm ($\lambda_{em} = 460$ nm).

A primeira região permite calcular o pK_a^* do estado excitado e a terceira permite calcular o pK_a do estado fundamental. O ajuste teórico

da curva acima forneceu valores de $pK_a^* = 2,34 \pm 0,024$ e $pK_a = 9,33 \pm 0,16$.

Um resultado semelhante pode ser obtido utilizando a variação dos espectros de emissão em diferentes valores de pH (Figura 45).

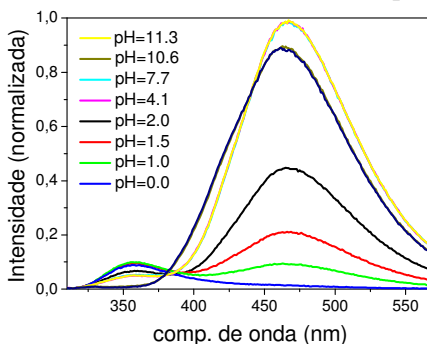


Figura 45. Espectros de emissão do 1-naftol em diferentes pH(s) ($\lambda_{exc} = 295 \text{ nm}$) (de pH = 0,0 até pH = 11,3).

O espectro de emissão da forma neutra do 1-naftol (1NOH*) mostra uma baixa intensidade e aparece com um $\lambda_{max} \approx 357 \text{ nm}$. A emissão do ânion naftolato (1NO^{-*}) está centrada em $\lambda_{max} \approx 460 \text{ nm}$ (figura 45). É importante ressaltar que a espécie neutra do 1-naftol (1NOH) em água é muito menos fluorescente que a espécie aniônica (1NO^{-*}) e, em parte, isso ocorre devido ao forte efeito de apagamento de fluorescência da molécula 1-naftol, causado por moléculas de H_3O^+ . Entretanto, há outros fatores contribuintes para a forma neutra (1NOH*) ser tão pouco fluorescente. É sabido que as posições periplanares 1,8 do naftaleno interagem fortemente provocando impedimento rotacional da ligação C-OH, o que permite um novo caminho para perda de energia por meio não radioativo. Isso será discutido em detalhe adiante na parte de cálculos computacionais.

Com base nos espectros de emissão do 1NOH (Figura 45) podemos construir um gráfico de pH *versus* Intensidade de emissão no comprimento de onda de 460 nm, Figura 46:

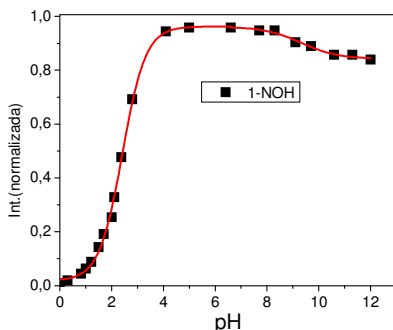


Figura 46. Gráfico de pH *versus* intensidade de emissão do 1NOH no comprimento de onda de 460 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 295$ nm)

O gráfico acima (figura 46) mostra a variação da intensidade de emissão do 1NOH ($\lambda_{\text{em}} = 460$ nm, $\lambda_{\text{ex}} = 295$ nm) em função do pH. Novamente, podem ser visualizadas três regiões distintas: i) a região que vai de pH = 0 até pH = 4, onde há um aumento da intensidade; ii) entre pH = 4 até pH = 8, há um patamar na intensidade de emissão; e iii) na região entre pH = 8 e pH = 12, onde há uma pequena diminuição da intensidade.

De forma semelhante ao caso do 2-naftol, a primeira região permite calcular o $\text{p}K_{\text{a}}^*$ do estado excitado e a terceira o $\text{p}K_{\text{a}}$ do estado fundamental ($\text{p}K_{\text{a}}^* = 2,47 \pm 0,025$ e $\text{p}K_{\text{a}} = 9,33 \pm 0,16$). Os valores obtidos de $\text{p}K_{\text{a}}$ e $\text{p}K_{\text{a}}^*$ para o 1NOH estão em concordância com a literatura, como mostra a Tabela 4.

Tabela 4. Valores de $\text{p}K_{\text{a}}$ e $\text{p}K_{\text{a}}^*$ do 1-naftol, obtidos experimentalmente (exp) ou pela literatura (lit):

$\text{p}K_{\text{a}}$ (exp.)	$\text{p}K_{\text{a}}$ (lit.)	$\text{p}K_{\text{a}}^*$ (exp.)	$\text{p}K_{\text{a}}^*$ (lit.)
$9,33 \pm 0,16$ (em)	$9,20^{\text{A,B,E}}, 9,5^{\text{C}}, 9,4^{\text{D1}}$	$2,47 \pm 0,025$ (em)	$2,0^{\text{D1}}$
$9,27 \pm 0,18$ (uv)		$2,34 \pm 0,024$ (exc)	$\leq 1,8^{\text{A}}$

A-Rosenberg & Brin, B-Selinger & Weller, C-Willian & Brand, D1-Selinger & Harris, D2-Selinger & Harris, E-Kortum, Vogel & Andussow.

Os tempos de vida de fluorescência, para o primeiro estado singlete excitado do 1NOH foram medidos em diferentes valores de pH e estão apresentados na Tabela 5

Tabela 5. Valores de tempos de vida de fluorescência, em ns, do 1NOH experimentais e obtidos na literatura, em diferentes valores de pH:

pH = 0,0	pH = 3,6	pH = 7,0	pH = 12,0
5,52 ± 0,04	7,72 ± 0,14	7,46 ± 0,18	8,03 ± 0,17
			8,2 ± 0,4 ^A , 8,0 ± 0,2 ^{D1}

A-Rosenberg & Brin, D1-Selinger & Harris.

4.3. Efeito dos surfactantes aniônicos

A incorporação das sondas 1-NOH e 2-NOH em surfactantes pode ser acompanhada através da fluorescência, já que a adição de SDS, em concentrações maiores que a CMC, em soluções aquosas contendo 1-NOH ou 2-NOH promove a incorporação da sonda nas micelas de SDS. As mudanças na fluorescência mostram que a forma neutra, das sondas, torna-se a espécie predominante no surfactante, indicando uma mudança de acidez e/ou polaridade na superfície micelar (Figuras 47 e 48).

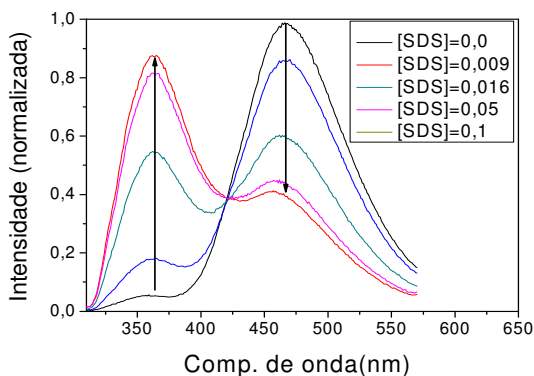


Figura 47. Espectros de emissão fluorescente do 2NOH ($3,0 \times 10^{-5}$ M), em função da [SDS], pH = 7,0, $\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm.

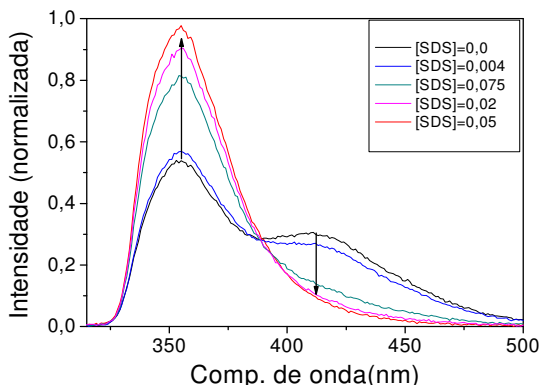


Figura 48. Espectros de emissão fluorescente do 1NOH ($3,0 \times 10^{-5}$ M), em função da [SDS], pH = 7,0, $\lambda_{\text{ex}} = 295$ nm.

A mudança na intensidade de fluorescência para 2NOH em sistemas micelares foi descrita com consideráveis detalhes (Selinger & Weller, 1977) e basicamente a mudança está relacionada com a distribuição das sondas, 1NOH e 2NOH, entre a fase aquosa e micelar. Considerando que o tempo de vida de fluorescência ser de apenas alguns nanossegundos, difusão entre a fase aquosa e a fase micelar pode ser ignorada. Em geral, o rendimento quântico de fluorescência, ϕ_0 , da sonda orgânica na ausência de qualquer agente supressor de fluorescência é dado por:

$$\phi_0 = \chi_w \phi_w^\circ + \chi_m \phi_m^\circ \quad \text{Equação (26)}$$

Onde $\chi_w \phi_w^\circ$ e $\chi_m \phi_m^\circ$ respectivamente correspondem (para a excitação num ponto isobéstico) a contribuição da fração molar do 1NOH ou 2NOH nas fases aquosa e micelar. Os símbolos ϕ_w° e ϕ_m° correspondem aos respectivos rendimentos quânticos de fluorescência das sondas em água e na micela.

Quando χ_m é expresso em termos de constante de ligação da sonda (K_N), obtemos a equação a seguir:

$$\phi = (\phi_w^\circ + \phi_m^\circ K_N ([C_S] - \text{cmc})) / (1 + K_N ([C_S] - \text{cmc}))$$

$$\text{Equação (27)}$$

Onde C_S corresponde a concentração total do surfactante, K_N é a constante de associação dos naftóis nas micelas de SDS. A CMC é a concentração do surfactante onde temos o início do aumento da fluorescência foi detectada ($cmc = 0.0038 \text{ M}$) e a constante de ligação K_N para a incorporação do 1NOH e 2NOH em SDS aquoso, obtido pelo ajuste das figuras 49 e 50, estão na Tabela 6.

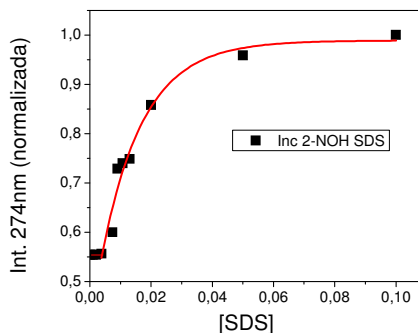


Figura 49. Intensidade de fluorescência do 2NOH em função da [SDS], $\lambda_{ex} = 274 \text{ nm}$ e $\lambda_{em} = 357 \text{ nm}$, $[2\text{NOH}] = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$.

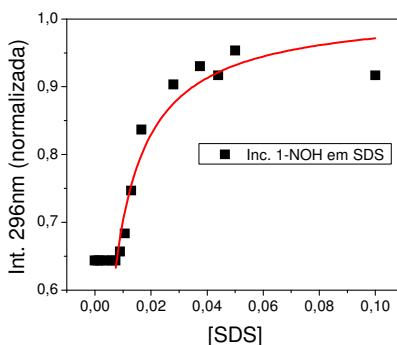


Figura 50. Intensidade de fluorescência do 1NOH em função da [SDS], $\lambda_{ex} = 296 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 460 \text{ nm}$, $[1\text{NOH}] = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Os resultados indicam que o 1NOH e 2NOH são incorporados eficientemente em micelas aniônicas de SDS, onde a forma ácida não dissociada é a preferida. Isto pode ser devido a: i) um aumento do pK_a^* das sondas; ii) ao aumento efetivo da acidez da fase micelar; ou iii) a mudança de polaridade provocada pela incorporação nas micelas de

SDS . É importante ressaltar que os espectros de excitação do 1NOH e do 2NOH não mudam significativamente em função da [SDS], indicando que no estado fundamental, a pH = 6,8, as formas não dissociadas 1NOH e 2NOH são as formas predominantes nas fases, aquosa e micelar. Os espectros de emissão do 2NOH em SDS em função do pH (emissão em 420 nm) mostram basicamente um patamar de baixa intensidade, com uma contribuição muito baixa do ânion naftolato excitado, $2NO^*$ em micelas de SDS (Figura 51).

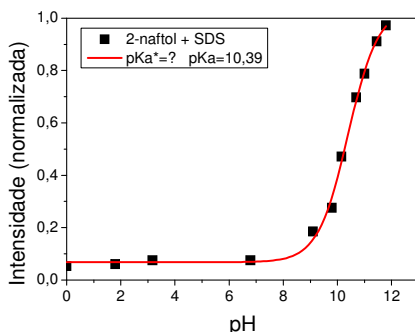


Figura 51. Intensidade de fluorescência do 2NOH ($\lambda_{em} = 420$ nm, $\lambda_{ex} = 280$ nm) em função do pH na presença de SDS = 0,05 M.

De fato, a contribuição observada em solução aquosa mostrando um patamar entre pH 4 e 8, praticamente desaparece em SDS. Como discutido anteriormente, em soluções aquosas a contribuição fluorescente de ambas espécies ($2NOH^*$ e $2NO^*$) podem ser observadas na região do patamar. Isto é devido ao limitado tempo de vida do estado excitado que não permite a completa dissociação do $2NOH^*$. Como o tempo de vida do 2NOH, no meio aquoso e na presença de SDS são praticamente iguais, aparentemente o efeito observado no meio micelar pode estar relacionado com mudanças adicionais na polaridade e/ou acidez das soluções micelares, que desfavorecem a dissociação do $2NOH^*$. Dados similares foram obtidos utilizando os espectros de excitação e emissão fluorescente do 1NOH em função do pH. Os espectros de emissão mudam da forma neutra $1NOH^*$, $\lambda_{max} \approx 350$ nm, para a forma aniônica $1NO^*$, $\lambda_{max} \approx 465$ nm (Figura 52).

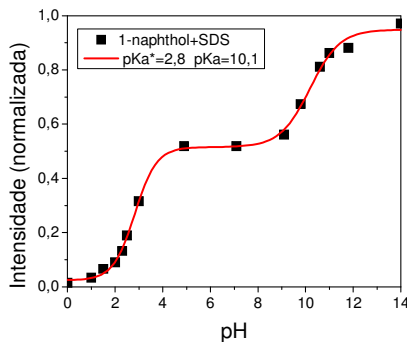


Figura 52. Intensidade de fluorescência do 1NOH ($\lambda_{em} = 464$ nm, $\lambda_{ex} = 295$ nm) em função do pH, na presença de SDS = 0,05 M.

