Universidade de São Paulo

Instituto de Química

**Estudo de Sistemas Micelares em Misturas de
Água/Acetonitrila**

Chang Yihwa

Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Frank H. Quina

São Paulo

2000

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Y51e Yihwa, Chang
Estudo de sistemas micelares em misturas de água /
acetonitrila / Chang Yihwa. -- São Paulo, 2000.
73p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Quina, Frank Herbert

1. Fotoquímica 2. Físico química : Orgânica I. T.
II. Quina, Frank Herbert, orientador.

541.35 CDD

“Estudos de Sistemas Micelares em Misturas de Água/Acetonitrila”

CHANG YIHWA

**Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo como parte dos
requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em
Ciências - Área: Físico-Química.**

Aprovado por:

**Prof. Dr. FRANK HERBERT QUINA
IQ - USP
(Orientador e Presidente)**

**Prof. Dr. MARCELO HENRIQUE GEHLEN
IQ – SC – USP**

**Prof. Dr. WATSON LOH
IQ – UNICAMP**

**SÃO PAULO
18 DE AGOSTO DE 2000.**

Sentimento de amizade é estar bem ao lado de uma pessoa. Sentimos amizade por todos, pelos pais, pelos amigos, pelo namorado ou pelos irmãos. E como já dizia a um velho amigo, amizade é como um salto de pára-queda e pra isso é preciso contar com um amigo, seja no início: no medo; durante: na emoção; ou no final: na queda. Mesmo que isso magoe ou que machuque. Amizade é assim, é ter coragem, é ser eterno, é ser duradouro. E quem quer entender, tem de sobreviver a ela.

Agradecimentos Acadêmicos

Ao Prof. Frank que, através de seu bom humor, sempre nos ensinou a ter uma visão crítica e construtiva do trabalho.

Ao Prof. Omar A. El Seoud pelo empréstimo do condutivímetro e pelas referências.

À FAPESP, pela bolsa concedida (98/07518-3). À FAPESP (94/3505-3) e PADCT (65-92-0063-00) pelo apoio financeiro às pesquisas do grupo.

Agradeço também aos professores do IQ-USP que ajudaram na minha formação e àqueles que não ajudaram também.

Agradecimentos...

Aos pais e irmãos por serem sempre meus dicionários de vida.

Aos colegas do grupo: Celize pela contagiante alegria, “organização” e seus amigos, que também são meus; ao Paulo, nosso braço direito do laboratório, pelas ajudas nos computadores e pelos reagentes; ao Flávio, Adilson e Karina, Celso, André, Radha, Isabel e, claro, D. Vanda, pelo ambiente alegre, pela cooperação e pelos bolos, sorvetes, doces, pavês, etc.

Pelos legados anos de alegria, aos amigos Jeff, Cibely e Cris. Pelo que foi e que virá a ser, à minha turma de 94, onde os finais de semana eram apenas o começo.

Ao Frank que, além da eterna paciência e amizade, colocou-me frente a pessoa de grande valia e que ajudou muito na iniciação científica: Laura.

Ao Sr. Paulo Correa (*in memorian*) por ter estado aqui um dia e ter sido Químico.

E, finalmente, ao Grande Amigo.

ÍNDICE

	Pág.
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	VIII
RESUMO.....	IX
ABSTRACT.....	XI
1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Surfactantes.....	1
1.2 - Sistemas Micelares.....	3
1.3 - Presença de Aditivos.....	7
1.3.1 - Solventes Orgânicos.....	8
1.3.1.1 - Mistura Binária Água/acetonitrila.....	10
1.4 - Fluorescência Resolvida no Tempo.....	13
2 - OBJETIVOS.....	16
3 - PARTE EXPERIMENTAL.....	18
3.1 - Reagentes.....	18

3.2 - Aparelhos.....	19
3.3 - Rota de Preparação de CTACl.....	19
3.3.1 - Preparação de etil xantato de potássio.....	19
3.3.2 - Preparação de etil xantato de hexadeciltrimetilamônio.....	20
3.3.3 - Preparação de cloreto de hexadeciltrimetilamônio, CTACl.	20
3.4 - Preparação do ácido 2-bromododecanóico.....	20
3.5 - Métodos.....	21
3.6 - Medidas de condutividade.....	22
4 - RESULTADOS.....	24
4.1 - Conversão de unidades de concentração de acetonitrila	24
4.2 - Propriedades de micelização dos detergentes SDS e CTACl.....	25
4.3 - Medidas de decaimento de fluorescência para verificar a migração de sonda.....	32
4.4 - Determinação do número de agregação de micelas de SDS e CTACl.....	38
4.5 - Parâmetros de decaimento de fluorescência do sistema de co-íon e contra-íon em micelas de SDS e CTACl.....	41
5 - DISCUSSÃO.....	48
5.1 - Concentração micelar crítica.....	48
5.2 - Grau de dissociação dos agregados e número de agregação.....	49
5.3 - Dinâmica de supressores.....	53

5.3.1 - Sistemas com contra-íons supressores.....	54
5.3.2 - Sistemas de co-íons supressores.....	55
5.3.3 - Constante de velocidade de supressão intramicelar, k_q	56
5.4 - Dinâmica de íons na presença de sonda móvel.....	64
6 - CONCLUSÃO.....	67
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68

ÍNDICE DE TABELAS

	pág.
Tabela 1: Exemplos de Tensoativos.....	2
Tabela 2: Conversão de concentração de acetonitrila de porcentagem em volume, %, para molaridade, M, e fração molar, χ	24
Tabela 3: Concentração Micelar Crítica, cmc, para micelas de CTACl e SDS em função da concentração de acetonitrila, a 30°C.....	25
Tabela 4: Grau de dissociação, α , para micelas de CTACl e SDS em função da concentração de acetonitrila.....	29
Tabela 5: Parâmetros de supressão de fluorescência do pireno monomérico devido a formação de excímero, em micelas de SDS, 50 mM, a 30°C	35
Tabela 6: Parâmetros de supressão de fluorescência do pireno monomérico devido a formação de excímero, em micelas de CTACl, 40 mM, a 30°C	36
Tabela 7: Coeficientes da equação de Infelta-Tachiya para supressão de fluorescência monomérica do 10-(1-pireno) decanoato de metila, [py-ester], por formação de excímero, em micelar de CTACl, 40 mM, a 30°C	37
Tabela 8: Influência da acetonitrila na supressão da fluorescência do pireno pelo íon N-hexadecilpiridínio em solução micelar de CTACl, 40 mM, a 30°C.....	39
Tabela 9: Influência da acetonitrila na supressão da fluorescência do pireno pelo íon N-hexadecilpiridínio em solução micelar de SDS, 50 mM, a 30°C	40
Tabela 10: Parâmetros do decaimento de fluorescência e valores da constante de velocidade para a supressão do pireno pelo íon Cu^{2+} na solução micelar de SDS 50 mM, a 30°C	42
Tabela 11: Parâmetros do decaimento de fluorescência e valores da constante de velocidade derivadas para a supressão do pireno pelo íon N-etilpiridínio, [N-etilpir], na solução micelar de SDS, 50 mM, a 30°C	43

Tabela 12:	Parâmetros do decaimento de fluorescência e valores da constante de velocidade para a supressão do pireno pelo íon tiosulfato, $S_2O_4^{2-}$, na solução micelar de CTACl, 40 mM, a 30°C	44
Tabela 13:	Parâmetros do decaimento de fluorescência e valores da constante de velocidade derivadas para a supressão do pireno pelo íon N-decilpiridínio na solução micelar de CTACl, 40 mM, a 30°C	45
Tabela 14:	Parâmetros do decaimento de fluorescência e valores da constante de velocidade derivadas para a supressão do pireno pelo íon N-nonilpiridínio na solução micelar de CTACl, 40 mM, a 30°C	46
Tabela 15:	Parâmetros do decaimento de fluorescência e valores da constante de velocidade para a supressão do pireno pelo íon 2-bromo dodecanoato, Q_T , na solução micelar de SDS, 50 mM, a 30°C	47
Tabela 16:	Parâmetros cinéticos para a supressão da fluorescência do pireno pelo íon supressor N-hexadecilpiridínio, [HP], em solução aquosa de CTACl, 40 mM, a 30°C	66

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1: Representação de uma micela.....	4
Figura 2: Variação das diversas propriedades físico-químicas da solução micelar em função da concentração do tensoativo.....	4
Figura 3: Estruturas Moleculares de supressores e sondas.....	17
Figura 4: Influência da acetonitrila na concentração micelar crítica (cmc), medida por condutividade, de cloreto de cetiltrimetilamônio, CTACl, a 30°C.....	26
Figura 5: Influência da acetonitrila na concentração micelar crítica (cmc), medida por condutividade, de dodecilssulfato de sódio, SDS, a 30°C.....	27
Figura 6: Variação da condutividade em função da concentração de dodecilssulfato de sódio, SDS, em água na presença de 0% (■), 10% de acetonitrila (●) com deslocamento de 200 μ S.cm ⁻¹ e 50% de acetonitrila (◆) com deslocamento de 400 μ S.cm ⁻¹ , a 30°C.....	28
Figura 7: Grau de dissociação das micelas de CTACl na presença de acetonitrila, a 30°C.....	30
Figura 8: Grau de dissociação das micelas de SDS na presença de acetonitrila, a 30°C.....	31
Figura 9: Decaimento da fluorescência do pireno em solução micelar de SDS, 50 mM, em 10% de acetonitrila, na ausência e presença do íon supressor N-hexadecilpiridínio: (a) ausência; (b) 2,88.10 ⁻⁴ M; (c) 4,31.10 ⁻⁴ M.....	33
Figura 10: Decaimento da fluorescência do pireno em solução micelar de SDS, 50 mM, em 35% de acetonitrila, na ausência (a) e presença de 2,07.10 ⁻³ M do íon supressor N-hexadecilpiridínio (b)	34
Figura 11: log N em função da fração molar de acetonitrila para o sistema micelar de SDS, 50 mM, a 30°C.....	51
Figura 12: log N em função da fração molar de acetonitrila para o sistema micelar de CTACl, 40 mM, a 30°C.....	52

Figura 13:	Correlação do $\log k_q$ (■) para supressão intramicelar do pireno e $\log k$ (●) para velocidade de saída do íon supressor Cu^{2+} com a porcentagem de acetonitrila para o sistema micelar de SDS, 50 mM, a 30°C.....	58
Figura 14:	Correlação do $\log k_q$ (■) para supressão intramicelar do pireno, $\log k$ (●) para velocidade de saída do íon supressor etilpiridínio com a porcentagem de acetonitrila para o sistema micelar de SDS, 50 mM, a 30°C.....	59
Figura 15:	Correlação do $\log k_q$ (■) para supressão intramicelar do pireno e $\log k$ (●) para velocidade de saída do íon supressor tiosulfato com a porcentagem de acetonitrila para o sistema micelar de CTACl, 40 mM, a 30°C.....	60
Figura 16:	Correlação do $\log k_q$ (■) para supressão intramicelar do pireno e $\log k$ (●) para velocidade de saída do íon supressor decilpiridínio com a porcentagem de acetonitrila para o sistema micelar de CTACl, 40 mM, a 30°C.....	61
Figura 17:	Correlação do $\log k_q$ (■) para supressão intramicelar do pireno e $\log k$ (●) para velocidade de saída do íon supressor nonilpiridínio com a porcentagem de acetonitrila para o sistema micelar de CTACl, 40 mM, a 30°C.....	62
Figura 18:	Correlação do $\log k_q$ (■) para supressão intramicelar do pireno e $\log k$ (●) para velocidade de saída do íon supressor 2-bromododecanoato com a porcentagem de acetonitrila para o sistema micelar de SDS, 50 mM, a 30°C.....	63

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

α	Grau de dissociação micelar
χ_{Ac}	Fração molar de acetonitrila
ϵ	Coeficiente de extinção molar
γ	Coeficiente de atividade
μ	Força iônica
τ_0	Tempo de vida de fluorescência da sonda na ausência de supressor
Ψ^0	Potencial elétrico da superfície micelar
A_2, A_3, A_4	Coeficientes da equação de Infelta-Tachiya
Brij 35	Éter dodecil (23)-poli(oxietilênico)
C_D	Concentração de detergente micelizado
cmc	Concentração micelar crítica
C_T	Concentração total de detergente
CTACl	Cloreto de hexadeciltrimetilamônio
D_e	Constante dielétrica
$F(0)$	Intensidade inicial de fluorescência
$F(t)$	Intensidade de fluorescência
k_-	Contante de velocidade de saída de supressor da micela
k_{-p}	Constante de velocidade de saída da sonda da micela
k_q	Contante de velocidade para supressão intramicelar de fluorescência
$\langle n \rangle$	Número médio de supressores ligados por micela
N	Número de agregação
PEG	Polietileno glicol
py	Pireno
$[Q_T]$	Concentração total de supressor
SDS	Dodecil sulfato de sódio

RESUMO

Neste trabalho, estudou-se o efeito da adição de acetonitrila nas propriedades de micelas do detergente aniônico, dodecil sulfato de sódio (SDS), e do detergente catiônico, cloreto de hexadeciltrimetilamônio (CTACl).

