FRANK HERBERT QUINA

FOTOFENÔMENOS EM SOLUÇÕES MICELARES:

SUPRESSÃO DE EMISSÃO DE ESTADOS ELETRÔNICOS EXCITADOS

Tese de Livre-Docência apresentada ao
Departamento de Química Fundamental
do Instituto de Química da
Universidade de São Paulo

SÃO PAULO
1977

À Mariana Theresa que antes de mais nada, atrapalhou.

Ao Hernan Chaimovich, pela amizade, pelo ímpeto de entrar no campo de micelas e pela ânsia de discutir e criar ideias e conceitos.

À Maria Lucia, Iolanda e à criançada do Hernan, pela relutância em acreditar em ideias e resultados as vezes frustrantes.

AGRADECIMENTOS

Ao Vicente Toscano, pela amizade, pela confiança e pelo apoio constante:

Ao Eduardo Peixoto, pela amizade e pela revisão do portugues, um trabalho infelizmente maior do que a secção de choque para espalhamento de eletrons por H_2 ;

À Cecília Lopes, pela excelente ajuda técnica sem a qual eu ainda estaria limpando a sujeira da minha primeira experiência;

Aos colegas e companheiros do nosso grupo de pesquisa: Maria Lucia, Rosangela, Roberto, Bonilha, Laerte, Pedro, Eunice e Sandra, pelos resultados paralelos que permitiram a conceituação e elaboração deste trabalho;

Ao CNP_q, através do Programa CNP_q-NAS, pela bolsa a mim concedida e pelo apoio financeiro a este Laboratório de Fotoquímica;

À FAPESP, pelas bolsas concedidas e pela verba adicional que vem permitindo a continuação destes estudos;

Ao Instituto de Química pela aberta aceitação e pelas excelentes condições de trabalho.

ÍNDICE

Pág.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS vi

I. INTRODUÇÃO 1

I.1. MICELAS: ESTRUTURA E MICELIZAÇÃO 1

I.1.1. ESTRUTURA DA FASE MICELAR 1

I.1.2. MICELIZAÇÃO 4

I.1.3. NATUREZA E TERMODINÂMICA DA MICELIZAÇÃO 6

I.2. FOTOFENÔMENOS 17

I.2.1. APLICAÇÕES DE FOTOFENÔMENOS ÀS SOLUÇÕES MICELARES 17

I.2.2. A SUPRESSÃO DE ESTADOS ELETRÔNICOS EXCITADOS 18

I.2.2.1. A SUPRESSÃO DE ESTADOS ELETRÔNICOS EXCITADOS EM MEIO ISOTRÔPICO 18

I.2.2.2. A SUPRESSÃO DE ESTADOS ELETRÔNICOS EXCITADOS EM SOLUÇÕES MICELARES 21

II. MODELOS 22

II.1. CONCENTRAÇÃO DE MONÔMERO LIVRE 22

II.2. PARTIÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE SUBSTRATOS 26

III. PARTE EXPERIMENTAL 31

III.1. MATERIAIS 31

III.2. SÍNTESE 31

III.3. APARELHOS E MÉTODOS 33

Pág.

IV. RESULTADOS 36

IV.1. CONCENTRAÇÃO DE MONÔMERO LIVRE 36

IV.2. PARTIÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE SUBSTRATOS EM SOLUÇÕES MICELARES 65

V. DISCUSSÃO 80

V.1. O SIGNIFICADO DE "FORÇA IÔNICA" EM SOLUÇÕES MICELARES 80

V.1.1. "FORÇA IÔNICA" E REAÇÕES ENTRE IONS EM SOLUÇÕES ISOTRÓPICAS 80

V.1.2. "FORÇA IÔNICA" E AS PROPRIEDADES DA MICELA 86

V.1.3. "FORÇA IÔNICA" E REAÇÕES ENTRE IONS EM SOLUÇÕES MICELARES 89

V.1.4. A MEDIDA DE "FORÇA IÔNICA" EM SOLUÇÕES MICELARES 93

V.2. A CONCENTRAÇÃO DO MONÔMERO LIVRE 101

V.3. A PARTIÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE SUBSTRATOS 110

VI. CODA: PERSPECTIVAS 116

VII. RESUMO E ABSTRACT 118

VII.1. RESUMO 118

VII.2. ABSTRACT 120

VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 122

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

C_{DM}	concentração de detergente micelar
C_nCP	n-alquil p-ciano-piridínio
CI	contra ion
CMC	concentração micelar crítica
CTAB	brometo de cetil trimetil amônio
Det	detergente
ΔG_m^o	variação da energia livre por monômero
HPCl	cloreto de N-hexadecil piridínio
k_q	constante de velocidade para a supressão
K_{sv}	constante de Stern-Volmer
$K_{FM}/\bar{N}$	constante de partição do emissor com a fase micelar
$K_1/\bar{N}$	constante de partição do supressor (substrato) na fase micelar
$\bar{n}$	número médio de incorporação (substratos por micela)
$\bar{N}$	número de agregação (monômeros por micela)
PBTA	brometo de 4-(1-pireno)-butil trimetil amônio
r_{ex}	raio de exclusão
r_M	raio da micela
$Ru(bipy)_3^{2+}$	cloreto de tris(2,2'-bipiridina) de rutênio (II)
S	substrato
V_D	volume molar do detergente
X	fração molar
α	grau de ionização da micela
β_D, β_o	coeficientes angulares de graficos de Φ_{em}^o/Φ_{em} em função de S_{tot} na presença e ausência do detergente

ϵ	carga eletrônica unitária
ϵ_M, ϵ_A	coeficientes de extinção do emissor nas fases micelar e aquosa
Φ , Φ^o	rendimentos quânticos de emissão na presença e na ausência do supressor
μ	força iônica
μ_{ef}	força iônica efetiva
ψ	potencial elétrico
τ , τ^o	tempos de vida de emissão na presença e na ausência do supressor
$[\ ]_{mic(elar)}$	concentração na fase micelar
$[\ ]_{Aq}$	concentração na fase aquosa
$[\ ]_{livre}$	concentração livre na fase aquosa intermicelar
$[\ ]_{tot(al)}$	concentração total na solução
$[\ ]_{sal}$	concentração proveniente do sal

I. INTRODUÇÃO

I. 1 MICELAS: ESTRUTURA E MICELIZAÇÃO

I.1.1 ESTRUTURA DA FASE MICELAR

Quando são estudadas as propriedades físicas de solução aquosa de certas moléculas anfifílicas, cujas estruturas contêm uma porção hidrofóbica (geralmente uma cadeia hidrocarbônica) e um grupo hidrofílico (grupo iônico ou oligomero de etilenoglicol), observam-se mudanças bruscas destas propriedades, a partir de uma certa faixa de concentração. - Abaixo desta concentração, chamada de concentração micelar crítica (CMC), as moléculas anfifílicas comportam-se à semelhança de eletrólitos fortes. Acima da CMC, uma série de evidências, por exemplo, tensão superficial, propriedades coligativas, condutividade, espalhamento de luz e a solubilização de substâncias insolúveis em água, levam-nos a crer na formação de agregados, chamados micelas. [1-3]

Para concentrações de até dez vezes a da C M C , geralmente aceita-se que a estrutura das micelas de moléculas anfifílicas iônicas, consiste de agregados aproximadamente esféricos. Na ausência de sal, moléculas anfifílicas iônicas (detergentes iônicos) com CMC na faixa de mM, apresentam valores típicos de número médio de agregação $\bar{N}$ no intervalo de 50-100 monômeros por micela.[1]

A justaposição das porções hidrofóbicas dos monomeros, dá origem a um núcleo hidrocarbônico, cujo raio é

aproximadamente igual ao comprimento da cadeia hidrocarbônica; por outro lado, os grupos iônicos dos monômeros justapõem-se, formando uma camada superficial, conhecida como a camada de Stern. A camada de Stern é constituida de $\bar{N}$ grupos iônicos hidratados do detergente, $\bar{N}$ (1 - α) ions hidratados e de carga oposta à dos anteriores (contraions) além de água intersticial de penetração. O termo α , representa o grau de ionização da micela. O potencial de superfície da micela, devido ao excesso de cargas do detergente na camada de Stern, é responsável pela organização dos contraions na dupla camada de Gouy-Chapman. O número e a organização destes contraions, diminuem à medida que nos afastamos da superfície da micela. [4]

De acordo com estes conceitos de micelas, é possivel imaginarmos para elas, uma secção transversal como a que mostrarmos na Figura 1.

É importante notar que na realidade as micelas são entidades dinâmicas. Por esta razão, em experiências de relaxação as soluções micelares demonstram a existência de dois processos distintos. Os processos que passam-se numa escala de tempo de microsegundos são interpretados como uma troca de monômeros entre as fases micelar e aquosa (Vide Eq. 1); quando esta escala de tempo é de ordem de milisegundos, supõe-se então que nós estamos na presença de um equilíbrio existente entre os processos de formação e destruição de micelas (vide Eq. 2). [1, 2]

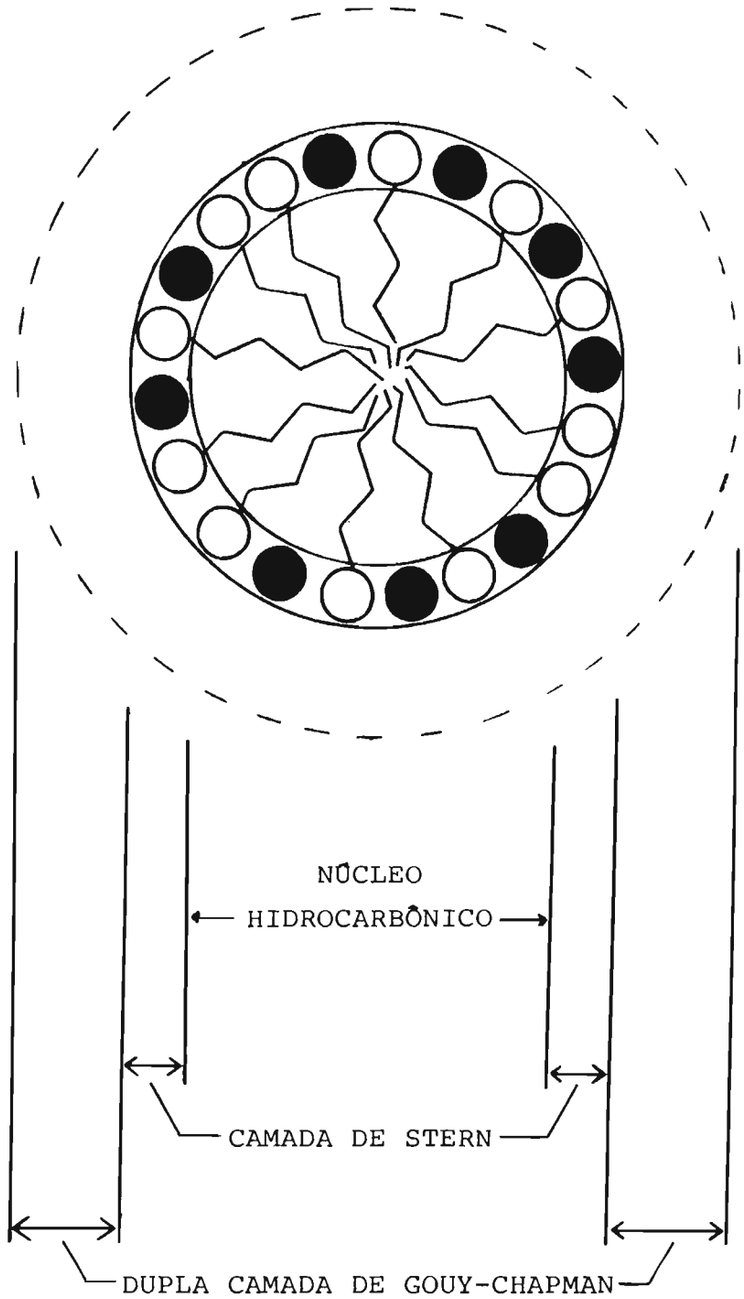
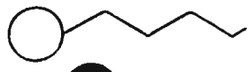


FIGURA 1. Secção Transversal Idealizada da Micela.

Monômero: 

Contra ion:

$$\text{Micela} + \text{Monômero} \rightleftharpoons \text{Micela}'' + \text{Monômero}'' \quad (1)$$

$$\text{Micela} \rightleftharpoons \bar{N}\ \text{Monômeros} \quad (2)$$

No entanto, apesar de parecerem conceitualmente simples, a natureza da fase micelar e o mecanismo destes processos dinâmicos são extremamente complexos e, por estas razões, eles têm merecido um grande esforço por parte dos pesquisadores nesta área.[2, 5] Porém, para melhor clareza deste trabalho, é importante discutirmos mais detalhadamente, como veremos a seguir, a natureza de alguns fatores que determinam a formação de micelas.

I. 1. 2 MICELIZAÇÃO

Quando o meio é água, um líquido altamente estruturado (devido às pontes de hidrogênio), a formação de micelas (micelização) dependerá vitalmente da maneira pela qual um dado soluto influênciará esta estrutura. Em estudos sobre a transferência de hidrocarbonetos alifáticos(a partir do líquido puro) para a água, demonstrou-se que a variação da entropia para o processo é negativa e preponderá sobre a variação da energia livre, indicando uma maior estruturação das moléculas de água que estão em contáto íntimo com o soluto.[3,6]

No caso de soluções aquosas de detergentes, este "efeito hidrofóbico", que induz a estruturação da água em

volta da cadeia hidrocarbônica do detergente, contribui para um aumento da energia livre da solução, em relação a agua pura. Uma vez que esta energia livre cresce a medida que mais e mais detergente é adicionado à solução, então, certos fenômenos que podem provocar uma diminuição desta energia, começam a se manifestar. Um destes, é a adsorção do detergente na interface ar-água, com consequente redução não só da área de contato hidrocarboneto-água como também da tensão superficial da solução. Um outro, é a agregação das moléculas do detergente, o que também leva a uma diminuição da área de contato hidrocarboneto-água. [3]

Tanto a adsorção na interface ar-água como a formação de pequenos agregados, diminuem mas não evitam o aumento da energia livre com o aumento da concentração do detergente. Entretanto, agregados de tamanhos maiores, e que são capazes de formar estruturas nas quais todas as cadeias hidrocarbônicas estão mantidas à distância das moleculas de água, oferecem a possibilidade de reduzir o contato hidrocarboneto-água ao mínimo possivel. [3,6]

Por outro lado, a agregação em si, envolve outras interações que opõem-se a esta diminuição de energia livre, devido à perda desta estruturação especial que a água tem ao redor da cadeia hidrocarbônica. Estas interações incluem não só as repulsões eletrostáticas e estéricas, entre os grupos hidrofílicos dos monômeros do agregado, como também aquelas contribuições entrópicas negativas devidas à diminuição do grau de liberdade translacional do monômero e do con -

traion.[6,7]

A formação de micelas, a partir da CMC, deve-se ao predomínio da contribuição do efeito hidrofóbico sobre a energia livre total do sistema. Além da CMC, o aumento do número de micelas, preferencialmente ao crescimento delas, deve-se às interações, já mencionadas, que aumentam a energia livre do agregado. Assim sendo, pode-se manter, pelo processo de micelização, um estado de energia livre mínima enquanto é aumentada a concentração do detergente.[3,6,7].

I. 1.3 NATUREZA E TERMODINÂMICA DA MICELIZAÇÃO

Entre as teorias mais comumente empregadas para explicar a natureza do fenômeno de micelização, destacam-se duas : a primeira, baseia-se na lei da ação das massas e a segunda, descreve o processo como uma separação de pseudo-fases.[1-3]

O modelo da ação das massas considera a micelização como uma série de equilíbrios dinâmicos. Estes equilíbrios podem ser descritos de duas formas matematicamente equivalentes. A primeira destas, pode ser representada da seguinte forma:

$$M + M \underset{}{\overset{K1}{\rightleftharpoons}} M_2$$

$$M + M_2 \overset{K_2}{\rightleftharpoons} M_3$$

$$M + M_3 \overset{K_3}{\rightleftharpoons} M_4$$

$$\begin{array}{ccccc} \vdots & & \vdots & & \vdots \\ M & + & M_{\overline{N}-1} & \underset{\longleftarrow}{\overset{K_{\overline{N}-1}}{\longrightarrow}} & M_{\overline{N}} \end{array}$$

Nestas equações, M representa o monômero do detergente livre na fase aquosa intermicelar (monômero livre),e M_n um agregado contendo N monômeros. A segunda alternativa que é equivalente à primeira, é menos realista, mas tem a vantagem de ser mais adequada para um tratamento matemático, isto é:

$$\begin{array}{ccc} & K'_1 & \\ 2m & \underset{\longleftarrow}{\longrightarrow} & m_2 \\ & K'_2 & \\ 3m & \underset{\longleftarrow}{\longrightarrow} & m_3 \\ & K'_3 & \\ 4m & \underset{\longleftarrow}{\longrightarrow} & m_4 \\ \vdots & & \vdots \\ \overline{N}m & \underset{\longleftarrow}{\overset{K'_{\overline{N}-1}}{\longrightarrow}} & M_{\overline{N}} \end{array}$$

Nestas equações, as constantes de equilíbrio são desconhecidas. Sendo assim, para simplificar o tratamento - matemático, supõe-se que todas as constantes da segunda série de equilíbrios, exceto a última, são nulas. Consequente

mente, para detergentes iônicos é possível escrevermos ;

$$\bar{N}m + \bar{N}(1 - \alpha)\,CI \xrightleftharpoons{Keq} M \qquad (3)$$

Para esta equação, a constante de equilíbrio pode então ser escrita como:

$$Keq = \frac{(a_M)}{(a_m)^{\bar{N}}\,(a_{CI})^{\bar{N}(1-\alpha)}} \qquad (4)$$

onde a_M, a_m e a_{CI} são atividades da micela (M), do monômero livre (m) do detergente e do contraion (CI), respectivamente; $\bar{N}$ é o número de agregação da micela e α é o seu grau de ionização.

A variação da energia livre por monômero, isto é, ΔG^o_m, pode ser relacionada com Keq, da forma usual:

$$\Delta G^o_{total} = \bar{N}\Delta G^o_m = -RT \ln K_{eq} \qquad (5)$$

Substituindo o valor de Keq nesta equação, obtem - se :

$$\frac{\Delta G^o_m}{RT} = \ln a_m + (1 - \alpha) \ln a_{CI} - \frac{\ln a_M}{\bar{N}} \qquad (6)$$

Por outro lado, no modelo da separação de pseudo-fases considera-se a micela como uma fase separada, cujas dimensões são pequenas quando comparadas àquelas de uma fase macroscópica. O aparecimento desta fase micelar é observado para concentrações em torno da CMC ou para valores maiores do que o desta. Para detergentes iônicos , é necessário levarmos em conta também o fato de que a fase micelar possui uma carga elétrica ; por esta razão, neste casos faz-se uso de um modelo de separação de fases carregadas. A separação da fase micelar pode ser formulada através da seguinte equação:

$$\bar{N}m + \bar{N}(1-\alpha)\ CI \xrightleftharpoons{K'_{eq}} \underline{M(\text{fase separada})} \quad (7)$$

sendo que a constante de equilíbrio é dada por:

$$K'_{eq} = \frac{1}{(a_m)^{\bar{N}}\ (a_{CI})^{\bar{N}(1-\alpha)}} \quad (8)$$

De acordo com a Eq. 5, a variação da energia livre por monômero é dada por:

$$\Delta G^{o}_{total} = \bar{N}\Delta G^{o}_{m} = -RT \ln K'_{eq} \quad (9)$$

Fazendo-se uso da Eq. 8, a Eq. 9 pode ser reescrita como :

$$\frac{\Delta G_m^o}{RT} = \ln a_m + (1 - \alpha) \ln a_{CI} \qquad (10)$$

É importante notarmos que a Eq. 6 para ΔG_m^o, baseada no modelo da ação das massas, assemelha-se à Eq. 10 para ΔG_m^o, baseada no modelo de separação de fases carregadas; porém para valores grandes de $\bar{N}$ veremos que Eq. 6 $\simeq$ Eq. 10, uma vez que:

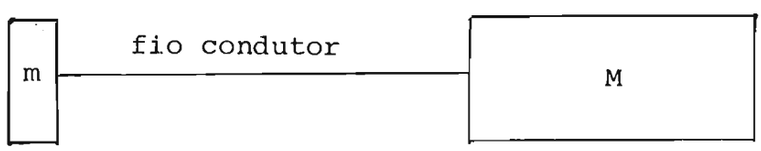
$$\lim_{\bar{N} \to \infty} \left[\frac{\ln a_M}{\bar{N}} \right] = 0 \qquad (11)$$

O fato deste limite tender a zero, quer dizer simplesmente que para micelas de $\bar{N}$ pequeno (o que geralmente implica num valor alto da CMC), o modelo da ação das massas é mais adequado. Porém, para valores grandes de $\bar{N}$ (> 50, o que geralmente implica em pequenos valores da CMC), que é o caso típico dos detergentes comumente empregados, as diferenças entre os valores calculados com os dois modelos, para concentrações do monômero livre e para propriedades termodinâmicas, são pequenas.[1-3]

Fazendo-se uso da termodinâmica do Hill para sistemas pequenos, é possível calcularmos rigorosamente funções termodinâmicas para sistemas micelares e desta forma superarmos muitas das desvantagens intrinsicas destes dois modelos mais simples;[8] com isto porém, o trata -

mento matemático torna-se mais complexo e os benefí - cios obtidos, no nosso caso, não seriam compensadores.

Além destes modelos, é interessante mencionarmos um novo modelo cinético de micelização, proposto recente - mente por Aniansson e col.[5] Este modelo é análogo ao de condução de calor ao longo de um fio condutor que inter - liga dois reservatórios térmicos que no caso seriam os mo nômeros (m) e as micelas (M):



Reservatório 1 Reservatório 2

O " condutor" seria então um conjunto de agrega- dos pre-micelares de tamanhos intermediários. Este modelo mostrou-se extremamente útil na interpretação dos tempos de relaxação (restabelecimento de equilíbrio monômero - mi cela após perturbações do mesmo) em experiências de salto térmico (T - jump), salto bárico (P- jump), absorção de ultrasom, etc.

A maioria das tentativas realizadas para descre- ver os fatores que influenciam o processo de agregação de moléculas anfifílicas, partem da suposição de que ΔG_m^o , a variação da energia livre por monômero, pode ser conside rada como uma soma de dois termos: [6,7,9]

$$\Delta G_m^o = \Delta U_m^o + W_m \qquad (12)$$

O termo ΔU_m^o seria a contribuição devida a um componente puramente hidrofóbico e representaria a energia livre para a transferência da cadeia hidrocarbônica do detergente, do meio aquoso para o núcleo hidrocarbônico do agregado. O termo Wm corresponderia à energia livre proveniente da repulsão entre os grupos hidrofílicos da superfície do agregado. Além desta hipótese, impõe-se ainda algumas restrições geometricas quanto ao tipo de empacotamento permitido. [6, 7]

Além do mais, assume-se que ΔU_m^o pode ser definido como: [6,7]

$$\Delta U_m^o = \Delta u_{CH_3}^o + n_{CH_2} \Delta u_{CH_2}^o + \Delta u_r^o \qquad (13)$$

onde Δu_{CH_3} seria a contribuição do grupo CH_3 terminal de cadeia, Δu_{CH_2} a contribuição por grupo CH_2 da cadeia, n_{CH_2} o número de grupos CH_2 na cadeia mas fora do contato com a água e Δu_r^o uma contribuição devida aos contatos residuais do tipo hidrocarboneto-água existentes na superfície do agregado. Os valores dos vários Δu^o podem ser estimados a partir de: [6, 7]

(a) variação da energia livre para a transferência de hidrocarbonetos alifáticos, do hidrocarboneto alifático puro para solução aquosa, ou de solução aquosa para a fase micelar, em função do comprimento da cadeia do hidrocarboneto;

(b) variação da CMC de detergentes não iônicos -

em função do comprimento da cadeia hidrocarbônica do detergente;

(c) valores da energia livre, por unidade de área, para hidrocarbonetos alifáticos existentes na interface ar-água ou interfaces hidrocarboneto alifático-água ;

(d) modelos geométricos específicos para a microestrutura da interface agregado-água.

No entanto, uma vez que os valores derivados de (a), (b) e (c) mostram-se pouco dependentes da concentração de sais que podem estar presentes no meio, é óbvio que os valores encontrados para ΔU_m^o também serão relativamente insensíveis à força iônica.[6, 7, 9] Damos a seguir, valores típicos dos vários Δu^o ,assim obtidos, e que podem ou não terem sofrido correções empíricas adicionais: [4, 6, 7]

$\Delta u^o_{CH_3} \simeq -2000$ a -2100 cal mol^{-1}(grupo CH_3 $)^{-1}$

$\Delta u^o_{CH_2} \simeq -650$ a -825 cal mol^{-1}(grupo CH_2)$^{-1}$

$n_{CH_2} \simeq n^o_{CH_2}$, $n^o_{CH_2} - 1$ (onde $n^o_{CH_2}$ é o número total de grupos CH_2 na cadeia hidrocarbônica)

$\Delta u^o_r \simeq 25(A-A')$ a $70\ (A-A')$ cal mol^{-1}, onde $A-A'$ representa a área residual (em $Å^2$) de contato do tipo hidrocarboneto-água, na superfície do agregado ; esta área é calculada como a diferença entre A, a área por monômero na superfície do agregado, e A' , a área definida pelo grupo hidrofílico lá presente .