O ajuste dos dados experimentais da figura 52 permite calcular a constante de dissociação no estado fundamental e excitado e os valores de $pK_a(s)$ estão na Tabela 7. Os tempos de vida do 1NOH são significativamente maiores que em soluções aquosas e, em soluções de SDS, a dissociação do 1NOH* pode estar restringida por mudanças adicionais na polaridade e/ou acidez das soluções micelares.

4.4. Efeito dos surfactantes dipolares iônicos

A incorporação das sondas 1NOH e 2NOH, em micelas dipolares iônicas de SB3-14, promove um aumento na intensidade de fluorescência em função da [SB3-14] (Figure 53). A concentração micelar crítica não foi considerada no tratamento dos dados já que [SB3-14] \gg cmc. As constantes de ligação das sondas em micelas de SB3-14, bem como os comprimentos de onda máximos de emissão das sondas em água e na presença de SB3-14 estão na Tabela 6.

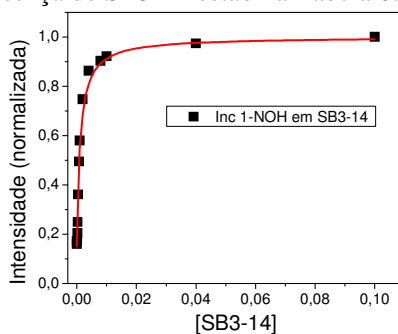


Figura 53. Intensidade de fluorescência do 1NOH em função da [SB3-14], $\lambda_{ex} = 296$ nm e $\lambda_{em} = 464$ nm, [1NOH] = $1,5 \times 10^{-5}$ M, pH = 7,0.

Tabela 6. Comprimentos de onda de emissão das espécies neutras e aniônicas de 1NOH e 2NOH em H₂O, SDS (0,1 M) e SB3-14 (0,1 M). Constante de ligação das sondas em SDS e SB3-14, pH = 7,0:

		1NOH	2NOH
H ₂ O	$\lambda_{\max}^{\text{ROH}}$	357 nm	467 nm
	$\lambda_{\max}^{\text{RO}^-}$	354 nm	417 nm
SDS	$\lambda_{\max}^{\text{ROH}}$	362 nm	354 nm
	$\lambda_{\max}^{\text{RO}^-}$	462 nm	417 nm
	K_N	121	114
SB3-14	$\lambda_{\max}^{\text{ROH}}$	357 nm	357 nm
	$\lambda_{\max}^{\text{RO}^-}$	454 nm	417 nm
	K_N	103	109

A-Rosenberg & Brin, B-Selinger & Weller, C-Willian & Brand, D1-Selinger & Harris, D2-Selinger & Harris, E-Kortum, Vogel & Andussow.

As titulações do 1NOH e 2NOH em micelas de SB3-14 mostram um patamar entre pH 3 e 9, com a fluorescência do íon naftolato excitado, INO^* , presente para ambos naftois (Figuras 54 e 55).

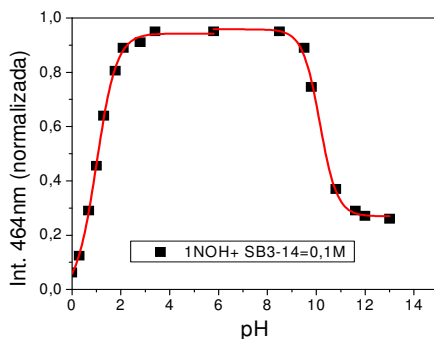


Figura 54. Intensidade de fluorescência do 1NOH ($\lambda_{\text{em}} = 464 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex}} = 295 \text{ nm}$) em função do pH na presença de SB3-14 = 0,05 M.

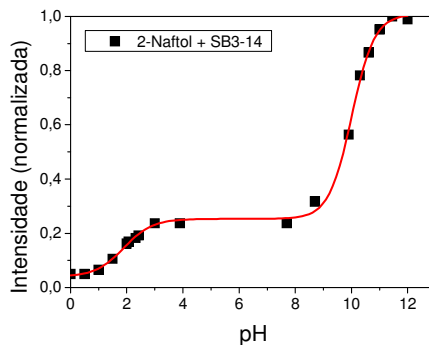


Figura 55. Intensidade de fluorescência do 2NOH ($\lambda_{em} = 417$ nm) e função do pH na presença de SB3-14 = 0,05 M.

O comportamento das duas sondas mostra diferentes intensidades no patamar de pH entre 3 e 9, sendo que no caso do 1NOH a intensidade diminui em valores de pH acima de 10 enquanto que para o 2NOH a intensidade para pH > 10 é maior. Os tempos de vida do 1NOH na região do patamar (tabela 7) são consideravelmente maiores que os do 2NOH, mostrando que no 1NOH há um aumento no tempo disponível para alcançar o equilíbrio .

Tabela 7. Tempos de vida, em ns, para as sondas 1NOH e 2NOH em água, em SDS e em SB3-14.

τ , ns				
sonda	pH	água	SDS	SB3-14
1NOH	0,0	$5,52 \pm 0,04$	$4,02 \pm 0,06$	$2,96 \pm 0,15$
	3,6	$7,72 \pm 0,14$	$4,51 \pm 0,41$	$21,14 \pm 0,43$
	7,0	$7,46 \pm 0,18$	$8,82 \pm 2,3$	$20,15 \pm 0,49$
	12,0	$8,03 \pm 0,17$ $8,2 \pm 0,4^A$ $8,0 \pm 0,2^{D1}$	$6,81 \pm 0,23$	$13,96 \pm 0,24$
2NOH	0,0	$6,30 \pm 1,03$ $6,2 \pm 0,2^{C, D2}$	$6,12 \pm 0,14$	$7,74 \pm 0,78$
	3,6	$8,37 \pm 0,87$	$7,87 \pm 0,23$	$8,62 \pm 2,12$
	7,0	$8,38 \pm 0,82$	$7,89 \pm 0,19$	$8,35 \pm 1,14$
	12,0	$8,36 \pm 0,73$ $8,8 \pm 0,4^A$ $7,9 \pm 0,5^{D2}$	$8,02 \pm 0,22$	$8,59 \pm 1,31$

A-Rosenberg & Brin, B-Selinger & Weller, C-Willian & Brand, D1-Selinger & Harris, D2-Selinger & Harris, E-Kortum, Vogel & Andussow.

Efeito de sais em micelas dipolares iônicas de SB3-14

A titulação da sonda 2NOH na presença de SB3-14 também foi feita na presença de $\text{NaClO}_4 = 0,1$ e $1,0$ M, Figura 56. Nos experimentos realizados com $0,1$ M de SB3-14 e 3×10^{-5} M de 2-NOH, na presença de $0,1$ e $1,0$ M de perclorato de sódio, o aparecimento da espécie aniônica 2NO^* é inibido em $\text{pH} < 9$. Este comportamento é semelhante aquele observado em micelas de SDS, reforçando e comprovando o caráter aniônico adquirido por micelas de sulfobetaína SB3-14 na presença do íon ClO_4^- (Figura 56).

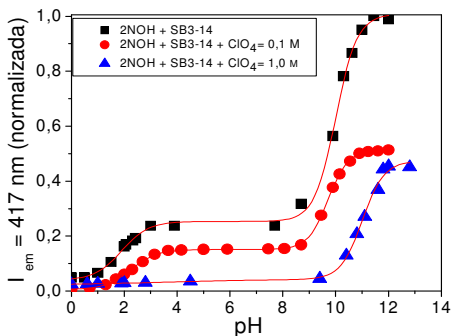


Figura 56. Gráfico de pH *versus* intensidade de fluorescência ($\lambda_{em} = 417$ nm, $\lambda_{ex} = 280$ nm) do $2NOH = 3 \times 10^{-5}$ M na presença de SB3-14 = 0,1 M (■), SB3-14 = 0,1 M com $NaClO_4 = 0,1$ M (●) e SB3-14 = 0,1 M com $NaClO_4 = 1,0$ M (▲).

Efeito do $NaClO_4$ no pH aparente de soluções micelares de SB3-14

A adição de $NaClO_4$ em uma solução aquosa de 0,1 M de SB3-14 promove consideráveis mudanças nos espectros de emissão do 2NOH e 1NOH (Figuras 57 a 58). Os espectros mudam em função do aumento da $[NaClO_4]$ de forma similar para as duas sondas, aumentando a contribuição da forma neutra ($1NOH^*$ e $2NOH^*$) e diminuindo a contribuição das formas aniônicas ($1NO^{*-}$ e $2NO^{*-}$), indicando uma maior acidez da fase micelar.

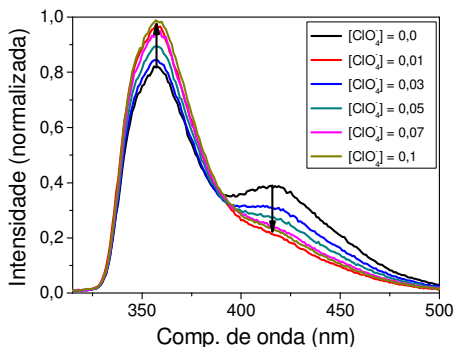


Figura 57. Espectros de emissão do 2NOH em solução micelar de SB3-14 = 0,05 M, pH = 3,0 ($\lambda_{ex} = 280$ nm) na ausência e presença de $NaClO_4$ (de 0,0 até 0,1 M).

Com base nos valores da razão entre as Intensidades das formas neutra e aniônica do 2NOH (obtidas pela figura 57) e usando a razão das intensidades em solução aquosa em função do pH, se pode calcular as mudanças pH, na fase micelar, provocadas pela adição de NaClO_4 nas soluções de SB3-14 (Figura 58).

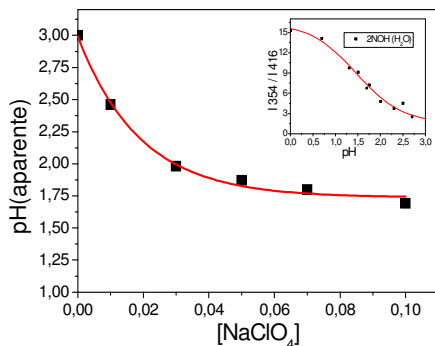


Figura 58. Variação de pH(aparente) em função da $[\text{NaClO}_4]$ medida utilizando 2-naftol, na presença de SB3-14 = 0,1 M. Inserido, gráfico de pH *versus* razão entre as intensidades (I_{354}/I_{416}).

Esse mesmo efeito na mudança de pH(aparente) em função da adição de NaClO_4 é mostrado nas Figuras 59 e 60, usando 1NOH como sonda.

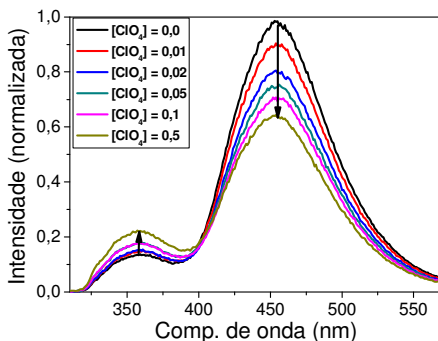


Figura 59. Espectros de fluorescência do 1-naftol ($\lambda_{\text{ex}} = 295 \text{ nm}$) na presença de SB3-14 = 0,1 M, pH = 3,0 em diferentes concentrações de perclorato de sódio (de 0 até 0,5 M).

As mudanças de pH detectadas utilizando 1NOH como sonda são semelhantes às observadas para o 2NOH. Os cálculos foram realizados os valores da razão entre as intensidades das formas neutra e aniônica do 1NOH (obtidas pela figura 59) e comparando os mesmos com a relação entre as intensidades das formas neutra e aniônica do 1NOH em fase aquosa. Esta comparação permite extrapolar as mudanças pH das fases micelares (pH aparente) da SB3-14 em função da $[\text{NaClO}_4]$, as quais são mostradas na Figura 60.

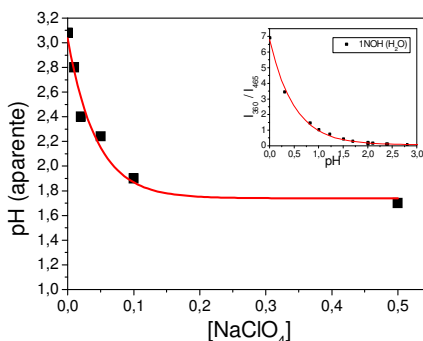


Figura 60. Variação do pH da fase micelar da SB3-14 = 0,1 M em função da concentração molar de NaClO_4 , utilizando a sonda fluorescente 1-naftol. Inserido, gráfico de pH *versus* razão entre as intensidades (I_{360}/I_{465}).

Uma diminuição de mais de uma unidade de pH na superfície das micelas formadas pelo surfactante SB3-14 é provocada pela adição de perclorato de sódio, pode ser calculada usando tanto a sonda 1NOH quanto 2NOH. Esta mudança coincide com a incorporação do ClO_4^- , que segue um comportamento típico de Langmuir (Marte *et al.*, 2007), e o pH aparente pode ser calculado em função da adição de perclorato de sódio através da equação 28:

$$\text{pH}_{\text{aparente}} = \text{pH} - (1,521 \times [\text{ClO}_4^-]) / (0,016 + [\text{ClO}_4^-])$$

Equação (28)

Outros sais também provocam mudanças no pH da superfície da sulfobetaína SB3-14 e, esses resultados são apresentados na continuação.

Efeito do NaNO_3 no pH aparente de soluções micelares de SB3-14

A adição de NaNO_3 em uma solução aquosa de 0,1 M de SB3-14 promove mudanças nos espectros de emissão fluorescente do 2NOH e 1NOH (Figuras 61 e 63).