Medidas de condutividade foram utilizadas para determinar a concentração micelar crítica, cmc , e o grau de dissociação, α , das micelas em função da fração molar de acetonitrila, χ_{Ac} . Medidas de supressão de fluorescência, resolvida no tempo, com pireno como sonda, foram utilizadas para determinar a influência de acetonitrila no número de agregação das micelas, N , e na dinâmica de migração de solutos entre as fases aquosa e micelar.

Em baixas frações molares ($\chi_{Ac} < 0,2$), a acetonitrila insere-se nas cavidades da água, quebrando parcialmente as pontes de hidrogênio da água com a formação de novas pontes de hidrogênio entre as moléculas de acetonitrila e as moléculas de água. Nesta faixa de concentração, ocorre um aumento da cmc e do α , acompanhada de uma diminuição de N . Observa-se também alterações na dinâmica da interação de contra-íons e co-íons supressores na micela. Assim, as micelas de SDS e CTACl formadas em misturas acetonitrila-água são menores, mais dissociadas e apresentam maior fluidez interna.

Ao redor de $\chi_{Ac} = 0,2$, as misturas de água-acetonitrila tornam-se microheterogêneas com o aparecimento de microdomínios ricos em acetonitrila e microdomínios ricos em água. A proporção das regiões ricas em acetonitrila aumenta com o aumento da fração molar de acetonitrila, com apenas pequenas modificações das propriedades dos dois tipos de microdomínios. Em $\chi_{Ac} > 0,2$ a variação de cmc e de α com a χ_{Ac} passa a ser menos

acentuada, sugerindo que o detergente forma agregados preferencialmente nas regiões mais aquosas; a sonda fluorescente pireno começa sair das micelas durante o tempo de vida do estado excitado; e há claras mudanças na dinâmica de incorporação de íons nos agregados.

ABSTRACT

This work presents a study of the effect of added acetonitrile on the properties of the micelles of the anionic detergent sodium dodecylsulfate (SDS) and the cationic detergent hexadecyltrimethylammonium chloride (CTACl).

Conductimetric measurements were employed to determine the critical micelle concentration, cmc, and the degree of counterion dissociation, α , of the micelles as a function of the mole fraction of added acetonitrile, χ_{Ac} . Time resolved fluorescence quenching measurements with pyrene as probe were employed to determine the effect of acetonitrile on the micellar aggregation number, N , and the dynamics of solute migration between the micellar and aqueous phases.

At low mole fractions ($\chi_{Ac} < 0.2$), acetonitrile inserts into the cavities present in liquid water, partially disrupting the hydrogen bonding of water, with formation of new hydrogen bonds between water and acetonitrile. In this range, both the cmc and α increase, while N decreases. The dynamics of incorporation of counterionic and coionic quenchers into the micelles is also altered. Thus, the SDS and CTACl micelles formed in these acetonitrile-water mixtures are smaller, more highly dissociated and internally more fluid than those in aqueous solution.

Above χ_{Ac} of ca. 0.2, acetonitrile-water mixtures become microheterogeneous, the solution containing microdomains rich in acetonitrile and microdomains rich in water. The proportion of acetonitrile-rich microdomains increases with increasing χ_{Ac} , with only small changes in the properties of the two types of microdomains. Correspondingly, at $\chi_{Ac} > \text{ca. } 0.2$: the variation of the cmc and α with χ_{Ac} is much less pronounced, suggesting that the detergent forms aggregates preferentially in the aqueous-rich domains; the

fluorescence probe pyrene begins to exit the micelles during its excited state lifetime; and there are distinct changes in the rate constants for the incorporation of ions into the micelles.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 – Surfactantes

As moléculas anfifílicas, ou os tensoativos, são caracterizadas por possuírem, dentro de sua estrutura molecular, regiões de polaridades distintas, uma parte hidrofílica (ou polar) unida a uma parte hidrofóbica (ou apolar). Essas moléculas possuem a capacidade de auto-agregar-se em solução aquosa e, dependendo de sua estrutura e concentração, formam micelas, vesículas ou cristais líquidos liotrópicos. Todos estes sistemas apresentam propriedades interessantes de solubilização e são capazes de afetar a velocidade de reações químicas, deslocar equilíbrios, controlar regioselectividade e modificar o comportamento de espécies geradas fotoquimicamente (Fendler, 1982; Chaimovich *et al.*, 1982; Romsted, 1984; Bunton & Savelli, 1986; Kalyanasundaram, 1987; Tachiya, 1987; Bunton *et al.*, 1991).

Dependendo da carga da parte polar hidrofílica, os tensoativos são classificados como aniônicos, catiônicos, não-iônicos ou zwitteriônicos, Tabela 1 (Fendler & Fendler, 1975; Mittal, 1977).

Os tensoativos aniônicos, não-iônicos e zwitteriônicos são de maior interesse econômico devido a sua aplicação como detergente, emulsificante, dispersante e umectante. Os tensoativos catiônicos, do tipo sais de amônio quaternário, possuem atividade germicida/bactericida e são empregados em composições antissépticos e desinfetantes de uso doméstico, industrial e hospitalar. Os catiônicos também são bastante utilizados tanto como amaciantes de roupas como na formulação de creme rinse (Atwood & Florence, 1983).

Tabela 1: Exemplos de Tensoativos.

Aniônicos	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}^+$	Dodecil sulfato de Sódio (SDS)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^-\text{Na}^+$	Dodecanoato de sódio (sabão)
Catiônicos	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$	Cloreto de Hexadeciltrimetilamônio (CTACl)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}^-$	Cloreto de Hexadecilpiridínio (HPCl)
Não-Iônicos	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{25}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{23}\text{OH}$	Éter dodecil (23) polioxietileno (Brij 35)
$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{OH}$	Éter 1,1,3,3-tetrametilbutilfenil (9,5)- polioxietilênico (Triton X-100)
Zwitteriônicos	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	N-dodecil-N,N-dimetil-betaína
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$	3-(N-dodecil-N,N-dimetilamônio)-propano-1- sulfonato

1.2 - Sistemas Micelares

Os tensoativos, em soluções de baixa concentração (aproximadamente $1 \times 10^{-5} \text{M}$), encontram-se na forma de monômeros, comportando-se como um eletrólito forte, no caso de um monômero iônico, ou simples soluto orgânico, no caso dos monômeros não-iônicos. Em concentração maior, os monômeros começam a se associar, dando início ao processo de micelização, em que a parte hidrofílica está em contato com a água e a porção hidrofóbica dos monômeros forma a parte interior do agregado (Tanford, 1974; Fisher & Oakenfull, 1977).

Muitos são os modelos de micelas propostos na tentativa de explicar a estrutura e as propriedades micelares (Menger, 1979; Menger & Boyer, 1980 e 1986; Dill & Flory, 1981; Gruen, 1985; Fromherz, 1981). Dentre eles, o mais aceito é uma versão modificada do modelo de Hartley (Hartley, 1939; Fendler & Fendler, 1975; Attwood *et al.*, 1983).

A Figura 1 mostra uma representação da estrutura da micela contendo um miolo de cadeias hidrocarbônicas. Entre este miolo e a fase aquosa há uma camada interfacial, ou camada de Stern como é conhecida, que possui as cabeças, ou grupos iônicos, do surfactante, parte dos contra-íons e água. Em volta da camada de Stern, micelas iônicas possuem uma camada elétrica difusa, chamada de camada de Gouy-Chapman, que estende pela fase aquosa e contém o restante dos contra-íons solvatados.

Figura 1: Representação de uma micela de SDS (Gruen, 1985).

A concentração mínima de tensoativo necessária para a formação de uma micela simples é denominada de concentração micelar crítica (cmc). Quando este valor de cmc é atingido, observa-se uma brusca variação das propriedades físico-químicas da solução do tensoativo tais como tensão superficial, condutividade e fluorescência, Figura 2.

Figura 2: Variação das diversas propriedades físico-químicas da solução micelar em função da concentração do tensoativo (Elworthy *et al.*, 1968)

Os valores de cmc dos tensoativos dependem de vários fatores como o comprimento da cadeia hidrofóbica do detergente, natureza do grupo polar, temperatura, presença de sais e outros solutos (Mukerjee & Mysels, 1971).

As micelas são estruturas dinâmicas que estão envolvidas em um processo de formação e destruição (Gehlen & De Schryver, 1993; Aniasson & Wall, 1974, 1975; Aniasson *et al.*, 1976; Hall, 1982; Kalyanasundaram, 1987). Este processo está relacionado com a troca do monômero entre as fases micelar e aquosa, que ocorre com uma constante de velocidade da ordem de 10^5 - 10^6 s⁻¹:

e com o equilíbrio de dissolução e formação de micelas, com constante de velocidade da ordem de 10^4 - 10^3 s⁻¹ (Verrall, 1995; Malliaris, 1988):

No caso de micelas de tensoativos iônicos, há ainda o equilíbrio de troca dos contra-íons da micela com os contra-íons na fase aquosa (Chaimovich *et al.*, 1982), com constante de velocidade da ordem de 10^9 s⁻¹ no caso de contra-íons inorgânicos monovalentes:

A capacidade de solubilizar ampla variedade de moléculas com polaridade e grau de hidrofobicidade diferentes é uma das principais propriedades da micela. Esta solubilização de solutos em meio micelar depende da carga, tanto do soluto como da superfície micelar e da contribuição hidrofóbica de cada um.

Moléculas inorgânicas pequenas com cargas opostas a da micela, chamadas de contra-íons, são fortemente atraídos pelo potencial elétrico da superfície micelar, adsorvem-se na interface e competem com os contra-íons da própria micela, resultando numa seletividade na adsorção destes íons na superfície da micela (Okano *et al.*, 1996; Okano, 1997; Alonso & Quina, 1995a).

Moléculas com a mesma carga do tensoativo, chamadas de co-íons, mesmo tendo a repulsão eletrostática, dependendo da estrutura química, podem ser solubilizados nas micelas. A incorporação de co-íons orgânicos na micela está associado com a contribuição hidrofóbica e, dependendo do tamanho da cadeia hidrocarbônica, compete com a própria molécula anfifílica do detergente, proporcionando um processo de seletividade entre essas duas moléculas (Okano, 1997). Muitos estudos envolvendo dinâmica de co-íons orgânicos, com cadeia alquílica variada, vem sendo desenvolvidos, como é o caso do uso de uma série de homólogos de solutos possuindo o mesmo grupo polar, porém diferentes no tamanho da cadeia alquílica complementar, fazendo com que a contribuição hidrofóbica possa ser isolada das demais contribuições (Ranganathan *et al.*, 1999a).

1.3 - Presença de aditivos

Em aplicações práticas, as propriedades de soluções micelares são freqüentemente modificadas pela adição de outros componentes à solução, tais como sais inorgânicos, cossurfactantes e solventes orgânicos (Ranganathan *et al.*, 1999b; Nassar *et al.*, 1997; Zana, 1995; López-Grío *et al.*, 1998; Bakshi, 1996).

No caso de adição de sais inorgânicos, como por exemplo o NaCl a uma solução aquosa de SDS, ocorre a diminuição do potencial elétrico efetivo da micela, ou seja, a repulsão eletrostática entre os grupos iônicos dos monômeros diminui, fazendo com que o número de agregação aumente e a cmc diminua. Em concentrações baixas de detergente e sal as micelas têm formas aproximadamente esféricas enquanto que em altas concentrações as micelas chegam a adquirir formas cilíndricas (Hunter, 1986; Ranganathan *et al.*, 1999b).

Na presença de polímero, como polietileno glicol (PEG) em solução aquosa de SDS, ocorre uma interação entre SDS-PEG resultando em pequenos agregados de SDS ligados à cadeia polimérica do PEG. Estes agregados SDS-PEG são menores que micelas normais de SDS e apresentam um grau de dissociação maior (Lindman & Thalberg, 1993; Nassar *et al.*, 1997; Lima *et al.* 1997).

1.3.1 - Solventes orgânicos

O fenômeno de agregação de moléculas anfifílicas envolve contribuições das interações repulsivas e atrativas. Em surfactantes iônicos, as forças repulsivas são originadas da repulsão eletrostática entre as cabeças polares; por outro lado, as interações atrativas têm sido geralmente atribuídas ao efeito hidrofóbico (Bakshi, 1996).