As contribuições para o valor de Wm são muito

mais difíceis de serem tratadas. Entre os fatores que devem ser levados em consideração quando se trata de moléculas anfifílicas iônicas , podemos citar alguns: [4,6,7]

(a) formato, tamanho e orientação dos grupos hidrofílicos da superfície do agregado;

(b) densidade de carga na superfície do agregado ;

(c) adsorção específica de ions na superfície do agregado;

(d) a presença da camada de Stern, na qual os efeitos discretos entre cargas e o efeito de saturação dielétrica, devem ser importantes;

(e) a presença da dupla camada de Gouy-Chapman em torno do agregado;

(f) o pequeno raio de curvatura da superfície do agregado;

(g) contribuições entrópicas desfavoráveis, devidas à estruturação dos grupos hidrofílicos e dos contraions.

Apesar destes problemas, vários cálculos de propriedades micelares indicam que Wm pode ser aproximado como: [6, 7]

$$Wm = \frac{\text{Constante}}{A} \qquad (14)$$

Nesta equação, A é a área por monômero existente na superfície do agregado, enquanto que os valores da constante que aparece nesta equação, podem ser calculados a partir de formulas semi-empiricas encontradas na literatura. [6, 7]

As restrições encontradas para o tipo de empacotamento permitido, determinam a forma geométrica do agregado. Assim, é possível escrevermos uma " equação de empacotamento" para moléculas anfifílicas como:[7]

$$\frac{V}{A\ell_c} = 1 - \frac{\ell c}{2}\left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right] + \frac{\ell_c^{\,2}}{3R_1R_2} \qquad (15)$$

para a qual as condições de contorno são:

a) $V/A\ell_c \leq 1/3$, micelas esféricas;

b) $1/3 < V/A\ell_c < 1/2$, transição de esfêra para - cilindro; micelas globulares;

c) $1/2 \leq V/A\ell_c \lesssim 2/3$, micelas cilíndricas:

d) $\sim 2/3 \leq V/A\ell_c < 1$, lipossomas (vesículas tipo membrana);

e) $V/A\ell_c \geq 1$, membranas planares.

Nesta equação, V é o volume e ℓ_c é o comprimento da(s) cadeia(s) hidrocarbônica(s) do monômero, isto é: [6, 7].

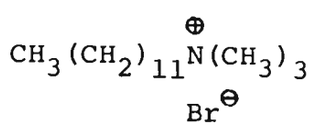
$$V = (27{,}4 + 26{,}9\ Nc)\ \text{Å}^3 \text{ por cadeia hidrocarbônica} \qquad (16)$$

$$\ell_c = (1{,}5 + 1{,}265\ Nc)\ \text{Å} \qquad (17)$$

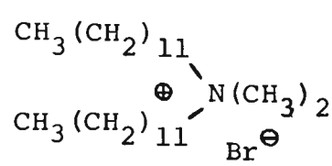
onde Nc é o número total de carbonos na cadeia hidrocarbô-

nica. Além disto, A representa a área por monômero na superfície do agregado e R_1 e R_2, os raios locais de curvatura da superfície: para esféras $R_1 = R_2$, para cilindros $R_2 = \infty$ e para superfície planares $R_1 = R_2 = \infty$; para estes casos, a Eq. 15 é exata e, até mesmo para casos que fogem destes tres tipos ideais (curvatura arbitrária), tem se uma boa aproximação do valor da relação $V/A\ell_c$ através da Eq. 15.

A influência dramática das restrições para empacotamento no tipo de agregação observada, pode ser melhor compreendida comparando-se o brometo de dodeciltrimetil amônio (DTAB) com o brometo de didodecil dimetilamônio (-DDAB-).



DTAB



DDAB

O DTAB forma micelas pequenas e aproximadamente esféricas em solução aquosa, de acordo com seu valor de $V/A\ell_c \approx 0,35$ (usando-se um valor de $A = 60$ Å^2). Por outro lado, o DDAB, cujo valor de $V/A\ell_c$, é pelo menos duas vezes maior do que o de DTAB, forma lipossomas, (vesículas tipo membrana), ao invés de micelas, em dispersão aquosa.[10]

Uma vez salientados os aspectos mais importantes sobre a natureza das micelas e dos processos de micelização, passaremos a uma descrição do fenômeno de supressão de estados eletrônicos excitados; este fotofenômeno é utilizado neste Tese como técnica de medida da concentração de monômero livre em soluções de detergentes iônicos e, para os estudo dos fatores que influenciam a partição e a distribuição de substratos em soluções micelares.

I. 2 FOTOFENÔMENOS

I. 2. 1 APLICAÇÕES DE FOTOFENÔMENOS ÀS SOLUÇÕES MICELARES

Os eventos fotofísicos de nosso interesse geralmente ocorrem numa escala de tempo da ordem de 10^{-9} a 10^{-7} segundos (1-100 nseg). Logo, como os processos dinâmicos que envolvem micelas (descritos anteriormente, Eqs. 1 e 2) ocorrem num intervalo de tempo muito maior do que estes, é óbvio que tais eventos são potencialmente de grande utilidade para o estudo das propriedades das soluções micelares, em condições "quase-estáticas".

A importância de fotofenômenos no estudo de soluções micelares, pode ser avaliada facilmente pelo grande - número de trabalhos a este respeito, encontrados na literatura especializada.[11,12] O estudo da fluorescência de emissores incorporados à micela permitem, por exemplo, a discriminação entre locais(ou sítios) de solubilização e fornecem informações a respeito do microambiente destes locais.[12-14] Pela depolarização da fluorescência destes emissores é possível estimarmos a "viscosidade" da micela.[15] A fluorescência intrínsica de detergentes que contêm cromóforos reflete não só o estado de micelização deles, como também o do microambiente do cromóforo na fase micelar.[16-18]

Entre os fotofenômenos bimoleculares, a formação de excímeros de pireno tem sido analizada em termos da estatística de distribuição do pireno nas micelas, da velocidade de encontros bimoleculares dentro da micela e, do número de agregação da micela.[19-21] A supressão da fluorescência de emissores tem sido aproveitada para investigar por exemplo, a natureza da ligação de ions com a superfície da micela,[12,14,22] a permeabilidade da micela a vários substratos[12] e a incorporação de substratos à fase - micelar.[23]

I. 2.2 A SUPRESSÃO DE ESTADOS ELETRÔNICOS EXCITADOS

I. 2.2.1 A SUPRESSÃO DE ESTADOS ELETRÔNICOS EXCITADOS EM MEIO ISOTRÓPICO.

A supressão de estados excitados é um fotofenômeno de grande utilidade, uma vez que através dele é possí

vel obtermos uma série de informações valiosas não só so - bre as propriedades, como também, sobre as influências do meio na probabilidade de encontros bimoleculares. Para uma molécula F, que emite luz com um rendimento quântico Φ^{o}_{em} e tempo de vida τ^{o}_{em} na ausência do supressor Q e, de Φ_{em} e τ_{em} na presença do supressor, a supressão da emissão do estado excitado de F o emissor por Q num meio isotrópico, pode ser descrita pelas equações de Stern - Volmer: [24]

$$\frac{\Phi^{o}_{em}}{\Phi_{em}} = (1 + k_q \tau^{o}_{em} [Q])(1 + \frac{\epsilon_{FQ}}{\epsilon_F} K_{FQ} [Q]) \quad (18)$$

$$\frac{\tau^{o}_{em}}{\tau_{em}} = 1 + k_q \tau^{o}_{em} [Q] \quad (19)$$

Nestas equações, k_q é a constante de velocidade para a supressão e K_{FQ} a constante de equilíbrio (Eq.20) para a associação de F, no seu estado fundamental, como Q.

$$F + Q \underset{}{\overset{K_{FQ}}{\rightleftharpoons}} F\ Q \quad (20)$$

Os termos ϵ_{FQ} e ϵ_F que aparecem na Eq. 18 representam os coeficientes de extinção para o complexo FQ e para F, respectivamente, medidos no comprimento de onda da excitação. O fator $1 + (\epsilon_{FQ}/\epsilon_F) K_{FQ} [Q]$ na Eq.18, descreve a supressão estática (para a qual encontros bimoleculares, resultantes de difusão após a excitação, não contribuem) ; o fator $1 + k_q \tau^{o}_{em} [Q]$ refere-se à supressão dinâmica (para a qual são importantes os encontros bimoleculares emissor-supressor, após a excitação). Por outro lado, a relação dos tempos de vida (Eq.19) é somente uma função da su

pressão dinâmica, não sofrendo portanto, a influência da supressão estática.

Na ausência de supressão estática, as duas equações de Stern-Volmer, Eqs.18 e 19, tornam-se equivalentes. Neste caso, o coeficiente angular do gráfico de Φ^{o}_{em}/Φ_{em} ou τ^{o}_{em}/τ_{em} em função da concentração de Q, fornece o valor da constante de Stern-Volmer, isto é:[24]

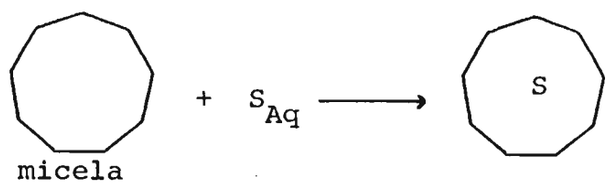
$$K_{sv} = k_q \tau^{o}_{em} \qquad (21)$$

É importante notar que K_{sv} é simplesmente uma medida da eficiência do fenômeno de supressão. O conhecimento do valor de K_{sv} não requer um conhecimento dos vários processos e mecanismos envolvidos no ato de supressão de emissão de luz. As equações de Stern-Volmer são de grande utilidade quando desejamos determinar as velocidades de encontros controlados por difusão. Para tal, utiliza-se na Eq. 21 um valor de K_{sv}, medido com supressores da emissão de F e que têm eficiência de supressão conhecida para cada encontro supressor-emissor. Além disto, as concentrações do supressor podem ser determinadas nos casos em que K_{sv} é conhecida *a priori*. Como veremos mais adiante, nesta Tese nós fazemos uso das equações de Stern-Volmer com estas duas finalidades.

I.2.2.2 A SUPRESSÃO DE ESTADOS ELETRÔNICOS EXCITADOS EM SOLUÇÕES MICELARES.

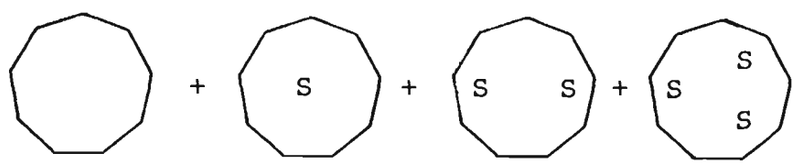
É importante lembrarmos que as soluções micelares, embora homogeneas em termos macroscopicos, não são isotrópicas. Assim sendo, uma experiencia de supressão de emissão dependerá dos seguintes fatores:

a) da partição do emissor e do supressor entre as fases aquosas e micelar, isto é, do equilíbrio:



(22)

b) da distribuição estatística do emissor ou supressor nas micelas:



(23)

c) da distribuição mútua, do supressor e do emissor, na fase micelar;

d) da probabilidade de encontros bimoleculares entre o emissor e o supressor na fase micelar;

e) da probabilidade de encontros bimoleculares entre o emissor e o supressor na fase aquosa intermicelar.

II. MODELOS

II. 1 CONCENTRAÇÃO DE MONÔMERO LIVRE

Nesta Tese examinar-se-á a aplicação da supressão de emissão para a medida da concentração de monômero livre em soluções de detergentes iônicos e, para o estudo dos fatores que influenciam a partição e distribuição de substratos em soluções micelares.

Para melhor clareza das considerações que faremos a seguir, é importante formularmos algumas hipóteses. Assim sendo, suponhamos a existência de um detergente catiônico D+X- , que tem a propriedade de formar micelas e, cujo grupo hidrofílico seja supressor da emissão de um emissor F, solúvel em água. Segundo os modelos atuais de micelização (Vide Introdução), o detergente D^+X^- comportar-se-á como um eletrólito forte, quando for usado abaixo da sua CMC. A partir da CMC, as micelas de D^+X^- (M_{DX}) começarão a se formar, em concentrações apreciáveis, na solução. Desta forma, acima da CMC, ter-se-á um equilíbrio entre o monômero livre D^+ e as micelas M_{DX}. Este comportamento hipotético do detergente, pode ser melhor compreendido com o auxílio da Figura 2, onde mostrarmos a variação de $[D^+]_{livre}$ e de $[D^+X^-]_{mic}$, em função de $[D^+X^-]_{total}$.

A supressão dinâmica da emissão de F dependerá das concentrações dos vários supressores presentes na solução, enquanto que a supressão estática dependerá das cons-

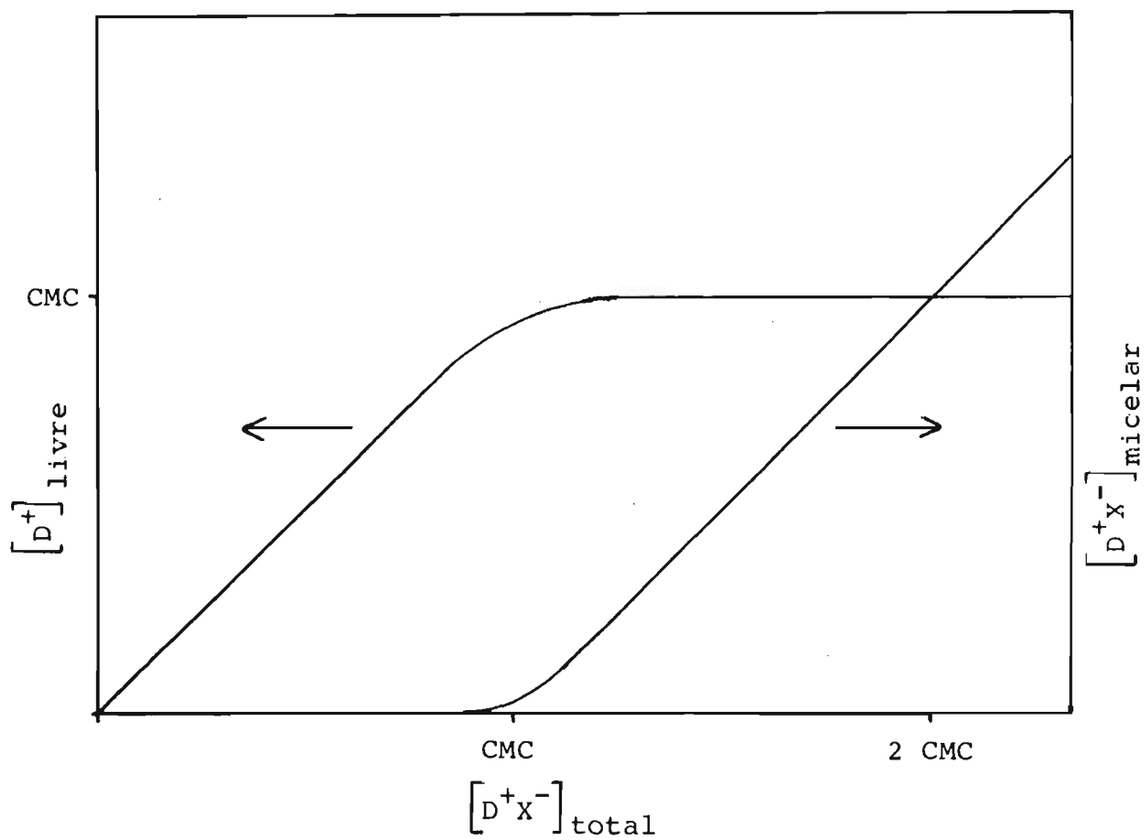


FIGURA 2. Variação das Concentrações de Monômero Livre e Detergente Micelar em Função da Concentração Total de Detergente.

tantes de equilíbrio para a formação de complexos no estado fundamental. Levando-se em conta o comportamento esperado para soluções micelares de D^+X^-, esperar-se-ia que o comportamento da supressão da emissão de F, em função da concentração de D^+X^-, obedecesse às seguintes equações (que devem ser comparadas com as Eqs. 17 e 18):

$$\frac{\Phi^o_{em}}{\Phi_{em}} = (1 + K_{sv}\left[D^+\right]_{livre} + K'_{sv}\left[M_{DX}\right])(1 + \frac{\epsilon_M}{\epsilon_A} K_{FM}\left[M_{DX}\right]) \quad (24)$$

$$\frac{\tau^o_{em}}{\tau_{em}} = 1 + K_{sv}\left[D^+\right]_{livre} + K'_{sv}\left[M_{DX}\right] \quad (25)$$

onde K_{FM} é a constante de partição de F, entre as fases aquosa e micelar, e ϵ_M e ϵ_A representam os coeficientes de extinção de F nas fases micelar e aquosa, respectivamente, ambos medidos no comprimento de onda da excitação. Deve-se notar que a Eq. 24 implica na inexistência de associação entre D^+ livre e F na fase aquosa e que a supressão sofrida pelas moléculas de F incorporadas à micela, é de natureza puramente estática.

Além disto, as Eqs. 24 e 25 indicam que é possível medirmos a concentração de D^+ livre na presença das micelas de D^+X^-, através da medida da supressão da emissão de F. Por outro lado, sabendo que abaixo da CMC de D^+X^- ($\left[M_{DX}\right] \simeq 0$), o único supressor presente na solução será D^+, é possível então determinarmos o valor de K_{sv} (Eq. 26)

$$\frac{\Phi^o_{em}}{\Phi_{em}} = \frac{\tau^o_{em}}{\tau_{em}} = 1 + K_{sv}\left[D^+\right] \quad (26)$$

Acima da CMC, existirão dois supressores dinâmicos poten - ciais, D+ livre e M_{DX}. No entanto, uma vez que:

$$\left[M_{DX}\right] = \frac{\left[D^{+}X^{-}\right]_{mic}}{\bar{N}} \approx \frac{D^{+}X^{-}{}_{total} - CMC}{\bar{N}} \quad (27)$$

onde o número de agregação ($\bar{N}$) é da ordem de pelo menos 50 - 100 monômeros por micela, $\left[M_{DX}\right]$ será inferior à $\left[D^{+}\right]_{livre}$, na faixa de concentração imediatamente - acima da CMC. Logo, esperar-se-á, mesmo quando $K_{sv} \approx K'_{sv}$, que a supressão dinâmica pela micela possa ser considera- da desprezível em relação àquela devido a D+ livre.

II. 2 PARTICÃO E DISTRIBUIÇÃO DE SUBSTRATOS

De uma maneira geral, se S fôr um substrato so - lúvel em água, a sua incorporação na fase micelar dependerá não so da sua partição entre as fases micelar e aquosa, como também da sua distribuição entre as micelas disponí - veis. Neste caso, a constante de partição (K_1) dependerá da relação entre as velocidades de entrada (k_1) e da saída (k_{-1}) do substrato , de uma micela desocupada:

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[M_1]}{[S]_{Aq}\,[M_o]} \qquad (28)$$

Esta distribuição dependerá dos valores relati - vos das sucessivas constantes de partição do substrato nas micelas (M_n) ocupadas por n substratos, isto é:

$$S_{Aq} + M_o \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} M_1 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2 S_{Aq}}{\rightleftharpoons}} M_2 \rightleftarrows \cdots \rightleftarrows M_{n-1} \underset{k_{-n}}{\overset{k_n S_{Aq}}{\rightleftharpoons}} M_n \qquad (29)$$

onde

$$K_n = \frac{k_n}{k_{-n}} = \frac{[M_n]}{[S]_{Aq}\,[M_{n-1}]} \qquad (30)$$

Embora o sistema geral seja altamente complexo , é possível introduzirmos simplificações que permitam-nos - tratá-lo quantitativamente. Para tal, supomos primeiramente que as incorporações sucessivas do substrato, são independentes do número destes já presentes na micela; em segundo lugar, que o número máximo de ocupação(n_{max}), de uma micela pelo substrato, é grande quando comparado com a fai

xa experimental de ocupações. Neste caso, as velocidades de entrada (k_n) do substrato são todas iguais a k_1 e as de saída (k_{-n}), iguais a nk_{-1} . As sucessivas constantes de partição, a concentração de micelas com n substratos (M_n) e a fração das micelas que contêm n substratos (P_n), obedecem às Equações 31,32 e 33, respectivamente.[25]

$$K_n = K_1/n \tag{31}$$

$$[M_n] = \frac{(K_1[S]_{Aq})^n}{n!} \tag{32}$$

$$P_n = \frac{(K_1[S]_{Aq})^n/n!}{\sum_{n=0}^{n_{max}} (K_1[S]_{Aq})^n/n!} = \frac{[M_n]}{[M]_{total}} \tag{33}$$

Assimtoticamente, isto é, para valores grandes de n_{max}, teremos:

$$\sum_{n=0}^{n_{max}} \frac{(K_1[S]_{Aq})^n}{n!} \simeq e^{K_1[S]_{Aq}} \tag{34}$$

Desta forma, P_n aproxima-se de uma distribuição de Poisson, ou seja:

$$P_n \simeq \frac{(K_1[S]_{Aq})^n}{n!} e^{-K_1[S]_{Aq}} \tag{35}$$

Por outro lado, através de uma análise estatística do nosso sistema[19], é possível demonstrarmos que P_n pode ser definido como:

$$P_n \simeq \frac{(\bar{n})^n}{n!} e^{-\bar{n}} \tag{36}$$

onde $\bar{n}$ é o número médio de substratos por micela:

$$\bar{n} = \frac{[S]_{mic}}{[M]_{total}} \tag{37}$$

Combinando-se as Equações 35, 36 e 37, tem - se que:

$$\bar{n} = K_1 [S]_{Aq} = \frac{[S]_{mic}}{[M]_{total}} \tag{38}$$

ou que:

$$K_1 = \frac{[S]_{mic}}{[S]_{Aq} [M]_{total}} \tag{39}$$

Logo, uma vez que

$$[S]_{mic} = [S]_{tot} - [S]_{Aq} \tag{40}$$

e que

$$[M]_{total} = \frac{[Det]_{tot} - CMC}{\bar{N}} \tag{41}$$

então, qualquer determinação de $[S]_{Aq}$ em função das con - centrações totais de substrato $([S]_{tot})$ e detergente $([Det]_{tot})$, permitirá a determinação de $K_1/\bar{N}$ através da se guinte equação:

$$\frac{[S]_{mic}}{[S]_{Aq}} = \frac{[S]_{tot} - [S]_{Aq}}{[S]_{Aq}} = \frac{K_1}{\bar{N}}([Det]_{tot} - CMC) \tag{42}$$

Quando o substrato S é também um supressor da emissão de um emissor A, localizado exclusivamente na fase aquosa intermicelar, pode-se medir $[S]_{Aq}$ por meio da equação de Stern-Volmer. Na ausência do detergente e de supressão estática, tem-se que

$$\frac{\Phi^{o}_{em}}{\Phi_{em}} = 1 + K_{sv}[S]_{tot} \qquad (43)$$

Na presença do detergente, a equação correspondente é:

$$\left(\frac{\Phi^{o}_{em}}{\Phi_{em}}\right)_{D} = 1 + K_{sv}[S]_{Aq} \qquad (44)$$

Finalmente, combinando-se as Equações 42 e 44, obtem-se a seguinte equação:

$$\frac{\frac{\Phi^{o}_{em}}{\Phi_{em}} - \left(\frac{\Phi^{o}_{em}}{\Phi_{em}}\right)_{D}}{\left(\frac{\Phi^{o}_{em}}{\Phi_{em}}\right)_{D} - 1} = \frac{K_1}{\bar{N}}\left([Det]_{tot} - CMC\right) \qquad (45)$$

Esta equação descreve o comportamento da supressão, em função de $[Det]_{tot}$, quando Φ^{o}_{em}/Φ_{em} e $(\Phi^{o}_{em}/\Phi_{em})_{D}$ são medidas para um mesmo valor de $[S]_{tot}$. Porém, quando os valores de $[S]_{tot}$ são diferentes, os coeficientes angulares dos gráficos de Φ^{o}_{em}/Φ_{em} e de $(\Phi^{o}_{em}/\Phi_{em})_{D}$ em função de $[S]_{tot}$, podem ser usados para determinar $K_1/\bar{N}$, de acordo com a seguinte equação:

$$\frac{\beta_o}{\beta_D} - 1 = \frac{K_1}{\bar{N}} \left(\left[Det \right]_{tot} - CMC \right) \qquad (46)$$

onde os coeficientes angulares β_D e β_o são medidos na presença e na ausência do detergente e β_o é igual à constante K_{sv} da Eq. 43.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III. 1 MATERIAIS

Água bidestilada foi rotineiramente usada na preparação de todas as soluções. O cloreto de sódio (Carlos Erba, 99,5%) Foi recristalizado em água bidestilada. Brometo de potássio (Merck, Uvasol), 1,3-dinitrobenzeno (DNB , Merck, para a determinação de 17 - cetosteroides, p.f. 90-91º C), metanol (Aldrich Chemical Co., grau espectroscópico), ácido 4-(1-pireno)- butílico (Eastman Organic Chemicals) e os demais reagentes (de pureza p.a. ou superior) não foram repurificados.

Brometo de hexadecil trimetil amônio (CTAB,Merck p.a.) foi recristalizado tres vezes em acetona-álcool (85:15) e secado a vácuo. Cloreto de N-hexadecil-piridínio (HPCl, BDH Ltda., p.f. 82-84ºC) foi cristalizado três vezes em dioxano, que por sua vez foi destilado com $LiAlH_4$ no momento de uso, e posteriormente secado a vácuo.

Uma amostra de cloreto de tris (2,2' - bipiridina) de rutênio (II), $Ru(bipy)_3^{2+}Cl_2$ (G. Frederick Smith) foi gentilmente cedida pelo Prof. Dr.Henrique Toma.