Os espectros mudam em função do aumento da $[\text{NaNO}_3]$ de forma similar para as duas sondas e, nos dois casos, observou-se o efeito de supressão, que faz diminuir a intensidade de ambas as espécies.

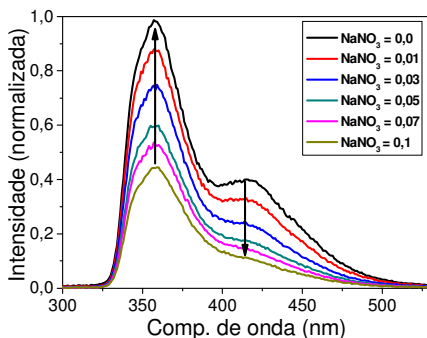


Figura 61. Espectros de fluorescência do 2-naftol ($\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$) na presença de SB3-14 = 0,1 M, pH = 3,0 em diferentes concentrações de nitrato de sódio (de 0 até 0,1 M).

Contudo pode-se observar um aumento na contribuição da forma neutra (1NOH^* e 2NOH^*) e uma diminuição na contribuição das formas aniônicas (1NO^{*-} e 2NO^{*-}), indicando que a fase micelar adquire uma maior acidez. A supressão provocada pelo íon nitrato já era conhecida (Rohatgi-Mukerjee, 1992; Lakowicz, 2006).

Com base nos valores da razão entre as intensidades das formas neutra e aniônica do 2NOH (figura 61) e usando a relação entre as intensidades das formas neutra e aniônica na fase aquosa, foram calculadas as mudanças de pH das micelas de SB3-14 em função da concentração de NaNO_3 , Figura 62.

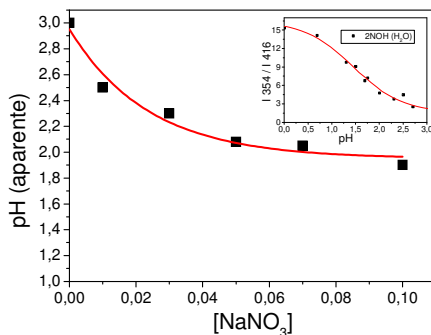


Figura 62. Variação do pH da fase micelar da SB3-14 = 0,1 M em função da concentração molar de NaNO_3 , utilizando a sonda fluorescente 2-naftol. Inserido, gráfico de pH *versus* razão entre as intensidades (I_{354}/I_{416}).

Mudanças semelhantes às observadas para o 2NOH foram obtidas para o 1NOH e com base nos valores da razão entre as Intensidades das formas neutra e aniônica do 1NOH (figura 63) e aquelas obtidas na fase aquosa permitiram calcular as mudanças de pH das micelas de SB3-14 em função da concentração de NaNO_3 , Figura 64.

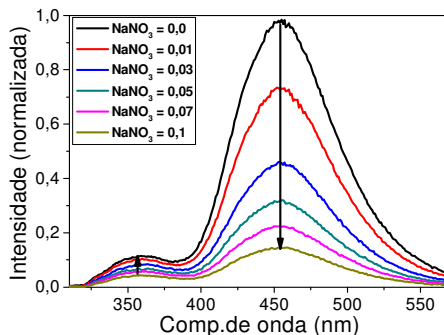


Figura 63. Espectros de fluorescência do 1-naftol ($\lambda_{\text{ex}} = 295 \text{ nm}$) na presença de SB3-14 = 0,1 M, pH = 3,0 em diferentes concentrações de NaNO_3 (de 0 até 0,1 M).

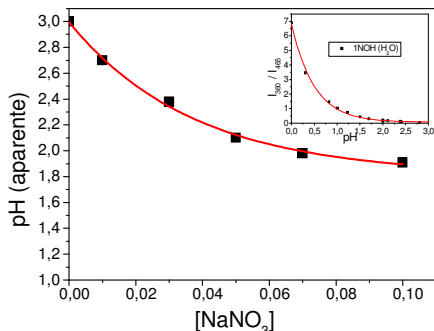


Figura 64. Variação do pH da fase micelar da SB3-14 = 0,1M em função da concentração molar de NaNO_3 , utilizando a sonda fluorescente 1-naftol. Inserido, gráfico de pH *versus* razão entre as intensidades (I_{360}/I_{465}).

Efeito do tosilato de sódio no pH aparente de micelas SB3-14

A adição de tosilato de sódio em uma solução aquosa de 0,1 M de SB3-14 promove consideráveis mudanças nos espectros de emissão fluorescente do 2NOH e 1NOH (Figuras 65 e 67). Os espectros mudam em função do aumento da concentração do tosilato de sódio de forma similar para as duas sondas, aumentando a contribuição da forma neutra (1NOH^* e 2NOH^*) e diminuindo a contribuição das formas aniônicas (1NO^* e 2NO^*), indicando que a fase micelar adquire um valor de pH mais ácido. Pode-se observar um efeito de supressão semelhante ao observado para o NaNO_3 .

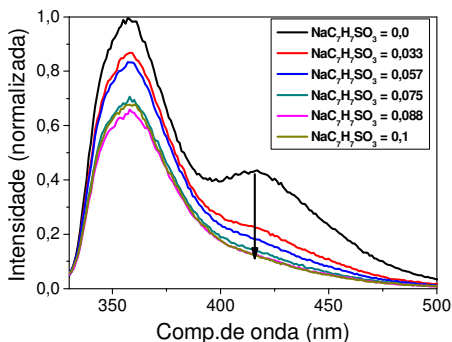


Figura 65. Espectros de fluorescência do 2-naftol ($\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$) na presença de SB3-14 = 0,1 M, pH = 3,0 em diferentes concentrações de tosilato de sódio (de 0 até 0,1 M).

De forma semelhante aos casos anteriores, comparando a razão das intensidades das formas neutra e aniônica do 2NOH (obtidas pela figura 65) com as mesmas em solução aquosa em função do pH, foram calculadas as mudanças de pH das fases micelares da SB3-14 em função da concentração do tosilato de sódio, Figura 66.

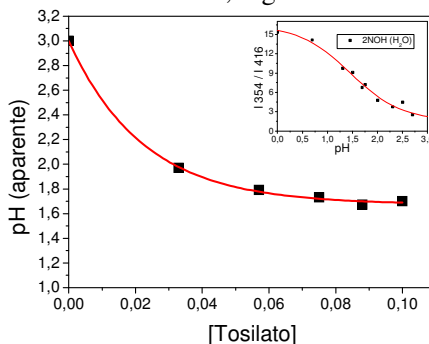


Figura 66. Variação do pH da fase micelar da SB3-14 = 0,1 M em função da concentração molar de tosilato de sódio, utilizando a sonda fluorescente 2-naftol. Inserido, gráfico de pH *versus* razão entre as intensidades (I_{354}/I_{416}).

Nas Figuras 67 e 68 são mostrados os dados obtidos usando como sonda o 1NOH. As mudanças são semelhantes daquelas observadas para o 2NOH e, no caso do 1NOH, com base nos valores da razão entre as Intensidades das formas neutra e aniônica do 1NOH (figura 67) foram calculadas as mudanças aparentes de pH das fases micelares da SB3-14, em função da concentração do tosilato de sódio, Figura 68.

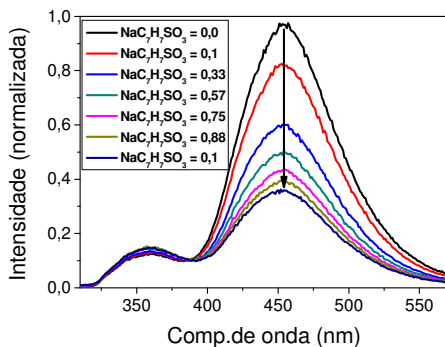


Figura 67. Sucessivos espectros de fluorescência do 1-naftol ($\lambda_{ex} = 295$ nm) na presença de SB3-14 = 0,1 M, pH = 3,0 em diferentes concentrações de tosilato de sódio (de 0 até 0,1 M).

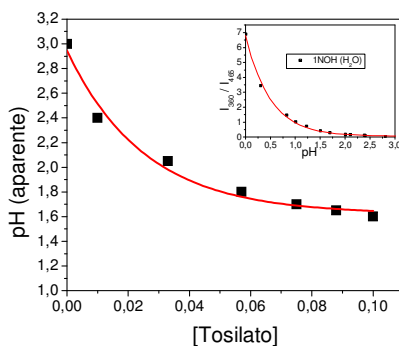


Figura 68. Variação do pH da fase micelar da SB3-14 = 0,1 M em função da concentração molar de tosilato de sódio, utilizando a sonda fluorescente 1-naftol. Inserido, gráfico de pH *versus* razão entre as intensidades (I_{360}/I_{465}).

Efeito do NaCl no pH aparente de soluções micelares de SB3-14

A adição de NaCl em uma solução aquosa de 0,1 M de SB3-14 promove uma pequena mudança na acidez da superfície das micelas. Comparado com os efeitos observados na presença de NaNO_3 ou NaClO_4 , os espectros de emissão fluorescente do 2NOH quase não mudam em função do aumento da $[\text{NaCl}]$, permanecendo quase constante a contribuição da forma neutra (2NOH^*) e diminuindo apenas um pouco a contribuição das forma aniônica (2NO^*), indicando que a fase micelar não adquire um valor de pH tão ácido quanto aquele observado na presença de NaNO_3 ou NaClO_4 (Figura 69).

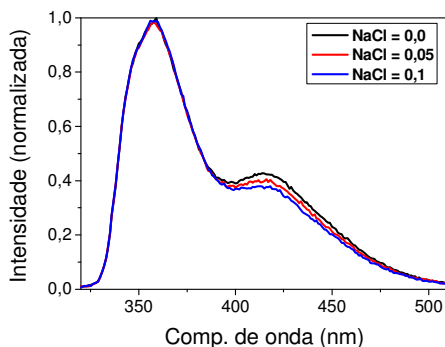


Figura 69. Espectros de fluorescência do 2-naftol ($\lambda_{ex} = 280$ nm) na presença de SB3-14 = 0,1 M, pH = 3,0 em diferentes concentrações de cloreto de sódio (de 0 até 0,1 M).

Com base nos valores da razão entre as Intensidades das formas neutra e aniônica do 2NOH (obtidas pela figura 69) e seguindo a metodologia descrita acima se pôde calcular as mudanças pH das fases micelares da SB3-14 e função da concentração NaCl, Figura 70.

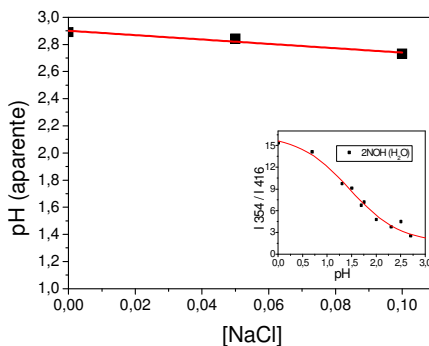


Figura 70. Variação do pH da fase micelar da SB3-14 = 0,1 M em função da concentração molar de NaCl, utilizando a sonda fluorescente 2-naftol. Inserido, gráfico de pH *versus* razão entre as intensidades (I_{354}/I_{416}).

A Figura 71 permite comparar os diferentes ânions usados num mesmo gráfico de pH (aparente) *versus* a concentração molar do ânion. A ordem do efeito na mudança do pH(aparente) da SB3-14 é a seguinte: $\text{ClO}_4^- > \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$, sendo que essa ordem corresponde à série de Hofmeister que indica que quanto menos hidratado for o ânion,

mais ele será incorporado na fase micelar e provocará uma maior mudança no pH aparente dessa fase.

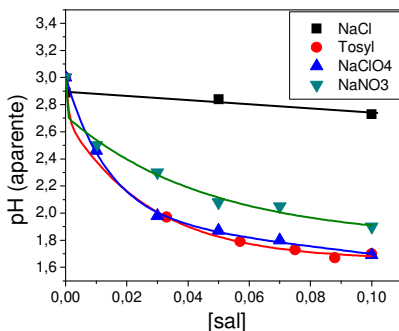
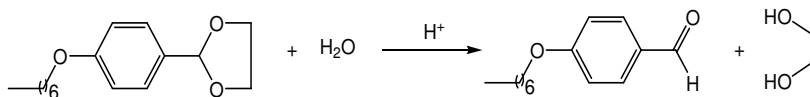


Figura 71. Variação do pH da fase micelar da SB3-14 = 0,1 M em função da concentração molar de NaClO₄, NaNO₃, NaCl e NaC₇H₇SO₃, utilizando a sonda fluorescente 2-naftol.

Esses resultados estão em concordância com o **efeito camaleão** de micelas dipolares iônicas, reportado previamente em uma série de artigos (Marte *et al.*, 2007, Tondo *et al.*, 2007, Priebe *et al.*, 2008, Farrukh *et al.*, 2008, Priebe *et al.*, 2010).

Efeito de cátions na hidrólise do HPD micelas de SB3-14 modificadas com NaClO₄

O mecanismo da reação de hidrólise ácida, do tipo A1, do HPD (esquema 12) já é bem compreendido e a reação é de primeira ordem com respeito a ácidos fortes diluídos (Cuccovia *et al.*, 1999; Priebe *et al.*, 2008).



Esquema 12. Hidrólise ácido catalisada por H⁺ de dioxolanos.

Sem adição de eletrólitos a reação é inibida por micelas de sulfobetâinas. O substrato liga-se fortemente na micela enquanto o H₃O⁺ permanece na fase aquosa. Como resultado a velocidade diminui muito

rapidamente em SB3-14 diluída, atingindo um patamar que depende da concentração do ácido (Figura 72) (Priebe *et al.*, 2011).