No intuito de discriminar os papéis relativos dessas interações tem sido amplamente explorado o efeito de modificações na estrutura química da parte hidrofóbica, assim como do grupo da cabeça hidrofílica da micela. A adição de solventes orgânicos também tem uma influência significativa nas propriedades da solução de surfactante. Os álcoois são os componentes orgânicos mais comumente utilizados em solução micelar, em parte pelo fato que álcoois (de cadeias carbônicas maiores que 4) freqüentemente desempenham a função de cossurfactante. Encontra-se na literatura um número muito grande de estudos do efeito da adição de álcoois nas propriedades de sistemas micelares aquosos de detergentes (Zana, 1995; Verrall, 1995; Bakshi, 1996). As propriedades afetadas pela adição de álcoois incluem a concentração micelar crítica (cmc), o grau de dissociação iônica de micelas iônicas, o tamanho e forma da micela, as interações intermicelares, as propriedades de solubilização das micelas e a dinâmica dos equilíbrios de agregação. A natureza e a magnitude relativa dos efeitos provocados dependem da estrutura do álcool, sendo distintos entre álcoois localizados preferencialmente na fase aquosa e álcoois solubilizados principalmente na fase micelar (Zana, 1995; Verrall, 1995). A influência de outros solventes ou aditivos orgânicos, como a acetonitrila (Ionescu & Fávere, 1982; Ionescu *et al.*, 1984; Jaquier & Desbène, 1996; Khan & Arfin, 1997), ácidos carboxílicos alifáticos (Bakshi, 1996), bases nitrogenadas

(Bakshi, 1996) ou uréia (Kundu *et al.*, 1997; Shen *et al.*, 1997), no processo de micelização ainda não foi tão exaustivamente estudada como no caso dos álcoois, principalmente no que tange aos efeitos do aditivo no tamanho dos agregados e na dinâmica do processo de agregação.

Em cromatografia micelar, são rotineiramente adicionadas à fase móvel micelar quantidades moderadas (tipicamente 1-10% por volume) de solventes orgânicos como metanol, propanol ou acetonitrila para melhorar a eficiência da separação cromatográfica (Pramauro & Pelizzetti, 1996; Jaquier & Desbène, 1996). A cromatografia micelar abrange todos os métodos de separação cromatográfica, tais como a cromatografia líquida, a cromatografia em camada delgada e a eletroforese capilar, em que uma solução micelar pode ser utilizada como a fase móvel (Pramauro & Pelizzetti, 1996). Como exemplo prático, tem-se a determinação de esteróides na urina por HPLC micelar (exame de anti-doping) (Amin *et al.*, 1993). No caso dos álcoois, os dados disponíveis sugerem que a melhoria da eficiência cromatográfica se deve a mudanças nas propriedades de solubilização das micelas, na dinâmica de micelização e na interação do detergente com a fase estacionária (Borgerding *et al.*, 1989; Pramauro & Pelizzetti, 1996; Garcia & Marina, 1996). Solventes polares apróticos parecem ser mais efetivos que os álcoois. No caso da acetonitrila, somente há dados disponíveis referentes à influência desta na cmc do detergente (Ionescu & Fávere, 1982; Jaquier & Desbène, 1996; Khan & Arfin, 1997) e na adsorção do detergente na fase estacionária em cromatografia micelar (Pramauro & Pelizzetti, 1996).

Dependendo do tipo de solvente orgânico adicionado, este pode modificar tanto o meio aquoso como as propriedades da micela. Na presença de álcool, por exemplo, a interferência no sistema depende do tamanho do álcool adicionado. Os álcoois de cadeia curta estão localizados principalmente fora da micela, dissolvidos na parte aquosa e podendo interagir com a superfície micelar. Assim, diminui a repulsão entre as cabeças do monômero do surfactante é diminuída, reduzindo a cmc e o número de agregação. Os álcoois de cadeia comprida têm maior afinidade com a micela em relação à água, principalmente com o aumento da cadeia hidrofóbica do álcool. A adição destes aditivos altera o número de agregação para valores maiores à medida que aumenta o tamanho da cadeia do aditivo (López-Grío *et al.*, 1998; Zana, 1995).

1.3.1.1 – Mistura Binária Água/Acetonitrila

A acetonitrila é um solvente comum frequentemente utilizada devido a sua capacidade de solubilizar tanto materiais inorgânicos como orgânicos. Além disso, tem alta constante dielétrica, é um solvente aprótico miscível em água e as moléculas não interagem fortemente entre si, ao contrário da água, que forma uma rede de pontes de hidrogênio. A mistura água-acetonitrila tem sido bastante utilizada em cromatografia líquida, extração por solvente, síntese orgânica e em eletroquímica. Também é utilizada como acelerador da fotodegradação de compostos poluentes de meio ambiente, como o fluoreno e seus derivados (Moeini-Nombel & Matsuzawa, 1998), por efeito de solvente.

Muitos estudos em relação à mistura binária água/acetonitrila têm sido realizadas com o intuito de investigar a interação e o comportamento da mistura destes dois solventes.

A partir da técnica de difração de raio-X, infere-se que, em acetonitrila pura, cada molécula de acetonitrila interage com as duas moléculas mais próximas por interação dipolo-dipolo com orientação antiparalela, formando agregados na forma de zig-zag. No caso de mistura de água/acetonitrila observam-se mudanças devido a formações de pontes de hidrogênio entre as moléculas de água e/ou com acetonitrila na mistura, porém esse método não distingue entre as pontes de hidrogênio do tipo $N\cdots H$ e $O\cdots H$. Com o aumento da concentração de água as moléculas de acetonitrila tendem a reunir-se em formas de agregados tridimensionais. Quando a acetonitrila está em baixas concentrações, $\chi_{Ac}=0,1$, desaparecem esses agregados da mistura (Takamuku *et al.*, 1998).

Espectroscopia infravermelho de acetonitrila pura, água e misturas de acetonitrila com água, contendo 20% de D_2O , mostra a banda de estiramento de O-D das moléculas de HDO diminuindo gradualmente com o aumento da concentração de acetonitrila no sistema, enquanto que a banda de estiramento de $C\equiv N$ aumenta. E, particularmente, na faixa de $\chi_{Ac}=0,4-0,7$, um aumento linear das pontes de hidrogênio entre água-água (Takamuku *et al.*, 1998; Bertie & Lan, 1997).

Mudanças nas propriedades do meio de solvatação nesta mistura binária também podem ser detectadas a partir de parâmetros empíricos da polaridade do solvente determinadas através do uso de sondas solvatocrômicas (El Seoud *et al.*, 1997; Novaki & El Seoud, 1997; Marcus & Migron, 1991).

Espectrometria de massa mostra agregados isolados desta mistura binária, entre $\chi_{Ac}=0,2-0,8$, através da solvatação preferencial do fenol em expansão adiabática (Wakisaka *et al.*, 1992 e 1995).

Análise de relaxação dielétrica da mistura acetonitrila/água revela dois processos de relaxação. O processo em frequência baixa foi atribuída a moléculas de água na forma de uma microfase de agregados relativamente estáveis. O processo em frequência alta é atribuído às duas moléculas, água e acetonitrila, em uma outra microfase (Jellema *et al.*, 1997).

Todos estes estudos sugerem que as propriedades da mistura binária água-acetonitrila está muito longe do comportamento de uma mistura “ideal”. Esta apresenta também uma microheterogeneidade em diferentes proporções dos solvente. A composição de misturas de água/acetonitrila pode ser separada em três regiões de estruturação diferente: a) na região de fração molar alta de água, $\chi_{Ac}=0-0,2$, as moléculas de acetonitrila ocupam gradualmente as cavidades entre as moléculas de água. Uma pequena adaptação da estrutura da água acomoda estas moléculas de acetonitrila; b) na segunda região, $\chi_{Ac}=0,2-0,8$, começa a quebra da estrutura da água com formação de domínios ricos em acetonitrila e domínios ricos em água. Nesta região a mudança das concentrações relativas dos solventes não leva na variação apreciável das propriedades dos domínios; c) na região rica em acetonitrila, $\chi_{Ac}=0,8-1,0$, a água está presente em pequenos agregados, ou molecularmente dispersa, com pouca perturbação na estrutura da acetonitrila .

1.4 - Fluorescência Resolvida no Tempo

O fenômeno de fluorescência é definido como transição de um estado eletrônico mais alto para o estado mais baixo com a mesma multiplicidade de spin, geralmente para o estado fundamental. A supressão ocorre quando uma substância, denominada de supressor, abre um novo caminho para o decaimento do estado excitado da sonda fluorescente. Consequentemente, uma diminuição da intensidade de fluorescência da sonda será observada se o supressor for adicionado em quantidade suficiente (Reekmans & De Schryver, 1991).

Em sistema micelar, o processo de supressão de fluorescência varia de 10^6 - 10^9 s⁻¹, permitindo supor que as micelas atuem como agregados quase-estáticos. A dinâmica da supressão pode ser considerada como difusão do supressor na superfície do agregado ou intramicelar. A distribuição de supressores na micela influencia o processo de supressão de fluorescência em micelas em meio aquoso e em micelas reversas, e a expressão cinética é formalmente a mesma para os dois casos (Gehlen & De Schryver, 1993; Gehlen *et al.*, 1995; Reekmans & De Schryver, 1991).

O método de supressão de fluorescência resolvida no tempo tem sido bastante utilizado por nosso grupo com o intuito de investigar o tamanho micelar e a dinâmica da interação entre moléculas e íons supressores e o agregado micelar (Alonso & Quina, 1995a, 1995b; Okano *et al.*, 1996; Okano, 1997; Nassar *et al.*, 1997; Ranganathan *et al.*, 1999a e 1999b).

Em experimentos fotoquímicos e fotofísicos, as concentrações de sonda e supressores são escolhidas de tal maneira que o número médio de moléculas de sonda e supressor presente em cada micela seja no máximo aproximadamente um, obedecendo

uma distribuição de Poisson. Para uma distribuição de Poisson do supressor entre as micelas, Infelta e Tachiya derivaram a seguinte equação para decaimento da fluorescência (Infelta *et al.*, 1974; Tachiya, 1975):

$$F(t) = F(0) \exp [-A_2 t - A_3 \{ 1 - \exp (-A_4 t) \}] \quad (1)$$

onde $F(0)$ é a intensidade inicial de fluorescência. No caso de uma sonda imóvel, que não migra durante o tempo de vida do estado excitado e micelas monodispersas, os parâmetros A_2 , A_3 e A_4 da equação Infelta-Tachiya são dados pelas expressões:

$$A_2 = 1/\tau^0 + k_{\cdot} \langle n \rangle k_q / (k_q + k_{\cdot}) \quad (2)$$

$$A_3 = \langle n \rangle [k_q / (k_q + k_{\cdot})]^2 \quad (3)$$

$$A_4 = k_q + k_{\cdot} \quad (4)$$

onde τ^0 é o tempo de vida fluorescência da sonda na ausência do supressor.

Os valores dos coeficientes A_2 - A_4 são obtidos pela deconvolução da curva de decaimento de fluorescência. Independentemente da natureza do processo de migração, pode-se calcular a constante de velocidade k_q para a supressão intramicelar da sonda pelo supressor e o número médio $\langle n \rangle$ de supressores por micela. A partir destes valores utilizando as expressões:

$$k_q = A_3 (A_4)^2 / (A_2 - 1/\tau^0 + A_3 A_4) \quad (5)$$

$$\langle n \rangle = A_3 (A_4)^2 / k_q^2 \quad (6)$$

na ausência de migração de sonda, a constante de velocidade $k_{\cdot}$ para saída do supressor da micela é dada por:

$$k_{\cdot} = A_4 - k_q \quad (7)$$

A situação em que o tempo de permanência do supressor na micela é muito maior que o tempo de vida da sonda caracteriza o limite em que o supressor é considerado como

sendo “imóvel”. Nestas condições, a variação temporal da intensidade de fluorescência da sonda passa a ser (Gehlen & De Schryver, 1993):

$$F(t) = F(0) \exp [-t/\tau^0 - \langle n \rangle \{ 1 - \exp (-k_q t) \}] \quad (8)$$

onde $\langle n \rangle$ é o número médio de ocupação da micela pelo supressor dado por:

$$\langle n \rangle = [Q_T]/[M] = N [Q_T]/C_D \quad (9)$$

sendo $[Q_T]$ a concentração total de supressor e C_D a concentração de detergente micelizado, dado por $C_D = C_T - \text{cmc}$ (C_T é a concentração total de detergente), pode-se utilizar medidas de $\langle n \rangle$ sob estas condições para determinar o número de agregação, N , das micelas.

Para determinar o número de agregação utiliza-se a mesma sonda fluorescente pireno, ou um derivado deste, e um supressor totalmente incorporado na micela. Para estes estudos, tem-se utilizado como supressor o próprio pireno (supressão pela formação de excímero; Kalyanasundaram, 1987) ou cloreto de hexadecilpiridínio (Gehlen & De Schryver, 1993; Alonso & Quina, 1995a e 1995b; Okano *et al.*, 1996; Okano, 1997; Ranganathan *et al.*, 1999a).

2 - OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo verificar a influência da acetonitrila no processo de micelização e no meio micelar; verificar a interferência deste solvente na dinâmica de troca de solutos e íons entre a micela e a fase aquosa ou organo-aquosa intermicelar.