III. 2 SINTESE

<u>Brometo de 4-(1-pireno) butil trimetil amônio (PBTA):</u> Brometo de 4- (1-pireno) butano (0,4g) foi dissolvido por aquecimento em 10 ml de etanol absoluto. A solução foi refluxada por 4 horas ao mesmo que se passava trimetil amina com uma corrente de argônio através da solu

ção. A amina foi arrastada com argônio a partir de uma solução aquosa (BDH Ltda.) e secada (KOH) antes de ser introduzida na solução. Após resfriamento a trimetilamina e o solvente foram evaporados a vácuo, e o sólido obtido foi lavado com benzeno. Várias tentativas de purificação do produto por meio de recristalização numa mistura de metanol-eter, acetonitrila e outros solventes orgânicos comuns bem como em água, não se mostraram satisfatórias, o que pode ser visto pelos valores obtidos na análise elementar (Laboratório de Microanálise, Instituto de Química,USP), após lavagem subsequente com benzeno e secagem a vácuo.

Calculado (C_{23} H_{26} N Br): 69,7%C; 6,6%H;3,5%N

Encontrado: 63,8%C; 6,4% H; 3,8%N

64,1%C; 6,1% H; 4,5%N

Por outro lado, os valores encontrados são rasoáveis para uma mistura na proporção de 87:13 em peso de PBTA e hidrobrometo de trimetil amina, para a qual calculamos: 64,0%C; 6,7%H; 4,4%N. Esta composição foi confirmada por absorção; usando-se ácido 4-(1-pireno)butílico como referência obtivemos um valor de 86$\pm$ 1% em peso de PBTA. Uma vez conhecida a natureza da impureza, e sabendo que a sua concentração máxima seria $6X10^{-6}$M, achamos razoável não submeter o PBTA a nenhuma purificação adicional.

Brometo de N-alquil p-ciano piridínio(CnCP)[26,27]

Refluxamos 5,2g (0,05 moles) de 4-ciano-piridina (CP, Aldrich, 99%) e 0,05 moles do brometo de n-alquila com 20ml de acetonitrila (Aldrich, 99%) durante dois dias. As procedências dos brometos de alquila foram as seguintes: bro-

meto de n-hexadecila, brometo de n-dodecila e brometo de n-decila da Merck, para sintese; brometo de n-octila da Aldrich, 99%; brometo de etila da Malinckrodt, 99% . No caso de $C_{16}CP$, C_{12} CP e C_2 CP, esfriamos e recristalizamos o precipitado pelo menos quatro vezes em acetonitrila. No caso de C_8CP e $C_{10}CP$, a mistura da reação foi esfriada e o sal foi precipitado com benzeno, para em seguida recristalizar o precipitado duas vezes numa mistura de acetonitrila e benzeno (50:50). O produto obtido foi secado a vácuo na temperatura ambiente.

Análises Elementares (IQ, USP):

$C_{16}CP$, calculado (C_{22} H_{37} N_2 Br): 64,5%C; 9,1%H;6,8%N.
encontrado 64,2%C; 9,8%H; 5,3%N.

$C_{12}CP$, calculado (C_{18} H_{29} N_2 Br): 61,2%C; 8,3%H;7,9%N.

encontrado 60,7%C; 8,3%H; 7,7%N
60,8%C; 8,1%H; 7,8%N

Os compostos $C_{10}CP$, C_8CP e C_2CP são bastante higroscópicos. Dentro de um erro experimental de $\sim$2% as medidas da absorbância de soluções de $C_{16}CP$, $C_{12}CP$, $C_{10}CP$, C_8CP, C_2CP edo tetrafluoroborato de N-metil-p-ciano piridínio(C_1CP)[26] forneceram valores iguais para os coeficientes de extinção em dois comprimentos de onda diferentes (λmax=278nm e λmax = 230nm).

III. 3 APARELHOS E METODOS

As experiências de supressão da emissão foram realizadas na temperatura ambiente e em celas de quartzo especiais para fluorescência, com um caminho ótico de um

cm. Os espectros de emissão foram registrados com um espectrofotômetro Hitachi - Perkin Elmer MPF-4 trabalhando em "ratio".

Espectros de absorção foram registrados num espectrofotômetro Cary 17 ou Zeiss DMR-21.

Nas experiências para a determinação da concentração de monômero livre, 3,00 ml de uma solução aquosa do emissor, PBTA ou $Ru(bipy)_3^{2+}$, já com a quantidade predeterminada de sal, foram colocadas na cela e o espectro de emissão registrado. Adições sucessivas de alíquotas de uma solução concentrada do detergente, isto é HPCl, C_{12} CP ou C_{16}CP, foram feitas por meio de uma microsiringa de Hamilton, registrando-se o espectro de emissão após cada adição. As experiências de supressão da emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ por C_2CP foram feitas de uma maneira análoga, a alíquota (3,00 ml) adicionada à cela já contendo, na quantidade predeterminada, KBr, NaCl, CTAB ou HPCl.

Soluções para o estudo da partição de C_{12} CP, C_{10}CP e C_8 CP, contendo $Ru(bipy)_3^{2+}$, KBr e CTAB, foram preparadas da maneira descrita nos Resultados e a supressão feita de modo análogo, pela adição de alíquotas do supressor por meio de uma microsiringa de Hamilton. Nas experiências com DNB, alíquotas de uma solução de DNB em metanol foram adicionadas a balões volumétricos e o metanol removido a vácuo. Soluções contendo uma concentração constante de $Ru(bipy)_3^{2+}$ e concentrações variáveis (0 a 0,08M) de CTAB foram adicionadas e o DNB dissolvido por ligeiro aquecimento. Com a solução na temperatura ambiente, completamos o seu

volume e registramos espectros de emissão relativa de todas as soluções.

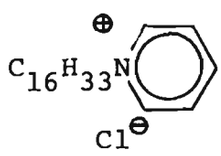
Os comprimentos de ondas escolhidos para a excitação de emissão foram de 327 nm (fenda de 2 nm) para PBTA e de 450 nm para $Ru(bipy)_3^{2+}$. Intensidades relativas de emissão foram determinadas no máximo das bandas de emissão e, quando necessário, corrigidas para efeitos de diluição. Sob as condições empregadas, a relação de intensidades de emissão na presença e na ausência de supressor é igual à relação de rendimentos quânticos de emissão.

Os tempos de vida da fluorescência de PBTA foram determinados empregando-se um Fluorômetro de Tempo de Decaimento Modelo 75A com Computador de Tempo de Decaimento Modelo 32A, ambos da TRW Systems, acoplado a um osciliscópio Tektronix Tipo 7704. A luz de excitação (lâmpada de N_2) foi filtrada através de filtros CS 7-54 e CS 7-39 e a luz de emissão através de um filtro CS 3-74, todos da Corning Glass. A adição de HPCl foi feita de maneira idêntica àquela usada nas experiencias correspondentes de supressão da fluorescência. As medidas relativas e absolutas de τ_f mostraram-se repetitivas dentro de um erro de 1-2% e ~5% , respectivamente.

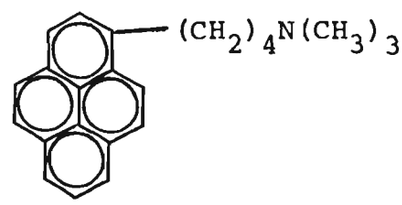
IV. RESULTADOS

IV. 1 CONCENTRAÇÃO DE MONÔMERO LIVRE

Para início de nossos estudos escolhemos o detergente cloreto de N-hexadecil piridínio (HPCl) e o emissor fluorescente brometo de 4-(1-pireno) butil trimetil amônio (PBTA).



HPCl



PBTA

A escolha de HPCl foi baseada nos seguintes fatos:

a) N- alquil piridínios são bons supressores da fluorescência de hidrocarbonetos aromáticos;[28]

b) a fluorescência de hidrocarbonetos aromáticos, incorporados em micelas de HPCl é quase totalmente suprimida;[28]

c) a CMC de HPCl[29] é aproximadamente 1mM.

Consequentemente, os prerequisitos que o emissor fluorescente deve satisfazer são:

a) que tenha um longo tempo de vida de fluorescência (por exemplo, pireno);

b) seja solúvel em água (contenha um grupo hidrofílico);

c) que sofra supressão somente dinâmica na fase aquosa (tenha uma carga igual àquela do detergente).

O emissor escolhido, o PBTA, preenche estas condições. Es-

pectros de absorção de PBTA na presença e na ausência de HPCl possuem um ponto isobéstico em 327 nm. Uma vez que os coeficientes de extinção ϵ_M e ϵ_A (Eq.24) de PBTA são iguais neste comprimento de onda, o mesmo foi então escolhido para a excitação da fluorescência de PBTA.

Com o auxílio das Tabelas 1 e 2 e da Figura 3, nos podemos facilmente observar que os valores de Φ_f^o/Φ_f e τ_f^o/τ_f obedecem a mesma equação para concentração abaixo da CMC. No entanto, acima da CMC os seus valores divergem, refletindo a incorporação (e supressão estática) de PBTA na fase micelar. Este comportamento é exatamente aquele que deveríamos esperar teoricamente com o auxílio das Eqs. 24 e 25 (vide Modelos) quando $K'_{sv} \simeq 0$.

Por outro lado, as Eqs. 24, 25 e 27 indicam que a relação (Φ_f^o/Φ_f) / (τ_f^o/τ_f) deve ser uma função linear de $[HPCl]$ com um coeficiente angular igual a $K_{FM/\bar{N}}$ (uma vez que $\epsilon_M \simeq \epsilon_F$ a 327 nm). No entanto, se examinarmos as curvas mostradas na Figura 3, veremos que esta relação não é exatamente uma função linear de $[HPCl]$, ou seja, $K_{FM/\bar{N}}$ também depende de $[HPCl]$.

Esta dependência pode ser atribuida ao efeito de força iônica, proveniente do próprio detergente, sobre a constante $K_{FM/\bar{N}}$; isto pode ser compreendido mais facilmente com o auxílio da Figura 4, onde mostrarmos valores (resumidos na Tabela 3) de Φ_f^o/Φ_f em função de $[HPCl]$ para diversas concentrações de NaCl. Nota-se que os pontos de inflexão desta curvas, e que correspondem aos valores

TABELA 1. Valores de ϕ_f^o/ϕ_f para a Supressão da Fluorescência de PBTA por HPCl em Água (21°C).

[HPCl], M x 10^3	ϕ_f^o/ϕ_f [PBTA] = 3,5 x 10^{-5}M	ϕ_f^o/ϕ_f [PBTA] = 1,7 x 10^{-5}M
0,16	1,05	1,05
0,33	1,13	1,12
0,49	1,20	1,19
0,66	1,28	1,26
0,84	1,35	1,35
0,99	1,41	1,41
1,18	1,44	1,43
1,34	1,47	1,45
1,50	1,49	1,47
1,67	1,51	1,47
2,49	1,60	1,56
3,30	1,71	1,66
4,12	1,83	1,78
4,92	1,97	1,91
5,73	2,14	2,05
6,53	2,31	2,22
7,32	2,48	2,39
9,70	3,12	3,02
12,0	3,92	3,76
14,4	4,81	4,63

TABELA 2. Valores de Tempos de Vida para a Supressão da Fluorescência de PBTA por HPCl em Água (22°C).

[HPCl], M x 10^3	τ_f, nseg[a]	τ_f^o/τ_f
0	94	1,00
0,15	89	1,06
0,31	85	1,11
0,48	80	1,18
0,61	76	1,24
0,76	73	1,29
0,92	70	1,34
1,07	70	1,34
1,24	68	1,38
1,39	68	1,38
1,76	68	1,38
2,14	69	1,36
2,52	69	1,36
2,89	70	1,34
3,65	71	1,32
4,40	71	1,32
5,15	71	1,32
5,90	71	1,32
6,65	72	1,31
8,87	72	1,31
11,1	72	1,31
13,3	72	1,31

a) PBTA = 3,5 x 10^{-5}M ou 1,7 x 10^{-5}M

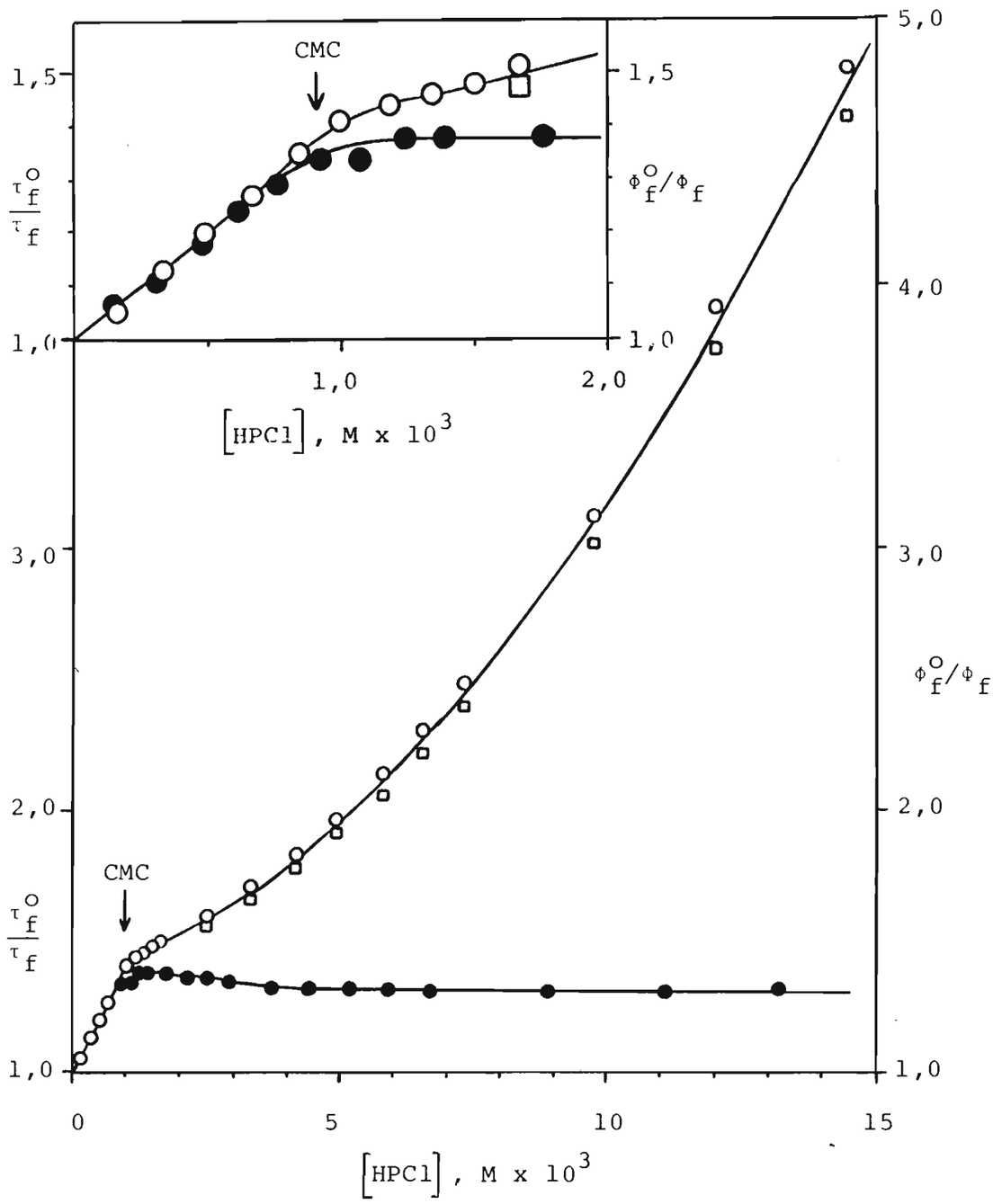


FIGURA 3. Comportamento da Supressão da Fluorescência de PBTA por HPCl em Água (21° C). Φ_f^o/Φ_f para PBTA 3,8 x 10^{-5}M: ○ ; Φ_f^o/Φ_f para PBTA 1,9 x 10^{-5}M: □ ; τ_f^o/τ_f: ● .

TABELA 3. Valores de ϕ_f^o/ϕ_f para a Supressão da Fluorescência de PBTA por HPCl em Água (29°C) e na Presença de Várias Concentrações de - NaCl.

[HPCl], Mx10^3	ϕ_f^o/ϕ_f				
	OM NaCl	0,005M NaCl	0,010M NaCl	0,015M NaCl	0,020M NaCl
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,082	1,04	1,05	1,08	1,07	1,07
0,16	1,07	1,10	1,14	1,13	1,13
0,25	1,11	1,14	1,18	1,17	1,17
0,33	1,15	1,18	1,21	1,20	1,22
0,41	1,19	——	1,24	1,23	1,24
0,49	1,24	1,22	1,27	1,27	1,31
0,65	1,32	1,26	1,32	1,34	1,40
0,82	1,40	1,30	1,37	1,40	1,47
0,98	1,47	1,33	1,43	1,47	1,56
1,23	1,52	1,39	1,51	1,58	1,68
1,63	1,56	1,49	1,65	1,75	1,89
2,45	1,62	1,67	1,93	2,09	2,32
3,68	——	——	——	——	2,99
4,90	1,85	——	——	——	3,72

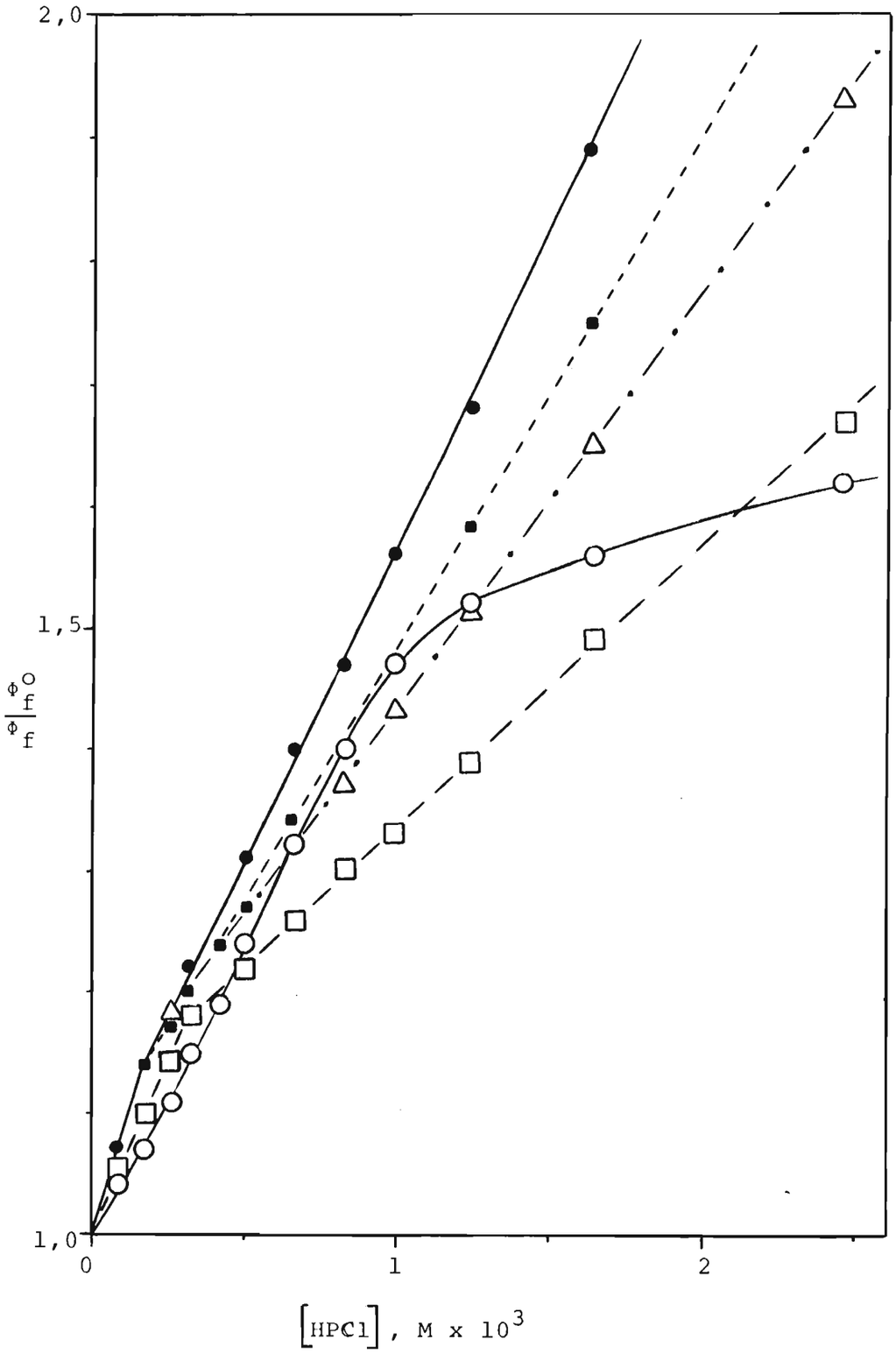


FIGURA 4. Comportamento da Supressão da Fluorescência de PBTA (3,8 x 10^{-5}M) por HPCl (29° C) em Água (——, ○), NaCl 0,0050M (— —, □), NaCl 0,010M (— · —, △), NaCl 0,015M (----, ■) e NaCl 0,020M (——, ●).

de CMC, deslocam-se para concentrações menores a medida que [NaCl] aumenta; além do mais, pode-se notar que a relação Φ_f^o/Φ_f é uma função linear de [HPCl], quando em presença de NaCl e para valores acima da CMC. Estimativas de CMC e de $K_{FM/\overline{N}}$ (coeficiente angular acima da CMC), na presença e ausência de NaCl, são apresentadas na Tab. 4.

Apesar desta concordância entre a experiência e o modelo teórico, procuramos outros sistemas análogos que pudessem realçar a validez deste modelo e que fossem de preferência sistemas nos quais o emissor não se incorporasse na fase micelar.

Paralelamente a estes estudos, outras experiências realizadas no nosso laboratório indicaram que o ion tris (2,2'-bipiridina) de rutênio (II) isto é, $Ru(bipy)_3^{2+}$, não se incorpora em micelas positivamente carregadas. Embora sensíveis à presença de detergentes negativos, como por exemplo dodecil sulfato de sódio (SDS), os espectros de absorção e emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ são idênticos quer na presença que na ausência de brometo de cetil trimetil amônio - (CTAB, 0 - 0, 08M) e de HPCl (0 - 0,05M).

$CH_3\ (CH_2)_{11}\ OSO_3^{\ominus}\ Na^{\oplus}$ $\qquad$ $CH_3(CH_2)_{15}\ \overset{\oplus}{N}\ Me_3\ Br^{\ominus}$

SDS $\qquad$ CTAB

Estas observações são bastante razoáveis, uma vez que o $Ru(bipy)_3^{2+}$ é um ion hidrofílico de carga duplamente positiva.

O estado exitado de $Ru(bipy)_3^{2+}$ tem um longo tem

TABELA 4. Valores da CMC para HPCl e de $\frac{K_{FM}}{\bar{N}}$ para a Incorporação de PBTA em Micelas de HPCl.

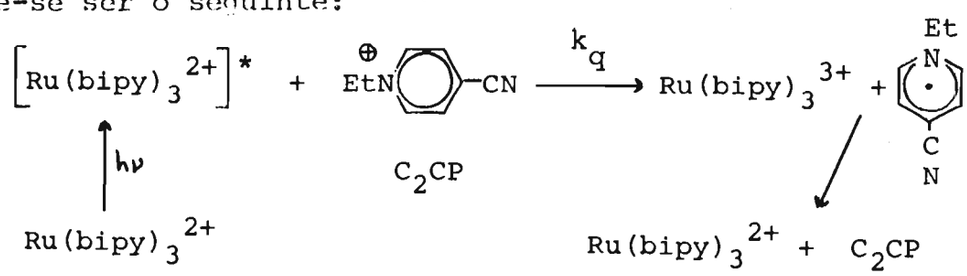
[NaCl]	CMC, mM Fluorescência[a]	CMC, mM Condumetria	CMC, mM Literatura[29]	$\frac{K_{FM}}{\bar{N}}$, M^{-1}
0	———	0,97 ± 0,04 [b]	0,9	———
0	1,0 ± 0,5	0,95 ± 0,04 [c]	——	ca. 80
0,0050	0,31 ± 0,02	———		230 ± 20
0,010	0,20 ± 0,03	———		330 ± 30
0,015	0,15 ± 0,05	———		420 ± 30
0,020	0,15 ± 0,05	———		510 ± 30

a) Estimados usando a Figura 4.

b) Na ausência de PBTA.

c) Na presença de PBTA ($3,8 \times 10^{-5}$M)

po de vida (435 n seg em água não degaseificada[30]), apresenta uma banda de emissão com λ_{max} em torno de 610 e sua emissão é suprimida por várias moléculas orgânicas - através de um mecanismo de transferência de carga.[26,31] Destas moléculas orgânicas, as de maior interesse, do ponto de vista de síntese de detergentes, são as de N-alquil p-ciano piridínios, para as quais o mecanismo de supressão sabe-se ser o seguinte: [26, 32]



Por estas razões, sintetizamos os seguintes compostos anfifílicos: brometo de N-hexadecil-p-cianopiridínio (C_{16} CP) e brometo de N-dodecil-p-cianopiridínio[27] (C_{12}CP), isto é:

C_{16}CP C_{12}CP

Os valores de $\phi_{em}^{o} / \phi_{em}$ para a supressão da emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ (3×10^{-5}M) por C_{12}CP, em água, KBr - 0,0095 M , KBr 0,050 M, KBr 0,095M e C_{16}CP em água, acham-se resumidos nas Tabelas 5 e 6 e podem ser melhor apreciados nas figs. 5 e 6.Como esperado, estas curvas evidenciam a não incorporação de $Ru(bipy)_3^{2+}$ na fase micelar(Eq. 24 - com K_{FM} =0). Valores da CMC, obtidos por condutimetria ou estimados a partir das Figuras 5 e 6, podem ser encontra -

TABELA 5. Valores de ϕ_{em}^{o}/ϕ_{em} para a Supressão da Emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ (25°C) por $C_{12}CP$ em Água, 0,0095M KBr e 0,095M KBr.