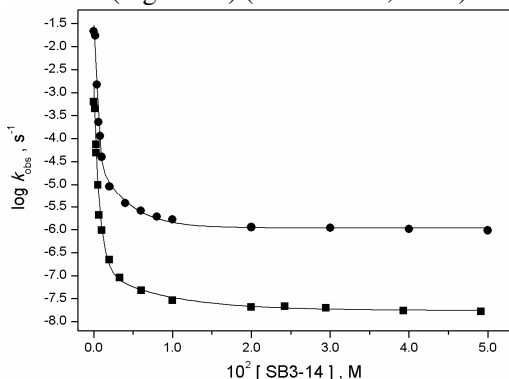


Figura 72. Constante de velocidade para a hidrólise ácida do 2-(p-heptoxifenil)-1,3-dioxolano, HPD, em SB3-14 com (■) 1.0×10^{-3} M ou (●) 5.0×10^{-3} M HCl (Priebe *et al.*, 2011).

A adição de percloratos metálicos numa solução de SB3-14 contendo HCl diluído diminui significativamente a inibição do surfactante e, o valor de k_{obs} para a hidrólise do HPD aumenta até um limite com a $[\text{NaClO}_4]$, Figura 73.

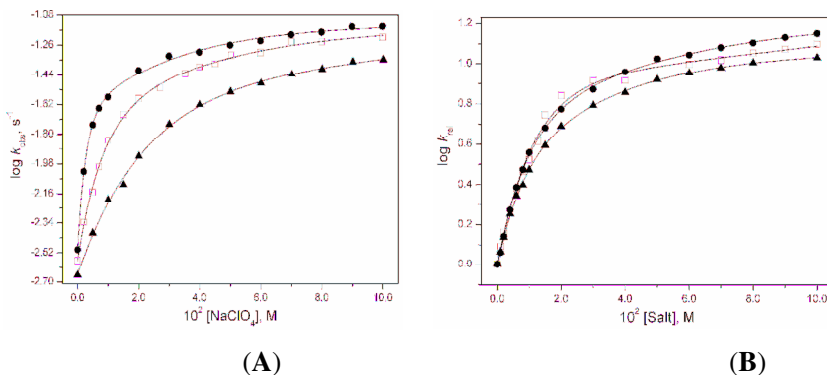


Figura 73. (A) Gráfico de $\log k_{\text{obs}}$ versus $[\text{NaClO}_4]$ para hidrólise ácida do HPD, em (●) 0,01 M, (□) 0,05 M and 0,10 M (▲) SB3-14, $[\text{HCl}] = 0,005$ M, a $25,0$ °C. (B) Efeito de sal em $\log k_{\text{rel}}$ para a hidrólise ácida do HPD com 0,005 M HCl e 0,05 M SB3-14 a $25,0$ °C: (●) LiClO_4 ; (□) NaClO_4 ; (▲) KClO_4 . Sem sal adicionado, $k_{\text{obs}} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Priebe *et al.*, 2011).

O efeito de sais de perclorato no aumento da velocidade de hidrólise ácida do HPD em soluções micelares de SB3-14, não é muito sensível a natureza dos cátions monovalentes nos sais de perclorato de lítio, sódio ou potássio (Figura 73 B). Essa observação é consistente com a fraca interação dos cátions monovalentes, particularmente lítio, com SB3-14.

Mantendo-se constante as concentrações de NaClO_4 e de $[\text{SB3-14}]$, o efeito no aumento da concentração de uma série de sais de cloretos metálicos na hidrólise do HPD mostram a importância da valência do cátion (Figura 74).

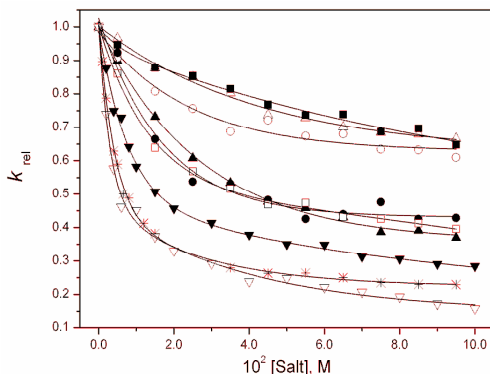


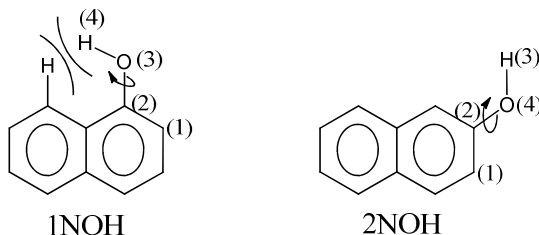
Figura 74. Efeito de sais na hidrólise ácida do HPD, em 0,02 M NaClO_4 , 0,005 M HCl and 0,05 M SB3-14 a 25.0 °C: (■) LiCl; (△) NaCl; (○) KCl; (●) BeCl_2 ; (▲) MgCl_2 ; (□) CaCl_2 ; (▼) AlCl_3 ; (*) LaCl_3 ; (▽) ErCl_3 . $k_{\text{rel}} = k_{\text{obs}} / 2,40 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Priebe *et al.*, 2011).

Cátions monovalentes afetam apenas ligeiramente a velocidade de hidrólise ácida. LiCl e NaCl tem efeitos similares, mais modestos do que KCl, e a diminuição da velocidade é de cerca de 30% em 0,1 M de sal adicionado. A inibição é maior com os cloretos de cátions divalentes, onde todos se comportam de forma análoga. Os cloretos de cátions trivalentes são os inibidores mais eficazes, com os trications de terras raras inibindo um pouco mais que o Al^{3+} .

Esses resultados mostram que micelas de SB3-14 modificadas com ClO_4^- perdem parte do seu caráter ácido adquirido, quando adiciona-se cátions bivalentes ou trivalentes (Priebe *et al.*, 2011).

4.5. CÁLCULOS COMPUTACIONAIS

Para os compostos 1NOH e 2NOH foi realizada uma análise da superfície de energia potencial visando identificar as estruturas de mínima energia, variando o ângulo dihedral (1,2,3,4) representado na Figura 75.



DIHEDRAL (1,2,3,4)

Figura 75. Estrutura do 1NOH e 2NOH, mostrando o dihedral (1,2,3,4) e a rotação da ligação entre o átomo de oxigênio e o carbono.

Para os dois compostos estudados, a medida que se muda o ângulo de rotação entre os átomos (2) e (3) do dihedral (1,2,3,4) de 0° até 90° (graus), a energia das moléculas 1NOH e 2NOH mudam significativamente, (Figura 76). Isto acontece tanto no estado fundamental quanto no estado excitado, atingindo um valor máximo próximo de 90° . De 90° até 180° a energia novamente diminui e atinge um valor mínimo em 180° . No caso do 2NOH a energia em 0° e 180° são muito próximas permitindo que a molécula possa existir nas duas posições.

Para o 1NOH a energia em 0° é cerca de 2 Kcal/mol menor do que a energia da molécula em 180° , tanto no estado fundamental quanto no estado eletronicamente excitado. Essa diferença é suficiente para que a molécula 1NOH tenha preferência em permanecer mais próxima da posição em 0° do dihedral (1,2,3,4) do que na posição de 180° do dihedral (1,2,3,4). A barreira rotacional identificada no caso do 1NOH, ocorre devido a interação (repulsão) entre o átomo de hidrogênio (4) e o átomo de hidrogênio mais próximo (vizinho), (Figura 75).

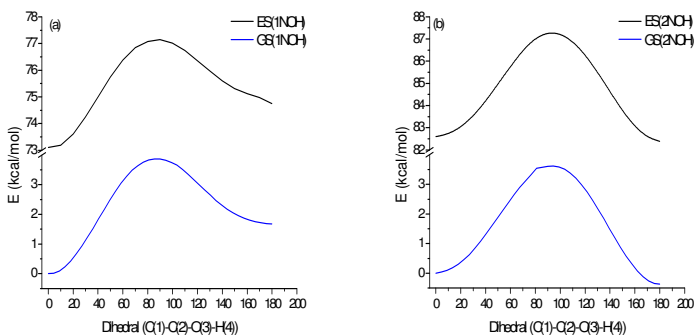


Figura 76. Superfície de energia potencial das moléculas 1NOH e 2NOH no estado fundamental e estado excitado em função da rotação (de 0° até 180°) da ligação entre o átomo (3) e o átomo (4) para (a) 1NOH e (b) 2NOH.

Sabendo dessa restrição de rotação no 1NOH podemos otimizar as estruturas das sondas 1NOH e 2NOH, representando-as com seus átomos nas posições mais estáveis como mostra a Figura 77.

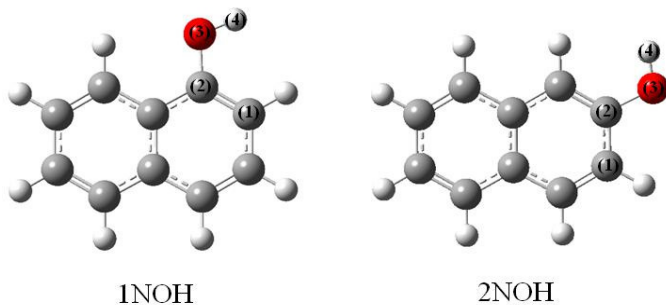


Figura 77. Estruturas otimizadas do 1NOH e 2NOH.

Os parâmetros estruturais como comprimentos e ângulos das ligações entre os átomos do 1NOH e 2NOH no estado fundamental e excitado, nas formas neutra e ionizada, são mostrados na tabela 8.

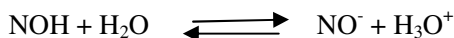
Tabela 8. Parâmetros estruturais selecionados do 1NOH e 2NOH

Comprimento de ligação (Å)		C(1)-C(2)	C(2)-O(3)	O(3)-H(4)
1NOH	GS	1,381	1,372	0,972
	ES	1,433	1,353	0,972
2NOH	GS	1,420	1,373	0,971
	ES	1,392	1,352	0,974
1NO ⁻	GS	1,421	1,289	--
	ES	1,453	1,276	--
2NO ⁻	GS	1,456	1,294	--
	ES	1,440	1,282	--
Ângulos (graus)		C(1)-C(2)-O(3)-H(4)	C(1)-C(2)-O(3)	
1NOH	GS	0	122,76	
	ES	0	120,11	
1NOH ^(a)	GS	180	116,71	
	ES	180	114,47	
2NOH	GS	180	121,22	
	ES	180	123,62	
1NO ⁻	ES	--	121,16	
	GS	--	119,55	
2NO ⁻	ES	--	120,79	
	GS	--	122,82	

^(a)Este é o conformero onde o diedral é 180° no 1NOH

Um resultado importante que pode ser observado na tabela 8 é que o comprimento da ligação C(2)-O(3) diminui, do estado fundamental para o estado excitado, indicando que esta ligação ganha maior caráter de dupla ligação, sugerindo que a molécula torna-se mais ácida no estado excitado.

Considerando a reação ácido-base do 1NOH e 2NOH descrita pelo esquema 13 abaixo e,



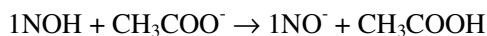
Esquema 13. Reação ácido-base de uma hipotética molécula NOH.

Sabendo que para esse equilíbrio a energia livre é dada pela relação, $\Delta G = 2,303 RT \text{p}K_a$, é possível calcular os valores de energia

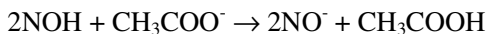
livre da reação e o pK_a como mostra a tabela 10 abaixo (ver parte experimental)

Tabela 9. Energia livre de solvatação ΔG^0 s(Es), afinidade prótonica em fase-gasosa (PA), basicidade em fase gasosa (GB), energia livre padrão da reação (ΔG^0 (sol)), pK_a e ΔpK_a a B3LYP/6-31+G(d) nível da teoria. Solvente água:

Espécie (Sp)		ΔG^0 (sol) (eV)	pK_a	ΔpK_a
1NOH	GS	0,634	10,71	9,45
1NO ⁻				
1NOH	ES	0,074	1,25	
1NO ⁻				
2NOH	GS	0,651	11,01	9,05
2NO ⁻				
2NOH	ES	0,116	1,96	
2NO ⁻				



	ΔG^0 (sol) (eV)	K	pK	ΔpK
GS	0,404	$1,482 \times 10^{-7}$	6,83	9,45
ES	-0,156	433,53	-2,64	



	ΔG^0 (sol) (eV)	K	pK	ΔpK
GS	0,422	$7,413 \times 10^{-8}$	7,13 (4,75)	(- 9,05)
ES	-0,113	83,18	-1,92 (2,52)	

Os cálculos mostrados na Tabela 9 indicam que 1NOH e 2NOH tornam-se mais ácidos no estado excitado, com valores de ΔpK_a entre 9 e 9,45. Esses resultados estão em concordância com os resultados experimentais, sugerindo que o modelo teórico utilizado consegue representar de maneira adequada os fenômenos que ocorrem nestes sistemas.

A Tabela 10 mostra os valores dos comprimentos de onda de excitação das sondas 1NOH e 2NOH em água, etanol e ciclohexano, teóricos e experimentais, bem como a força do oscilador, que por ser

maior que zero sugere que a transição eletrônica do estado fundamental para o primeiro estado singlete excitado é permitida.

Tabela 10. Comprimento de onda de excitação para o nível da teoria B3LYP/6-31+G(d)

	Espécie	λ_{ex}	E (ev)	Força do oscilador
Água	1NOH	308,5 (290)	4,02	0,070
	1NO ⁻	358,8 (334)	3,45	0,053
	2NOH	302,9 (324)	4,09	0,049
	2NO ⁻	343,0 (344)	3,61	0,064
Etanol	1NOH	308,5	4,02	0,070
	1NO ⁻	363,4	3,41	0,052
	2NOH	303,1	4,09	0,049
	2NO ⁻	347,2	3,57	0,064
Cicloexano	1NOH	305,9	4,05	0,070
	1NO ⁻	412,6	3,00	0,043
	2NOH	305,8	4,05	0,049
	2NO ⁻	408,4	3,04	0,060

A boa concordância encontrada entre os valores teóricos e experimentais para os comprimentos de onda de excitação reforça a qualidade da metodologia utilizada. A tabela 11 mostra os valores dos comprimentos de onda de emissão teóricos e experimentais, das sondas 1NOH e 2NOH em água, etanol e cicloexano, bem como a força do oscilador, que por ser maior que zero sugere que a transição do primeiro estado excitado para o estado fundamental é permitida. Com estes valores de emissão e excitação pôde-se aplicar o ciclo de Förster para determinar os valores de ΔpK_a apresentados também na tabela 11.