Para estes estudos foram escolhidos dois tipos de detergentes: o detergente aniônico SDS (dodecil sulfato de sódio) e o detergente catiônico CTACl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio). Foram utilizadas medidas de condutividade para investigar os agregados formados (determinação de cmc e α) e medidas de decaimento de fluorescência resolvida no tempo do pireno para determinar a influência da acetonitrila na dinâmica dos íons supressores (determinação de N e dinâmica de sonda/supressor) entre a fase aquosa e micelar.

Dentre os contra-íons supressores já estudados na ausência de solvente orgânico, os mais interessantes são: os cátions N-hexadecilpiridínio, N-etilpiridínio e cobre (II) em micelas de SDS e o ânion supressor tiosulfato para micelas de CTACl. Como co-íons supressores foram escolhidos: os cátions anfifílicos N-nonil-, N-decil- e N-hexadecilpiridínio em micelas de CTACl e o ânion anfifílico α -bromo undecanoato em micelas de SDS. Como sondas fluorescentes foram utilizados o pireno e seu derivado, 10-(1-pireno) decanoato de metila. As estruturas de algumas das moléculas supressoras e das sondas são apresentadas na Figura 3.

cloreto de N-nonilpiridínio

cloreto de N-decilpiridínio

cloreto de N-hexadecilpiridínio

brometo de N-etilpiridínio

ác. 2-bromo-undecanóico

10-(1-pireno)-decanoato de metila

pireno

Figura 3: Estruturas Moleculares de Supressores e Sondas

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1- Reagentes

Foram utilizados, sem purificação prévia, os reagentes: acetona, p.a. (Merck); acetonitrila (Merck); ácido clorídrico fumegante, 37% (Merck); ácido láurico, 98% (Aldrich); brometo de cetiltrimetilamônio (Aldrich); bromo, 99,99% (Aldrich); dissulfeto de carbono, 99.9% (A. C. S. Reagent); dodecil sulfato de sódio, SDS (Ultrapure, bioreagent); etanol absoluto, p.a. (Merck); éter etílico, p.a. (Vetec); hidróxido de potássio, p.a. (Aldrich); metanol, p.a. (Merck); sulfato de cobre (Aldrich); sulfato de sódio (Aldrich); tetracloreto de carbono (Merck); tiosulfato de sódio, p.a. (Merck); tribrometo de fósforo (Aldrich).

Cloreto de N-hexadecilpiridínio monohidratado (Aldrich) foi purificado por várias recristalizações em acetona.

Cloreto de N-decilpiridínio e cloreto de N-nonilpiridínio (cedidos pelo Prof. João B. S. Bonilha, FFCL – USP Ribeirão Preto) foram sintetizados seguindo o procedimento descrito por Causi *et al.* (1991).

Brometo de N-etilpiridínio foi preparado seguindo método de Soldi *et al.* (1988), reagindo piridina (Aldrich) com excesso de 1-bromoetano (Aldrich) durante 100 horas à temperatura ambiente. O produto branco foi filtrado, lavado com acetato de etila e seco sob vácuo.

Ácido 2-bromoundecanóico, foi preparado pela reação do ácido undecanóico com bromo na presença do catalizador tribrometo de fósforo, como descrito por Rabjohn (1963).

Cloreto de hexadeciltrimetilamônio (CTACl) foi preparado a partir de brometo de hexadeciltrimetilamônio (Aldrich), pela técnica de troca de contra-íons via método de xantato Sepúlveda *et al.* (1987) e purificado por recristalizações sucessivas em acetona.

10-(1-Pireno) decanoato de metila foi preparado pelo Prof. Dr. Pedro Berci Filho (IQSC, USP-São Carlos) seguindo o procedimento descrito por Hubbell & McConnell (1971) e purificado por recristalização com etanol.

Pireno (Aldrich) foi purificado através de várias recristalizações com etanol.

A água utilizada para preparar todas as soluções aquosas foi purificada num sistema Milli-Q da Millipore.

3.2- Aparelhos

As medidas de fluorescência foram feitas no espectrofotômetro de fluorescência da Hitachi Modelo F-4500. As medidas de decaimento de fluorescência foram realizadas em um espectrofluorímetro de tempo de vida, Modelo FL-900 da Edinburgh Analytical Instruments (lâmpada de H₂). Os espectros de absorção foram registrados num espectrofotômetro UV-Vis de conjunto de diodos ("diode array") Modelo 8452A da Hewlett-Packard. O condutivímetro utilizado foi Accumet, Modelo 50, da Fisher Scientific.

3.3 - Rota de preparação de CTACl

3.3.1 - Preparação de etil xantato de potássio (Vogel, 1978): a mistura de 42 g de hidróxido de potássio (0,75 mol) em 150 mL de etanol absoluto foi refluxada por 1 hora. A mistura foi esfriada e decantada. Na parte líquida, foi adicionada, vagarosamente e com

agitação, 57 g de dissulfeto de carbono (45 mL). O produto, um sólido amarelo, foi filtrado, lavado com éter etílico e secado em pressão reduzida.

3.3.2 - Preparação de etil xantato de hexadeciltrimetilamônio (Soldi, 1987; Sepúlveda *et al.*, 1987): uma solução 40mM de etil xantato de potássio foi misturada com uma solução 20 mM de brometo de hexadeciltrimetilamônio (a 5°C). O produto obtido foi filtrado, lavado diversas vezes com água gelada e secado em pressão reduzida. O produto sólido branco foi rapidamente utilizado na próxima etapa.

3.3.3 - Preparação de cloreto de hexadeciltrimetilamônio, CTACl, (Toullec e Couderc, 1997): Etil xantato de hexadeciltrimetilamônio foi dissolvido em metanol/água (75:25). Adicionou-se a quantidade equimolar de ácido clorídrico e deixou-se em repouso por uma semana a temperatura ambiente. O solvente foi removido por evaporação rotativa depois de sucessivas adições de metanol. O sólido branco obtido foi recristalizado em éter/metanol (20:1) e, em seguida, o solvente removido em pressão reduzida.

3.4 - Preparação do ácido 2-bromoundecanóico (Rabjohn, 1963):

A mistura de 10 g de ácido undecanóico (0,050 mol) e 0,21mL de PBr_3 (0,0016 mol) foi aquecida a 90°C e uma porção de 2,82 mL de Br_2 (0,055 mol) adicionada. Depois de 3 horas de refluxo, adicionou-se mais 2,56 mL de Br_2 (0,050 mL) e a mistura foi agitada por mais 7 horas. A mistura foi, então, esfriada, dissolvida em 100 mL de tetracloreto de carbono e lavada com duas porções de 100 mL de água. A solução

orgânica foi separada e seca sobre Na_2SO_4 . O solvente e o bromo em excesso foram removidos por destilação em pressão reduzida.

O produto foi identificado por RMN de ^1H (500 MHz), em CDCl_3 , que apresentou ressonâncias relativas ao TMS de: δ 0,87 (t, 3H), 1,25-1,32 (m, 15H), 2,17 (m, 2H), 4,23 (t, 1H).

3.5 - Métodos

Como a sonda fotofísica, utilizou-se o pireno devido a sua alta hidrofobicidade e longo tempo de vida fluorescente. Alíquotas de 2,00 mL da solução estoque de pireno foram colocadas em cubetas de fluorescência de quartzo (Hellma) com 1,00 cm de caminho óptico e tampas de Teflon. Adicionou-se, com o auxílio de uma micro-seringa Hamilton, 4,27 μL de uma solução 2,34 mM de pireno em soluções aquosas micelares, recém preparadas e em equilíbrio com o ar, contendo acetonitrila, de modo que a concentração final de pireno na cubeta fosse 5,00 μM . A solução foi termostatizada a 30°C. A cubeta contendo a solução do detergente foi colocada no espectrofluorímetro de tempo de vida, Modelo FL-900, e o decaimento de fluorescência ($\lambda_{\text{excitação}}=337$ nm e $\lambda_{\text{emissão}}=390$ nm, com fendas de 2 mm – lâmpada de H_2 pulsada a 40.000 Hz) coletado pelo método de contagem de fótons únicos (“single photon counting”) (Demas, 1983; O’Connor e Phillips, 1984).

A cubeta foi então transferida para o espectrofluorímetro Hitachi Modelo F-4500, adicionando-se alíquotas de supressor (via micro-seringa) de maneira a suprimir de 40 a 60% da intensidade da fluorescência na ausência do mesmo. A cubeta contendo a

solução micelar foi levada, novamente, ao espectrofluorímetro de tempo de vida e o decaimento de fluorescência coletado.

O decaimento de fluorescência na ausência de supressor foi analisado utilizando a rotina padrão de decaimento exponencial do software operacional do próprio instrumento FL-900.

As curvas de decaimento da fluorescência na presença do supressor foram analisadas através da equação de Infelta-Tachiya (vide abaixo) utilizando o módulo de supressão micelar do software de análise Level 2 da Edinburgh Analytical Instruments (versão 1.60).

O número de agregação micelar foi obtido pela mesma técnica de fluorescência resolvida no tempo. Utilizou-se cloreto de N-hexadecilpiridínio como supressor imóvel para a determinação do número de agregação de SDS e CTACl.

As concentrações das soluções aquosas estoque dos cloretos de N-alkil piridínio (alkil = hexadecil, N-decil e N-nonil), assim como brometo de N-etilpiridínio, foram verificadas por espectroscopia de absorção a 260 nm ($\epsilon = 4200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; Soldi *et al.*, 1988).

3.6 – Medidas de Condutividade

Soluções estoques de água/acetonitrila foram preparadas e utilizadas em concentrações diluídas de acordo com as concentrações necessárias.

As soluções foram termostatizadas a 30°C e, na presença do eletrodo, alíquotas da solução de detergente, com acetonitrila na concentração específica, foram adicionadas e agitadas com auxílio de um agitador magnético.

As medidas de condutividade das soluções de tensoativos foram obtidas diretamente da leitura do condutivímetro. Foram realizadas medidas de condutividade, na ausência e presença de 0 a 50% em volume de acetonitrila, variando a concentração de tensoativo. Na região da cmc ocorre uma abrupta quebra da curva da condutividade. Considerando essa mudança da curva como sendo duas retas, a cmc foi determinada no ponto em que ocorre a intercepção delas. O grau de dissociação, α , foi obtido a partir da razão entre as inclinações das retas antes e depois da cmc (Frahm *et al.* 1980). Os graus de dissociação foram calculados a partir de: $\alpha = \alpha_0 \cdot R/R_0$, onde R é a razão com acetonitrila, R_0 a razão sem acetonitrila e $\alpha_0=0,25$ o grau de dissociação das micelas de SDS e CTACl em água na ausência de acetonitrila (Okano, 1997).

4 - RESULTADOS

4.1 - Conversão de unidades de concentração para acetonitrila

Neste trabalho, as soluções foram preparadas com concentrações de acetonitrila expressas em porcentagem por volume. Na tabela abaixo são dadas as conversões entre os valores da concentração de acetonitrila em porcentagem por volume, molaridade e fração molar.

Tabela 2: Conversão de concentração de acetonitrila de porcentagem em volume, %, para molaridade, M, e fração molar, χ .

%	M	χ
5	0,92	0,054
10	1,9	0,115
15	2,9	0,174
20	3,8	0,236
25	4,8	0,299
30	5,7	0,360
35	7,0	0,425
40	7,7	0,495
50	9,6	0,629

4.2 – Propriedades de micelização dos detergentes SDS e CTACl

Os valores de cmc em função de acetonitrila adicionada foram verificados pela quebra característica da curva de condutividade em função da concentração de detergente. Os dados da cmc estão apresentados na Tabela 3. Para micelas de CTACl os valores estão reunidos na Figura 4 e os das micelas de SDS na Figura 5.

Tabela 3: Concentração Micelar Crítica, cmc, para micelas de CTACl e SDS em função da concentração de acetonitrila, a 30°C.

% acetonitrila	CTACl (10 ⁻³ M)	SDS (10 ⁻³ M)
0	1,67	7,82
5	1,93	8,01
10	2,53	10,6
15	3,85	13,7
20	4,99	14,1
25	4,89	14,7
30	4,96	15,4
40	4,96	16,4
50	6,31	22,9

A quebra característica da curva de condutividade, na região da cmc, torna-se menos pronunciada (tendendo a uma reta única) com a adição da acetonitrila (Figura 6).

Figura 4: Influência da acetonitrila na concentração micelar crítica (cmc), medida por condutividade, de cloreto de cetiltrimetilamônio, CTACl, a 30°C.

Figura 5: Influência da acetonitrila na concentração micelar crítica (cmc), medida por condutividade, de dodecilssulfato de sódio, SDS, a 30°C.

Figura 6: Variação da condutividade em função da concentração de dodecilssulfato de sódio, SDS, em água a 30°C, na presença de 0% de acetonitrila (■), 10% de acetonitrila (●) com deslocamento de 200 $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ e 50% de acetonitrila (◆) com deslocamento de 400 $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$.