$[C_{12}CP]$ $Mx10^3$	ϕ_{em}^{o}/ϕ_{em}		
	Água	0,0095M KBr	0,095M KBr
0	1,00	1,00	1,00
0,74	1,32	1,51	1,75
1,48	1,70	2,03	2,52
2,22	2,10	2,58	3,28
2,95	2,53	3,11	4,06
3,68	2,99	3,65	4,75
4,41	3,47	4,28	4,92
5,14	3,98	4,85	5,03
5,86	4,44	5,49	5,16
6,58	——	6,09	——
7,30	5,48	6,64	5,17
8,74	6,45	7,67	5,24
10,2	7,49	9,03	5,36
11,6	8,54	9,41	5,54
13,0	8,62	9,85	5,59
14,4	9,24	10,00	——
15,8	9,35	——	——
17,1	9,47	——	——
18,5	9,46	——	——
19,9	9,44	——	6,11
21,2	9,56	10,27	——
26,5	9,42	——	6,54
27,8	9,42	10,26	——

TABELA 6. Valores de ϕ_{em}^{o}/ϕ_{em} para a Supressão da Emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ (27°C) por $C_{12}CP$ em 0,050 M KBr e por $C_{16}CP$ em Água.

$[C_{12}CP]$ M x 10^3	ϕ_{em}^{o} / ϕ_{em}	$[C_{16}CP]$ M x 10^3	ϕ_{em}^{o}/ ϕ_{em}
0	1,00	0	1,00
0,54	1,51	0,24	1,08
1,08	2,03	0,41	1,14
1,61	2,52	0,58	1,18
2,14	3,04	0,75	1,23
2,66	3,50	0,92	1,28
3,19	4,00	1,08	1,32
3,71	4,40	1,25	1,36
4,22	5,01	1,58	1,41
4,73	5,36	1,91	1,40
5,24	5,64	2,23	1,41
5,75	5,74	2,56	1,40
6,25	5,81	2,88	1,39
7,74	5,85		
9,20	6,06		
10,6	6,07		
12,0	6,13		

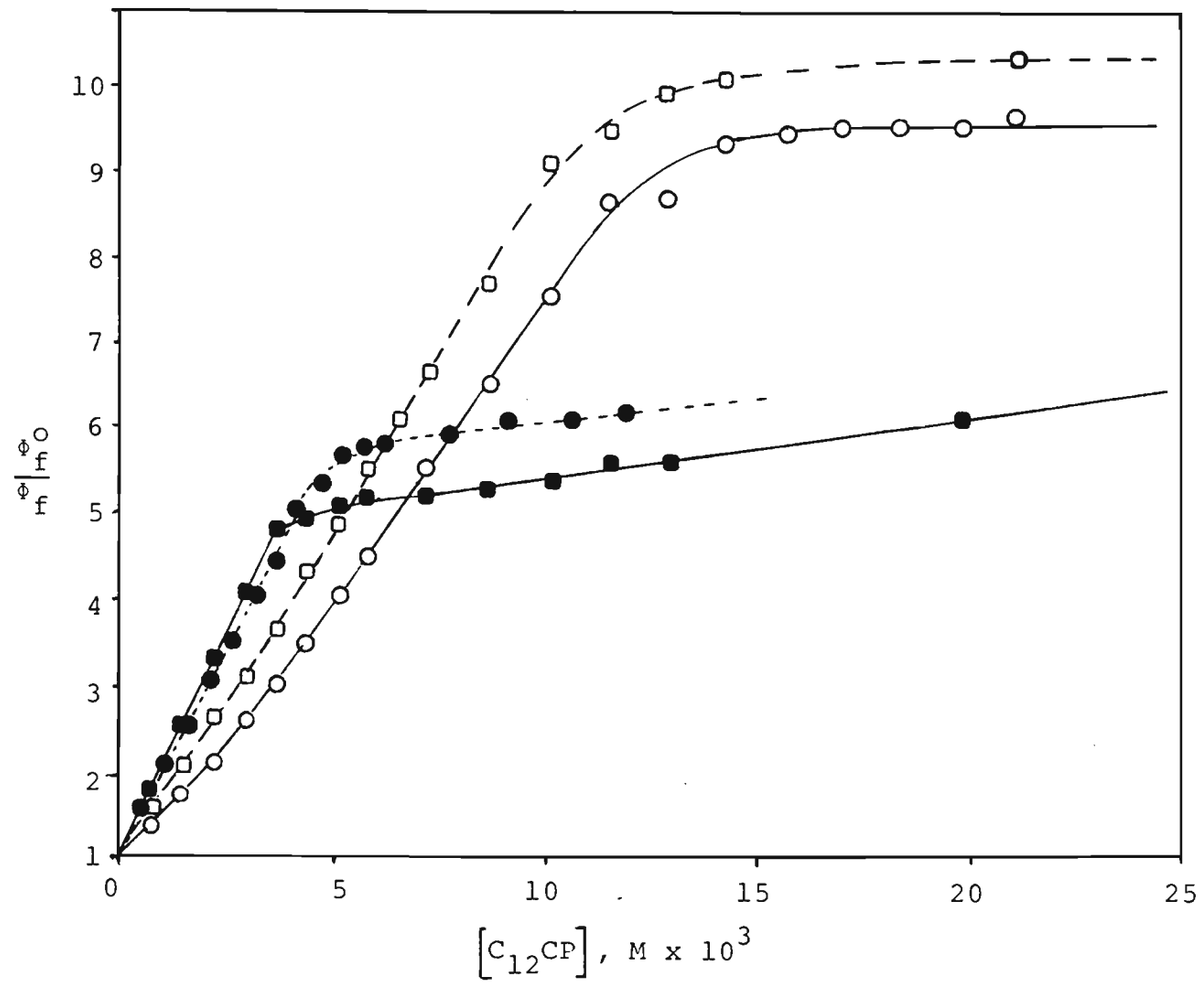


FIGURA 5. Comportamento da Supressão da Emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ por $C_{12}CP$ em: Água (——, ○); KBr 0,0095M (— —, □); KBr 0,050M (-----, ●); KBr 0,095M (——, ■).

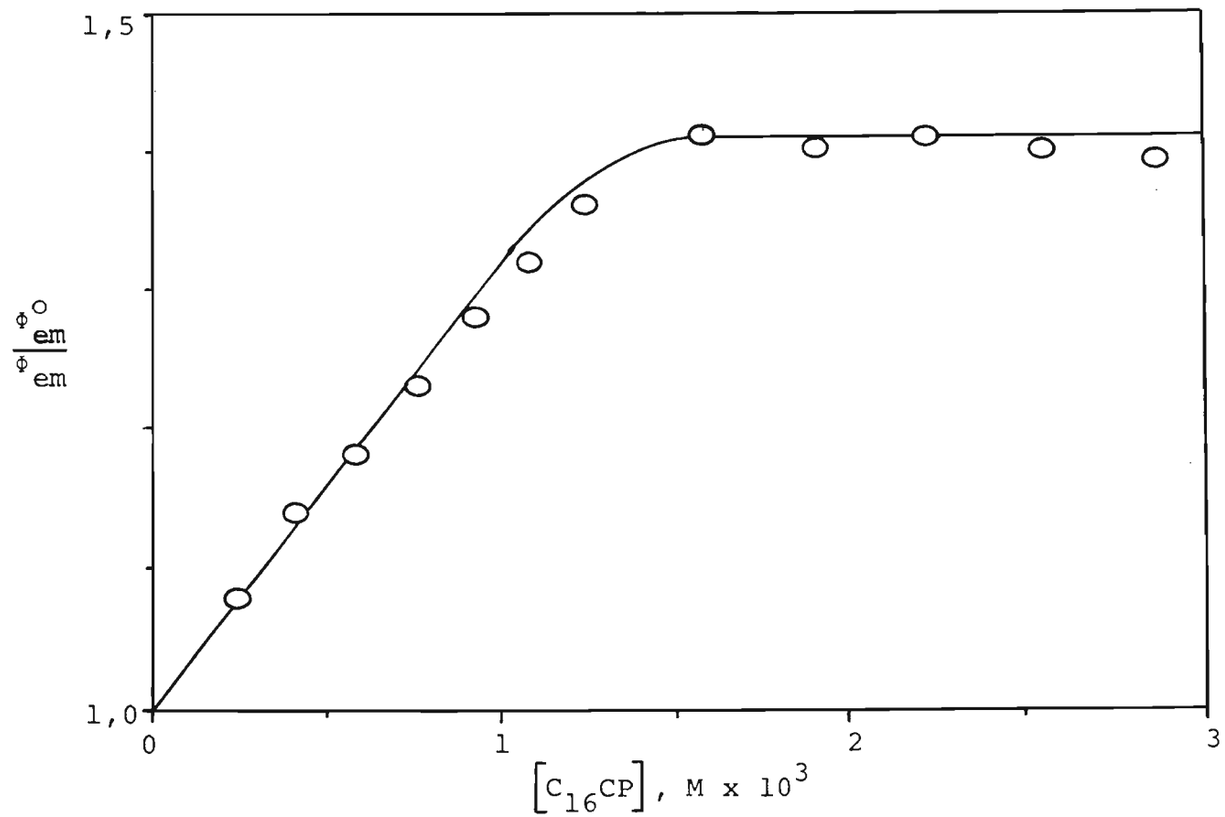
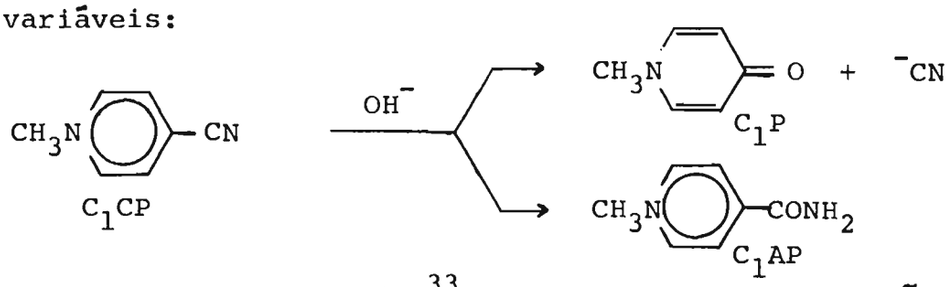


FIGURA 6. Comportamento da Supressão da Emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ por $C_{16}CP$ em Água.

dos na Tabela 7.

Acima da CMC, as soluções de $C_{16}CP$ apresentam uma opalescência pouco característica de soluções micelares de detergentes comuns. Esta observação, bem como questões relativas à estabilidade de N-alquil-p-ciano-piridínio com relação à hidrólise em meio aquoso, levou-nos a outros estudos, ainda em andamento no nosso laboratório; estas pesquisas estão sendo feitas atualmente em colaboração com o grupo do Prof. Hernan Chaimovich deste Instituto.

Estudando a hidrólise alcalina de N-metil-p-ciano piridínio (C_1CP), Kosower e col.[33] demonstraram que a piridona (C_1P) e a amida (C_1AP) são formadas em quantidades variáveis:



Nestes estudos[33] observou-se que a relação - $[C_1P] / [C_1AP]$ depende do pH do meio; esta relação é nula para valores de pH abaixo de 9,2 e atinge um limite máximo de ~2 para valores de pH acima de ~13.

Finalmente, é interessante notar que os resultados preliminares obtidos nos nossos laboratórios[34] demonstram que:

a) os dados de Kosower e col.[33] para C_1CP, tanto para o valor absoluto das constantes de velocidade como para a relação de produtos, são confiáveis;

b) a hidrólise de $C_{12}CP$, abaixo da sua CMC, é análoga àquela de C_1CP;

TABELA 7. Valores da CMC para $C_{12}CP$ e $C_{16}CP$.

[KBr], M	CMC, mM	
	Fluorescência[a]	Condumetria (25°C)
$C_{12}CP$:		
0	12 ± 1	13,3 ± 0,3
0,0095	11 ± 1	10,5 ± 0,5
0,050	5,3 ± 0,5	———
0,095	4,0 ± 0,3	———
$C_{16}CP$:		
0	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1

a) Valores estimados a partir da Figura 5.

b) Valor estimado usando a Figura 6.

c) ao contrário do observado para C_1CP e $C_{12}CP$, as constantes de velocidade para hidrólise de $C_{16}CP$ dependem da sua concentração para valores desta acima de $\sim 10^{-5}$M, característica de um processo de autocatálise;

d) a velocidade de hidrólise de $C_{12}CP$ (pH 10) é acelerada por um fator de $\sim 10^2$ e a de $C_{16}CP$ (pH 9,2) por um fator de $\sim 10^3$, na presença de micelas de CTAB;

e) além deste efeito sobre a velocidade, CTAB tem também um efeito marcante sobre o rendimento relativo dos produtos da hidrólise de $C_{12}CP$ e $C_{16}CP$; a relação piridona/amida na presença de CTAB (4-8 a pH 9-12) é apreciavelmente maior do que aquela observada na ausência de CTAB (sendo nula a pH $\leq$ 9,2 e $\sim$2 a pH $\geq$13);

f) a hidrólise de C_1CP em pH 12 não sofre influência de CTAB na presença de KBr 0,1M ;

g) as meias vidas para hidrólise dos N-alquil-p-ciano piridínios, tanto na presença quanto na ausência de micelas, são extremamente longas, isto é, da ordem de pelo menos algumas semanas em solução aquosa com pH $\leq$ 7 e nas condições experimentais necessárias para supressão.

O objetivo deste estudo é estimar as concentrações de detergente livre em função da concentração total do mesmo. Assim sendo, é necessário transformarmos os dados de supressão em concentrações efetivas do supressor-livre, fazendo-se uso das Eqs. 24 e 25. Desta forma deveria ser possível obtermos K_{SV} a partir do comportamento da supressão abaixo da CMC. Entretanto, pode-se notar que no caso da supressão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ por $C_{12}CP$ em água

(figura 5), a relação $\phi_{em}^{o} / \phi_{em}$ obviamente não é uma função linear da $[C_{12}CP]$, quando este valor é inferior ao da CMC. A curvatura observada deve-se a um efeito cinético primário de sal (que neste caso é o próprio supressor) sobre a constante de Stern-Volmer(K_{sv}). A correção de K_{sv} para tais efeitos[35] pode ser efetuada fazendo-se uso da seguinte equação:

$$\log K_{sv} = \log K_{sv}^{o} + C' z_1 z_2 \sqrt{\mu} \qquad (47)$$

onde K_{sv}^{o} é a constante de Stern-Volmer quando $\mu = 0$ e Z_1 e Z_2 são as cargas do emissor e do supressor. Define-se a força iônica μ como:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \qquad (48)$$

onde z_i e c_i são respectivamente a carga e a concentração do ion, sendo que a somatória que aparece na Eq.48 inclui todas as espécies iônicas presentes na solução. No caso de sais monovalantes, por exemplo KBr, então $\mu = [KBr]$.

Uma correção semi-empírica deste tipo é relativamente facil de ser aplicada abaixo da CMC. No entanto, acima da CMC, o cálculo de uma "força iônica efetiva" requer um conhecimento das contribuições da micela para a força iônica e de outros efeitos específicos presentes. Desde que estes incluem contribuições tanto do contraion dissociado como da própria micela, será necessário sabermos o grau de ionização, concentração e carga efetiva da micela, para

metros estes para os quais desconhece-se não só os seus valores como o papel específico de cada um.

Por estas razões decidimos então investigar de modo empírico, a "força iônica efetiva" na fase aquosa intermicelar de soluções micelares de CTAB e HPCl. Com esta finalidade, estudamos a supressão da emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ por brometo de N-etil-p-ciano piridínio (C_2CP). Neste sistema, tanto o emissor como o supressor (pelo estudo da hidrólise alcalina de C_1CP na presença de CTAB) devem estar localizados na fase aquosa intermicelar. Portanto conhecendo os valores de K_{sv}^{o} e C', os dados de K_{sv} em função da concentração do detergente permitirão um cálculo da "força iônica efetiva" (μ_{ef}) na fase aquosa intermicelar, fazendo uso da Eq. 47.

Resultados para a supressão da emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ ($3,0X10^{-5}M$) por C_2CP em presença de várias concentrações de KBr, CTAB, NaCl e HPCl são dados na Tabela 8. Gráficos da Eq. 47 para a supressão em presença de KBr e NaCl podem ser apreciados na Figura 7. Utilizando-se estes gráficos e os valores de K_{sv} na presença de várias concentrações de CTAB ou HPCl (Tabela 8), pode-se construir gráficos de μ_{ef} da solução micelar em função da concentração total de detergente (Figura 8).

Os resultados obtidos (os valores da CMC são desprezíveis em relação à $[Det]_{total}$) indicam que os valores de μ_{ef} para soluções de CTAB obedecem a uma equação do tipo:

$$\mu_{ef} = [0,5 \pm 0,1][CTAB]_{total} \qquad (49)$$

TABELA 8: Valores de log K_{sv} para a Supressão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ por C_2CP na Presença de KBr, CTAB, NaCl e HPCl.

[KBr]	log K_{sv} 24°C	[CTAB]	log K_{sv} 24°C	[NaCl]	log K_{sv} 21°C	[HPCl]	log K_{sv} 21°C
0	2,59	0	2,59	0	2,56	0	2,56
0,0093	2,70	0,0053	2,61	0,030	2,76	0,021	2,67
0,010	2,69	0,010	2,68	0,040	2,81	0,042	2,75
0,0127	2,71	0,011	2,68	0,050	2,80	0,064	2,79
0,017	2,77	0,021	2,72	0,070	2,84	0,085	2,83
0,032	2,79	0,042	2,76	0,080	2,85	0,100	2,85
0,042	2,80	0,064	2,80				
0,053	2,85	0,085	2,82				
0,064	2,87						
0,074	2,92						
0,085	2,94						

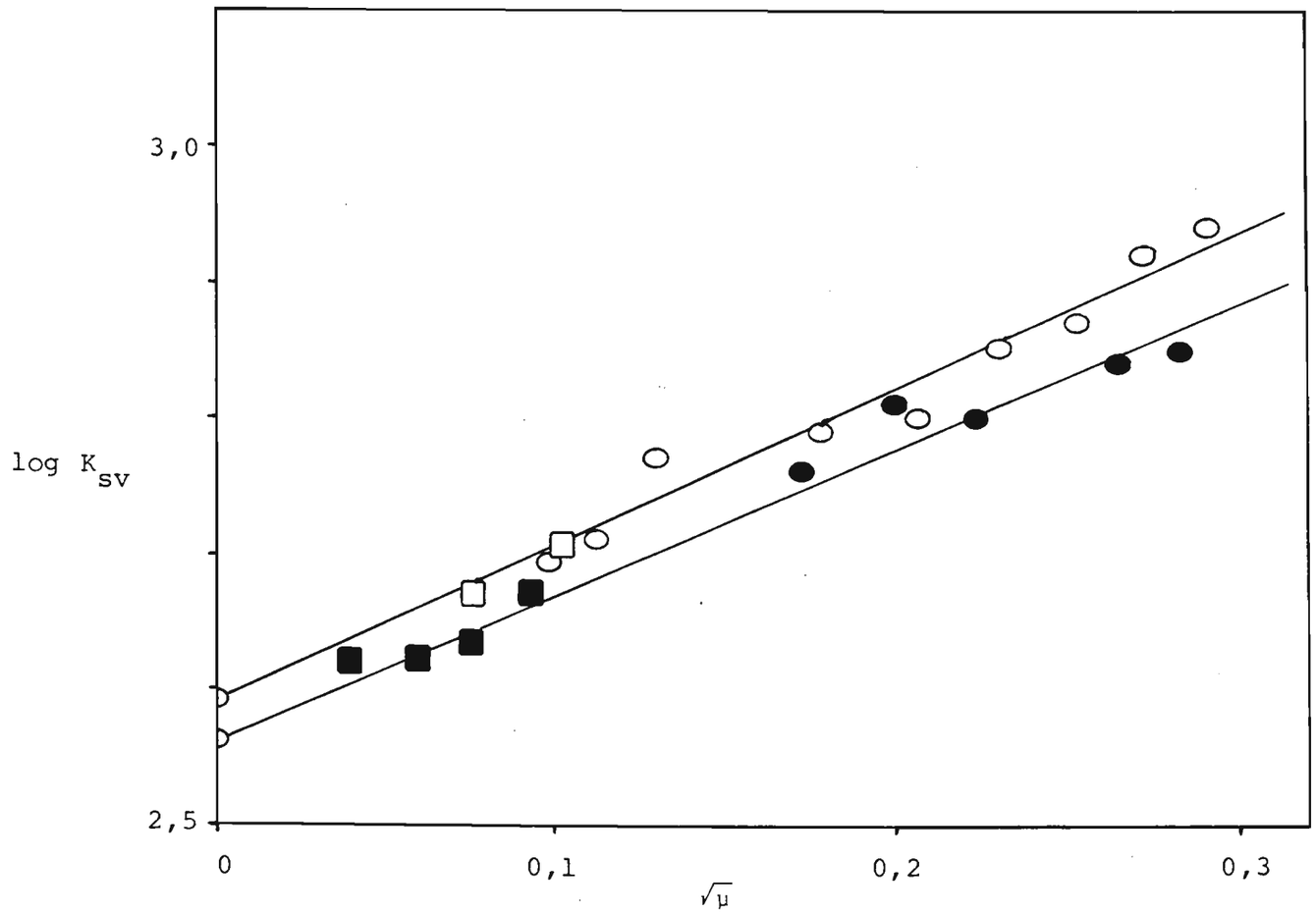


FIGURA 7. Efeito de Sais sobre a Supressão da Emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ (3×10^{-5}M) por C_2CP: KBr (○); NaCl (●); C_2CP (□,■).

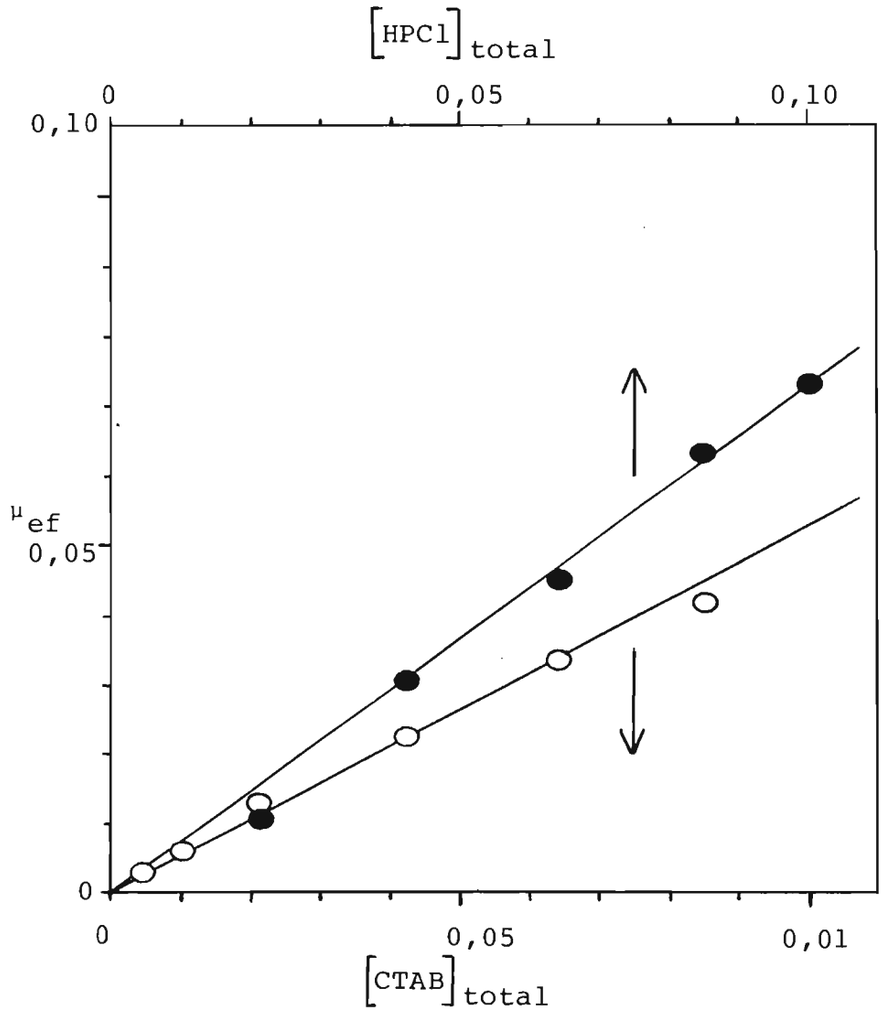


FIGURA 8. Estimativa da "Força Iônica Efetiva" de Soluções Micelares de CTAB (○) e HPCl (●) Através da Supressão da Emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ por C_2CP.

enquanto que os valores de μ_{ef} para soluções de HPCl podem ser definidas como:

$$\mu_{ef} = \left[0,7 \pm 0,1\right] \left[\mathrm{HPCl}\right]_{total} \qquad (50)$$

Os valores da "força iônica efetiva" de soluções de HPCl também podem ser estimados a partir dos dados para a partição de PBTA na fase micelar. Fazendo-se um gráfico de $K_{FM}/\bar{N}$ em função de log (CMC + [NaCl]), com o auxílio da Tabela 4, obtém-se uma correlação empírica entre estes dois parâmetros (Figura 9). Assim, é possivel calcularmos valores de $K_{FM}/\bar{N}$ para os dados da Tabela 1, quando [HPCl] >0,005 M, através da seguinte equação:

$$\frac{K_{FM}}{\bar{N}} = \frac{\dfrac{\phi_f^o}{\phi_f} \cdot \dfrac{\tau_f}{\tau_f^o} - 1}{\left[\mathrm{HPCl}\right]_{tot} - \mathrm{CMC}} \qquad (51)$$