Tabela 11. Comprimento de onda de emissão para o nível da teoria B3LYP/6-31+G(d):

	Espécie	λ_{emi}	$\lambda_{(0-0)}$	E (ev)	Força do Oscilador
Água	1NOH	365,5 (357) ^a	348,6	3,39 (3,47)	0,072
	1NO ⁻	468,6 (463)	413,7	2,65	0,034
	2NOH	346,1 (344)	324,5	3,58	0,065
	2NO ⁻	419,0 (417)	381,0	2,96	0,053
Etanol	1NOH	385,0	346,8	3,22	0,070
	1NO ⁻	502,4	432,9	2,47	0,033
	2NOH	345,6	324,4	3,59	0,065
	2NO ⁻	421,2	384,2	2,94	0,053
Cicloexano	1NOH	353,6	329,8	3,50	0,078
	1NO ⁻	490,6	451,6	2,53	0,029
	2NOH	340,9	323,4	3,64	0,063
	2NO ⁻	454,3	431,4	2,73	0,045

		1NOH→1NO ⁻	2NOH→2NO ⁻
Água		9,46 (6,86)	9,57 (6,95)
Etanol	ΔpK_a	12,01	10,05
Cicloexano		17,13	16,22

Valores em parênteses são experimentais. ^a obtidos com MPW1PW91/6-31G(d)

Os momentos dipolares (μ) das sondas 1NOH e 2NOH no estado fundamental e excitado foram calculados e estão apresentados em seguida, bem como o vetor que representa (seta azul) sua orientação e magnitude.

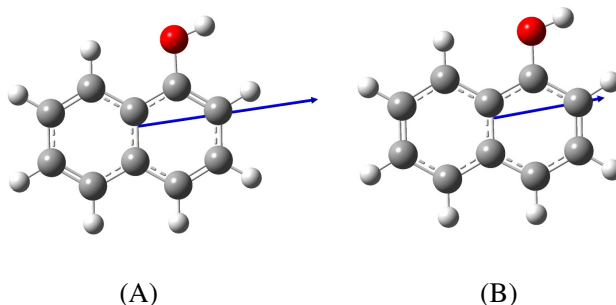


Figura 78. (A) 1NOH no estado fundamental em água ($\mu = 5,27$) (B) 1NOH no estado excitado em água ($\mu = 2,81$).

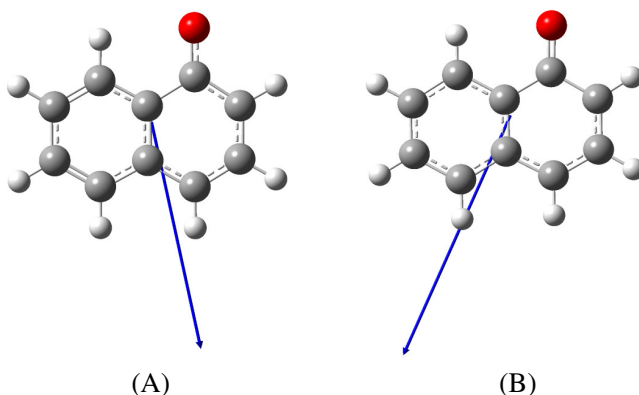


Figura 79. (A) 1NO⁻ no estado fundamental em água ($\mu = 6,10$) (B) 1NO⁻ no estado excitado em água ($\mu = 7,13$).

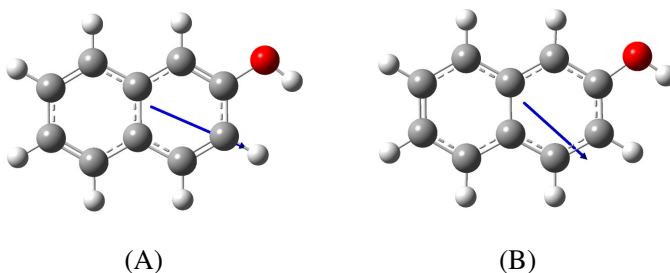


Figura 80. (A) 2NOH no estado fundamental em água ($\mu = 2,61$) (B) 2NOH no estado excitado em água ($\mu = 2,40$).

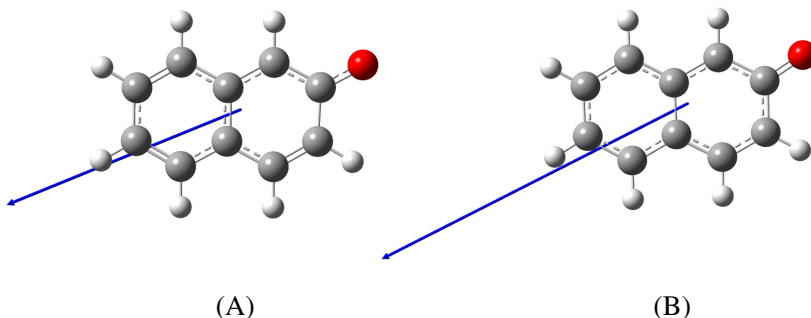


Figura 81. (A) 2NO^- no estado fundamental em água ($\mu = 6,79$) (B) 2NO^- no estado excitado em água ($\mu = 9,57$).

Uma informação importante dos momentos dipolares é que suas magnitudes e orientações mudam significativamente do estado fundamental para o estado excitado, sugerindo que pode mudar a interação entre a sonda e o solvente.

4.6. Transferência de próton no estado excitado

4.6.1. Efeito de diferentes ânions na fluorescência e no decaimento do 2-NOH.

Acetato de sódio em água. A adição de acetato de sódio numa solução aquosa contendo a sonda 2NOH aumenta a intensidade de emissão da espécie aniônica (2NO^* , $\lambda = 420$ nm), e diminui a intensidade de emissão da espécie neutra (2NOH^* , $\lambda = 350$ nm) como mostra a Figura 82.

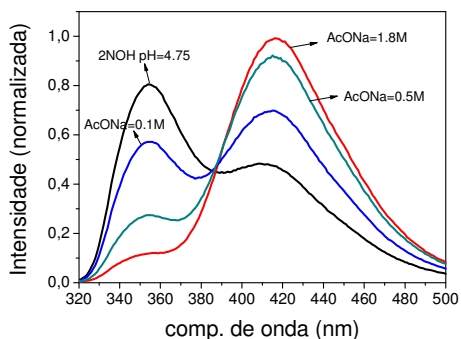


Figura 82. Espectros de emissão fluorescente do 2NOH ($\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$) em função da adição de acetato de sódio (0,005 até 0,8 M) em pH = 4,75.

Esse efeito é causado pela reação de transferência de próton no estado eletronicamente excitado da sonda 2NOH* para o íon acetato (esquema 14)



Esquema 14. Reação entre o 2NOH* e íon acetato onde k_{PT} é a constante de velocidade para a reação de transferência de próton.

A reação no estado excitado mostrada no esquema 14 tem como produto 2NO^{-*}, que por sua vez pode emitir um fóton fluorescente. Assim, diminui a população do 2NOH* e aumenta a população do 2NO^{-*}, Figura 83.

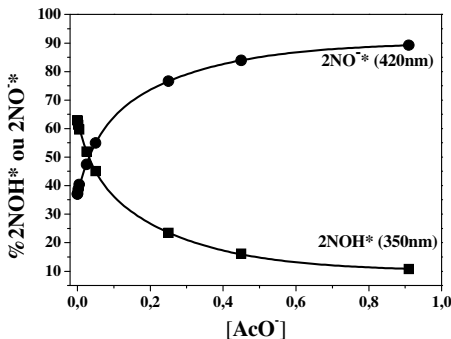


Figura 83. Porcentagem das espécies 2NO^* e 2NOH^* obtidas pela intensidade de fluorescência do 2NOH em 420 e 360 nm em função da adição de acetato de sódio em $\text{pH} = 6,5$.

A constante de velocidade (k_{PT}) da reação do 2NOH^* (esquema 13) pôde ser calculada acompanhando o aparecimento e decaimento da fluorescência da espécie 2NO^* na ausência e presença do íon acetato, Figura 84.

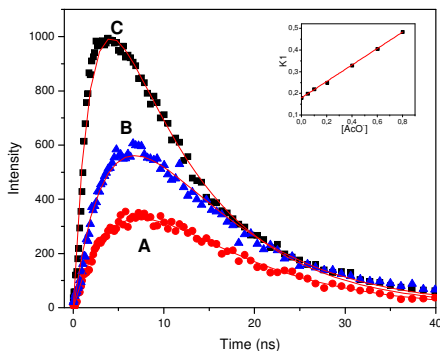


Figura 84. Decaimento do 2NO^* em água (A), na presença de 0,05 M (B), e 0,8 M (C) de acetato de sódio $\text{pH} = 7,6$, $\text{LED} = 280 \text{ nm}$.

As curvas de fluorescência resolvida no tempo (Figura 84) foram obtidas acompanhando a espécie 2NO^* , utilizando um filtro de corte de intensidade para $\lambda < 395 \text{ nm}$, o que garante que os fótons analisados sejam provenientes apenas da espécie 2NO^* .

As curvas foram ajustadas usando uma equação cinética para reações consecutivas, equação 29 (Logan, 1996):

$$I_{\text{fluorescência}} = (k_1 \times I_{\text{max}}) / (k_2 - k_1) \times (\exp(-k_1 \times t) - \exp(-k_2 \times t))$$

Equação (29)

Onde: $I_{\text{fluorescência}}$ é a intensidade de fluorescência em função do tempo,
 I_{max} é a intensidade máxima de fluorescência,
 k_1 é a contante de velocidade de aparecimento da espécie 2NO^* .
 k_2 é a contante de velocidade de desaparecimento da espécie 2NO^* e
 t é o tempo em nanosegundos

Os valores de k_1 e k_2 obtidos em diferentes concentrações do íon acetato, em $\text{pH} = 7,5$ estão mostrados na Tabela 12.

Tabela 12. Valores k_1 e k_2 obtidos para a formação (k_1) e decaimento (k_2) da espécie 2NO^* , em função da concentração molar do $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$.

$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}]$	$k_1 (10^9 \text{ s}^{-1})$	$k_2 (10^9 \text{ s}^{-1})$
0,0	0,18	0,07
0,05	0,227	0,07
0,1	0,250	0,07
0,2	0,239	0,07
0,4	0,297	0,07
0,6	0,450	0,07
0,8	0,481	0,07

Os dados da Tabela 12 mostram que com o aumento da concentração do íon acetato, k_1 aumenta e a espécie 2NOH^* forma-se mais rapidamente do que em soluções aquosas. Isso é um forte indicativo de uma reação de transferência de próton no estado excitado entre o 2NOH^* e o íon acetato.

Essa reação ocorre apenas se o 2NOH estiver eletronicamente excitado, devido a diferença de basicidade entre o acetato ($\text{p}K_a = 4,75$) e o 2NOH^* ($\text{p}K_a^* = 2,26$). A constante de velocidade para essa reação (k_{PT}) pôde ser calculada utilizando um gráfico da constante k_1 versus a concentração do íon acetato, Figura 85, e o valor encontrado para k_{PT} foi de $3,8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

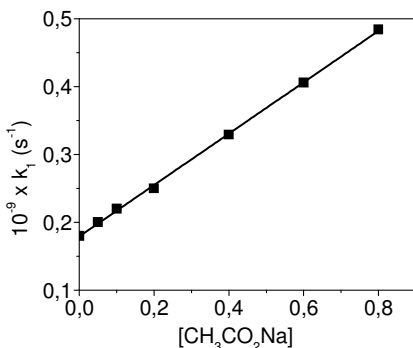


Figura 85. Gráfico de k_1 versus a concentração molar do íon acetato, onde k_1 representa a constante de velocidade de formação da espécie 2NO^* .

Formiato de sódio em água. A adição de formiato de sódio numa solução aquosa contendo a sonda fluorescente 2NOH em $\text{pH} = 7,6$ resulta num comportamento idêntico ao observado para o íon acetato, Figura 86.

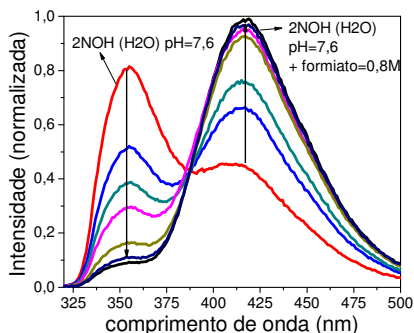


Figura 86. Efeito do íon formiato (0,05 até 0,8 M) na fluorescência do 2NOH $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$, $\text{pH} = 7,6$.

As curvas de fluorescência resolvida no tempo do 2NOH na presença e ausência do íon formiato foram obtidas e ajustadas de forma semelhante ao íon acetato e os valores de k_1 e k_2 obtidos em diferentes concentrações do íon formiato em $\text{pH} = 7,6$ e estão mostrados na Tabela 13.

Tabela 13. Valores k_1 e k_2 obtidos para a formação (k_1) e decaimento (k_2) da espécie 2NO^* , em função da concentração molar do formiato de sódio.

[Formiato]	k_1 (10^9 s^{-1})	k_2 (10^9 s^{-1})
0,0	0,18	0,07
0,05	0,20	0,07
0,1	0,23	0,07
0,2	0,26	0,07
0,4	0,33	0,07
0,6	0,4	0,07
0,8	0,5	0,07

A variação da constante de velocidade k_1 em função da concentração de íon formiato permite construir o gráfico da Figura 87, e determinar o coeficiente angular que corresponde a k_{PT} . O valor encontrado para k_{PT} foi de $3,8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, idêntico ao obtido para a reação entre o íon acetato e o 2NOH^* .