Os valores do grau de dissociação (α), Tabela 4, foram obtidos a partir da razão, R, entre os coeficientes angulares das retas do gráfico de condutividade, acima e abaixo da cmc (Frahm *et al.*, 1980). Os graus de dissociação foram calculados a partir de:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot R / R_0,$$

onde R é a razão com acetonitrila, R_0 a razão sem acetonitrila e $\alpha_0 = 0,25$ o grau de dissociação das micelas de SDS e CTACl em água na ausência de acetonitrila (Okano, 1997). Os dados do grau de dissociação foram reunidos na Figura 7 para micelas de CTACl e na Figura 8 para micelas de SDS.

Tabela 4: Grau de dissociação, α , para micelas de CTACl e SDS em função da concentração de acetonitrila.

% acetonitrila	CTACl	SDS
0	0,25	0,25
5	0,29	0,31
10	0,38	0,42
15	0,41	0,48
20	0,49	0,49
25	0,52	0,56
30	0,59	0,57
40	0,57	0,57
50	0,57	0,59

Figura 7: Grau de dissociação das micelas de CTACl na presença de acetonitrila, a 30°C.

Figura 8: Grau de dissociação das micelas de SDS na presença de acetoneitrila, a 30°C.

4.3 – Medidas de decaimento de fluorescência para verificar a migração de sonda

Embora considere-se pireno como sendo uma sonda imóvel em soluções micelares aquosas, isto não é válido no geral. Na presença de solvente orgânico, a hidrofobicidade da fase aquosa diminui, permitindo a migração de uma sonda, como pireno.

Em um sistema de sonda/supressor em que a constante de velocidade de saída do supressor é muito menor que τ^0 , ou seja, o tempo de permanência do supressor na micela é muito maior que o tempo de vida da fluorescência da sonda, o sistema apresenta um comportamento de uma sonda/supressor imóvel, $k \ll 1/\tau^0$. Neste caso a equação 2 é dada por:

$$A_2 = 1/\tau^0 \quad (10)$$

na presença de um solvente orgânico que permite a migração da sonda, ou quando a velocidade de saída do supressor deixa de ser nula ($k \geq 0,01 \cdot 1/\tau^0$), a equação 2 prevê que $1/A_2 < \tau^0$

As Figuras 8 e 9 mostram a comparação entre os decaimentos de fluorescência do pireno em micelas de SDS, na presença de 10% de acetonitrila e 35% de acetonitrila, em diferentes concentrações de cloreto de N-hexadecilpiridínio. No caso de baixa concentração de acetonitrila (Figura 8), verifica-se a presença de um componente rápido de decaimento em tempo curto e de um outro mais lento, igual ao observado na ausência de supressor. Com altas concentrações de acetonitrila (Figura 9), o comportamento é modificado, apresentando um tempo de vida longo distinto daquele na ausência de supressor, indicando a ocorrência de mobilidade da sonda e/ou do supressor nesta concentração de acetonitrila.

Figura 9: Decaimento da fluorescência do pireno em solução micelar de SDS, 50 mM, em 10 % de acetonitrila, na ausência e presença do íon N-hexadecilpiridínio: (a) ausência; (b) $2,88 \cdot 10^{-4}$ M; (c) $4,31 \cdot 10^{-4}$ M.

Figura10: Decaimento da fluorescência do pireno em solução micelar de SDS, 50 mM, em 35 % de acetonitrila, na ausência (a) e presença de $2,07 \cdot 10^{-3}$ M do íon N-hexadecilpiridínio (b).

Para averiguar o mecanismo da migração da sonda no sistema micelar, foram feitas medidas utilizando a auto-supressão de pireno. A molécula de pireno excitada associa-se com outra no estado fundamental, formando um complexo excitado chamado de excímero (Lianos & Zana, 1980). Em baixas concentrações de acetonitrila (menor que 20%) a constante de saída de pireno é muito menor que $1/\tau^0$, ou seja, o tempo de permanência do pireno na micela é muito maior que o tempo de vida da fluorescência da sonda, Tabelas 5 e 6. Neste caso, o sistema apresenta um comportamento de uma sonda/supressor imóvel e a equação 10 pode ser aplicada.

Tabela 5: Parâmetros de supressão de fluorescência de pireno monomérico devido a formação de excímero em micelas de SDS, 50 mM, a 30°C.

% acetonitrila	[pireno] (10^{-4} M)	τ^0 ns	$1/A_2$ ns	$1/A_4$ ns	A_3
0	1,80	164,3	168,8	23,58	0,238
0	3,60	164,3	172,5	22,85	0,438
0	5,37	164,3	173,7	25,05	0,595
10	3,35	143,0	156,5	12,28	0,272
10	5,56	143,0	165,1	10,67	0,501
20	4,94	99,15	124,5	1,530	0,577
30	4,35	83,95	83,20	0,770	0,407
40	5,54	83,20	65,50	0,540	0,612
50	5,37	62,17	48,20	0,490	0,761

Tabela 6: Parâmetros de supressão de fluorescência de pireno monomérico devido a formação de excímero de pireno em micelas de CTACl, 40 mM, a 30°C.

% acetonitrila	[pireno] Mx10 ⁻⁴	τ° ns	I/A ₂ ns	I/A ₄ ns	A ₃
0	1,52	172,5	164,6	38,40	0,370
10	1,44	132,0	132,7	13,33	0,260
10	1,56	147,8	142,9	15,12	0,297
10	2,10	147,8	141,9	13,35	0,355
20	1,74	106,4	95,50	1,210	0,384
30	1,37	82,97	80,40	1,180	0,242
30	1,84	83,67	73,00	1,000	0,198
40	1,03	83,38	70,40	0,960	0,189
50	1,57	59,34	51,20	41,14	0,035
50	2,10	59,34	46,50	21,92	0,016

Em concentração de acetonitrila maior que 20%, os valores de τ° são maiores que I/A₂, ou seja, a sonda sai da micela na escala de tempo da fluorescência do pireno, dando início ao processo de migração.

A migração da sonda pode ocorrer através de dois mecanismos básicos: a) migração através de um processo de fusão-fissão das micelas; e b) migração do supressor entre as micelas através da fase aquosa (Gehlen *et al.*, 1995). Para verificar se a migração do pireno era uma consequência de uma incorporação parcial da sonda, efetuou-se também medidas utilizando a auto-supressão de um derivado de pireno mais hidrofóbico, que também apresenta eficiente formação de excímeros. Foi utilizado o 10-(1-pireno)

decanoato de metila como sonda fluorescente em micelas de CTACl na presença de acetonitrila (0-50 %), Tabela 7.

Tabela 7: Coeficientes da equação de Infelta-Tachiya para a supressão da fluorescência monomérica de 10-(1-pireno) decanoato de metila, [py-ester], por formação de excímero, em solução micelar de CTACl, 40 mM, 30°C.

% acetonitrila	[py-ester] Mx10 ⁵	τ^o ns	1/A ₂ ns	1/A ₄ ns	A ₃
0	9,54	119,1	106,2	23,87	0,101
10	6,64	107,1	103,5	13,33	0,099
10	10,4	107,1	102,0	14,77	0,160
20	7,23	83,10	89,30	1,360	0,343
30	5,23	81,40	75,40	0,000	0,210
30	15,0	81,40	71,90	1,070	0,413
40	5,73	57,50	58,70	0,750	0,316
40	10,0	57,50	56,80	0,820	0,388

A diferença entre os valores de τ^o e 1/A₂, observado anteriormente com o excímero de pireno, não ocorre neste caso. A sonda, sendo insolúvel em água, permanece na micela. Portanto, não há migração pelo processo de fusão-fissão, já que as colisões bimoleculares entre as micelas, caso existissem, deveriam ocorrer mesmo com a sonda mais hidrofóbica.

O oxigênio molecular é um supressor efetivo de fluorescência de hidrocarbonetos aromáticos (Turro *et al.*, 1979). Todas as soluções foram preparadas em equilíbrio com o ar, ou seja, a fluorescência é suprimida também pelo oxigênio, mesmo na ausência de outros supressores. Uma vez que o processo de supressão é normalmente controlado por difusão, devido a sua grande mobilidade no sistema, a supressão pelo oxigênio afeta apenas a magnitude do tempo de vida da fluorescência do pireno (τ^0) e não interfere no uso do modelo de Infelta-Tachiya (van Stam *et al.*, 1991; Okano, 1997; Alonso & Quina, 1995b). A adição de acetonitrila muda a viscosidade do meio intermicelar, contribuindo para uma maior velocidade de difusão de solutos no mesmo. Ao mesmo tempo, há uma maior quantidade de oxigênio dissolvido no sistema (Moaini-Nombel & Matsuzawa, 1998). Em função destes dois fatores, observa-se uma diminuição do tempo de vida de fluorescência do pireno em presença de acetonitrila (τ^0).

4.4 – Determinação do número de agregação de micelas de SDS e de CTACl

Em sistemas em que supressor e sonda são imóveis, isto é, $k_q \gg k_r$, temos, da equação 9:

$$A_3 = \langle n \rangle = [Q_T]/[M] = N [Q_T]/C_D$$

Sabendo as concentrações de supressor $[Q_T]$ e detergente micelizado C_D , obtém-se o valor do número de agregação médio das micelas a partir do valor de A_3 .

A supressão da fluorescência do pireno pelo supressor imóvel, o íon N-hexadecilpiridínio, foi empregado para determinar o número de agregação de micelas de CTACl (Tabela 8) e SDS (Tabela 9) em função de acetonitrila adicionada. Assim, como foi observado na auto-supressão de pireno, os valores de τ^0 são próximos a $1/A_2$ até

aproximadamente 20% de acetonitrila adicionada. Acima desta concentração, τ^0 torna-se maior que $1/A_2$ e o número de agregação não pode ser determinada mais por este sistema.

Tabela 8: Influência da acetonitrila na supressão da fluorescência do pireno pelo íon supressor N-hexadecilpiridínio em solução de CTACl, 40mM, a 30°C.

% acetonitrila	[supressor] (Mx10 ⁴)	τ^0 (ns)	$1/A_2$ (ns)	$1/A_4$ (ns)	A_3	k_q (s ⁻¹ 10 ⁻⁷)	N
0	2,91	179,8	177,8	51,68	0,619	1,90	81
0	4,85	179,8	178,3	54,68	1,053	1,80	83
10	3,95	149,7	153,4	23,98	0,529	4,20	83
10	6,12	149,7	153,6	23,71	0,811	4,20	71
15	8,67	135,6	142,7	14,52	0,676	7,10	62
15	12,7	135,6	139,7	13,79	1,058	7,40	62
20	8,12	116,7	121,5	8,230	0,580	12,3	25
20	13,8	116,7	122,3	9,740	0,943	10,3	24
25	7,96	99,56	103,4	6,030	0,439	16,7	19
25	15,1	99,56	99,00	5,620	0,804	17,8	19

Tabela 9: Influência da acetonitrila na supressão da fluorescência do pireno pelo íon supressor N-hexadecilpiridínio em solução de SDS, 50mM, a 30°C.

% acetonitrila	[supressor] (Mx10 ⁴)	τ^o (ns)	1/A ₂ (ns)	1/A ₄ (ns)	A ₃	k _q (s ⁻¹ x10 ⁻⁷)	N
0	2,88	169,0	169,1	20,78	0,549	4,8	81
0	4,31	169,0	168,7	20,48	0,827	4,9	81
5	4,73	157,2	158,1	13,26	0,522	7,5	46
5	6,29	157,2	160,7	14,22	0,716	7,1	48
10	4,75	151,6	152,3	9,31	0,524	10,7	44
10	7,10	151,6	152,8	9,78	0,753	10,2	42
15	4,73	140,2	141,3	5,36	0,476	18,7	37
15	7,85	140,2	142,1	5,95	0,727	16,8	34
20	6,26	128,8	125,8	5,67	0,322	17,6	18
20	9,74	128,8	125,7	4,62	0,594	21,6	22

4.5 – Parâmetros de decaimento de fluorescência do sistema de co-íon e contra-íon em micelas de SDS e de CTACl

Estudos da supressão da fluorescência do pireno em solução de SDS e CTACl foram feitas na presença de acetonitrila com o intuito de determinar e comparar a dinâmica dos íons supressores na superfície das mesmas micelas na ausência do solvente orgânico. Como co-íons supressores foram utilizados os cátions anfifílicos N-nonil- e N-decilpiridínio em micelas de CTACl e o ânion anfifílico α -bromoundecanoato em micelas de SDS. Como contra-íons supressores foram utilizados os cátions N-etilpiridínio e cobre (II) em micelas de SDS e o ânion supressor tiosulfato para micelas de CTACl. Os íons piridínios suprimem eficientemente a fluorescência de hidrocarbonetos aromáticos (Miola *et al.*, 1983; Alonso & Quina, 1995b; Ranganathan *et al.*, 1999a) e tiosulfato e cobre (II) são eficientes supressores da fluorescência de pireno (Alonso & Quina, 1995a e 1995b).