Neste caso nós usamos o mesmo valor médio de Φ_f^o/Φ_f para as duas concentrações de PBTA. Com estes valores de $K_{FM}/\bar{N}$ e com a ajuda da correlação empírica aqui obtida na presença de NaCl, podemos construir um gráfico de μ_{ef} em função de $\left[\mathrm{HPCl}\right]_{tot}$ - CMC. Este gráfico, que pode ser visto na Figura 9, fornece a seguinte equação para μ_{ef} de HPCl acima da sua CMC:

$$\mu_{ef} \simeq \mathrm{CMC} + 0,25\left(\left[\mathrm{HPCl}\right]_{tot} - \mathrm{CMC}\right) \qquad (52)$$

Como veremos mais adiante, esta estimativa de μ_{ef} é provavelmente mais correta do que aquela baseada na supressão -

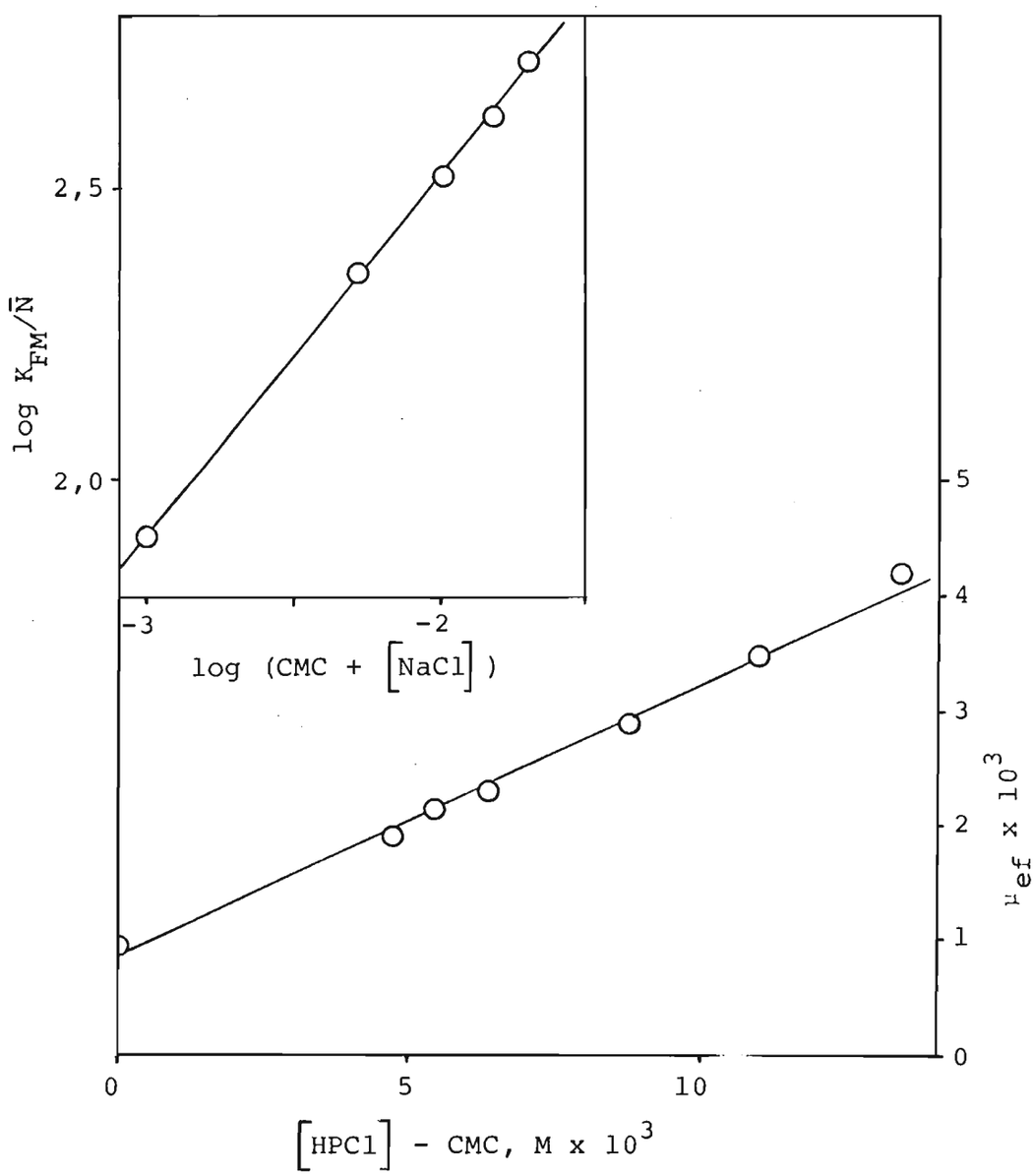


FIGURA 9. Estimativa da "Força Iônica Efetiva" de Soluções Micelares de HPCl Através da Constante de Partição de PBTA.

da emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ por C_2CP.

Tendo em vista estes resultados para a " força iônica efetiva ", os dados de tempo de vida para a supressão, da fluorescência de PBTA por HPCl (Tabela 2) foram convertidos em concentrações de HPCl livre da seguinte maneira:

a) Usamos o modelo simples, isto é:

$$\frac{\tau_f^o}{\tau_f} = 1 + K_{sv}\left[HPCl\right]_{livre} \qquad (53)$$

onde Eq. 53 = Eq. 25 com $K'_{sv} = 0$.

b) Construimos um gráfico de log K_{sv} (calculado a partir dos dados da Tabela 3) em função de $\sqrt{\mu}$, usando $\mu = \left[HPCl\right] + \left[NaCl\right]$ e valores de ϕ_f^o / ϕ_f medidos abaixo da CMC. Este gráfico, que pode ser visto na Figura 10, fornece para este sistema um valor de 2,5 para o fator $C'z_1z_2$ que aparece na Eq. 47.

c) Abaixo da CMC, calculamos o valor de K_{sv} com o auxílio da seguinte equação:

$$\log K_{sv} = 2,52 + 2,5\sqrt{[HPCl]} \qquad (54)$$

onde $\log K_{sv}^o = 2,52$ representa um valor determinado a partir dos dados da Tabela 2.

d) Acima da CMC, aproveitamos a Eq.52 para calcular K_{sv} através da seguinte equação:

$$\log K_{sv} = 2,52+2,5\sqrt{CMC+0,25\ ([HPCl]_{tot} - CMC)} \qquad (55)$$

onde o valor da CMC é aquele determinado por condutimetria, (Tabela 4).

Os valores de $\left[HPCl\right]_{livre}$ assim calculados podem ser vistos na Figura 19.

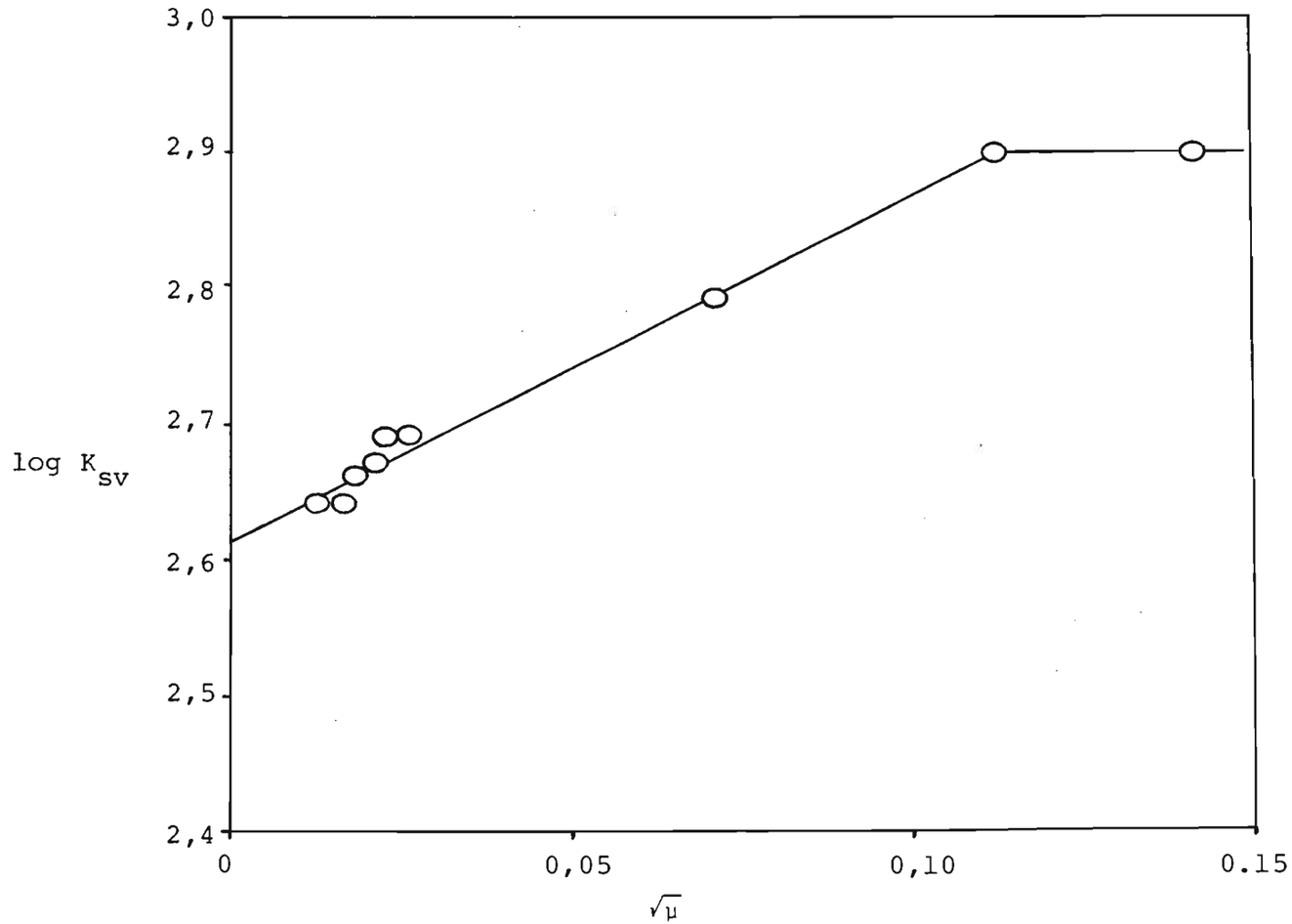


FIGURA 10. Efeito de Força Iônica Sobre a Supressão da Fluorescência de PBTA por HPCl.

Os dados para a supressão da emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ por $C_{12}CP$ (Tabelas 5 e 6) foram transformados em valores de $[C_{12}CP]$ livre da seguinte maneira:

a) Usamos o modelo simples, isto é:

$$\frac{\Phi^o_{em}}{\Phi_{em}} = 1 + K_{sv}[C_{12}CP]_{livre} \qquad (56)$$

onde Eq.56 = Eq.24 com $K'_{sv} = K_{FM} = 0$.

b) Construimos um gráfico (Figura 11) de log K_{sv} em função de $\sqrt{\mu}$, usando $\mu = [C_{12}CP] + [KBr]$ e valores de Φ^o_{em}/Φ_{em} medidos abaixo da CMC (Tabelas 5 e 6). Logo, os parâmetros da Eq.47 para este sistema são:

$$\log K_{sv} = 2,58 + 2,4\sqrt{[C_{12}CP] + [KBr]} \qquad (57)$$

para $\sqrt{[C_{12}CP] + [KBr]} < 0,15$

c) Na presença de KBr 0,05 M e 0,095M, a variação de K_{sv} é desprezivel, permitindo-nos usar valores constantes - para K_{sv}. Nestes casos os valores usados para K_{sv} foram : $K_{sv} = 940\ M^{-1}$ na presença de KBr 0,05M e $K_{sv} = 1025M^{-1}$ na presença de KBr 0,095M.

d) Na ausência de KBr e na presença de KBr 0.0095 M, usamos (abaixo da CMC) valores de K_{sv} calculados pela Eq.57. Acima da CMC, fizemos uso da seguinte equação:

$$\log K_{sv} = 2,58 + 2,4\sqrt{CMC + 0,25([C_{12}CP]_{tot} - CMC) + [KBr]} \qquad (58)$$

onde a CMC é o valor obtido por condutimetria (Tabela 7). Nesta equação, nós supomos que a contribuição das micelas - de $C_{12}CP$ para a "força iônica efetiva" é dada pela CMC mais

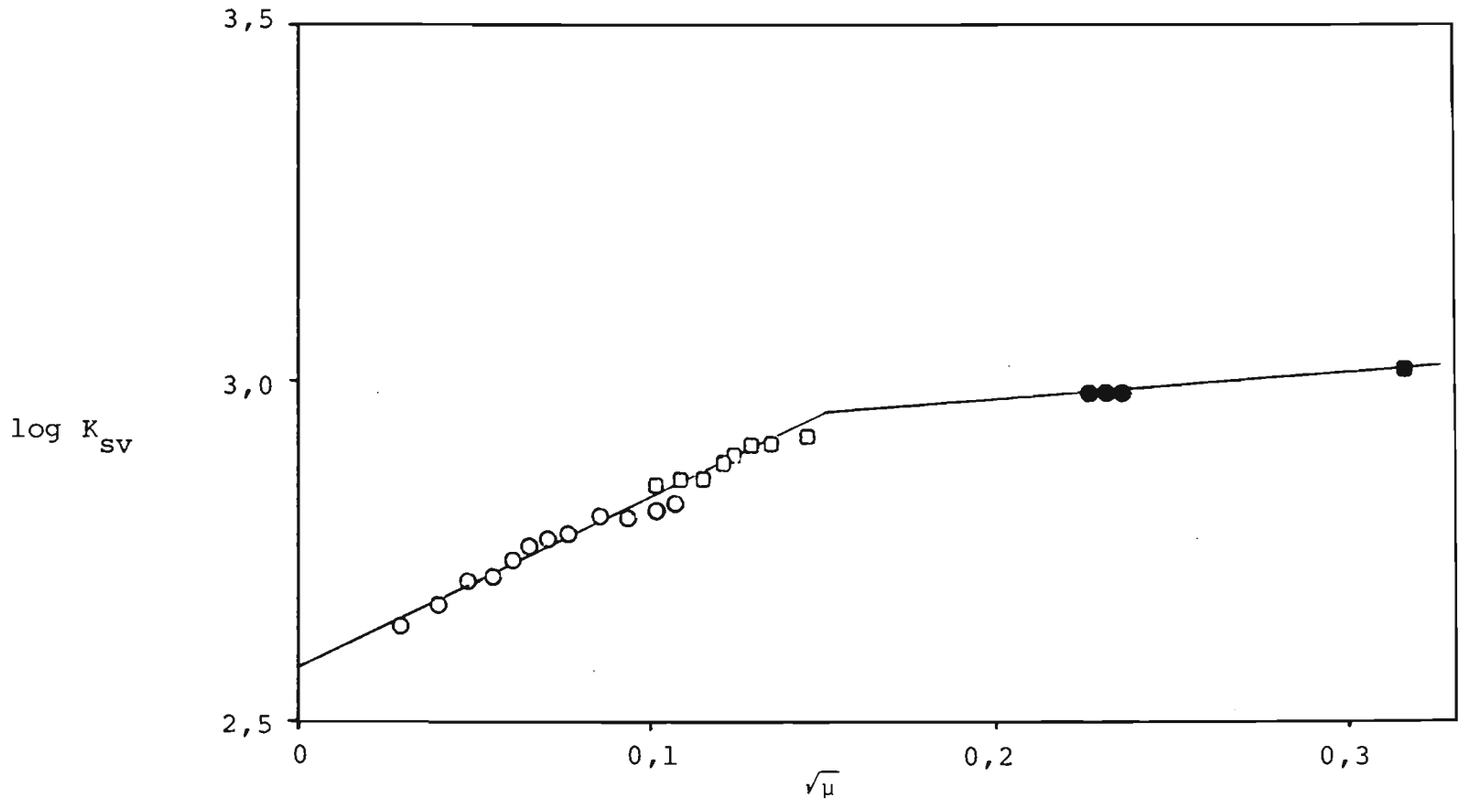


FIGURA 11. Efeito de Força Iônica Sobre a Supressão da Emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ por $C_{12}CP$; Os Símbolos Correspondem Aos da Figura 5.

a ionização da micela(vide Discussão). Quando os valores da raiz que aparece na Eq.58 são superiores a 0,15 então nós empregamos um valor constante (880 M^{-1}) para K_{sv}. Os valo - res calculados desta maneira podem ser apreciados na Figura 21.

As constantes de velocidade para a hidrólise al - calina de $C_{16}CP$ dependem da concentração de $C_{16}CP$(vide su - pra). Esta autocatálise, mesmo para concentrações de C_{16} CP da ordem de $10^{-5}M$, é interpretada em termos de uma agrega - ção do detergente abaixo da CMC (agregação pré-micelar).Des conhecendo-se a natureza e a extensão desta agregação, não se pode analizar os dados da supressão por $C_{16}CP$ à luz do modelo simples (uma equação analoga à Eq.56). Estudos ainda em andamento no nosso laboratório sobre a condutividade-específica[36] e sobre as constantes de velocidade para a hidrólise alcalina em função da concentração de $C_{16}CP$, devem fornecer maiores detalhes a respeito desta agregação.

IV.2 PARTIÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE SUBSTRATOS EM SOLUÇÕES MICELARES.

A medida da constante de partição ($K_1/\bar{N}$) de um supressor, por meio das Eqs. 45 e 46 (vide Modelos), requer não só que o emissor esteja localizado exclusivamente na fase aquosa intermicelar, como também que o supressor obdeça a uma distribuição do tipo Poisson. Achamos importante, portanto, testar estas equações através do estudo de um sistema simples.

Assim sendo, com base nos resultados acima descritos, escolhemos $Ru(bipy)_3^{2+}$ como emissor e CTAB como detergente. Para evitar os efeitos indesejáveis da força iônica sobre a constante de Stern-Volmer, empregamos um supressor não carregado ($Z_1 Z_2 = 0$ na Eq.47) do estado excitado de $Ru(bipy)_3^{2+}$. Destes supressores,[26,31] o que tem a maior solubilidade em água ($2,80 \times 10^{-3}$M,15°C)[37] e as propriedades químicas mais adequadas é o 1,3-dinitrobenzeno (DNB).

Os resultados da supressão da emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ ($3,0 \times 10^{-5}$M) por DNB, para diversas concentrações de CTAB, são dados na Tabela 9 e podem ser apreciados na Figura 12. Utilizando o valor da constante de Stern-Volmer (2000 M^{-1}), determinado na ausência de CTAB, podemos calcular: a) a concentração de DNB na fase aquosa, $[DNB]_{Aq}$, quando CTAB está presente na solução (Eq.44); b) a relação das concentrações de DNB nas fases aquosas e micelar, isto é: $[DNB]_{mic} / [DNB]_{Aq}$ (vide Eq.42); c) o número médio ($\bar{n}$) de DNB por micela, ou seja:

TABELA 9. Valores de ϕ_{em}^{o}/ϕ_{em} para a Supressão da Emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ por DNB em Presença de CTAB.

[CTAB], M	$[DNB]_{tot}$, Mx10^3	ϕ_{em}^{o}/ϕ_{em}	$[DNB]_{Aq}$, Mx10^3	$[DNB]_{mic}/[DNB]_{Aq}$	$\bar{n}$
0	0	1,00	———	0	———
0	0,60	2,13	0,60	0	———
0	1,20	3,44	1,20	0	———
0	1,80	4,63	1,80	0	———
0	2,40	6,07	2,40	0	———
		β_o= 2000M^{-1}			
0,010	0	1,00	———	———	———
0,010	0,60	1,72	0,36	0,57	2,0
0,010	1,20	2,48	0,74	0,65	3,8
0,010	1,80	3,33	1,16	0,56	5,4
0,010	2,40	4,10	1,55	0,64	7,2
		β_1= 1240M^{-1}		0,61 ± 0,05	
0,020	0	1,00	———	———	———
0,020	0,60	1,52	0,26	1,17	1,4
0,020	1,20	2,08	0,54	1,26	2,6
0,020	1,80	2,66	0,83	1,19	3,9
0,020	2,40	3,27	1,13	1,23	5,0
		β_2= 905		1,21 ± 0,04	

TABELA 9. Continuação.

$[CTAB]$, M	$[DNB]_{tot}$, $Mx10^3$	$\frac{\phi_{em}^o}{\phi_{em}}$	$[DNB]_{Aq}$, $Mx10^3$	$\frac{[DNB]_{mic}}{[DNB]_{Aq}}$	$\bar{n}$
0,040	0	1,00	———	———	———
0,040	0,60	1,33	0,16	2,42	0,84
0,040	1,20	1,63	0,31	2,87	1,7
0,040	1,80	2,02	0,51	2,56	2,5
0,040	2,40	2,35	0,67	2,76	3,3
		β_4= 550 M^{-1}		2,65 ± 0,20	
0,060	0	1,00	———	———	———
0,060	0,60	1,26	0,13	3,35	0,6
0,060	1,20	1,49	0,24	3,99	1,2
0,060	1,80	1,76	0,38	3,78	1,8
0,060	2,40	2,16	0,58	3,37	2,3
		β_6= 435 M^{-1}		3,6 ± 0,3	
0,080	0	1,00	———	———	———
0,080	0,60	1,15	0,08	6,53	0,50
0,080	1,20	1,37	0,18	5,42	0,98
0,080	1,80	1,62	0,31	4,85	1,4
0,080	2,40	1,79	0,39	5,42	1,9
		β_8= 300 M^{-1}		5,6 ± 0,7	

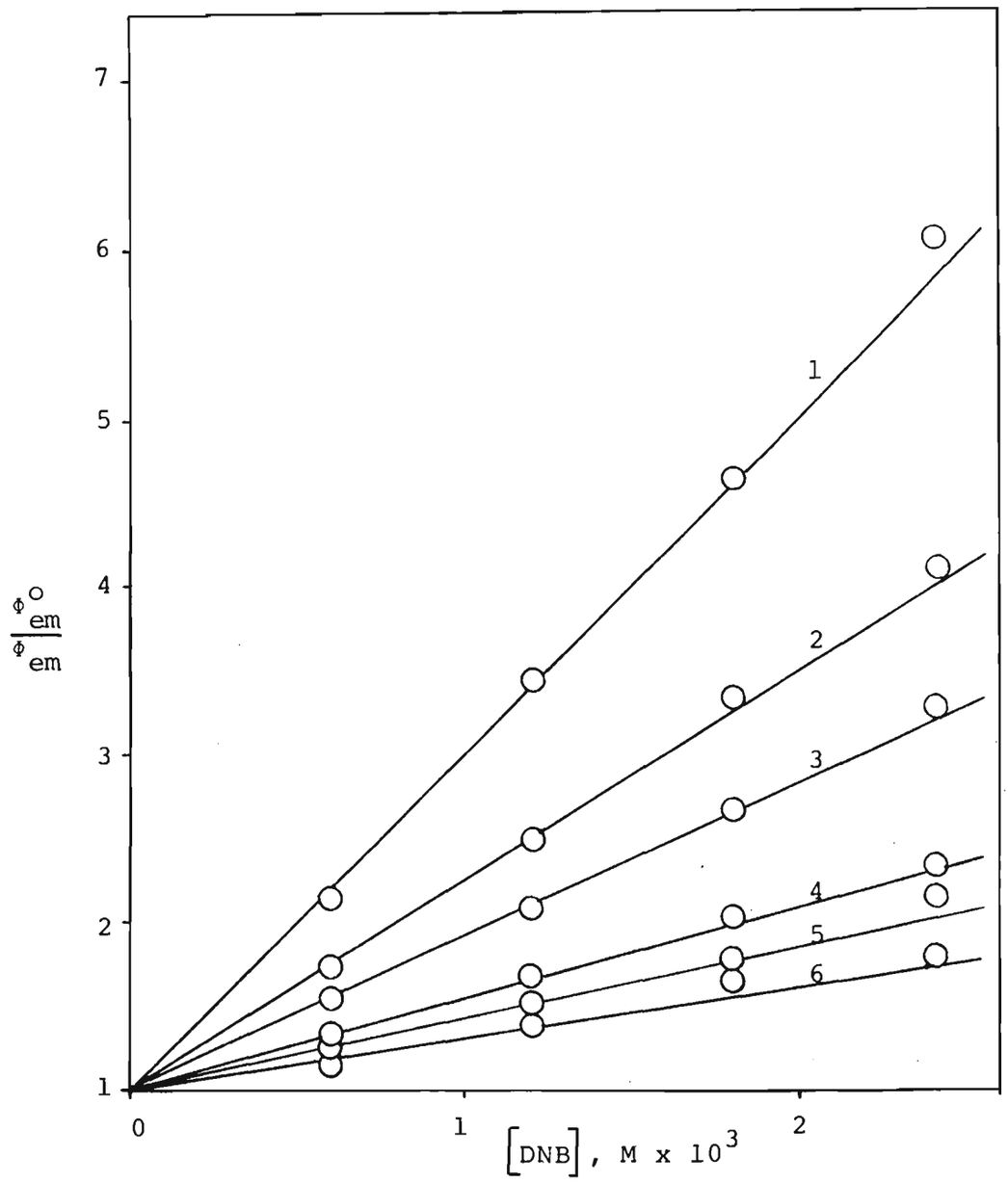


FIGURA 12. Gráficos de Stern-Volmer para a Supressão da Emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ por DNB. Curva 1, água; Curva 2, CTAB 0,010M; Curva 3, CTAB 0,020M; Curva 4, CTAB 0,040M; Curva 5, CTAB 0,060M; Curva 6, CTAB 0,08M.

$$\bar{n} = \frac{[DNB]_{mic}}{[CTAB]_{mic}} = \frac{[DNB]_{mic}\,\bar{N}}{[CTAB]_{tot} - CMC} \qquad (59)$$

empregando-se um número de agregação $\bar{N}$ = 75 para o CTAB[19] e o valor da sua CMC sob estas condições ($9X10^{-4}M$)[1]; d) os coeficientes angulares β_D e β_o na presença e ausência de CTAB. Estes valores assim calculados são apresentados na Tabela 9. Nota-se que o valor da relação $[DNB]_{mic}/[DNB]_{Aq}$ - depende, dentro do erro experimental, somente de $[CTAB]$, sendo independente da $[DNB]_{total}$ numa faixa de concentração compreendida entre $0,6 \times 10^{-3}$ e $2,4 \times 10^{-3}M$ e de $\bar{n}$ entre 0,5 e 7,2. Um gráfico (Figura 13) dos dados para - β_D e β_o, segundo a Eq.46, fornece um valor de $66 \pm 4\ M^{-1}$ para $K_1/\bar{N}$.