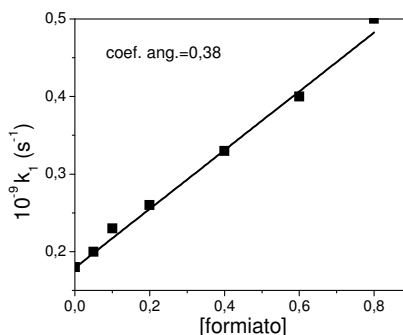


Figura 87. Gráfico de k_1 versus a concentração molar do íon formiato, onde k_1 representa a constante de velocidade de formação da espécie 2NO^* .

Efeito do propionato de sódio em água. A adição de propionato de sódio numa solução aquosa contendo a sonda fluorescente 2NOH , em $\text{pH} = 7,6$, promove mudanças idênticas em sua fluorescência daquelas descritas para acetato e formiato. As curvas de decaimento da fluorescência do 2NOH na presença e ausência do íon propionato foram obtidas e ajustadas de forma semelhante ao íon acetato e os valores das constantes de velocidade k_1 e k_2 em diferentes concentrações do íon propionato, $\text{pH} = 7,6$, estão na Tabela 14.

Tabela 14. Valores k_1 e k_2 obtidos para a formação (k_1) e decaimento (k_2) da espécie $2NO^*$, em função da concentração molar do propionato de sódio.

[Propionato]	k_1 (10^9 s $^{-1}$)	k_2 (10^9 s $^{-1}$)
0,0	0,18	0,07
0,05	0,20	0,07
0,1	0,24	0,07
0,2	0,27	0,07
0,4	0,35	0,07
0,6	0,44	0,07
0,8	0,48	0,07

Um gráfico da variação de k_1 em função da concentração de íon propionato permite determinar $k_{PT} = 3,8 \times 10^8$ M $^{-1}$ s $^{-1}$. Assim para todos os anions estudados com um valor de pK_a maiores que o do $2NOH^*$, o valor da constante de velocidade é idêntico.

Efeito do acetato de sódio em D₂O. O efeito isotópico cinético da adição de acetato de sódio foi estudado numa solução de D₂O contendo a sonda fluorescente $2NOH$. Os espectros e a forma das curvas cinéticas são idênticos daqueles observados em H₂O, porém o processo é um pouco mais lento. Os valores de k_1 e k_2 obtidos em diferentes concentrações do íon acetato em D₂O e pH = 7,6 estão mostrados na Tabela 15 e na Figura 88.

Tabela 15. Valores k_1 e k_2 obtidos para a formação (k_1) e decaimento (k_2) da espécie $2NO^*$, em função da concentração molar do AcONa:

[CH ₃ CO ₂ Na] em D ₂ O	k_1 (10^9 s $^{-1}$)	k_2 (10^9 s $^{-1}$)
0,0	0,14	0,07
0,05	0,16	0,07
0,1	0,17	0,07
0,2	0,2	0,07
0,4	0,24	0,07
0,6	0,27	0,08
0,8	0,32	0,075

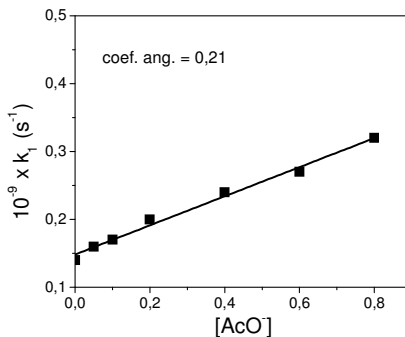


Figura 88. Gráfico de k_1 versus a concentração molar do íon acetato, onde k_1 representa a constante de velocidade de formação da espécie 2NO^* .

O valor encontrado para k_{PT} entre a reação do 2NOH e o íon acetato em D_2O foi de $2,1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Um valor um pouco menor que o encontrado para a mesma reação em H_2O e, de fato, é possível calcular que a relação $(k_{PT(\text{H}_2\text{O})} / k_{PT(\text{D}_2\text{O})}) = 1,81$.

Este valor está na faixa normalmente encontrada para reações que procedem *via* um mecanismo de catálise básica geral e, nos quais, a água participa transferindo um próton para a base. Assim, acreditamos que os resultados obtidos indicam fortemente de que a reação ocorre com participação de molécula(s) de solvente, e não diretamente entre a sonda no estado excitado e o íon acetato. O próton do 2NOH^* é transferido para uma ou mais moléculas do solvente (H_2O ou D_2O) para então ser transferido para o íon acetato.

Efeito do trifluoracetato de sódio em água. O íon trifluoracetato cujo pK_a é 0,23, também foi testado e sua adição numa solução contendo a sonda 2NOH , em $\text{pH} = 7,6$, não promoveu mudanças significativas nos espectros de emissão da sonda 2NOH (Figura 89). Como era de se esperar moléculas que possuem um basicidade menor que a do 2NOH^* no estado excitado ($pK_a^* = 2,26$) não devem aceitar o próton vindo da sonda 2NOH^* .

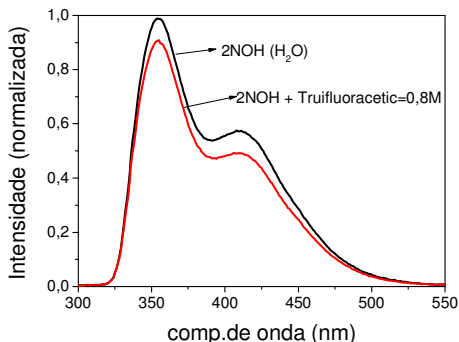


Figura 89. Espectros de emissão do 2NOH ($1,0 \times 10^{-5}$ M) na ausência e presença de trifluoroacetato de sódio (0,8 M) em pH = 7,6.

Os decaimentos do 2NOH na presença e ausência do íon trifluoroacetato não mostraram mudanças significativas e ficaram praticamente sobrepostas. Os valores de k_1 e k_2 obtidos em diferentes concentrações do íon trifluoroacetato em água e pH = 7,6 permaneceram constantes e estão mostrados na Tabela 16. Os resultados provam que o íon trifluoroacetato não reage com a sonda 2NOH*. Esse resultado já era esperado, porém inédito, sabendo-se que o 2NOH* é mais básico ($pK_a^* = 2,26$) que o íon trifluoroacetato ($pK_a = 0,23$).

Tabela 16. Valores k_1 e k_2 obtidos para a formação (k_1) e decaimento (k_2) da espécie 2NOH*, em função da concentração molar do trifluoroacetato de sódio:

[NaCF ₃ CO ₂]	k_1 (10^9 s ⁻¹)	k_2 (10^9 s ⁻¹)
0,0	0,16	0,07
0,05 – 0,8	0,16	0,07

Perclorato de sódio em água. O íon perclorato ($pK_a = -7$) foi testado para confirmar os resultados obtidos com o íon trifluoroacetato. Os experimentos com a sonda 2NOH em pH = 7,6, mostram que não houve mudanças nos espectros de emissão da sonda 2NOH. As curvas de decaimento da fluorescência do 2NOH em água, na presença e ausência do íon perclorato, foram idênticas e, os valores de k_1 e k_2 obtidos permaneceram constantes (Tabela 17) indicando que não há reação de transferência de próton.

Tabela 17. Valores k_1 e k_2 obtidos para a formação (k_1) e decaimento (k_2) da espécie 2NO^* , em função da concentração de NaClO_4 .

$[\text{NaClO}_4]$	k_1 (10^9 s^{-1})	k_2 (10^9 s^{-1})
0,0	0,16	0,07
0,05 - 0,8	0,16	0,07

Para melhor visualização do efeito dos diferentes ânions no decaimento da fluorescência da espécie 2NO^* , construiu-se um gráfico de k_1 versus a concentração de todos os ânions usados, juntos, como mostra a Figura 90.

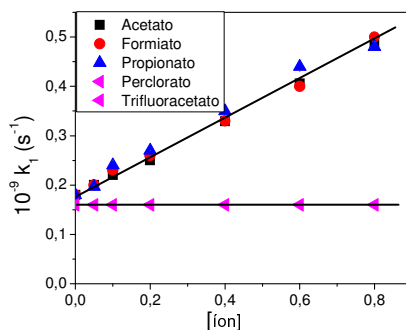


Figura 90. Gráfico de k_1 versus a concentração molar de diferentes íons, onde k_1 representa a constante de velocidade de formação da espécie 2NO^* .

O gráfico da Figura 90 mostra que para íons cujo pK_a é maior que o pK_a^* do estado eletronicamente excitado do 2NOH , ocorre a reação de transferência de próton entre 2NOH^* e o íon em questão. Este é o caso do íon acetato ($pK_a = 4,75$), formiato ($pK_a = 3,8$) e propionato ($pK_a = 4,9$), cuja constante de velocidade é idêntica e para todos esses íons $k_{PT} = 3,8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

No caso de íons que possuem um valor de pK_a menor que 2,26, como o trifluoroacetato ($pK_a = 0,23$) e perclorato ($pK_a = -7$), não foi detectada a reação de transferência de próton.

4.7. Transferência de próton em micelas de SB3-14.

Efeito do íon acetato na fluorescência e decaimento do 2NOH na presença de SB3-14

A adição de acetato de sódio numa solução de SB3-14 = 0,05 M em pH = 4,75, contendo a sonda fluorescente 2NOH, promove mudanças em sua fluorescência, fazendo aumentar a intensidade de emissão da espécie desprotonada (2NO^{-*} , $\lambda_{\text{em}} = 420 \text{ nm}$), e diminuir a intensidade de emissão da espécie protonada (2NOH^* , $\lambda_{\text{em}} = 350 \text{ nm}$) como mostra a Figura 91.

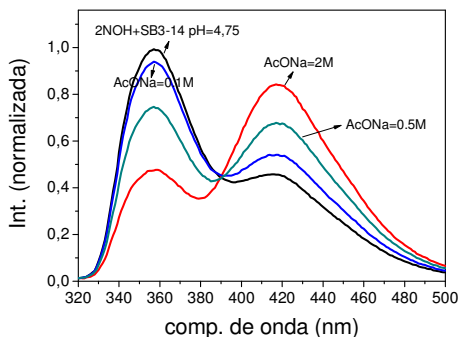


Figura 91. Espectros de emissão fluorescente do 2NOH ($\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$) em função da adição de acetato de sódio (0,005 até 2,0 M) em pH = 4,75, na presença de SB3-14 = 0,05 M.

Esse comportamento é parecido ao observado para o íon acetato em água, contudo o aumento da contribuição da espécie 2NO^{-*} é menos efetiva. Isso indica que o íon acetato não tem a mesma acessibilidade à sonda 2NOH em micelas de SB3-14. Sendo assim sua influência na fluorescência da sonda 2NOH na presença de SB3-14 = 0,05 M é menor do que sua influência em água.

As curvas de decaimento da fluorescência do 2NO^{-*} em SB3-14 = 0,05 M na presença e ausência do íon acetato foram obtidas e ajustadas de forma semelhante ao íon acetato em H_2O e podem ser visualizadas na Figura 92.

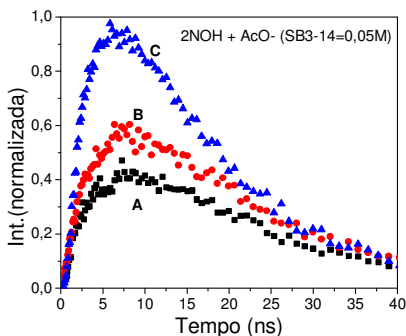


Figura 92. Decaimento do 2NO^* em solução de SB3-14 = 0,05 M (A), na presença de 0,05 M (B), e 0,8 M (C) de acetato de sódio em pH = 4,75.

As curvas de fluorescência resolvida no tempo foram ajustadas com a equação de reações consecutivas discutida anteriormente e, as constantes de velocidade k_1 em diferentes concentrações do íon acetato e SB3-14 = 0,05 M, pH = 4,75, estão na Tabela 18 e Figura 93.

Tabela 18. Valores de k_1 obtidos para a formação da espécie 2NO^* , em H_2O , D_2O e SB3-14 em função da concentração molar do NaAcO:

[NaCH ₃ CO ₂]	k_1 (SB3-14)	k_1 (H ₂ O)	k_1 (D ₂ O)
0,0	0,17	0,18	0,14
0,05	0,185	0,2	0,16
0,1	0,19	0,22	0,17
0,2	0,2	0,25	0,2
0,4	0,223	0,329	0,24
0,6	0,229	0,406	0,27
0,8	0,259	0,484	0,32

A variação de k_1 em função da concentração de acetato adicionado permite calcular k_{PT} , que corresponde ao coeficiente angular da reta e mostra também, para fins comparativos, o efeito do íon acetato em H_2O e em D_2O .

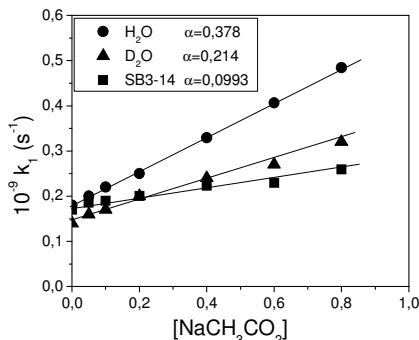


Figura 93. Gráfico de k_1 versus a concentração molar de diferentes íons, onde K_1 representa a constante de velocidade de formação da espécie $2NO^*$.

A constante de velocidade da reação entre o $2NOH^*$ e o íon acetato foi de $k_{PT} = 0,99 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, um valor menor que a mesma reação em H_2O ($k_{PT} = 3,8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), como era de se esperar, devido à maior viscosidade microscópica esperada para micelas de SB3-14.

Transferência de prótons de ácidos naftóicos no estado excitado

As sondas ácido 1-naftóico (1COOH) e ácido 2-naftóico (2COOH) foram usadas para estudar reações de transferência de próton no estado excitado. O ácido 2COOH possui um equilíbrio de protonação que pode ser acompanhado através dos espectros de emissão em função do pH (Figuras 94 A e B).