Os parâmetros da equação de Infelta-Tachiya e as constantes de velocidade resultantes dos sistemas micelares foram estudados de zero até 25% de acetonitrila adicionada (Tabelas 10-15).

Tabela 10: Parâmetros do decaimento de fluorescência e valores da constante de velocidade para a supressão do pireno pelo íon Cu^{2+} na solução micelar de SDS 50 mM, a 30°C.

% acetonitrila	$[\text{Cu}^{2+}]$ ($\text{M} \times 10^4$)	τ^0 (ns)	$1/A_2$ (ns)	$1/A_4$ (ns)	A_3	k_q ($\text{s}^{-1} \times 10^{-7}$)	k_{-} ($\text{s}^{-1} \times 10^{-6}$)	$\langle n \rangle$
0	2,99	165,3	161,4	27,43	0,444	3,6	0,3	0,452
0	4,47	165,3	159,3	26,34	0,775	3,8	0,3	0,787
5	4,26	150,6	148,1	18,68	0,418	5,3	0,3	0,422
5	7,61	150,6	141,7	19,35	0,836	5,1	0,5	0,852
10	4,06	142,5	139,4	16,37	0,359	6,1	0,4	0,364
10	7,19	142,5	129,0	16,23	0,657	6,1	1,1	0,681
15	4,25	132,9	113,7	11,53	0,258	8,2	4,7	0,288
15	7,62	132,9	100,5	12,53	0,453	7,5	5,0	0,516
20	6,37	117,3	89,35	14,72	0,255	5,9	9,1	0,340
20	9,52	117,3	73,75	14,54	0,426	5,9	10,1	0,585
25	4,46	108,1	86,17	12,49	0,061	5,4	26,0	0,134
25	9,61	108,1	64,05	16,58	0,188	3,9	21,7	0,458

Tabela 11: Parâmetros do decaimento de fluorescência e valores da constante de velocidade derivadas para a supressão do pireno pelo íon N-etilpiridínio, [N-etilpir], na solução micelar de SDS, 50 mM, a 30°C.

% acetonitrila	[N-etilpir] (Mx10 ⁴)	τ^0 (ns)	1/A ₂ (ns)	1/A ₄ (ns)	A ₃	k _q (s ⁻¹ x10 ⁻⁷)	k ₋ (s ⁻¹ x10 ⁻⁶)	<n>
0	1,85	170,9	152,3	15,37	0,319	6,3	2,2	0,341
0	2,71	170,9	142,6	16,32	0,623	5,9	1,8	0,661
5	1,77	156,6	138,1	11,64	0,210	8,2	3,9	0,230
5	2,84	156,6	123,6	11,55	0,423	8,3	3,9	0,463
10	3,35	139,6	101,9	9,11	0,253	10,0	9,6	0,304
10	6,67	139,6	77,70	7,75	0,534	11,9	9,9	0,626
15	2,77	126,2	93,40	5,62	0,160	16,2	15,9	0,193
15	4,34	126,2	78,80	9,54	0,208	8,6	18,8	0,309
20	2,97	118,7	81,31	1,01	0,413	98,6	9,3	0,421
20	5,19	118,7	64,64	8,42	0,168	8,8	31,0	0,308
25	3,11	113,0	78,34	1,00	0,286	98,8	13,5	0,294
25	16,1	113,0	58,18	1,59	0,295	60,3	27,1	0,322

Tabela 12: Parâmetros do decaimento de fluorescência e valores da constante de velocidade para a supressão do pireno pelo íon tiosulfato, $S_2O_4^{2-}$, na solução micelar de CTACl, 40 mM, a 30°C.

% acetonitrila	$[S_2O_4^{2-}]$ ($M \times 10^4$)	τ^0 (ns)	$1/A_2$ (ns)	$1/A_4$ (ns)	A_3	k_q ($s^{-1} \times 10^{-7}$)	$k.$ ($s^{-1} \times 10^{-6}$)	$\langle n \rangle$
0	3,97	170,8	139,9	69,11	0,458	1,2	2,4	0,654
0	6,43	170,8	123,5	85,01	0,988	1,0	1,9	1,406
5	3,80	157,0	139,4	69,65	0,454	1,3	1,6	0,573
5	7,58	157,0	121,9	84,36	0,968	1,0	1,6	1,302
10	7,17	134,2	122,8	57,07	0,492	1,6	1,3	0,574
10	16,0	134,2	97,1	65,44	1,123	1,3	2,2	1,526
15	8,44	118,4	97,3	39,99	0,429	2,1	3,6	0,588
15	16,7	118,4	82,4	54,79	0,843	1,5	3,5	1,296
20	14,2	117,8	78,6	32,37	0,381	2,3	8,2	0,705
20	25,0	117,8	60,6	43,95	0,779	1,6	7,1	1,643
25	20,5	94,25	76,3	33,48	0,372	2,4	5,5	0,558
25	33,2	94,25	62,3	36,20	0,592	2,1	6,9	1,052

Tabela 13: Parâmetros do decaimento de fluorescência e valores da constante de velocidade derivadas para a supressão do pireno pelo íon N-decilmiridínio na solução micelar de CTACl, 40 mM, a 30°C.

% acetonitrila	[N-decil] (Mx10 ⁴)	τ^0 (ns)	1/A ₂ (ns)	1/A ₄ (ns)	A ₃	k _q (s ⁻¹ x10 ⁻⁷)	k ₋ (s ⁻¹ x10 ⁻⁷)	<n>
0	8,73	171,0	148,4	52,54	0,319	1,7	0,2	0,419
0	16,9	171,0	129,3	48,47	0,561	1,8	0,3	0,759
5	10,8	160,8	131,4	25,93	0,274	3,4	0,4	0,351
5	20,1	160,8	114,8	27,06	0,504	3,3	0,4	0,648
10	8,67	152,2	118,6	23,83	0,232	3,5	0,7	0,329
10	16,1	152,2	100,2	19,13	0,366	4,4	0,8	0,508
15	16,7	122,5	97,20	9,110	0,227	10,1	0,9	0,267
15	24,8	122,5	86,20	10,88	0,325	8,2	0,9	0,404
20	14,9	102,0	65,20	8,190	0,288	10,5	1,7	0,386
20	21,4	102,0	76,10	4,240	0,283	22,5	1,1	0,312
25	9,64	100,8	80,85	0,820	0,450	121,4	0,5	0,450
25	19,8	100,8	59,04	2,185	0,400	44,1	1,7	0,429

Tabela 14: Parâmetros do decaimento de fluorescência e valores da constante de velocidade derivadas para a supressão do pireno pelo íon N-nonilpiridínio na solução micelar de CTACl, 40 mM, a 30°C.

% acetonitrila	[N-nonil] (Mx10 ³)	τ^0 (ns)	1/A ₂ (ns)	1/A ₄ (ns)	A ₃	k _q (s ⁻¹ x10 ⁻⁷)	k ₋ (s ⁻¹ x10 ⁻⁷)	<n>
0	1,83	173,2	144,6	31,71	0,126	2,4	0,7	0,209
0	4,34	173,2	113,7	35,90	0,299	2,0	0,7	0,555
5	2,01	161,6	123,3	33,84	0,161	2,1	0,9	0,317
5	3,82	161,6	99,4	27,39	0,270	2,6	1,0	0,524
10	2,20	133,3	104,2	15,32	0,145	5,3	1,2	0,216
10	3,98	133,3	83,6	15,11	0,246	5,2	1,4	0,399
10	2,41	152,8	102,5	19,69	0,170	3,7	1,4	0,320
10	4,09	152,8	83,2	15,81	0,234	4,6	1,7	0,439
15	2,89	114,4	80,8	7,37	0,178	11,8	1,8	0,236
15	4,85	114,4	65,2	13,56	0,288	5,6	1,7	0,494
20	1,58	110,0	85,0	1,22	0,384	81,3	0,7	0,391
20	3,11	110,0	64,6	8,15	0,485	11,1	1,2	0,595
25	1,47	104,0	74,7	1,16	0,358	85,5	1,0	0,367
25	2,33	104,0	61,6	1,71	0,356	56,6	1,8	0,379

Tabela 15: Parâmetros do decaimento de fluorescência e valores da constante de velocidade para a supressão do pireno pelo íon 2-bromoundecanoato, Q_T , na solução micelar de SDS, 50 mM, a 30°C.

% acetonitrila	$[Q_T]$ ($M \times 10^4$)	τ^0 (ns)	$1/A_2$ (ns)	$1/A_4$ (ns)	A_3	k_q ($s^{-1} \times 10^{-7}$)	k ($s^{-1} \times 10^{-5}$)	$\langle n \rangle$
0	4,48	167,8	151,9	78,57	0,452	1,1	12,5	0,555
0	11,9	167,8	150,0	98,93	1,331	1,0	5,0	1,475
5	8,52	160,2	146,0	87,49	0,810	1,1	7,0	0,920
5	9,46	160,2	144,5	88,61	0,954	1,1	6,7	1,078
10	9,39	142,0	137,8	70,21	0,553	1,4	3,8	0,584
10	21,6	142,0	123,6	74,44	1,178	1,3	8,3	1,339
15	11,8	121,6	120,0	61,57	0,580	1,6	1,9	0,594
15	26,5	121,6	108,2	64,91	1,186	1,5	8,1	1,322
20	21,9	107,2	94,99	46,29	0,612	2,0	18,0	0,728
20	34,0	107,2	82,02	44,34	0,854	2,0	29,2	1,127
25	19,1	106,9	78,74	17,91	0,173	4,1	143,6	0,314
25	33,2	106,9	66,81	23,77	0,271	2,8	138,8	0,604

5 - DISCUSSÃO

5.1 – Concentração micelar crítica

Em baixas concentrações de acetonitrila, até por volta de $\chi_{Ac} = 0,1 - 0,2$, a acetonitrila ocupa preferencialmente as cavidades da água. A formação de pontes de hidrogênio entre a acetonitrila e a água inicia a quebra das pontes de hidrogênio entre as moléculas de água diminuindo o caráter hidrofóbico desta. Em concentrações mais altas, aproximadamente $\chi_{Ac} = 0,2 - 0,5$, o sistema passa a apresentar uma microheterogeneidade em que há regiões ricas em água e regiões ricas em acetonitrila. Nesta faixa de microheterogeneidade, o aumento da fração molar de acetonitrila aumenta a proporção das regiões ricas em acetonitrila, com apenas poucas modificações das propriedades destas ou das regiões ricas em água. Até aproximadamente 20% de acetonitrila adicionada, observa-se um aumento aproximadamente linear da cmc em função da concentração de acetonitrila. Acima desta concentração, verifica-se uma mudança do comportamento da curva. Esta mudança coincide com a faixa de χ_{Ac} em que a acetonitrila deixa de se incluir na estrutura da água. Assim, em concentrações acima de $\chi_{Ac} = 0,2$, a preferência do detergente de formar agregados nas regiões aquosas faz com que a cmc se torne menos dependente da adição de solvente orgânico e a concentração de detergente necessária para formar uma micela permanece quase a mesma.

5.2 – Grau de dissociação dos agregados e número de agregação

A adição de acetonitrila modifica as propriedades micelares, como o número de agregação, e o meio, como a constante dielétrica e o coeficiente de atividade, refletindo numa alteração do grau de dissociação.

Assim como a cmc, as medidas de α se estendem até a faixa da heterogeneidade do sistema. Ajustando a curva de α , com auxílio do aplicativo Origin versão 5.0, obteve-se as seguintes equações para a variação de α em função da χ_{Ac} em SDS:

$$\alpha = \frac{0,25 + 3,48\chi_{Ac}}{1 + 4,76\chi_{Ac}}$$

e em CTACl:

$$\alpha = \frac{0,25 + 2,44\chi_{Ac}}{1 + 3,16\chi_{Ac}}$$

Um fator que afeta o valor de α é o tamanho da micela, ou o número de agregação, N . Os valores de N foram medidos pela técnica de supressão de fluorescência resolvida no tempo.

Até aproximadamente 20% (por volume) de acetonitrila, os valores de $1/A_2$ em presença de N-hexadecilpiridínio são, dentro do erro experimental, os mesmos de τ^0 do pireno na ausência do supressor. Portanto, o valor da constante de velocidade de saída é muito pequeno e $A_4 = k_q$, indicando que o pireno e o íon N-hexadecilpiridínio permanecem na micela na escala de tempo da medida (limite de sonda/supressor imóvel).

Em concentrações maiores de acetonitrila, os valores de $1/A_2$ passam a ser menores do que τ^0 , indicando a migração da sonda, do supressor ou de ambos, e o método fluorimétrico não pode mais ser utilizado para determinar os números de agregação.

Ao contrário de adições de sal ou de tensoativo (Ranganathan *et al.*, 1999a e 1999b), a adição de acetonitrila resulta em uma progressiva diminuição do tamanho do agregado de detergente, Figuras 11 e 12.