Uma vez testado o modelo, o mesmo foi aplicado para a determinação das constantes de partição ($K_1/\bar{N}$) dos brometos de N- dodecil-,N-decil- e N-octil-p-cianopiridínio (isto é, $C_{12}CP$, $C_{10}CP$ e C_8CP, respectivamente) nas micelas de CTAB. Note que a constante de Stern-Volmer (K_{SV}) para a supressão da emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ por estes compostos, depende da " força iônica efetiva". Portanto, é importante - mantermos a "força iônica efetiva" constante na fase aquosa intermicelar, a fim de evitarmos variações de K_{SV} com a concentração de CTAB.

Com este intúito, nós adotamos alguns critérios - empíricos para mantermos uma força iônica efetiva de 50mM na fase aquosa intermicelar. A Eq. 49 indica que a " força iônica efetiva" deveria ser aproximadamente 0,5 $[CTAB]_{total}$

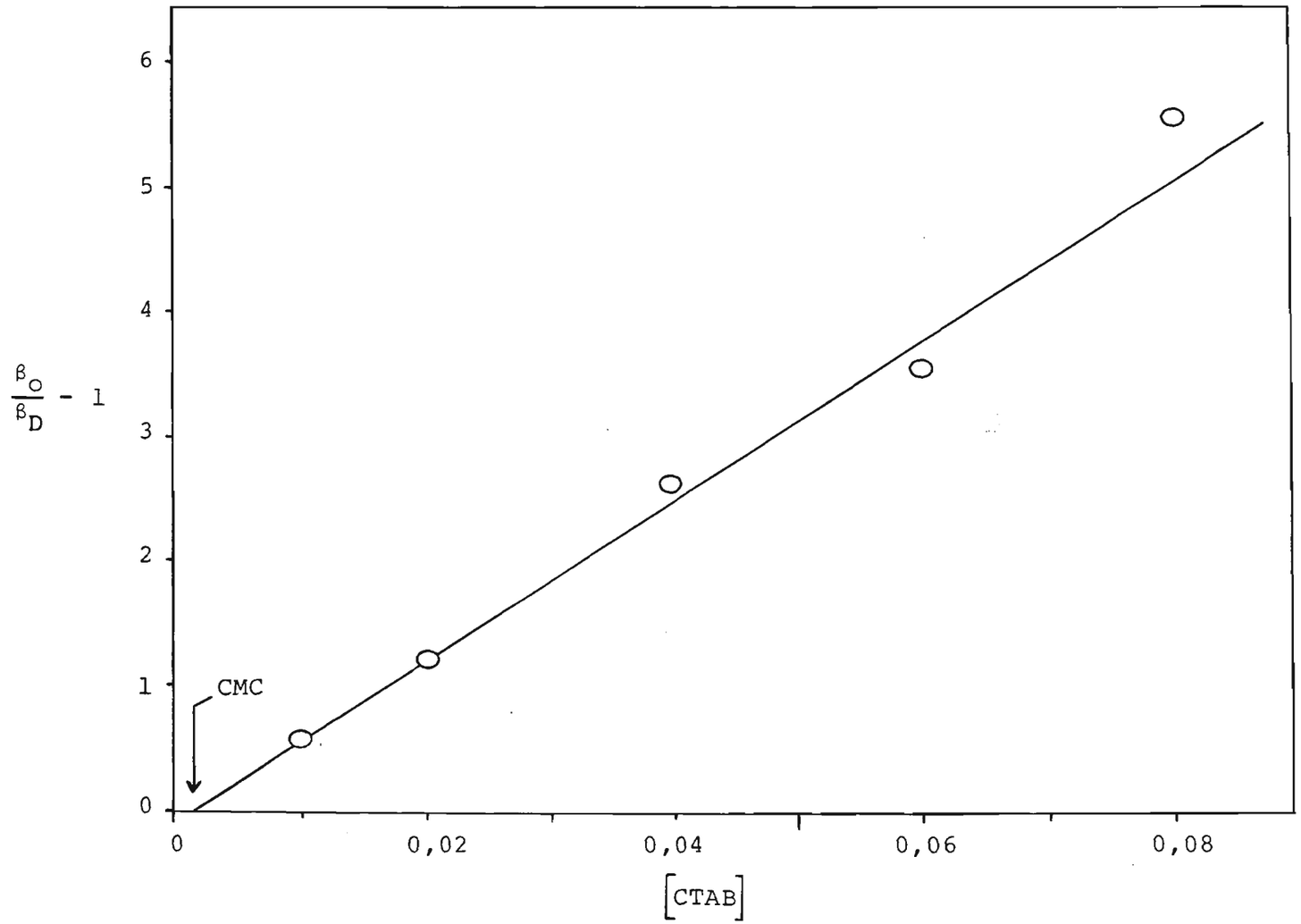


FIGURA 13. Determinação da Constante de Partição ($K_1/\bar{N}$) de DNB com as Micelas de CTAB

Por esta razão e outras(vide Discussão) nós adicionamos às soluções contendo CTAB, quantidades de KBr calculadas usando a seguinte equação:

$$0{,}050M = [KBr] + 0{,}45[CTAB]_{tot} \qquad (60)$$

Experiências sobre a supressão da emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ ($3{,}6X10^{-5}M$) por C_2CP em KBr 50 mM e em soluções micelares de CTAB (completando-se com KBr segundo a Eq.60) mostraram que K_{sv} realmente mantém-se constante(±5 % Tabela 10) em toda a faixa de concentração de CTAB (0,005 - 0,08 M).

Resultados obtidos para a supressão da emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ ($3{,}6 \times 10^{-5M}$) por $C_{12}CP$, $C_{10}CP$ e C_8CP em condições idênticas, podem ser vistos nas Tabs. 11-13 e Figs.14-16. Nota-se que, à semelhança do DNB (compare com a Figura 12), o comportamento da supressão depende somente da $[CTAB]_{total}$. Os valores de $K_1/\bar{N}$ para $C_{12}CP$, $C_{10}CP$ e C_8CP podem ser obtidos gratificamente a partir da Figura 17, para a qual fizemos uso da Eq.46; os valores obtidos são os seguintes:

$C_{12}CP$: $K_1/\bar{N} = 175 \pm 10\ M^{-1}$

$C_{10}CP$: $K_1/\bar{N} = 16 \pm 1\ M^{-1}$

$C_8\ CP$: $K_1/\bar{N} = 2{,}7 \pm 0{,}3\ M^{-1}$

TABELA 10. Valores de K_{sv} para a Supressão da Emissão de - $Ru(bipy)_3^{2+}$ (27°C) por C_2CP em Presença de CTAB e KBr.

[CTAB], M	[KBr], M	K_{sv} [a], M^{-1}	$\phi^o_{em}/\phi_{em}{}^o$ (CTAB)
0	0,050	840	1,00
0,0050	0,050	810	——
0,010	0,046	840	1,01
0,020	0,041	810	0,98
0,030	0,037	815	1,01
0,040	0,032	810	1,00
0,060	0,023	810	0,98
0,080	0,019	810	1,00

a) ± 5%

b) Relação entre os rendimentos quânticos de emissão, na ausência ($\phi_{em}{}^o$) e na presença ($\phi_{em}{}^o{}_{CTAB}$) de CTAB, sem o supressor.

TABELA 11. Valores de ϕ_{em}^{o}/ϕ_{em} para a Supressão da Emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ (27^oC) por $C_{12}CP$ em Presença de CTAB.

$[C_{12}CP]$ M x 10^3	ϕ_{em}^{0}/ϕ_{em}		
	OM CTAB	0,010M CTAB	0,020M CTAB
0	1,00	1,00	1,00
0,54	1,56	1,21	1,13
1,08	2,12	1,41	1,27
1,63	2,67	1,60	1,39
2,17	3,29	1,79	1,51
2,71	3,83	1,96	1,64
3,25	4,47	2,13	1,75
	$\beta_o=1040M^{-1}$	$\beta_{0,01}=366M^{-1}$	$\beta_{0,02}=240M^{-1}$

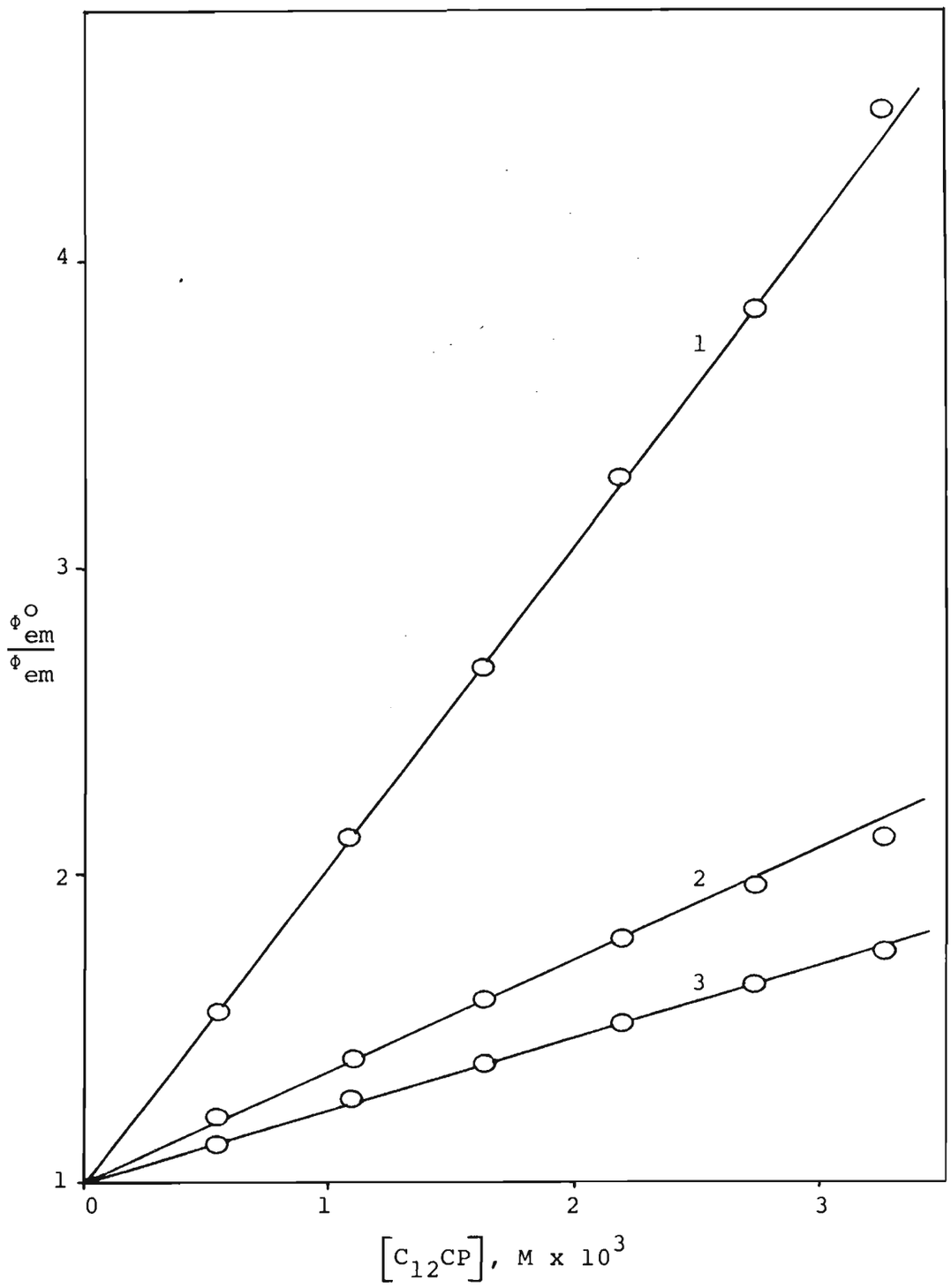


FIGURA 14. Gráficos de Stern-Volmer para a Supressão da Emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ por $C_{12}CP$: Curva 1, CTAB 0M; Curva 2, CTAB 0,010M; Curva 3, CTAB 0,020M.

TABELA 12. Valores de ϕ_{em}^{o}/ϕ_{em} para a Supressão da Emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ (27°C) por $C_{10}CP$ em Presença de CTAB.

$[C_{10}CP]$ M x 10^3	ϕ_{em}^{o}/ϕ_{em}				
	OM CTAB	0,010M CTAB	0,020M CTAB	0,030M CTAB	0,040M CTAB
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,53	1,48	1,42	1,38	1,31	1,30
1,07	1,96	1,84	1,73	1,63	1,60
1,60	2,45	2,25	2,12	1,96	1,86
2,13	3,00	2,65	2,47	2,25	2,17
2,67	3,54	3,08	2,84	2,59	2,48
3,20	4,01	3,54	——	2,90	2,80
	β_o= 915 M^{-1}	$\beta_{0,01}$=790M^{-1}	$\beta_{0,02}$=700M^{-1}	$\beta_{0,03}$=595M^{-1}	$\beta_{0,04}$=555M^{-1}

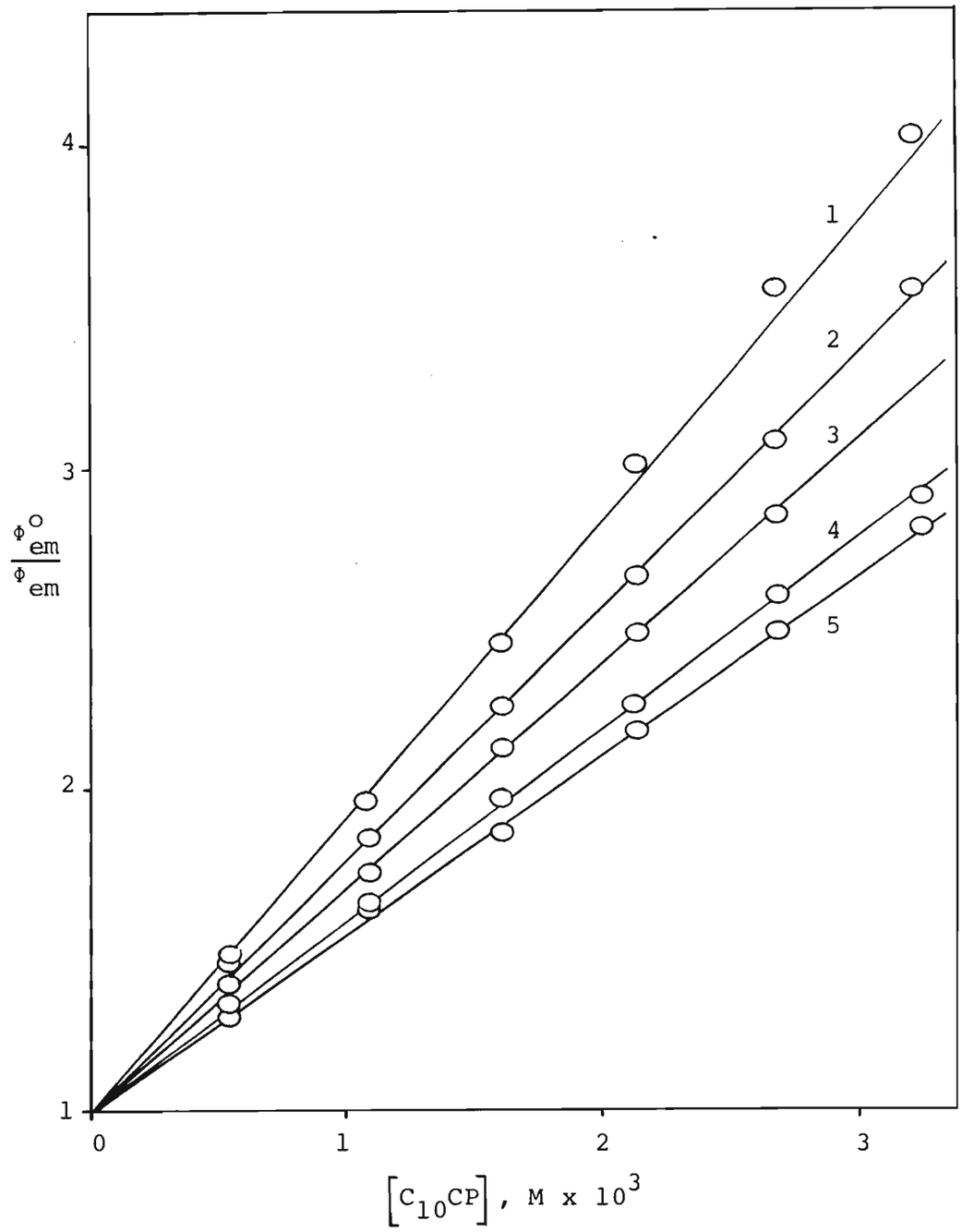


FIGURA 15. Gráficos de Stern-Volmer para a Supressão da Emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ por $C_{10}CP$: Curva 1, CTAB 0M; Curva 2, CTAB 0,010M; Curva 3, CTAB 0,020M; Curva 4, CTAB 0,030M; Curva 5, CTAB 0,040M.

TABELA 13. Valores de ϕ_{em}^{o}/ϕ_{em} para a Supressão da Emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ (27°C) por C_8CP em Presença de CTAB.

$[C_8CP]$ M x 10^3	ϕ_{em}^{o}/ϕ_{em}			
	OM CTAB	0,040M CTAB	0,060M CTAB	0,080M CTAB
0	1,00	1,00	1,00	1,00
0,54	1,50	1,43	1,44	1,41
1,07	1,98	1,88	1,87	1,81
1,61	2,48	2,33	2,31	2,21
2,15	2,97	2,77	2,72	2,60
2,68	3,49	3,34	3,16	3,00
3,21	3,96	3,65	3,65	3,45
	β_o= 920 M^{-1}	$\beta_{0,04}$=825M^{-1}	$\beta_{0,06}$=800M^{-1}	$\beta_{0,08}$= 755 M^{-1}

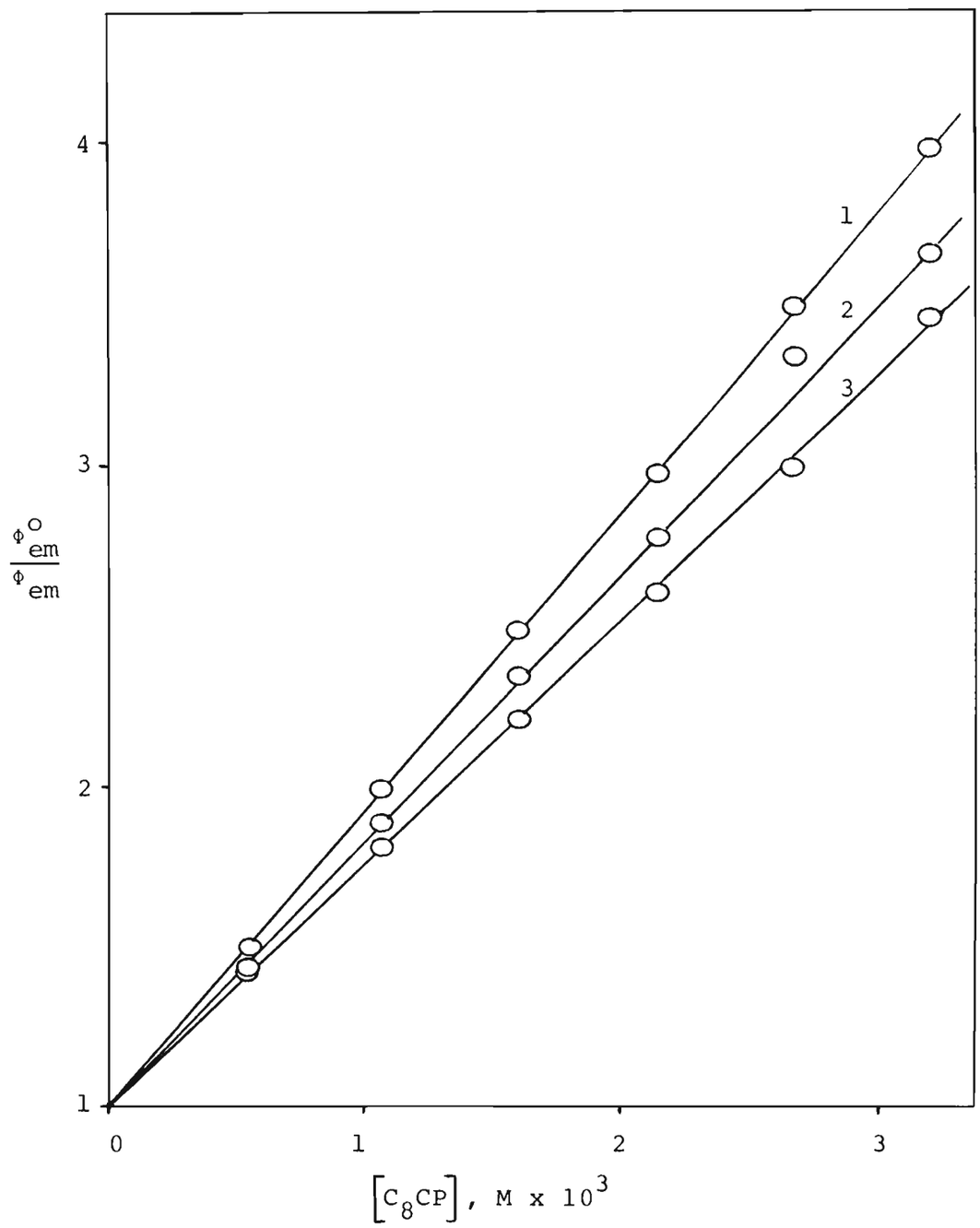


FIGURA 16. Gráficos de Stern-Volmer para a Supressão da Emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ por C_8CP: Curva 1, CTAB 0M; Curva 2, CTAB 0,040M; Curva 3, CTAB 0,080M.

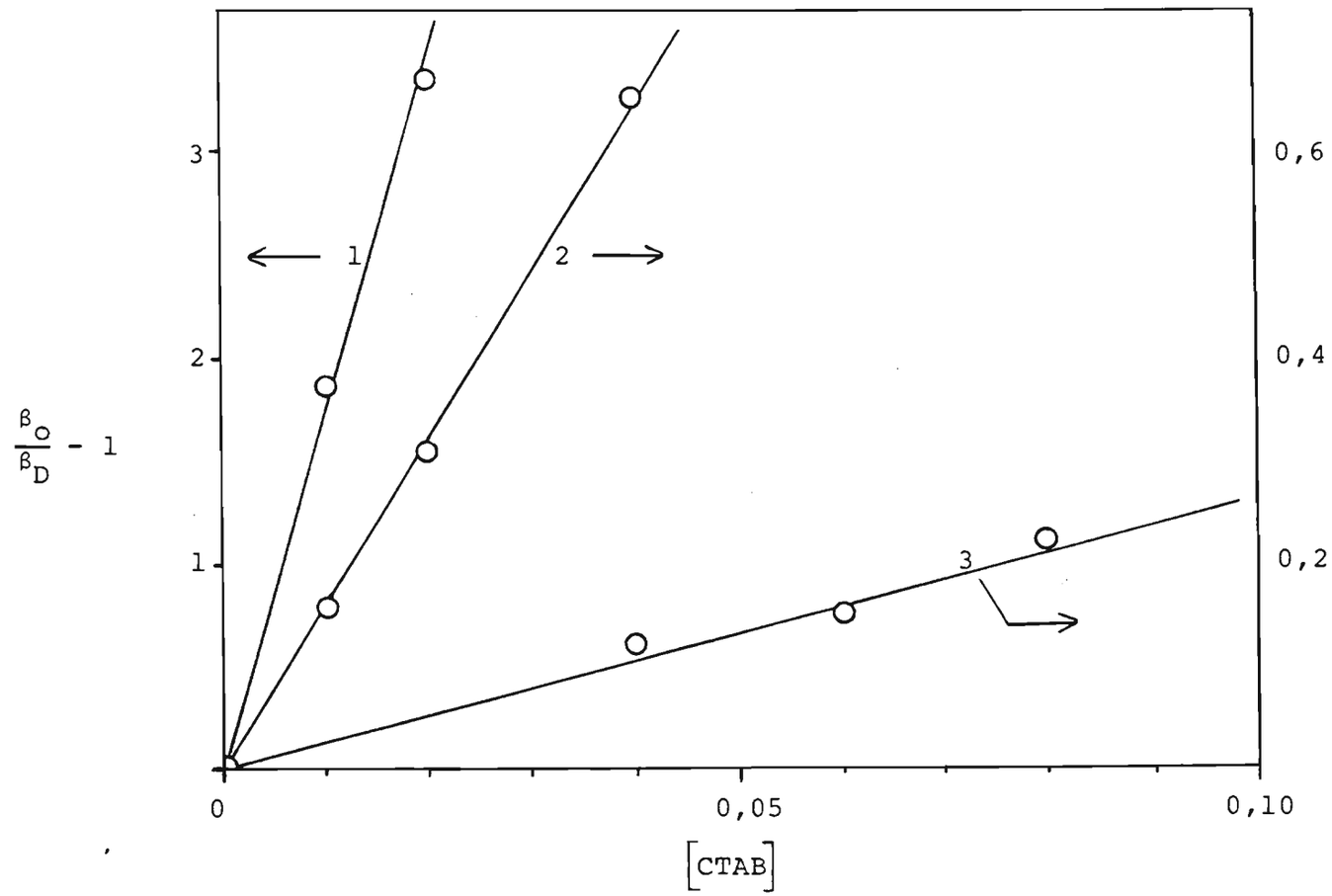


FIGURA 17. Determinação das Constantes de Partição ($K_1/\bar{N}$) de $C_{12}CP$ (Curva 1), $C_{10}CP$ (Curva 2) e C_8CP (Curva 3) com as Micelas de CTAB.