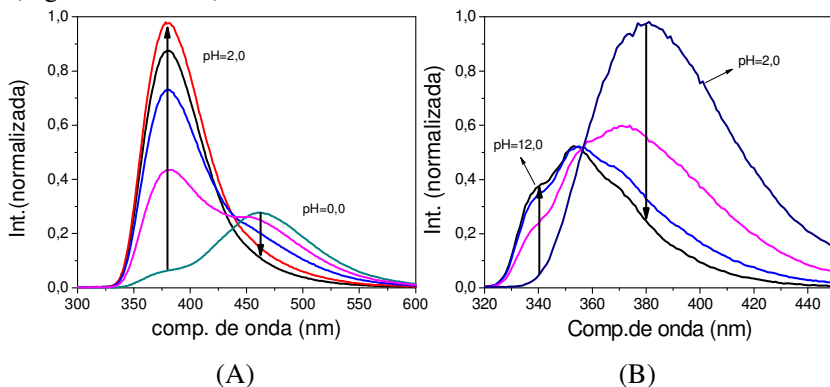


Figura 94. (A) Sucessivos espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 290 \text{ nm}$) do ácido 2-naftóico em diferentes pHs (de pH = 0 até pH = 2,0). (B) Sucessivos espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 290 \text{ nm}$) do ácido 2-naftóico em diferentes pHs (de pH = 2 até pH = 12,0).

Os espectros de emissão fluorescente do ácido 2-naftóico mostram que existem três espécies fluorescentes com comprimentos de onda máximo $\lambda_{\text{max}} \approx 460 \text{ nm}$ (2COOH_2^{+*}), $\lambda_{\text{max}} \approx 360 \text{ nm}$ (2COOH^*) e $\lambda_{\text{max}} \approx 350 \text{ nm}$ (2COO^{-*}). Com base na variação da intensidade de emissão construiu-se um gráfico de pH versus Intensidade da emissão em 380 nm, que descreve o aparecimento e desaparecimento da espécie 2COOH^* , como mostra a Figura 95.

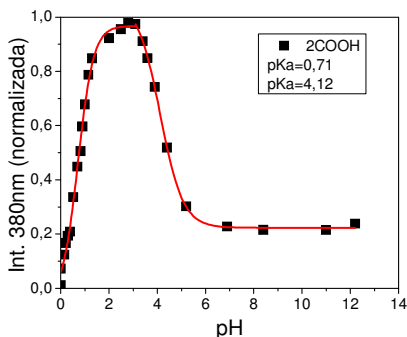


Figura 95. Gráfico de pH *versus* intensidade de emissão em $\lambda_{\text{em}} = 380 \text{ nm}$ do ácido 2-naftóico.

Para o ácido 2-naftóico os $\text{p}K_{\text{a}}(\text{s})$ encontrados pelo ajuste do gráfico representado pela figura 95 foram de $\text{p}K_{\text{a}} = 0,71 \pm 0,035$ para a espécie 2COOH_2^{+} e $\text{p}K_{\text{a}} = 4,12 \pm 0,029$ para a espécie 2COO^{-} . A adição de NaH_2PO_4 numa solução aquosa, pH = 6,0, contendo a sonda 2COOH promove significativas mudanças em seus espectros de emissão, fazendo aumentar a contribuição da espécie 2COOH^* ($\lambda_{\text{max}} \approx 380$) e diminuir a contribuição da espécie 2COO^{-*} ($\lambda_{\text{max}} \approx 350$), Figura 96. Isso ocorre devido a reação de transferência de próton entre a sonda 2COO^{-*} e o íon $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$.

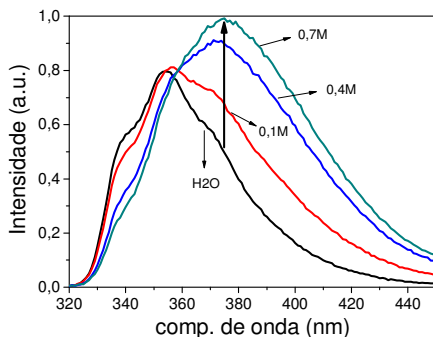


Figura 96. Espectros de emissão fluorescente do 2COOH em água ($\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$) em função da adição de NaH_2PO_4 (0,1 até 0,7 M) em $\text{pH} = 6,0$.

Para quantificar o efeito e calcular as constantes de velocidade de primeira e segunda ordem acompanhou-se a fluorescência do 2COOH. Foi usada uma fonte de excitação de 280 nm (LED) e um filtro de corte de luz para $\lambda < 435 \text{ nm}$ para minimizar a emissão da espécie 2COO^* . As curvas da Figura 97 mostram o aparecimento e desaparecimento da espécie 2COOH^* .

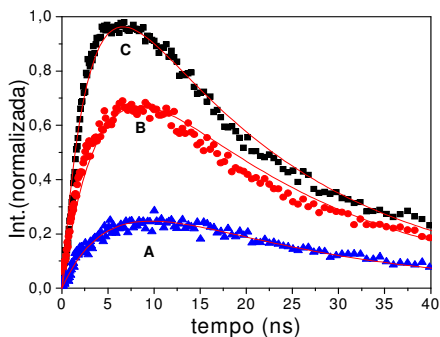


Figura 97. Decaimento do 2COOH^* em solução aquosa contendo 0,1 M (A), 0,3 M (B), e 1,0 M (C) de NaH_2PO_4 , $\text{pH} = 6,0$.

Os decaimentos (Figura 97) foram ajustados de forma similar aos obtidos para o 2NOH com o íon acetato, o que permitiu calcular as constantes de velocidade de primeira ordem em função da concentração do NaH_2PO_4 , Tabela 19 e Figura 98.

Tabela 19. Valores de k_1 e k_2 obtidos para a formação (k_1) e desaparecimento (k_2) da espécie 2COOH^* , em H_2O , em função da concentração molar do NaH_2PO_4 .

$[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$	k_1 (10^9 s^{-1})	k_2 (10^9 s^{-1})
0,1	0,185	0,05
0,3	0,227	0,05
0,5	0,257	0,05
0,7	0,298	0,05
1,0	0,341	0,05

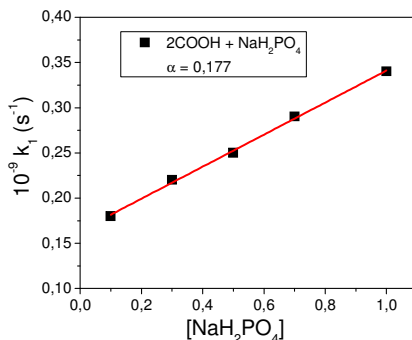


Figura 98. Gráfico de k_1 versus a concentração molar do NaH_2PO_4 , onde k_1 representa a constante de velocidade de formação da espécie 2COOH^* .

O coeficiente angular do gráfico representado pela Figura 98 corresponde a constante de velocidade de segunda ordem para a reação de transferência de próton entre o 2COO^* e o H_2PO_4^- . O valor obtido foi $k_{\text{PT}} = 1,77 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Transferência de prótons do ácido 1-naftóico no estado excitado

O ácido 1-naftóico (1COOH) possui um equilíbrio de protonação, dependente do pH, que pode ser acompanhado através dos espectros de emissão fluorescente em função do pH, Figura 99.

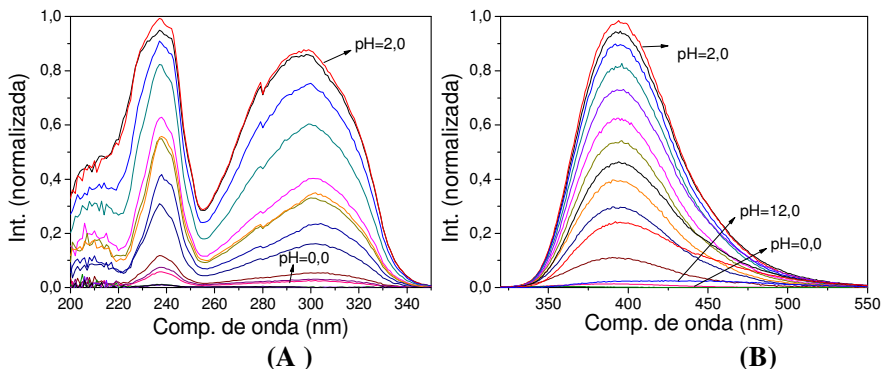


Figura 99. (A) Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 390$ nm) do ácido 1-naftóico em diferentes pHs (de pH = 0 até pH = 2,0). (B) Espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 290$ nm) do ácido 1-naftóico em diferentes pHs (de pH = 0 até pH = 12,0).

A variação da intensidade de emissão em função do pH ($\lambda_{em} = 394$ nm) corresponde ao aparecimento e desaparecimento da espécie $1COOH^*$ em função do valor de pH, Figura 100.

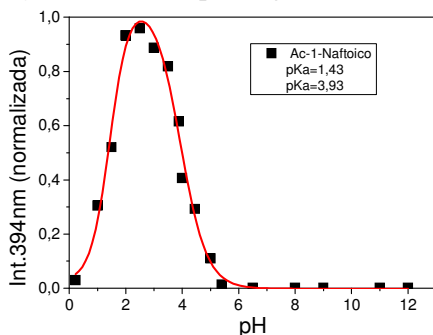


Figura 100. Gráfico de pH *versus* intensidade de emissão em $\lambda_{em} = 394$ nm do ácido 1-naftóico.

Para o ácido 1-naftóico os $pK_a(s)$ encontrados, pelo ajuste dos dados da Figura 100 foram de $pK_a = 1,43 \pm 0,01$, para a espécie $1COOH_2^+$ e, $pK_a = 3,89 \pm 0,09$ para a espécie $1COO^-$. Como apenas a espécie $1COOH^*$ da sonda $1COOH$ é fluorescente, pode-se observar o aparecimento da fluorescência dessa espécie $1COOH^*$ na região entre pH = 0 e pH = 2,5. Na região entre pH 2,5 e 5,5, a contribuição da

espécie 1COOH^* diminui, fazendo diminuir a fluorescência observada, Figura 99. Para $\text{pH} > 6$ e a fluorescência é nula.

A adição de NaH_2PO_4 numa solução aquosa, $\text{pH} = 6$, contendo a sonda 1COOH promove um aumento significativo da fluorescência. Isso ocorre devido à reação entre a espécie 1COO^* , que não é fluorescente, e o íon H_2PO_4^- , formando como produto a espécie fluorescente 1COOH^* , o que explica o aumento de fluorescência, observado na Figura 101.

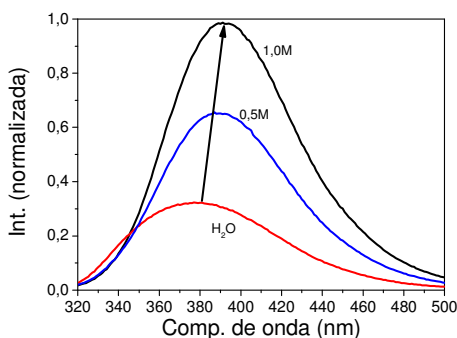


Figura 101. Espectros de emissão fluorescente do 1COOH em água, $\text{pH} = 6,0$, ($\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$), e na presença de $0,5 \text{ M}$ e $1,0 \text{ M}$ de NaH_2PO_4 .

Na tentativa de quantificar esse fenômeno e calcular a velocidade da reação monitorou-se o aparecimento e desaparecimento da espécie fluorescente 1COOH^* em função do tempo, em água e na presença do anion H_2PO_4^- . Os experimentos foram realizados em $\text{pH} = 6,0$, usando uma fonte de excitação de 280 nm (LED) e um filtro de corte de emissão de $\lambda < 380 \text{ nm}$.

Observou-se um aumento considerável na intensidade máxima obtida para a curva de aparecimento e decaimento do 1COOH em função do tempo como mostra a Figura 102.

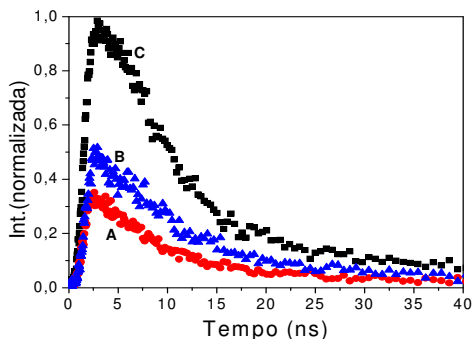


Figura 102. Decaimento do 1COOH^* em água (A), 0,05 M (B), e 0,8 M (C) de NaH_2PO_4 , pH = 6,0.

Contudo o valor do tempo para atingir a intensidade máxima não mudou, tanto na ausência como na presença do íon H_2PO_4^- , atingindo a maior intensidade em aproximadamente 2 ns, o que indica que esta reação ocorre numa escala de tempo menor que nanossegundos, sendo necessária uma resolução temporal de picossegundos para poder quantificá-la.

5. CONCLUSÕES

Os resultados experimentais com as sondas 1NOH e 2NOH são consistentes com o efeito camaleão, mostrando que micelas formadas por surfactantes dipolares iônicos concentram ânions, resultando numa carga superficial da micela negativa o que promove a incorporação do íon H_3O^+ na superfície micelar.

Os resultados dos cálculos computacionais forneceram informações sobre os parâmetros estruturais, comprimentos de onda de excitação e emissão, valores de $\text{p}K_a$, cargas e índices de ligação.

Através dos cálculos mostrou-se que a espécie 1NOH* é pouco fluorescente devido a uma interação rotacional que desativa o estado excitado por um caminho não radiativo. Por outro lado, no estado excitado, a metodologia permite uma conexão entre os resultados teóricos e experimentais.

As mudanças nos valores de $\text{p}K_a(s)$ indicam que a acidez aumenta significativamente, no estado excitado, para o 1NOH e 2NOH e as sondas podem ser usadas para quantificar a acidez em micelas de SB3-14.