Figura 11: log N em função da fração molar de acetonitrila para o sistema micelar de SDS 50mM, a 30°C.

Figura 12.: log N em função da fração molar de acetonitrila para o sistema micelar de CTACl 40mM, a 30°C.

Os valores de número de agregação em água para micelas de CTA⁺ com diversos contra-íons podem ser calculados, em geral, através da relação $N.\alpha = 20$ (Toullec & Couderc, 1997; Ranganathan *et al.*, 1999b). A diminuição de N aumenta a relação área/carga, fazendo com que o potencial elétrico da superfície, ψ^0 , diminua, favorecendo a dissociação. Na presença de acetonitrila, o grau de dissociação aumenta com a diminuição do tamanho do agregado, mas essa equação não se aplica. Pelo fato que a constante dielétrica do meio aquoso diminui na presença de acetonitrila, tornando mais fortes as interações eletrostáticas, o aumento de α não acompanha a diminuição de N, resultando numa diminuição do produto $N.\alpha$.

Outro fator que pode afetar o grau de dissociação é o coeficiente de atividade de espécies iônicas no meio intermicelar, γ , dado por:

$$\log \gamma = - \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \mu^{1/2}}{1 + a^0 \cdot B \cdot \mu^{1/2}}$$

onde μ é a força iônica. As constantes A e B variam inversamente com a constante dielétrica, D_e , do meio (Bockris & Reddy, 1970). Este por sua vez diminui com a solubilização de acetonitrila no meio (Barbosa & Sanz-Nebot, 1994).

5.3 – Dinâmica de supressores

A modificação do sistema pela adição de acetonitrila acarreta uma diminuição do tamanho do agregado, da constante dielétrica do meio e do potencial elétrico da

superfície, e um aumento do grau de dissociação do agregados. Todos estes fatores implicam na alteração da dinâmica da interação de íons com os agregados.

A partir dos parâmetros obtidos nos sistemas micelares até 25% de acetonitrila adicionada, reunidos nas Tabelas 10-15, contruiu-se os gráficos de correlação de log da constante de velocidade ($\log k$) em função da concentração de acetonitrila ($\%_{\text{acetonitrila}}$), Figuras 12-17.

Na região de aparecimento de microheterogeneidade nas misturas água-acetonitrila, ou seja, por volta de 10% - 20% de acetonitrila, observam-se inflexões no comportamento da dinâmica, isto é, nos valores de k_q e k , tanto nas micelas de CTACI como nas de SDS. Nestas concentrações de acetonitrila, a diminuição do tamanho do agregado e a mudança da viscosidade do sistema facilitam o encontro da sonda com o supressor, tanto co-íon como contra-íon.

5.3.1 – Sistemas com contra-íons supressores

Os contra-íons supressores são fortemente atraídos pelo potencial elétrico do agregado de detergente iônico. Vários estudos já foram feitos descrevendo o equilíbrio de troca de contra-íons na superfície de micelas em meio aquoso (Bonilha *et al.*, 1982; Chaimovich *et al.*, 1982; Miola *et al.*, 1983). Assim, quando se adiciona um sal, ocorre uma troca entre os contra-íons adicionados e os contra-íons da micela. A saída de um supressor catiônico da micela iônica depende fundamentalmente de dois fatores: da seletividade entre os contra-íons e do trabalho eletrostático associado à incorporação dos mesmos.

Estudos da dinâmica de saída de contra-íons de micelas iônicas mostram que o valor de k é dependente da concentração do sal adicionado. Em solução com baixa concentração de sal, a atração entre os íons e a superfície micelar é mais forte, fazendo com que a constante de velocidade de saída seja baixa. O aumento da concentração de sal diminui o potencial elétrico efetivo da micela; portanto a atração eletrostática dos íons à superfície micelar é menor e a velocidade de saída dos contra-íons torna-se mais rápida (Alonso e Quina, 1995a e 1995b; Okano, 1997; Ranganathan *et al*, 1999a). A adição de acetonitrila diminui o tamanho da micela, diminui o potencial elétrico efetivo do agregado e aumenta o grau de dissociação dos contra-íons. Portanto, deve-se esperar que a adição de acetonitrila torna a velocidade de saída dos contra-íons mais rápida. Este comportamento, onde a constante de velocidade de saída aumenta com a concentração de acetonitrila, é visto nos sistemas de $\text{Cu}^{+2}/\text{SDS}$, Figura 13., e etilpiridínio/SDS, Figura 14. No entanto, este comportamento não é observado para o contra-íon supressor $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ em micelas de CTACl, Figura 15, para o qual a velocidade de saída diminui. Neste caso, a interação íon-solvente na presença de acetonitrila, aumenta a interação com as cargas da superfície micelar, diminuindo a velocidade de saída do supressor da micela.

5.3.2 - Sistemas com co-íons supressores

A incorporação de co-íons anfifílicos é tratada como um fenômeno de comicelização, em que a estrutura química da parte hidrofóbica destes co-íons é responsável pela solubilização destes em micelas em meio aquoso (Ranganathan *et al.*, 1999a). Em micelas catiônicas de CTACl com co-íons N-nonil e decilpiridínios como supressores de fluorescência do pireno, Figura 16 e 17, nota-se que os valores da

constante de velocidade de saída do supressor da micela são sensíveis tanto à concentração da acetonitrila quanto do comprimento da cadeia alquílica presente. Estudos desses mesmos co-íons em água mostram que a presença de sal não altera a constante de velocidade de saída de co-íons supressores da micela. Por outro lado, a velocidade de saída apresenta uma clara dependência do tamanho da cadeia alquílica do supressor (Okano, 1997; Ranganathan *et al.*, 1999a). A mudança do meio, a partir da adição de acetonitrila, faz com que a hidrofobicidade seja alterado, facilitando a saída do supressor.

Supressores com caráter mais hidrofóbico têm menor dependência da constante de velocidade de saída, como é visto no caso do sistema de co-íon supressor α -bromoundecanoato em micelas de SDS, Figura 18.

5.3.3 - Constante de velocidade de supressão intramicelar, k_q

Para todos os sistemas micelares estudados, observa-se que a constante de velocidade de supressão intramicelar (que representa a constante de velocidade para encontros, dentro da micela, da sonda com o supressor), k_q , é sensível à adição de acetonitrila.

Ao contrário de adições de sal ou de tensoativo (Ranganathan *et al.*, 1999a e 1999b), a adição de acetonitrila resulta em uma progressiva diminuição do tamanho do agregado de detergente, acompanhada de um aumento do valor da constante de supressão intramicelar.

No caso de adição de sal ou tensoativo a uma solução aquosa de micelas, o valor de k_q é diretamente proporcional a $1/N$, ou seja, o produto de $k_q \times N$ é constante, indicando que a fluidez interna da micela permanece inalterada, de modo que a supressão

depende apenas do volume do agregado micelar (Alonso & Quina, 1995b; Ranganathan *et al.*, 1999b; Okano, 1997). Por outro lado, no caso de adição de acetonitrila ao sistema micelar, observa-se um aumento deste produto $k_q \times N$. Portanto, a adição de acetonitrila ao sistema micelar não só diminui o tamanho da micela como também provoca um aumento da fluidez interna da micela, favorecendo o encontro sonda/supressor dentro da micela.

Figura 13: Correlação do $\log k_q$ (■) para supressão intramicelar do pireno e $\log k$ (●) para velocidade de saída do íon supressor Cu^{2+} com a porcentagem de acetonitrila para o sistema micelar de SDS, 50 mM, a 30°C.

Figura 14: Correlação do $\log k_q$ (■) para supressão intramicelar do pireno, $\log k$ (●) para velocidade de saída do íon supressor etilpiridínio com a porcentagem de acetoneitrila para o sistema micelar de SDS, 50 mM, a 30°C.

Figura 15: Correlação do $\log k_q$ (■) para supressão intramicelar do pireno e $\log k$ (●) para velocidade de saída do íon supressor tiosulfato com a porcentagem de acetonitrila para o sistema micelar de CTACl, 40 mM, a 30°C.

Figura 16: Correlação do $\log k_q$ (■) para supressão intramicelar do pireno e $\log k$ (●) para velocidade de saída do íon supressor decilpiridínio com a porcentagem de acetonitrila para o sistema micelar de CTACl, 40 mM, a 30°C.

Figura 17: Correlação do $\log k_q$ (■) para supressão intramicelar do pireno e $\log k$ (●) para velocidade de saída do íon supressor nonilpiridínio com a porcentagem de acetonitrila para o sistema micelar de CTACl, 40 mM, a 30°C.

Figura 18: Correlação do $\log k_q$ (■) para supressão intramicelar do pireno e $\log k$ (●) para velocidade de saída do íon supressor 2-bromoundecanoato com a porcentagem de acetonitrila para o sistema micelar de SDS, 50 mM, a 30°C.

5.4 – Dinâmica de íons na presença de sonda móvel

Para verificar o mecanismo de migração da sonda, foram feitas medidas utilizando a auto-supressão de pireno e de um derivado do pireno insolúvel em água, o 10-(1-pireno)-decanoato de metila. A molécula de pireno excitada associa-se com outra no estado fundamental, formando um complexo excitado ou excímero, com uma velocidade controlada por difusão.

A migração do soluto pode ocorrer através de dois processos: (a) migração mediada pelo processo de fusão-fissão entre as micelas, sem saída da sonda e supressor da micela, e (b) migração da sonda e supressor através da fase aquosa (Gehlen *et al.*, 1995). No processo de fusão-fissão, as micelas colidem entre si, formando um agregado maior que depois se divide novamente em duas micelas. No processo de migração pela fase aquosa, não há essa forma de micela de transição e o encontro do supressor com a sonda se dá por meio da migração de um deles até a outra micela via a fase aquosa (Gehlen & De Schryver, 1993).

No processo de fusão-fissão, como a velocidade de migração de sonda e/ou supressor é determinada pela dinâmica da fusão, a migração deve ser independente da hidrofobicidade da sonda. Porém, este não é o comportamento observado para as duas sondas com hidrofobicidades diferentes. A discrepância entre os valores de τ^0 e $1/A_2$ observado para a formação do excímero de pireno em concentração de acetonitrila maior que 25%, não ocorre na sonda mais hidrofóbica. Portanto, a ocorrência de migração pelo processo de fusão-fissão pode ser descartado, confirmando a hipótese que a migração ocorre pela fase aquosa.

Quando há migração da sonda, a equação de Infelta-Tachiya (equação 3), em que a sonda era considerada como sendo uma espécie imóvel, ainda se aplica, porém os coeficientes dessa equação tornam-se (Almgren *et al.*, 1986):

$$A_2 = 1/\tau_0 + k_q \langle x \rangle_s \quad (11)$$

$$A_3 = \langle n \rangle (1 - \langle x \rangle_s / \langle n \rangle)^2 \quad (12)$$

$$A_4 = k_q / (1 - \langle x \rangle_s \langle n \rangle) \quad (13)$$

onde $\langle x \rangle_s$ é um parâmetro cujo significado depende do mecanismo de migração da sonda e do supressor.

Para baixo número de supressores ligados por micela, $\langle n \rangle$, e um mecanismo de migração de sonda entre micelas através da fase aquosa, $\langle x \rangle_s$ é dada pela expressão (Gehlen *et al.*, 1995):

$$\langle x \rangle_s = (k_p / k_q) \{ 1 - \exp[-A_3 \cdot A_4 / (A_4 + k_p)] \} + \langle n \rangle k / A_4 \quad (14)$$

onde k_p é a constante de velocidade de saída da sonda e k a constante de velocidade de saída do supressor da micela.

A vantagem de supressão do pireno por formação de excímero é poder supor que k_p do pireno excitado (sonda) é igual a k do pireno no estado fundamental (supressor), no caso de um outro supressor, utiliza-se este valor de k_p da sonda na expressão para $\langle x \rangle_s$ (equação 14) para estimar o valor de k deste outro supressor.

A dinâmica de migração do íon supressor N-hexadecilpiridínio, em concentrações de 30-50% de acetonitrila, foi investigada considerando o processo de migração da sonda através da fase aquosa. Utilizando os valores de $\langle x \rangle_s$ obtidos das equações 11-13 e os valores de k_p determinado nas medidas de formação de excímero de pireno, calculou-se os parâmetros cinéticos k_q e k_{-q} para a supressão de fluorescência do pireno pelo íon N-

hexadecilpiridínio em solução micelar de CTACl. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Parâmetros cinéticos para a supressão da fluorescência do pireno pelo íon supressor N-hexadecilpiridínio, [HP], em solução aquosa de CTACl, 40 mM, a 30°C.