V. DISCUSSÃO

V. 1 O SIGNIFICADO DE "FORÇA IÔNICA" EM SOLUÇÕES MICELARES.

V. 1.1 "FORÇA IÔNICA" E REAÇÕES ENTRE IONS EM SOLUÇÕES ISOTRÓPICAS.

Há muito tempo, sabe-se que as constantes de velocidades para reações entre espécies iônicas são sensíveis as variações do ambiente iônico do meio. Estas variações podem ser induzidas tanto pela variação das concentrações dos próprios ions reativos como também pela adição de outros sais não reativos como é o caso dos eletrólitos inertes.

Qualitativamente, o efeito de sais sobre a constante de velocidade para uma reação entre ions pode ser resumido como tendo o seguinte comportamento: quanto maior a concentração do sal no meio, tanto menor será a constante para reações entre ions de cargas opostas e maior a constante para reações entre ions de cargas iguais. [35, 38].

O ponto de partida para tratamento teóricos do efeito cinético primário de sais é geralmente a equação de Brønsted-Bjerrum:[38]

$$k_s = k_o F \qquad (61)$$

que na sua forma logarítmica pode ser escrita como:

$$\log k_s = \log k_o + \log F \qquad (62)$$

onde k_s e k_o são as constantes de velocidade na presença e na ausência (diluição infinita) do sal, sendo F um coeficiente que descreve o efeito do sal.

Supondo-se que dois ions M e N reagem através de de um complexo ativado MN, isto é:

$$M + N \underset{}{\overset{K_{MN}}{\rightleftharpoons}} MN \xrightarrow{k_{MN}} \text{produtos} \qquad (63)$$

então, a velocidade de reação dependerá da concentração de MN da seguinte maneira:

$$-\frac{dM}{dt} = k_{MN} \left[M\ N \right] \qquad (64)$$

Em termos do efeito de sais sobre a constante de equilí - brio K_{MN} , chega-se ao seguinte resultado:[38]

$$\frac{k_{obs}}{\left[N\right]} = k_s = k_o F = k_o \frac{f_M f_N}{f_{MN}} \qquad (65)$$

onde os f_i representam os coeficientes de atividade de M, N e MN.

Existe no entanto uma outra alternativa basea - da na equação de Poisson-Boltzman. Uma vez que as forças coulômbicas entre M e N são contrabalançadas pela energia térmica das partículas, pode-se descrever $\left[MN\right]$ em termos da concentração média de ions N a uma distância r do ion M;[38,39] neste caso, r é o raio da secção de choque para a reação entre M e N:

$$\left[MN\right] \propto \left[M\right] \left[N\right] e^{-\epsilon Z_N \psi_M / kT} \qquad (66)$$

Nesta equação, ϵ é a carga eletrônica unitária, Z_N é a carga do ion N e ψ_M é o potencial elétrico a uma distancia r de M. Neste caso, pode-se escrever:[38]

$$\frac{k_{obs}}{[N]} = k_s = k_o F = k_o e^{-\epsilon z_N \psi_M / kT} \tag{67}$$

De acordo com estes tratamentos, o problema da descrição de efeitos de sais reduz-se à formulação de expressões explicitas, ou para os vários coeficientes de atividade (Eq.65) ou para ψ_m (Eq.67). Aplicando-se a teoria simples de Debye- Hückel ($\epsilon z_N \psi_M / kT \ll 1$), ambos os tratamentos fornecem, no limite de alta diluição, uma equação do tipo:[38]

$$\log k_s = \log k_o + 2Az_M z_N \sqrt{\mu} \tag{68}$$

onde A é uma constante que depende do meio (0,51 para água) Z_M é a carga do ion M e a força iônica μ é definida pela Eq. 48. Para soluções menos diluidas, os dois tratamentos fornecem uma equação do tipo:[38]

$$\log k_s = \log k_o + 2Az_M z_N \frac{\sqrt{\mu}}{1 + B\mathring{a}\sqrt{\mu}} \tag{69}$$

onde o produto de B, que é uma constante do meio (0,33 para água), por $\mathring{a}$, um parâmetro para o qual não existe um significado físico muito preciso, é proximo de unidade.

Para soluções mais concentradas do sal, várias equações semi-empíricas para os f_i têm sido empregadas, dando origem as seguintes equações para k_s :[38]

$$\log k_s = \log k_o + 2A z_M z_N \sqrt{\mu} - B'\mu \tag{70}$$

$$\log k_s = \log k_o + 2A z_M z_N \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - B''\mu \tag{71}$$

Nestas equações, B' e B" são constantes empíricas. Como alternativa, pode-se calcular F a partir da Eq.67 integrando-se numéricamente a equação de Poisson-Boltzman .

De uma forma geral, até 1949 pensava-se que os efeitos de sais sobre a constante de velocidade para reações entre ions, isto é, o efeito cinético primário de sais podiam ser quantitativamente descritos de acordo com este formalismo. Porém, em 1949 Olson e Simpson[40] chamaram a atenção para as deficiências do conceito clásico de força iônica e enunciaram o princípio das interações específicas entre ions de cargas opostas. Basicamente, este princípio diz que a concentração e a valência dos ions de carga oposta àquelas dos ions reativos são os fatores determinantes do efeito cinético primário e não a força iônica clássica como supunha-se até então. Desde então, a importância de tais interações específicas, que podem ou não incluir a formação de pares iônicos, principalmente quando em presença de ions polivalentes, tem sido amplamente demonstrada.

Atualmente, não existe um tratamento teórico que englobe de maneira quantitativa, todos os efeitos cinéticos primários de sais. No entanto, pode-se dizer [38] que o comportamento "clássico", isto é, aquele esperado considerando-se a força iônica, é geralmente observado para reações entre ions de cargas opostas, Isto deve-se ao fato de que as respectivas interações dos ions positivos e negativos do eletrólito inerte com os ions reativos negativos e positivos, estão implícitas na definição da força iônica. Por outro lado, o conceito de força iônica é totalmente falho

quando aplicado às reações entre ions de cargas iguais. Nestes casos, o fator determinante parece ser a concentração do ion do eletrólito inerte de carga oposta (contra ion) àquela dos ions reativos. Quando esta concentração é mantida constante, então a velocidade da reação é muito pouca influenciada pelas variações da valência do ion do eletrólito inerte de carga igual (co ion) àquela dos ions reativos.

Estes efeitos específicos do contraion do eletrólito, tornam-se particularmente evidentes em reações de transferência de eletrons. Além do mais, tais reações são extremamente sensíveis a outros fatores não incluidos nos tratamentos acima mencionados, como por exemplo é o caso da formação de pares iônicos.[38] As reações de nosso interesse, isto é, a supressão dos estados excitados de $Ru(bipy)_3^{2+}$ por N- alquil -p-cianopiridínios e de PBTA por HPCl são, indubitavelmente, reações onde ocorre a transferência de um eletron do emissor excitado para o supressor.[28, 31, 32]

Sendo reações entre dois ions de cargas positivas, podemos esperar que a constante de velocidade para a supressão será muito mais sensível aos ions de carga negativa, do que àqueles de carga positiva, presentes na solução.

Para a análise dos resultados obtidos sobre o efeito de sais na constante de Stern-Volmer (na ausência de micelas) fizemos uso de uma equação simples como é a Eq. 47. Esta equação é análoga à Eq. 68, mais difere desta por tratar A como um parâmetro ajustável, que correlaciona $\log K_{sv}$ com $\sqrt{\mu}$. Esta escolha foi baseada nas seguintes considerações:

a) para nossa finalidade é necessário conhecermos somente o comportamento empírico de K_{sv} em função da concentração de sal;

b) Equações análogas às Eqs.69,70 e 71 não forneceram correlações melhores;

c) Uma vez que os sais e detergentes empregados são, em princípio, eletrólitos 1:1, a força iônica clássica na ausência de micelas é igual a concentração de contraion presente na solução.

No entanto, devemos considerar que, nas nossas condições, a equação empregada é desprovida de fundamento teórico; portanto, julgamos de pouca utilidade pensarmos em atribuir um significado absoluto aos coeficientes angulares obtidos. Apesar disto, notamos algumas diferenças interessantes entre a supressão da emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ por $C_{12}CP$ abaixo de sua CMC e aquela por C_2CP. Embora os valores de log K_{sv}^o para os dois supressores sejam iguais dentro do erro experimental, os efeitos de KBr sobre o valor de log K_{sv} são bastante diferentes. No caso de C_2CP, o valor de log K_{sv} aumenta gradualmente com o aumento da concentração de sal (Figura 7). Por outro lado, além de ser mais sensível a sais do que no caso de C_2CP, o valor de log K_{sv} para a supressão por $C_{12}CP$ atinge assimtoticamente um valor limitante (Figura 11). A partir deste valor limitante (log $K_{sv} \simeq 3,02$), calculamos que $K_{sv} \simeq 1050\ M^{-1}$. Com $\tau_{em}^o = 435$ n seg,[30] obtemos (eq.21) um valor limitante de $k_2 \simeq 2,4 \times 10^9\ M^{-1}\ seg^{-1}$, o qual é aproximadamente

um terço daquele de difusão em água (7×10^9 M^{-1} seg^{-1}).[35] Este comportamento diferencial poderia refletir tanto a formação de pares iônicos entre $C_{12}CP$ e brometo como uma mudança sutil no mecanismo de transferência do eletron, o que certamente merece um estudo mais detalhado no futuro.

V. 1. 2 "FORÇA IÔNICA" E AS PROPRIEDADES DA MICELA

Vários estudos têm demonstrado que as propriedades das micelas são bastante sensíveis à presença de espécies iônicas no meio. No caso de detergentes iônicos, a adição de sais leva a uma diminuição do valor da CMC e a um crescimento do tamanho da micela ($\bar{N}$ maior). Por outro lado estudos realizados por Romsted[41] indicam que α, o grau de ionização da micela, é relativamente insensível à presença de sal.

Quando o sal tem um ion comum com o detergente, torna-se então possível correlacionar a CMC e $\bar{N}$ com $[CI]_{sal}$ a concentração deste ion comum, através das seguintes equações empíricas:[1,6a,41,42]

$$\log CMC = C_1 - C_2 \log (CMC + [CI]_{sal}) \quad (72)$$

$$\log \bar{N} = C_3 + C_4 \log (CMC + [CI]_{sal}) \quad (73)$$

Combinando estas duas equações, nós podemos mostrar que:[42]

$$\log CMC = C_5 - C_6 \log \bar{N} \quad (74)$$

Esta diminuição da CMC pode ser tratado em termos dos modelos de micelização anteriormente apresentados (vide Introdução). Escrevendo-se a Eq.8 em termos de concentrações teremos que:

$$-\frac{\log K'_{eq}}{\bar{N}} = \log[\text{monômero}] + (1-\alpha)\log[\text{contraion}] \quad (75)$$

No entanto, para um sal que tem um ion em comum com o detergente, $[\text{monômero}] \simeq \text{CMC}$ e $[\text{contraion}] \simeq \text{CMC} + [\text{CI}]_{sal}$, onde $[\text{CI}]_{sal}$ é a concentração do ion comum do sal. Desta forma, podemos escrever:

$$\log \text{CMC} = -\frac{\log K'_{eq}}{\bar{N}} - (1-\alpha)\log(\text{CMC} + [\text{CI}]_{sal}) \quad (76)$$

Esta equação é semelhante a Eq. 72 e tem sido largamente empregada na determinação de α, o grau de ionização da micela.[1, 41] Contudo, é importante enfatizarmos que a Eq. 76 não é formalmente correta uma vez que $\bar{N}$ (e talvez K'_{eq}) varia com a concentração de sal (vide infra).

Por esta razão é que passamos a considerar a partição de um monômero livre com a micela de tamanho mais provável ($M_{\bar{N}}$) para uma concentração constante de sal, isto é:[9]

$$\text{monômero} + M_{\bar{N}} \underset{}{\overset{K_m}{\rightleftharpoons}} M_{\bar{N}+1} \quad (77)$$

Desde que $[M_{\bar{N}}] \simeq [M_{\bar{N}+1}]$ (as micelas são polidispersas) e $[\text{monômero}] \simeq \text{CMC}$, então teremos que:

$$K_m = \frac{[M_{\bar{N}+1}]}{[M_{\bar{N}}][\text{monômero}]} \simeq \frac{1}{\text{CMC}} \quad (78)$$

Tomando-se a fração molar como referência, podemos então escrever, como de costume:

$$\Delta G^o_m = -RT \ln \frac{55,5}{\text{CMC}} = \Delta U^o_m + W_m \quad (79)$$

que pode ser escrita da seguinte forma:

$$2,3\ RT \log \frac{\text{CMC}}{55,5} = \Delta U^o_m + W_m \quad (80)$$

Lembrando que ΔU_m°, a contribuição hidrofóbica para a energia livre, deve ser relativamente insensível à presença de sal, é possível utilizarmos as Eqs. 72 e 80 para mostrar que:

$$W_m = C_7 - C_8 \log (CMC + [CI]_{sal}) \qquad (81)$$

Na realidade, esta última equação está desprovida de fundamentos teóricos sólidos, uma vez que as formas explicitas de W_m provavelmente envolvem funções de $\sqrt{CMC + [CI]_{sal}}$, geralmente complexas.[4,6,7,9]

A Eq. 73, e consequentemente a Eq.74, também não estão fundamentadas em conceitos teóricos justificáveis. Recentemente, Ninham e col.[7] derivaram a seguinte equação semi-empírica:

$$\log CMC = C_9 + C_{10} (\bar{N})^{-\frac{1}{3}} \qquad (82)$$

que demonstra a correlação existente entre os dados experimentais e que reproduz as medidas tão bem quanto a Eq.74.

A literatura demonstra claramente que tanto a CMC como o $\bar{N}$ da micela de detergentes iônicos são, antes de mais nada, determinados pela concentração do ion comum do eletrólito, $[CI]_{sal}$, livre na fase aquosa intermicelar, e não pela força iônica clássica do meio. Já em 1948, Debye[43] notou que os valores para $\bar{N}$ e CMC de cloreto de N-dodecilamônio variam com $[Cl^-]$; além do mais, ele observou que esta variação é independente do cátion do eletrólito. Mais tarde, em 1949, Ralson e col.[44] demonstraram que a CMC de cloreto de N-dodecil piridínio depende somente de $[Cl^-]$ quando o eletrólito adicionado for HCl, NaCl ou $BaCl_2$.

Dados mais detalhados de Wasik e Hubbard[45] demonstram um comportamento semelhante (Tabela 14), corrobando aquelas observações.

Estes dados indicam que as propriedades da micela de detergentes positivos devem ser ligeiramente influenciadas pela nossa escolha do cation do eletrólito. Além disso, se consequirmos efetivamente manter constante a concentração do contra ion na fase aquosa intermicelar, enquanto variamos a concentração do detergente, devemos esperar que estas propriedades não serão alteradas.

V. 1. 3 "FORÇA IÔNICA" E REAÇÕES ENTRE IONS EM SOLUÇÕES MICELARES

No caso de reações entre ions hidrofílicos em soluções micelares, o efeito cinético observado dependerá de outros fatores além daqueles existentes em soluções isotrópicas. Dependendo das cargas dos ions reativos, a presença do sal pode dar origem a uma série de efeitos como: catálise na superfície da micela, [1,41] depleção de um dos ions reativos por ligação com a superfície da micela[41] e concentração dos ions reativos na fase aquosa intermicelar.[41]

Quando consideramos uma reação entre ions hidrofílicos de cargas opostas, podemos prever que sua velocidade diminuirá com o aumento da concentração do detergente iônico, simplesmente considerando a ionização da micela. Além disso, a ligação de um dos ions reativos na superfície da micela, isto é, daquele de carga oposta à da micela, dimi -

TABELA 14. Efeitos de Sais sobre as Propriedades de Micelas de Sulfato de Tetradecil trimetil amônio (TTAS) e Brometo de Dodecil trimetil amônio (DTAB).[45]

Detergente	Sal	[Sal], M	[CI], M	CMC, mM	$\bar{N}$	α
TTAS	Na_2SO_4	0,010	0,010	0,82	83	0,055
TTAS	Na_2SO_4	0,020	0,020	0,77	86	0,079
TTAS	$MgSO_4$	0,020	0,020	0,89	85	0,011
TTAS	$La_2(SO_4)_3$	0,0067	0,020	0,87	86	0,12
DTAB	NaBr	0,0125	0,0125	11,6	67	0,14
DTAB	$CaBr_2.2H_2O$	0,00625	0,0125	11,3	67	0,14
DTAB	$LaBr_3.7H_2O$	0,00417	0,0125	11,7	68	0,17

nuirá ainda mais a velocidade da reação (inibição). O significado real de cada um destes efeitos é bastante complexo é em princípio requer um conhecimento a priori da constante de ligação do ion reativo na superfície da micela.

Este tipo de comportamento pode ser melhor apreciado pelo seguinte exemplo.[34b, 46] A constante de velocidade para a hidrólise alcalina de N-metil p-cianopiridínio, (C_1CP) a pH 12 diminui por um fator de ~2 a medida que variamos a força iônica de 0,01 M (NaOH, pH 12) para 0,11M com KBr. Embora C_1 CP não se ligue às micelas de CTAB, é possível obtermos, na presença deste detergente, constantes de velocidade (k_{CTAB}) ainda menores do que aqueles obtidos para igual concentração de KBr (k_{KBr}) na ausência de CTAB. A diferença $k_{KBr} - k_{CTAB}$ diminui com o aumento da concentração de KBr e CTAB, sendo quase nula quando $[KBr] = [CTAB] =$ 0,10 M. Quando fazemos a hidrólize alcalina em CTAB a pH 12 na presença de KBr 0,10M, a constante de velocidade não indica a existência de inibição por CTAB. Nestas condições, a competição do OH^- pelos locais de ligação na superfície da micela é altamente desfavorecida.

No caso de reações entre ions hidrofílicos de cargas iguais, o efeito de detergentes iônicos sobre a velocidade obviamente dependerá da carga da micela. Quando esta carga é oposta àquela dos ions reativos, qualquer efeito cinético de sal na fase aquosa intermicelar será mascarado pela eficiência da catálise da reação devida à concentração destes ions reativos no ambiente da superfície da micela. Por exemplo, a reação de H_2O com $Co(NH_3)_5Cl^{2+}$ e que é

induzida por mercúrio (II), isto é :

$$2\ Co(NH_3)_5\ Cl^{2+} + Hg^{2+} + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ Co(NH_3)_5H_2O^{3+} + HgCl_2$$

é catalizada pela presença de dodecil sulfato de sódio(SDS), em cujo caso a reação pode-se tornar cerca de 42.000 vezes mais rápida.[47]

Quando a carga da micela é igual àquela dos ions hidrofílicos reativos, devemos esperar que a ligação dos ions reativos com a superfície da micela não seja significante. Logo, podemos ver que a velocidade de reação entre estes ions deve depender da concentração dos contraions, presentes na fase aquosa intermicelar. Quando o contraion do detergente e do sal é comum, a concentração destes contraions pode ser considerada como proveniente da dissociação do monômero livre do detergente (~CMC), da ionização da micela, (~ α ($[Det]_{tot}$ - CMC)) e devida ao teor de sal inerte ($[CI]_{sal}$), isto é:

$$[CI]_{livre} = CMC + \alpha([Det]_{tot} - CMC) + [CI]_{sal} \quad (83)$$

Ao mesmo tempo, a não ligação destes ions reativos com a superfície da micela implica num outro efeito, isto é a exclusão destes ions da vizinhança da micela com consequente aumento da concentração efetiva dos mesmos na fase aquosa intermicelar.

Quando um dos ions reativos é anfifílico, isto é contem uma parte hidrofóbico além do grupo iônico hidrofílico, como é por exemplo o caso do PBTA, ter-se-á um efeito de sal do próprio detergente ou do eletrólito inerte adicionado sobre sua constante de partição na fase micelar. Este

efeito já foi por nós observado em nosso estudo de supres - são de 4-(1-pireno)butilato de sódio por iodeto de sódio em SDS.[23]

Este efeito pode ser significativo. Isto pode ser demonstrado pelos nossos resultados sobre o efeito de NaCl na constante de partição de PBTA em micelas de HPCl (Figu - ras 4 e 9). Por outro lado, reações entre um ion hidrofílico e um substrato iônico anfifílico e que sejam catalizadas por micelas, são geralmente efetuadas mantendo-se constante e razoavelmente alta a concentração do ion hidrofílico, de tampão ou de um outro eletrólito inerte, enquanto são man - tidas baixas as concentrações de detergente ($\leq$10 CMC). Nestas condições a constante de partição do substrato iônico anfifílico, como no caso de PBTA, não dependerá da concentração do detergente. Assim sendo, corrigindo-se para partição do substrato as constantes de velocidade observadas, eliminaremos as contribuiçoes devidas às variações da constante de partição com o sal.

V. 1. 4 A MEDIDA DE "FORÇA IÔNICA" EM SOLUÇÕES MICELARES

Considerando os objetivos desta Tese, é óbvio concluirmos que os efeitos cinéticos de sal sobre a reação entre dois ions positivos em soluções micelares de detergentes positivos, são de importância vital. Por outro lado, efeitos deste tipo, pequenos e de difícil quantificação, e que refletem somente mudanças de reatividade na fase aquosa intermicelar, estão longe do enfoque principal dos grupos de pesquisa interessados na obtenção e no estudo de catálise

por micelas. Por este motivo, não encontra-se na literatura estudos detalhados de reações, como a nossa, que são influenciadas, mas não formalmente "catalizadas", por detergentes.

Ao iniciarmos os estudos sobre "força iônica efetiva" de soluções micelares, esperávamos observar um comportamento do tipo descrito pela Eq.83. Na ausência de sal, teríamos então que:

$$\mu_{ef} = [CI]_{livre} = CMC + \alpha([Det]_{tot} - CMC) \qquad (84)$$

e em gráfico de μ_{ef} em função de $[Det]_{tot}$ teria um coeficiente angular igual a α, o grau de ionização da micela. Valores de α para detergentes iônicos são geralmente em torno de 0,2.[41] De fato, encontramos na literatura[3,41] valores de 0,12, 0,21, 0,15 e 0,23[48] para α de CTAB e de 0,38, 0,31, 0,21, 0,14 e 0,11 para α de HPCl.

O coeficiente angular obtido (Eq.52) através do efeito de NaCl sobre a partição de PBTA com as micelas de HPCl é 0,25, um valor condizente com os valores de α para este detergente e de acordo com a nossa expectativa. Por outro lado, os coeficientes obtidos a partir da supressão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ por C_2CP são 0,5 ± 0,1 no caso de CTAB(Eq.49) e 0,7 ± 0,1 no caso de HPCl (Eq.50).

Tendo em vista nossa discussão anterior, notamos uma diferença importante entre estes dois métodos para se estimar μ_{ef}. Segundo o primeiro método, o PBTA e o HPCl têm acesso à micela de HPCl. Por outro lado, tanto $Ru(bipy)_3^{2+}$ como C_2CP são excluidas das micelas de CTAB e de HPCl. Assim sendo, podemos ter neste segundo método, além de um efeito cinético de sal, um efeito de concentração dos

ions reativos na fase aquosa intermicelar.

No tratamento dos dados para a supressão da emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ por C_2CP, fizemos uso do coeficiente angular dos gráficos de Φ^o_{em} / Φ_{em} em função da concentração analítica ($[C_2CP]_0$) do supressor, para determinarmos a constante de Stern-Volmer, K_{sv}, isto é:

$$\frac{d\left[\frac{\Phi^o_{em}}{\Phi_{em}} - 1\right]}{d\,[C_2CP]_o} = K_{sv} \qquad (85)$$

A concentração efetiva do supressor na fase aquosa intermicelar, $[C_2CP]_{ef}$, está relacionada com $[C_2CP]_o$ da seguinte forma:

$$[C_2CP]_o = [C_2CP]_{ef}(1 - C_{DM}V_D) \qquad (86)$$

onde $C_{DM} = [Det]_{tot}$ - CMC é a concentração de detergente micelar e V_D é o volume de exclusão criado pelo detergente, dado em litros por mole de detergente. A constante de Stern-Volmer corrigida para efeitos de exclusão, isto é K''_{sv}, pode ser calculada como:

$$K''_{sv} = K_{sv}\,(1 - C_{DM}\,V_D) \qquad (87)$$

para a qual fizemos uso das Eqs. 85 e 86. Na ausência de micelas, $K_{sv}=K''_{sv}$, enquanto que na presença de micelas $K_{sv} \geq K''_{sv}$.

Voltando então para a Eq. 47, podemos ver que uma equação mais geral seria a seguinte:

$$\log K''_{sv} = \log K_{sv}^o + C' z_1 z_2 \sqrt{\mu_{ef}} \qquad (88)$$

Podemos ainda usar os valores de K_{sv} aproveitando a seguinte equação quando em presença do detergente:

$$\log K_{sv} = \log K_{sv}^{o} + C' z_1 z_2 \sqrt{\mu_{ef}} - \log(1-C_{DM}V_D) \qquad (89)$$

Usando os valores de $\log K_{sv}$ da Tabela 8, os parâmetros da Eq.50 para HPCl e da Eq. 49 para CTAB e μ_{ef} calculado através da Eq.84 com $\alpha = 0,25$, podemos então calcular $C_{DM}V_D$ em função de C_{DM} para estes dois detergentes. Os resultados destes calculos podem ser apreciados na Figura 18. Como podemos ver, a correlação entre $C_{DM}V_D$ e C_{DM} é bastante satisfatório para o caso de **HPCl**, em cujo caso o valor de V_D (coeficiente angular) decresce de 3,5 para 2,5 litros/mole a medida que aumentamos a concentração de HPCl.