A reação de transferência de próton, no estado excitado, entre 2NOH* e o íon acetato em meio aquoso, ocorre com participação de molécula(s) do solvente, o que foi confirmado pela diferença de reatividade em H_2O e em D_2O .

Para reações de transferência de próton no estado excitado, a diferença de $\text{p}K_a$ dos reagentes é determinante.

No caso do 1COOH a reação de transferência de próton acontece com elevada velocidade, em uma escala de tempo menor que 1-2 nanosegundos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON, A. W; **Physical Chemistry of Surfaces**. Third Edition.; John Wiley & Sons, p. 697, 1976.
- AL-LOHEDAN H; BUNTON C. A; MHALA M. M; Micellar Effects upon Spontaneous Hydrolyses and Their Relation to Mechanism. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 104, p. 6654-6660, 1982.
- ALVAREZ-PEZ, J. M; BALLESTEROS, L; TALAVERA, E; YGUERABIDE J; Fluorescein Excited-State Proton Exchange Reactions: Nanosecond Emission Kinetics and Correlation with Steady-State Fluorescence Intensity, *J. Phys. Chem. A*, v. 105, p. 6320, 2001.
- ANASTAS, P. T. E; WARNER, J.C; *Green Chemistry. Theory and Practice*. Oxford University Press Inc., New York, p.135, 2000.
- ATKINS, P; de PAULA, J; **Elements of Physical chemistry**. Fourth Edition. Oxford University Press, p.531, 2006.
- BUNTON, C. A; NOME, F; QUINA, F H; ROMSTED, L. S; Ion Binding And Reactivity At Charged Aqueous Interfaces. **Accounts of Chemical Research**, v. 24, n. 12, p. 357-364, 1991.
- CHARLOTTE T. DAVIS ; T. A. GEISSMAN.; Basic Dissociation Constants of Some Substituted Flavones. **J. Am. Chem. Society**, 76, 3507-3511, 1954.
- CUCCOVIA I. M.; ROMSTED, L. S.; CHAIMOVICH, H.; Determination of Halide Concentrations at the Interface of Zwitterionic Micelles by Chemical Trapping. Influence of the Orientation of the Dipole and the Nature of the Cation. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 220, n. 1, p. 96-102, 1999.
- DAVIS C. and GEISSMAN T. A.; Basic Dissociation Constants of Some Substituted Flavones. **J. Am. Chem. Soc.**, 76 (13), p 3507–3511, 1954.
- DOUHAL A.; LAHMANI F. and ZEWAIL A. H. Proton-transfer reaction dynamics. **Chem. Phys.**, 207, 477-498, 1996.
- ENCINAS, M, V; LISSI, E; Evaluation of Partition Constants in Compartmentalized Systems from Fluorescence Quenching Data. **Chem. Phys. Lett.**, v 91, p. 55-57, 1982.
- EVANS, D. F; MITCHELL, D. J; NINHAM, B. W; Oil, Water and Surfactant: Properties and Conjectured Structure of Simple Microemulsions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, 2817-2825, 1986.
- FARRUKH, M. A; BEBER, R. C; PRIEBE, J. P; SATNAMI, M. L; MICKE, G. A; COSTA, A. C. O; FIEDLER, H. D; BUNTON, C. A;

- NOME, F; Reactivity and models for Anion Distribution: Specific Iodide Binding to Sulfobetaine Micelles, **Langmuir**, v. 24, p. 12995, 2008.
- FIEDLER, H. D.; NOME, M; ZUCCO, C; NOME, F; **Ciência da Sustentabilidade e a Química dentro da Conjuntura Educacional Brasileira**. Artigo permanente Científico/técnico. www.livrariaecoterra.com.br, publicado em 2004. Acesso em Julho de 2009.
- FÖRSTER TH.; Elektrolytische Dissoziation angeregter Moleküle. **Z. Elektrochem.**, 54, 42-46. 1950. (Forster, 1950 jan)
- FÖRSTER TH.; Die pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz von Naphthalinderivaten; **Z. Elektrochem.**, 54, 531-535, 1950.
- HARRIS C M.; SELINGER B. K.; Proton-Induced Fluorescence Quenching of 2-Naphthol. **J. Phys. Chem.** 84, 891-898, 1980.
- HOHENBERG P.; KOHN W.; Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.** 136 (3B), B864–B871, 1964.
- IDREES, M.; SILVA, A. F.; ZIMMERMANN, L. M.; BRUCH, J.; SILVA, M.; NOME, R. A.; ATVARIS, T.; MENDONÇA, C. O.; FIEDLER, H. D.; NOME, F. Interaction of Cr³⁺ With Silica Gel at the Aqueous Interface Using Fluorescence in Sodium Dodecyl Sulfate Micelles and Confocal Fluorescence Microscopy. Artigo submetido em novembro de 2011. **J. Phys. Chem. C** 116 (5), pp 3517–3523, 2012.
- ISRAELACHVILI J. N.; MITCHELL D. J.; NINHAM. B. W; Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers, **J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2**, v. 72, p. 1525, 1976.
- ISRAELACHVILI J. N.; Intermolecular and Surface Forces, Academic Press, London, **1985**.
- KORTUM G.; VOGEL W; ANDUSSOW K.; Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution, London, Butterworths, **1961**.
- LACOWIKZ, J. R; Principles of Fluorescence Spectroscopy. Third edition. Springer, p.1-9, 2006.
- LOGAN S. R; Fundamentals of Chemical Kinetics. Longman Group Limited, p. 42-45, 1996.
- MANIASSO, N; Ambientes Micelares em Química Analítica. **Química Nova**, v. 24, p. 87-93, 2001.
- MARTE, L; BEBER, R. C; FARRUKH, M. A; MICKE, G. A; COSTA, A. C. O; GILLITT, N. D; BUNTON, C. A; PROFIO, P. D; SAVELLI, G; NOME, F; Specific Anion Binding to Sulfobetaine Micelles and Kinetics of Nucleophilic Reactions. **J. Phys. Chem. B**, v.111, p. 9762-9769, 2007.

- MELHUIH, V. H; A Standard Spectrum For Calibrating Spectrofluorophotometers. **J. Phys. Chem.**, v. 64, p. 762, 1960.
- MESA, L.C; Dependence of Critical Micelle Concentration on Intensive Variables: A Reduced Variables Analysis. **J. Phys. Chem.** v. 94, p. 323-326, 1990.
- MENGER, F. M; Shi, L; RIZVI, S. A. A; **J. Colloid and Interface Science**, v. 344, p.241-246, 2010.
- MITCHELL, D. J; NINHAM, B. W; Micelles, vesicles and microemulsions. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2**, v. 77, p. 601-629, 1981.
- MORAES, S. de L; RESENDE, M. O. O; Determinação da Concentração Micelar Crítica de Ácidos Húmicos por Medidas de Condutividade e Espectroscopia. **Química Nova** v. 27 n. 5, 2004.
- MOTTA, V. T; **Bioquímica Básica**, Rio de Janeiro, Editora MedBook, 5ª edição, p. 242, 2009.
- NAGARAJAN, R; Molecular Theory for Mixed Micelles. **Langmuir**, v. 1, p. 331, 1985.
- PILENI, M.-P; The Role of Soft Colloidal Templates in Controlling the Size and Shape of Inorganic Nanocrystals. **Nature materials**, v. 2, p. 145-150, 2003.
- POOL, R; BOLHUIS, P. G; Accurate Free Energies of Micelle Formation. **J. Phys. Chem. B**, v.109, p. 6650-6657, 2005.
- PRIEBE, J. P; SATNAMI, M. L; TONDO, D. W; SOUZA B. S; PRIEBE, J. M; MICKE, G. A; COSTA, A. C. O; FIEDLER, H. D; BUNTON, C. A; NOME, F; The Chameleon-like Nature of Zwitterionic Micelles: The Intrinsic Relationship of Anion and Cation Binding in Sulfobetaine Micelles. **J. Phys. Chem. B**, v. 112, p. 14373–14378, 2008.
- PRIEBE, J. P; SOUZA, B. S; MICKE, G. A; COSTA, A. C. O; FIEDLER, H. D; BUNTON, C. A; NOME, F; Anion-Specific Binding to n-Hexadecyl Phosphorylcholine Micelles. **Langmuir**, v. 26(2), p. 1008-1012, 2010.
- PRIEBE, J.; SOUZA, F. D.; SILVA, M.; TONDO, D. W.; PRIEBE, J. M.; MICKE G. A.; COSTA A. C.O.; BUNTON C. A.; QUINA, F. H.; FIEDLER H. D. and NOME, F. The Chameleon-Like Nature of Zwitterionic Micelles: Effect of Cation Binding. **Langmuir**, 28 (3), p. 1758–1764, 2012.
- QUINA F. H; NASSAR P.M; BONILHA J. B. S; and BALES B. L; Growth of Sodium Dodecyl Sulfate Micelles with Detergent Concentration. **J. Phys. Chem.**, v. 99, p. 17028-17031, 1995.

- QUINA, F. H.; LISSI, E. A.; Photoprocesses in Microaggregates. **Acc. Chem. Res.**, v. 37, p. 703-710, 2004.
- ROHATGI-MUKHERJEE, K. K.; Fundamentals of Photochemistry, New Delhi: New Age International, p.110, 1992.
- ROSENBERG J. L.; BRINN I.; Excited State Dissociation in Naphthols, **The Journal of Physical Chemistry**, v.76, p. 3558,1972.
- RUNGE E.; GROSS E. K. U.; Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. **Phys. Rev. Lett.** 52 (12) 997–1000, 1984.
- SAPELLI E.; BRANDÃO T. A. S.; FIEDLER H.D., NOME F.; Fluorescence of Zn(II) 8-hydroxyquinoline Complex in the Presence of Aqueous Micellar Media: The Special Cetyltrimethylammonium Bromide Effect. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 314, p. 214-222, 2007.
- SCHUCH M.; GROSS A.; KOHLER M.J.; Formation and Fluorimetric Characterization of Micelles in a Micro-flow Through System with Static Micro Mixer. **Sensors**, v. 7, p. 2499-2509, 2007.
- SELINGER B. K.; WELLER A. B.; Excited State Acid-Base Reactions in Micelles **Aust. J. Chem.**, v. 30, p. 2377-2381,1977.
- SELINGER B. K.; HARRIS C. M.; Acid-Base Properties of 1-Naphthol. Proton-Induced Fluorescence Quenching. **J. Phys. Chem.** 84, 1366-1371, 1980.
- SELINGER B. K.; HARRIS C. M.; Proton-Induced Fluorescence Quenching of 2-Naphthol. **J. Phys. Chem.** 84, p. 891-898, 1980.
- SHAW, D. J.; Introdução à Química de Colóides e de Superfície. Editora da Universidade de São Paulo: p. 102-109, 1975.
- SILVA M.; Mello R. S.; FARRUKH M. A.; VENTURINI J.; BUNTON C. A.; MILAGRE H. M. S.; EBERLIN M. N.; FIEDLER H. D.; and NOME F.; The Mechanism of Dephosphorylation of Bis(2,4-dinitrophenyl) Phosphate in Mixed Micelles of Cationic Surfactants and Lauryl Hydroxamic Acid. **J. Org. Chem.**, v. 74, p. 8254, 2009.
- STRYER L.; Excited-State Proton-Transfer Reactions. A Deuterium Isotope Effect on Fluorescence. **J. Am. Chem. Soc.**, 88 (24), 5708-5712, 1966.
- TANFORD, C.; Theory of Micelle Formation in Aqueous Solutions, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 78, p. 2469, 1974.
- TANFORD C.; The Hydrophobic Effect Formation of Micelles and Biological Membranes, Second Edition, John Wiley & Sons, p. 71, 1979.
- TANFORD, C.; Thermodynamics of Micelle Formation: Prediction of Micelle Size and Size Distribution. **Proc. Nat. Acad. Sci.**, v. 71, p. 1811-1815, 1974.

TONDO, D. W; Priebe, J. M; SOUZA, B. S; PRIEBE, J. P; BUNTON, C. A; NOME, F; The Chameleon-like Nature of Zwitterionic Micelles. Control of Anion and Cation Binding in Sulfobetaine Micelles. Effects on Acid Equilibria and Rates. **J. Phys. Chem. B**, v. 111, n. 41, p. 11867–11869, 2007.

TUMMINO, J. P; GAFNI, A; Determination of the Aggregation Number of Detergent Micelles Using Steady-State Fluorescence Quenching. **Biophysical Journal**, v. 64, p. 1580-1587, 1993.

VALEUR, B; Molecular Fluorescence: Principles and Applications. Wiley VCH Verlag GmbH, p.103, 2001.

VARGAS, L. V; SAND, J; BRANDÃO, T. A. S; FIEDLER, H. D; QUINA, F. H; NOME, F; Determination of Environmentally Important Metal Ions by Fluorescence Quenching in Anionic Micellar Solution. **The Analyst**, v.130, p. 242, 2005.

VOROBYOVA, O; LAU, W; WINNIK, M, A; Aggregation Number Determination in Aqueous Solutions of a Hydrophobically Modified Poly(ethylene oxide) by Fluorescence Probe Techniques **Langmuir**, v. 17, p. 1357-1366, 2001.

WELLER, A; **Z. Phys. Chem.** (Frankfurt Am Main)., 3, 238, 1955.

WELLER, A; Protolytische Reaktionen Angerechter Oxyverbindungen, **Z. Phys. Chem. Neue Folge.**, 17, 224-245, 1958.

WILLIAN, R. L.; LUDWING, B.; Analysis of Two-State Excited-State Reactions. The Fluorescence Decay of 2-Naphthol. **The Journal of Physical Chemistry**, 83, 795-802, 1979.

ZANA R.; (editor); Dynamics of Surfactant Self-Assemblies: Micelles, Microemulsions, Vesicles, and Lyotropic Phases. Surfactant science series, v. 125, 2005.