%	[HP]	τ^0	k_q	$\langle n \rangle$	$\langle x \rangle_s$	k_p	k_q
acetonitrila	(Mx10 ⁴)	(ns)	(s ⁻¹ x10 ⁻⁷)			(s ⁻¹ x10 ⁻⁷)	(s ⁻¹ x10 ⁻⁷)
30	8,13	77,58	46,70	0,440	0,00046	0,086	0,124
40	16,8	73,32	183,4	0,620	0,00216	0,614	0,547
50	8,48	57,16	171,3	0,609	0,46194	1,622	1,937

A dinâmica da migração da sonda é favorecida pela adição de acetonitrila, observada pelo aumento da constante de velocidade de saída da sonda k_p . Além da sonda poder particionar entre as micelas, a reorganização do solvente, ou seja, a formação dos microdomínios, pode permitir a partição da sonda fluorescente entre a micela e os domínios de acetonitrila formados. O mesmo comportamento é observado para a constante de saída do íon supressor N-hexadecilpiridínio, k_q , que aumenta com o aumento da concentração de acetonitrila no sistema. Essa mudança da hidrofobicidade do meio pela presença da acetonitrila e a diminuição do tamanho do agregado facilita o número de encontros do supressor com a micela, k_q .

6 - CONCLUSÃO

A solubilização de acetonitrila em solução aquosa anfifílica pode ser explicada com base no rompimento da estrutura da água com a adição de pequenas quantidades deste solvente orgânico e a formação de novas pontes de hidrogênio entre moléculas de acetonitrila e água, direcionando a formação de uma cavidade em volta da molécula de acetonitrila adicionada. Isto causa um rearranjo das moléculas de água ou aumento da estrutura que, subsequentemente, diminui o efeito hidrofóbico. Além desta mudança do meio, a acetonitrila tem facilidade de solvatar os monômeros de surfactante fazendo com que uma quantidade maior de surfactante seja necessário para formar uma micela. As micelas de SDS e CTACl formadas em misturas acetonitrila-água são menores, mais dissociados e apresentam maior fluidez.

Medidas de decaimento de fluorescência resolvida no tempo foram utilizadas para investigar a migração do pireno e a dinâmica de interação de contra-íons e co-íons supressores com micelas iônicas na presença de acetonitrila. Em ambos os casos a adição de acetonitrila altera a dinâmica de solutos como consequência da mudança das propriedades tanto da micela como do meio intermicelar.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almgren, M.; Löfroth, J. E.; Vanstam, J. (1986), *J. Phys. Chem.*, **90**, 4431.
- Alonso, E. O.; Quina, F. H. (1995a), *J. Braz. Chem. Soc.*, **6**, 155.
- Alonso, E. O.; Quina, F. H. (1995b), *Langmuir*, **11**, 2459.
- Amin, M; Harrington, K.; von Wandruszka, R. (1993), *Anal. Chem.* **65**, 17, 2346.
- Aniasson, E. A. G.; Wall, S. N. (1974), *J. Phys. Chem.*, **78**, 1024.
- Aniasson, E. A. G.; Wall, S. N. (1975), *J. Phys. Chem.*, **79**, 857.
- Aniasson, E. A. G.; Wall, S. N.; Almgren. M.; Hoffman, H.; Yielmann, I.; Ulbricht, W;
Zana, R.; Lang, J.; Tondre, C. (1976), *J. Phys. Chem.*, **80**, 905.
- Attwood D.; Florence A. T. (1983), “*Surfactant Systems. Their Chemistry, Pharmacy and Biology*”, Chapman and Hall, London.
- Bakshi, M. S. (1996), *Bull. Chem. Soc. Japan*, **69**, 2723.
- Barbosa, J.; Sanz-Nebot, V. (1994), *Mikrochim. Acta*, **116**, 131.
- Bertie, J. E.; Lan, Z. (1997), *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4111.
- Bockris, J. O’M.; Reddy, A. K. N (1970) *Modern Electrochemistry*, vol 1 e 2, Plenum Press, New York.
- Bonilha, J. B. S.; Chiericato, G., Jr.; Martins-Franchetti, S. M.; Ribaldo, E. J.; Quina, F. H. (1982), *J. Phys. Chem.*, **86**, 4941.
- Borgerding, M. F.; Williams, Jr., R. W.; Hinze, W. L.; Quina, F. H. (1989), *J. Liquid Chromatogr.*, **12**, 1367.
- Bunton, C. A.; Savelli, G. (1986), *Adv. Phys. Org. Chem.*, **22**, 213.
- Bunton, C. A.; Nome, F. J.; Quina, F. H.; Romsted, L. S. (1991), *Acc. Chem. Res.*, **24**, 357.

- Causi, S.; De Lisi, R.; Milioto, S. (1991), *J. Solution Chem.*, **20**, 1031.
- Chaimovich, H.; Aleixo, R. M. V.; Cuccovia, I. M.; Zanette, D.; Quina, F. H. (1982), In: *"Solution Behavior of Surfactants - Theoretical and Applied Aspects"*, K. L. Mittal & E. J. Fendler, Eds., Plenum Press, New York, NY; **vol. 2**, 949.
- Demas, J. N. (1983), *"Excited State Lifetime Measurements"*, Academic Press: New York.
- Dill, K. A.; Flory, P. J. (1981), *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **78**, 676.
- El Seoud, O. A.; El Seoud, M. I.; Farah, J. P. S. (1997), *J. Org. Chem.*, **62**, 5928.
- Elworth, P. H.; Florence, A. T.; MacFarlane, C. B. (1968) *"Solubilization by Surface Active Agents"*, Chapman and Hall Ltd., London.
- Fendler, J. H.; Fendler, E. J. (1975), *"Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems"*, Eds; Academic Press: New York.
- Fendler, J. H. (1982), *"Membrane Mimetic Chemistry"*, Wiley: New York.
- Fisher, L. R.; Oakenfull, D. G. (1977), *Chem. Soc. Rev.*, **6**, 25.
- Frahm, J.; Diekmann, S.; Haase, A. (1980), *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* **84**, 566.
- Fromherz, P. (1981), *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **85**, 891.
- Garcia, M. A.; Marina, M. L. (1996), *J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol.*, **19**, 1757.
- Gehlen, M. H., & DeSchryver, F. C. (1993), *Chem. Rev.*, **93**, 199.
- Gehlen, M. H.; DeSchryver, F. C.; Dutt, G. B.; Vanstam, J.; Boens, N.; Vanderauweraer, M. (1995), *J. Phys. Chem.*, **99**, 14407.
- Gruen, D. W. R. (1985), *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **70**, 6.
- Hall, D. G. (1981), *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 1121.
- Hartley, G. S. (1939), *Kolloid Z.*, **88**, 22.
- Hubbell, W. L.; McConnell, H. M. (1971), *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 314.

- Hunter, R. J. (1986), "*Foundations of Colloid Science*" Oxford University Press: New York, **Vol 1**.
- Ionescu, L. G.; Fávere, V. T. (1982), In: *Solution Behavior of Surfactants - Theoretical and Applied Aspects* (K. L. Mittal & E. J. Fendler, Eds.), Plenum Press: New York, Vol. 1, pp. 407- 416.
- Ionescu, L. G.; Romanesco, L. S.; Nome, F. (1984), In: *Surfactants in Solution* (K. L. Mittal & B. Lindman, Eds.), Plenum Press: New York, **Vol. 2**, pp 789-803.
- Infelta, P. P.; Grätzel, M.; Thomas, J. K. (1974), *J. Phys. Chem.*, **78**, 190.
- Jaquier, J. C.; Desbène, P. L. (1996) *J. Chromatogr. A*, **743**, 307.
- Jellema, R.; Bulhuis, J.; van der Zwan, G. (1997), *J. Mol. Liq.*, **73, 74**, 179.
- Kalyanasundaram, K. (1987), "Photochemistry in Microheterogeneous Systems", Academic Press, Orlando.
- Khan, M. N.; Arfin, Z. (1997), *Colloid Surf. A.*, **125**, 149.
- Kundu, S.; Bera, S. C.; Chattopadhyay, N. (1997), *Spect. Lett.*, **30**, 1023.
- Lianos, P.; Zana, R. (1980), *J. Phys. Chem.*, **84**, 3339.
- Lima, C. F.; Nome, F.; Zanette, D. (1997), *J. Colloid Interface Sci.*, **187**, 2, 396.
- Lindman, B.; Thalberg, K. (1983), "*Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*" (E. D. Goddard and K. P. Ananthapadmanabhan, eds.) CRC Press, Boca Raton, FL.
- López-Grío, S.; Baeza-Baeza, J. J.; García-Alvarez-Coque, M. C. (1998), *Chromatographia*, **48**, 655.
- Malliaris, A (1988), *Int. Rev. Phys. Chem.*, **7**, 95.
- Marcus, Y.; Migron, Y. (1991), *J. Phys. Chem.*, **95**, 400.

- Menger, F. M. (1979), *Acc.Chem. Res.*, **12**,111.
- Menger, F. M.; Boyer, B. J. (1980), *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5936.
- Miola, L.; Abarkeli, R. B.; Ginani, M. F.; Berci Filho, P.; Toscano, V. G.; Quina, F. H. (1983) *J. Phys. Chem*, **87**, 4417.
- Mittal, K. L. (1977), “*Micellization, Solubilization and Microemulsions*”, **vol. 1 e 2**, Ed.; PlenumPress: New York.
- Moeini-Nombel, L.; Matsuzawa, S. (1998), *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, **119**, 15.
- Mukerjee, P.; Mysels, K. (1971), “*Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactants Systems*”, NSRDS-NSB 36. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
- Nassar, P. M.; Naal, R. M. Z. G.; de Pauli, S. H.; Bonilha, J. B. S.; Okano, L. T.; Quina, F. H. (1997), *J. Colloid Interface Sci.*, **190**, 461-465.
- Novaki, L. P.; El Seoud, O. A. (1997), *Ber Bunsenges. Phys. Chem.*, **101**, 6, 902.
- O'Connor, D. V.; Phillips, D. (1984), “*Time-Correlated Single Photon Counting*”, Academic Press: London.
- Okano, L. T. (1997), *Tese de Doutorado*, IQ-USP.
- Okano, L. T., Alonso, E. O., Waissbluth, O. L., & Quina, F. H. (1996), *Photochem. Photobiol.*, **63**, 746.
- Pramauro, E.; Pelizzetti, E. (1996), *Surfactants in Analytical Chemistry - Applications of Organized Amphiphilic Media*, Elsevier: Amsterdam, pp.323-392.
- Rabjohn, N. (1963), *Organic Syntheses*, Wiley Press: New York, **Vol. 4**, 398.

- Ranganathan, R.; Okano, L. T., Yihwa, C.; Alonso, E. O.; Quina, F. H. (1999a), *J. Phys. Chem B.*, **103**, 1997.
- Ranganathan, R.; Okano, L. T., Yihwa, C.; Quina, F. H., (1999b), *J. Colloid Interface Sci.*, **214**, 238-242.
- Reekmans, S.; De Schryver, F. (1991), In: "*Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry*", ed. Hans-Jörg Schneider and Heinz Dürr, VCH: Weinheim, 287.
- Romsted, L. S. (1984), In: "Surfactants in Solution" (K. L. Mittal e B. Lindman, Eds.), Plenum Press: New York; Vol. 2, p. 1015.
- Sepúlveda, L.; Cabrera, W.; Gamboa, C.; Meyer, M. (1987), *J. Colloid Int. Sci.*, **117**, 460.
- Shen, X. H.; Belletete, M.; Durocher, G. (1997), *J. Phys. Chem.*, **101**, 8212.
- Soldi, V. (1987), *Tese de Doutorado*, Instituto de Química-USP.
- Soldi, V.; Erisman, N. M.; Quina, F. H. (1988) *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5137.
- Tachiya, M. (1987) In: "Kinetics of Nonhomogeneous Processes" (G. R. Freeman, Ed.), Wiley: New York; p. 575.
- Tachiya, M. (1975), *Chem. Phys. Lett.*, **33**, 289.
- Takamuku, T.; Tabata, M.; Yamaguchi, A.; Nishimoto, J.; Kumamoto, M.; Wakita, H.; Yamaguchi, T. (1998), *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8880.
- Tanford, C. (1974), *J. Phys. Chem.*, **78**, 2469.
- Toullec, J.; Couderc, S. (1997), *Langmuir*, **13**, 1918.
- Turro, N. J.; Aikawa, M.; Yekta, A. (1979), *Chem. Phys. Lett.*, **64**, 473.
- van Stam, J.; Almgren, M.; Lindbald, C (1991), *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **84**, 13.
- Verrall, R. E. (1995) *Chem. Soc. Revs.*, **24**, 135.

Vogel, A. I. (1978), *Textbook of Pract. Org. Chem.*

Wakisaka, A.; Shimizu, Y.; Nishi, N.; Tokumaru, K.; Sakuragi, H. (1992), *J. Chem. Soc.*

Faraday Trans., **88**, 8, 1129.

Wakisaka, A.; Takahashi, S.; Nishi, N. (1995), *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 22,

4063.

Zana, R. (1995), *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **57**, 1.