Se supôrmos que as micelas de HPCl são esféricas e que possuem um número de agregação de 80,[49] podemos então usar os valores de V_D acima para estimar o raio de exclusão, r_{ex}, por meio de um cálculo geométrico simples, isto é:

$$V_D = \frac{\frac{4}{3}\pi (r_{ex})^3 N_o}{\bar{N}} \qquad (90)$$

onde N_o é número de Avogadro. Deste modo, obtemos um raio de exclusão da ordem de 45 Å.

Se calcularmos o raio da micela r_M como sendo o correspondente ao do comprimento de uma cadeia com 16 átomos de carbono (22 Å, Eq.17) acrescida da espessura da camada de Stern (~5 Å)[4], podemos desta forma estimar o raio de exclusão na base das tabelas de Loeb e col.[39] Por exemplo, para $[HPCl] = 0,02M$, $\mu_{ef} = 0,006$ M; com $r_M = 27$ Å e para um potencial superficial da micela definido como $\epsilon\psi \approx 5kT$,

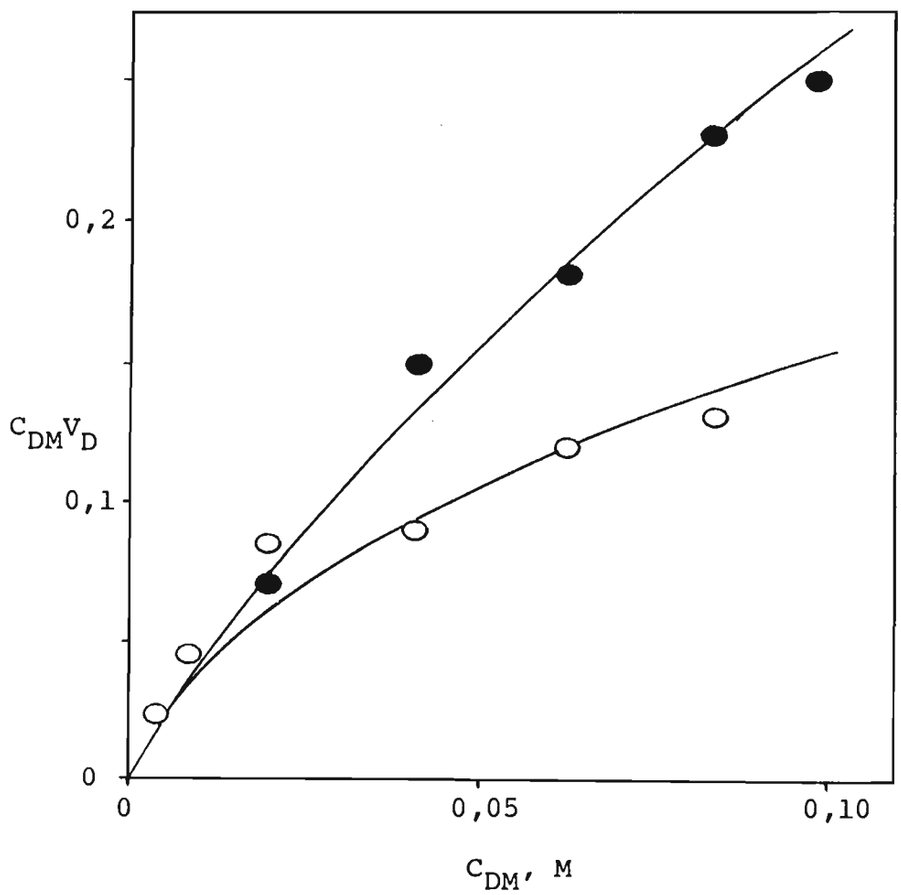


FIGURA 18. Volume de Exclusão ($C_{DM}V_D$) em Função da Concentração Total de Detergente (C_{DM}).

é possível calcularmos um comprimento efetivo de 20 Å para a dupla camada. O valor de r_{ex} assim estimado é então da ordem de 47 Å, o que nos possibilita concluir que a concentração de C_2CP na fase aquosa intermicelar, devida a sua exclusão da vizinhança das micelas de HPCl, de fato desempenha um papel nas experiências de supressão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ por este supressor.

No caso de CTAB, a correlação entre os valores calculados para $C_{DM}V_D$ e C_{DM} é altamente não linear. Ainda assim, os valores obtidos de V_D permitem-nos calcular raios de exclusão da ordem de 45 - 35 Å, os quais são, como no caso de HPCl, bastante razoáveis.

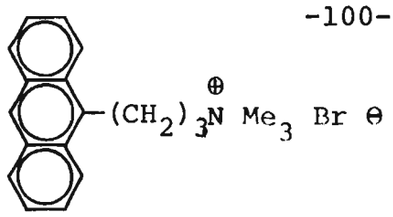
A diminuição do raio de exclusão com o aumento de C_{DM}, pode ser racionalizada em termos de uma diminuição simultânea do comprimento efetivo da dupla camada, a qual é inversamente proporcional ao raiz quadrada da concentração de contraions livres na fase aquosa intermicelar.[39] Além disto o crescimento das micelas (aumento de $\bar{N}$) a medida que aumentamos C_{DM}, pode ser na realidade um fator importante.

Os resultados para a "força iônica efetiva" indicam que, num sistema em que o emissor está localizado exclusivamente na fase aquosa intermicelar e o supressor tem fácil acesso à fase micelar, então a contribuição do deter gente para o efeito cinético pode ser melhor compreendido em termos das Eqs. 83 e 84. Por este motivo, fizemos uso destas equações como compensação para o efeito da ionização da micela sobre K_{SV} nas experiências de medida da concentra

ção de monômero livre (vide Eqs.55 e 58). A escolha do valor de α = 0,25 no caso de HPCl (vide infra), foi baseada nos resultados para a partição de PBTA (Eq. 52). O uso do mesmo valor no caso de $C_{12}CP$, baseia-se na semelhança existente entre este e os valores de α para brometo de dodecil piridínio (0,17, 0,20 e 0,23)[41], na faixa geral de valores de α para detergentes iônicos[41] e no fato de que os valores de $[C_{12}CP]_{livre}$ são relativamente insensíveis à escolha de valores de α entre 0,15 e 0,30.

Por outro lado, nos casos em que o supressor tem acesso limitado à fase micelar, teremos que levar em consideração também os efeitos de exclusão do supressor sobre K_{sv}. Quanto a partição de $C_{12}CP$, $C_{10}CP$ e C_8CP, notamos que nesta série as medidas de $K_1/\bar{N}$ requerem um aumento de C_{DM} a medida que $K_1/\bar{N}$ diminui. O uso da Eq.60 com um valor de 0,45 [CTAB] para a contribuição do CTAB reflete então uma tentativa de compensação para os efeitos cinéticos e de exclusão. Embora esta escolha possa ser criticada, notamos que os gráficos de Eq.46 (Figura 17) não mostram desvios significativos que eventualmente pudessem ser interpretados como falhas do método, nestas condições.

Os resultados para o efeito de NaCl sobre a partição de PBTA sugerem que deveria ser possível medirmos α e a CMC de detergentes derivados de piridínios por meio de supressão de fluorescência. Se tivessemos escolhido, ao invés de PBTA, um emissor fluorescente derivado de um hidrocarboneto aromático cujo tempo de vida de fluorescência fosse mais curto, por exemplo antraceno:



deveriâmos esperar que a supressão dinâmica do mesmo pelo detergente livre e pelas micelas seria desprezível. Assim sendo, a supressão (totalmente estática) começaria somente a partir da CMC quando o emissor começa a se incorporar na fase micelar (Eq. 24 com K_{sv} e $K_{sv}' \approx 0$). Através de medidas de $K_{FM} / \bar{N}$ na presença e na ausência de sal, poderiamos então estimar o valor de α para o detergente na ausência de sal.

V. 2 A CONCENTRAÇÃO DO MONÔMERO LIVRE

Como mencionamos na Introdução desta Tese, o processo de micelização pode ser tratado em termos não só do modelo da ação das massas como também à luz do modelo de separação das fases. Além disso, quando o número de agregação da micela é maior do que ~50 monômeros por micela, as diferenças entre os valores para as concentrações de monômeros livre, calculados com os dois modelos, são pequenas.

Sabe-se no entanto que o número de agregação de HPCl é de aproximadamente 80 em água.[49] Embora o número de agregação ($\overline{N}$) de $C_{12}CP$ seja desconhecido, existem na literatura valores de $\overline{N}$ para um detergente semelhante, isto é, para o brometo de N-dodecil piridínio (DPB). Os valores de $\overline{N}$ encontrados [50] para DPB são de 58 em água, 80 em presença de KBr 0,02M, 95 em presença de KBr 0,04 - 0,08M, e 139 em presença de KBr 0,10 M. Podemos esperar então que os valores de $\overline{N}$ para $C_{12}CP$ também serão da mesma ordem de grandeza (> 50). Por este motivo, trataremos nossos resultados de acordo com o modelo de separação de fases.

Nossos resultados para o comportamento da concentração de HPCl livre, em função da concentração total de HPCl, podem ser apreciados na Figura 19. Supondo-se que as atividades do monômero e do contraion na fase aquosa intermicelar são constantes acima da CMC e iguais às das concentrações dos mesmos, teremos (Eq.75) que:

$$\frac{-\log K'_{eq}}{\overline{N}} = \log \left[HPCl\right]_{livre} + (1 - \alpha)\log \left[CI\right] \qquad (91)$$

Uma vez que $[CI]$ é dada pela seguinte equação:

$$[CI] = [HPCl]_{livre} + \alpha ([HPCl]_{tot} - [HPCl]_{livre}) \quad (92)$$

podemos escrever que:

$$\log [HPCl]_{livre} = - \frac{\log K'_{eq}}{\bar{N}} - (1 - \alpha) \log \left\{ [HPCl]_{livre} + \alpha ([HPCl]_{tot} - [HPCl]_{livre}) \right\} \quad (93)$$

Com $\alpha = 0,25$, os pontos experimentais imediatamente acima da CMC fornecem um valor de 5,24 para o parâmetro $(\log K_{eq}')/\bar{N}$ que aparece na Eq. 93 . Utilizando estes valores, é possível calcularmos o comportamento hipotético de $[HPCl]_{livre}$ em função de $[HPCl]_{tot}$, o qual é demonstrada na Curva 1 da Figura 19.

Notamos que, em torno de HPCl $4X10^{-3}M$, a Curva 1 começa desviar-se significantemente dos pontos experimentais. Numa tentativa de melhorar a concordância entre a teoria e a experiência, variamos os parâmetros da Eq. 55 para verificar a influência destes sobre os valores de $[HPCl]_{livre}$ calculados a partir dos dados experimentais. Variando-se o valor de α para o detergente na faixa de $0,25 \pm 0,10$, observamos variações de ~5% nos valores calculados. De uma forma análoga, a variação de $C'z_1z_2$ na faixa de $2,5 \pm 1,0$ ocasionou variações de $\pm$ 15% nestes valores. Finalmente, iterando a Eq.55 (usando-se o valor calculado para $[HPCl]_{livre}$ ao invés da CMC) os valores calculados para $[HPCl]_{livre}$ va-

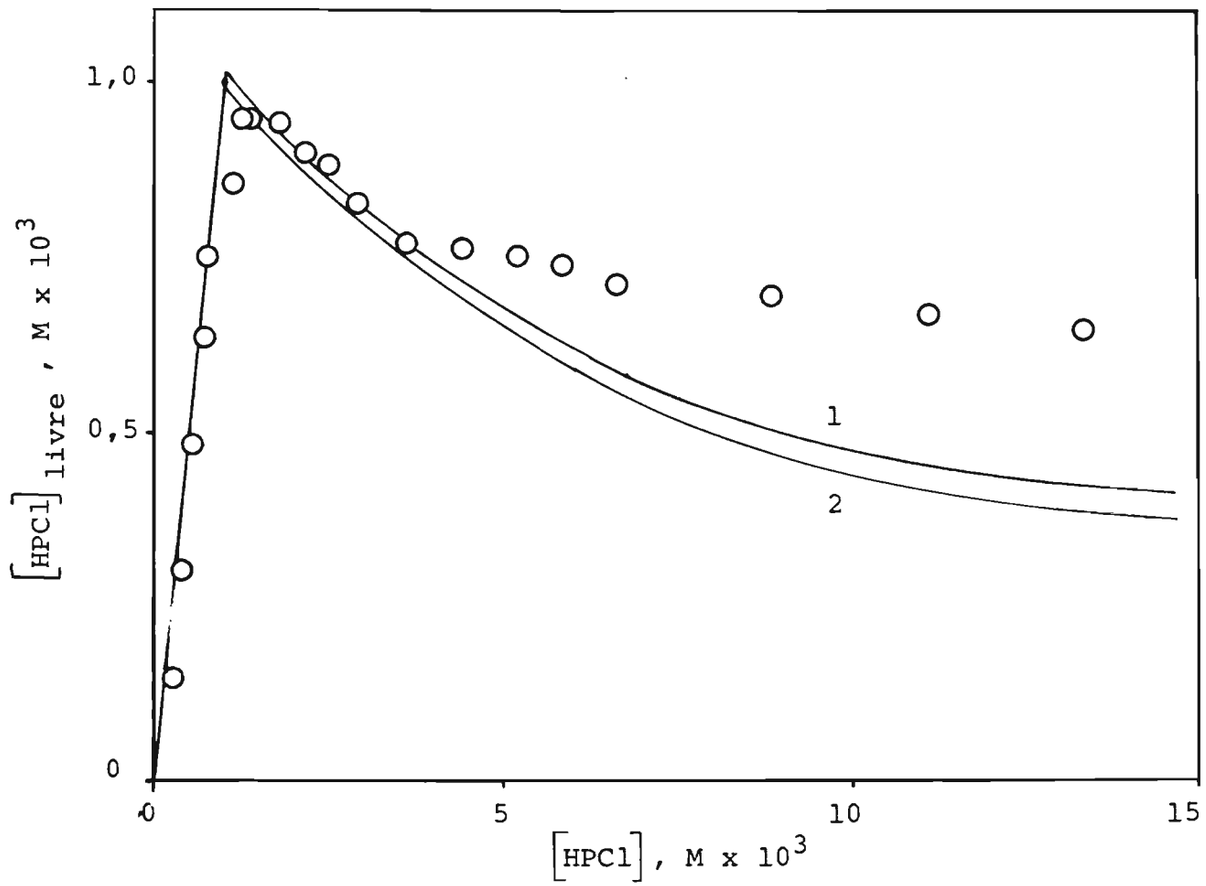


FIGURA 19. Valores de $[HPCl]_{livre}$ (O), Calculados com o Auxílio da Eq. 53, em Função da Concentração Total do Detergente. Curva 1: Eq. 93 com α=0,25 e $(\log K'_{eq})/\bar{N}$=5,24; Curva 2: Eq. 95.

riam numa faixa inferior a 2% .

Alternativamente, foi possível determinarmos os parâmetros da Eq. 93 a partir do efeito de NaCl sobre CMC (medida por fluorescência, Tabela 4) de HPCl. De acordo com a Eq. 76, obtivemos a seguinte equação:

$$\log CMC = -5{,}10 - 0{,}70 \log (CMC + [NaCl]) \qquad (94)$$

a qual permitiu-nos calcular os seguintes parâmetros para a Eq. 93: $(\log K_{eq}')/\bar{N} = 5{,}10$, $(1-\alpha) = 0{,}70$ e $\alpha = 0{,}30$; assim sendo obtem-se:

$$\log [HPCl]_{livre} = -5{,}10 - 0{,}70 \log \left\{ [HPCl]_{livre} + 0{,}30([HPCl]_{tot} - [HPCl]_{livre} \right\} \qquad (95)$$

O comportamento hipotético de $[HPCl]_{livre}$ em função de $[HPCl]_{tot}$, segundo a Eq.95, pode ser melhor apreciado com o auxílio da Curva 2 que aparece na Figura 19. Embora tenhamos enfatizado anteriormente que a Eq.76 não é formalmente correta quando utilizada para o cálculo de α, esta equação é bastante útil na presente situação, uma vez que ela contem a dependência destes parâmetros em função da concentração de contraion livre. No entanto, observamos que a correlação entre o modelo e a experiência ainda deixa muito a desejar.

Procurando uma explicação para esta deficiência, é importante notarmos que os valores de $[HPCl]_{livre}$ que constam da Figura 19 foram calculados fazendo uso da Eq.53, a qual presupõe que deve haver supressão de PBTA pelas mice de HPCl ($K_{sv}'=0$). Voltando à Eq.25, podemos escrever:

$$\frac{\tau_f^o}{\tau_f} = 1 + K_{sv}\left[HPCl\right]_{livre} + \frac{K_{sv}'}{\bar{N}}\left(\left[HPCl\right]_{tot} - \left[HPCl\right]_{livre}\right) \quad (96)$$

Se agora calcularmos K_{sv} usando o valor de α =0,30 obtido - da Eq. 94, teremos (compare com a Eq.55) que:

$$\log K_{sv} = 2,52 + 2,5\sqrt{\left[HPCl\right]_{livre} + 0,30\left(\left[HPCl\right]_{tot} - \left[HPCl\right]_{livre}\right)} \quad (97)$$

Uma vez que tanto K_{sv}' como $\bar{N}$ devem mostrar de - pendências semelhantes quando a concentração de contraions variar na fase aquosa intermicelar, acreditamos que podemos tratar $K_{sv}' / \bar{N}$ como se fosse aproximadamente constante. Resolvendo simultâneamente as Eqs. 95 - 97 por métodos iterativos obteremos um valor de $K_{sv}' / \bar{N} = 10\ M^{-1}$. Isto pode ser melhor apreciado na Figura 20 onde mostramos o comportamento dos dados experimentais, calculados a partir das Eqs. 96 e 97 com $K_{sv}' / \bar{N} = 10M^{-1}$, e o comportamento hipotético calculado com a ajuda da Eq. 95.

Como podemos ver, existe agora uma concordância - entre o modelo e a experiência. Não obstante, é importante encontrarmos uma justificativa para o valor de $K_{sv}' / \bar{N}$ - obtido com $\bar{N} = 80$, é $\tau_f^o = 94$ nseg, podemos calcular - (Eq. 21) que a constante de velocidade para a supressão da fluorecência de PBTA pela micela deve ser de $k_q' \simeq 10^{10}$ $M^{-1}\ seg^{-1}$.

Por outro lado, os valores de K_{sv} fornecem uma constante de velocidade para a supressão da fluorescência de PBTA pelo monômero livre $k_q \approx 4,5 \times 10^9\ M^{-1}\ seg^{-1}$, acima da CMC.

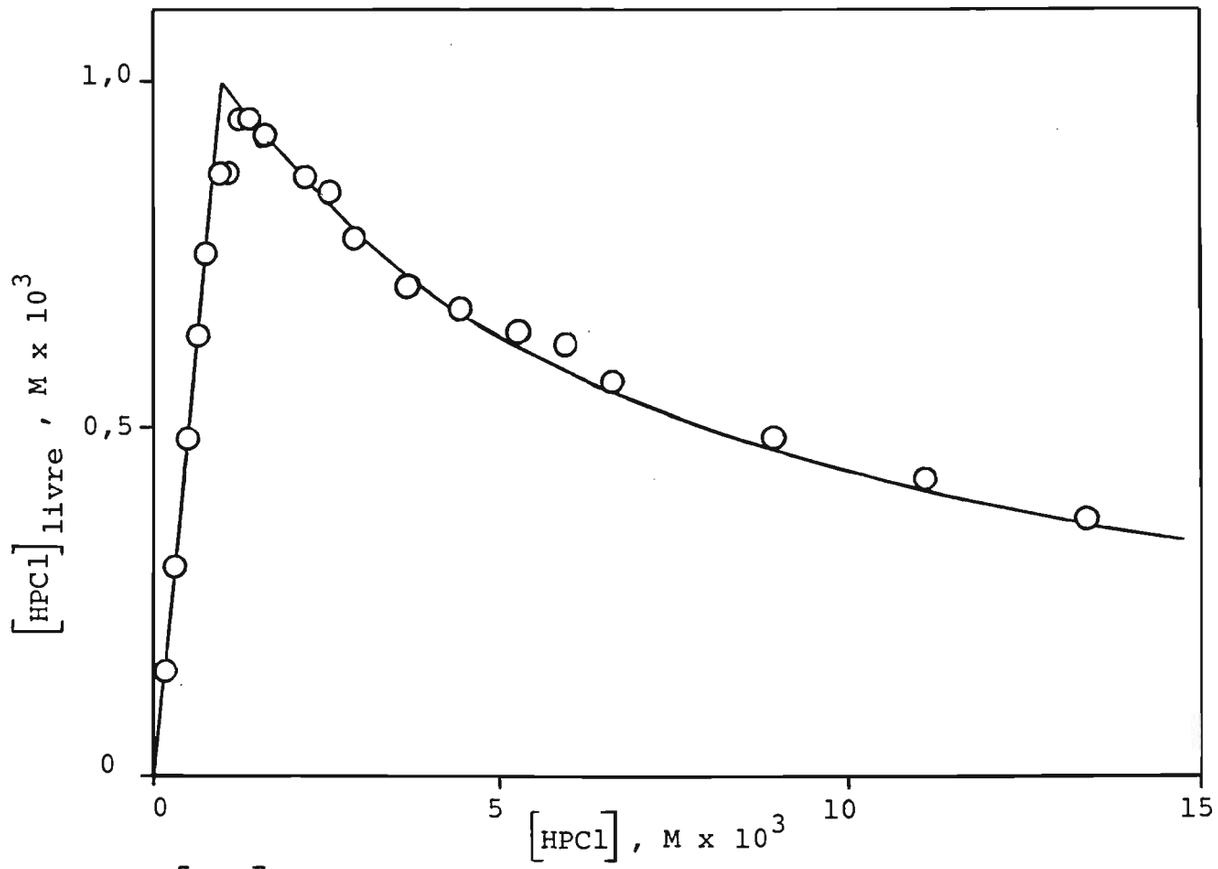


FIGURA 20. Valores de $[HPCl]_{livre}$ em Função da Concentração Total do Detergente. Valores Corrigidos para Supressão pelas Micelas (○) e Curva Teórica (——) Calculada Segundo a Eq. 95.

De acordo com a teoria das velocidades limitadas por difusão,[51] podemos escrever que:

$$\frac{k_q'}{k_q} \approx \frac{\rho' \ (D_o + D_M)}{\rho \ (D_o + D_m)} \qquad (98)$$

onde ρ' e ρ são os raios das secções de choque para a reação de supressão do estado singlete excitado de PBTA pela micela e pelo monômero, respectivamente. D_m, D_M e D_o são os respectivos coeficientes de difusão do monômero, da micela e do estado excitado de PBTA. Simplesmente na base da carga do sistema, esperariamos que a importância das repulsões eletrostáticas fosse menor no sistema micela - PBTA do que no sistema micela - $Ru(bipy)_3^{2+}$. Além disto, no estado excitado, as moléculas de PBTA podem aproximar-se da micela de tal maneira que o seu grupo pireno coloque-se mais próximo da superfície da micela do que o seu grupo hidrofílico, diminuindo ainda mais a influência destas repulsões. Um calculo simples com $D_o \approx D_m >> D_M$, $\rho' = r_M + \rho = 27\text{Å} + \rho$ e $\rho \simeq 7$ Å, fornece um valor de $k_q' \simeq 1{,}1 \times 10^{10}$ M^{-1} seg^{-1}, mostrando que o valor de $K_{sv}' / \bar{N}$ é de fato bastante rasoável.

Os resultados experimentais para o comportamento de $[C_{12}CP]_{livre}$ em função de $[C_{12}CP]_{total}$ podem ser vistos na Figura 21. Fazendo-se uso dos valores de CMC na Eq. 76, podemos avaliar os parâmetros da Eq. 93 para o comportamento hipotético, isto é:

$$\log [C_{12}CP]_{livre} = -3{,}00 - 0{,}60 \log\{ [C_{12}CP]_{livre} + [KBr] + 0{,}4([C_{12}CP]_{tot} - [C_{12}CP]_{livre})\} \qquad (99)$$

Este comportamento hipotético é representado pelas curvas - da Figura 21. Notamos que a concordância entre o modelo e a experiência é totalmente satisfatória somente no caso de $C_{12}CP$ em presença de KBr 0,050M. Em presença de KBr 0,0095 M e em água, a relação $\phi_{em}^{o} / \phi_{em}$ torna-se grande, quando acima da CMC. Pequenos erros nas medidas das intensidades de emissão introduzem erros grandes nesta relação e portanto - nas concentrações de monômeros livres (da ordem de 10%). Além disso, o valor de $\bar{N}$ para estes casos provavelmente estará mais próximo ao limite (~50) onde a aplicação do modelo da ação das massas seria mais apropriada.

Em presença de KBr 0,095M, observamos um desvio - semelhante ao daquele observando com HPCl. Supondo a existência de supressão pelas micelas, podemos calcular um valor de ~60 M^{-1} para $K_{sv}' / \bar{N}$. Com $\bar{N}$ = 100 e τ_{em}^{o} =435nseg,[30] obtemos um valor de $k_q' \simeq 1,5 \times 10^{10} M^{-1} seg^{-1}$ para a constante de velocidade para supressão do estado excitado - de $Ru(bipy)_3^{2+}$ pelas micelas. Fazendo-se uso do valor limite para a constante de velocidade para supressão da emissão pelo monômero, anteriormente obtido($k_q \simeq 2,5 \times 10^{9} M^{-1} seg^{-1}$), e empregando a teoria para a transferência de eletrons no estado excitado,[26,31] é possivel estimarmos que a variação da energia livre para esta transferência é quase nula. Assim - sendo, interações entre os grupos p-cianopiridínios na superfície da micela poderiam, por diminuição do potencial de redução destes grupos lá presentes, ter uma influência marcante na velocidade da transferência para a superfície da micela.

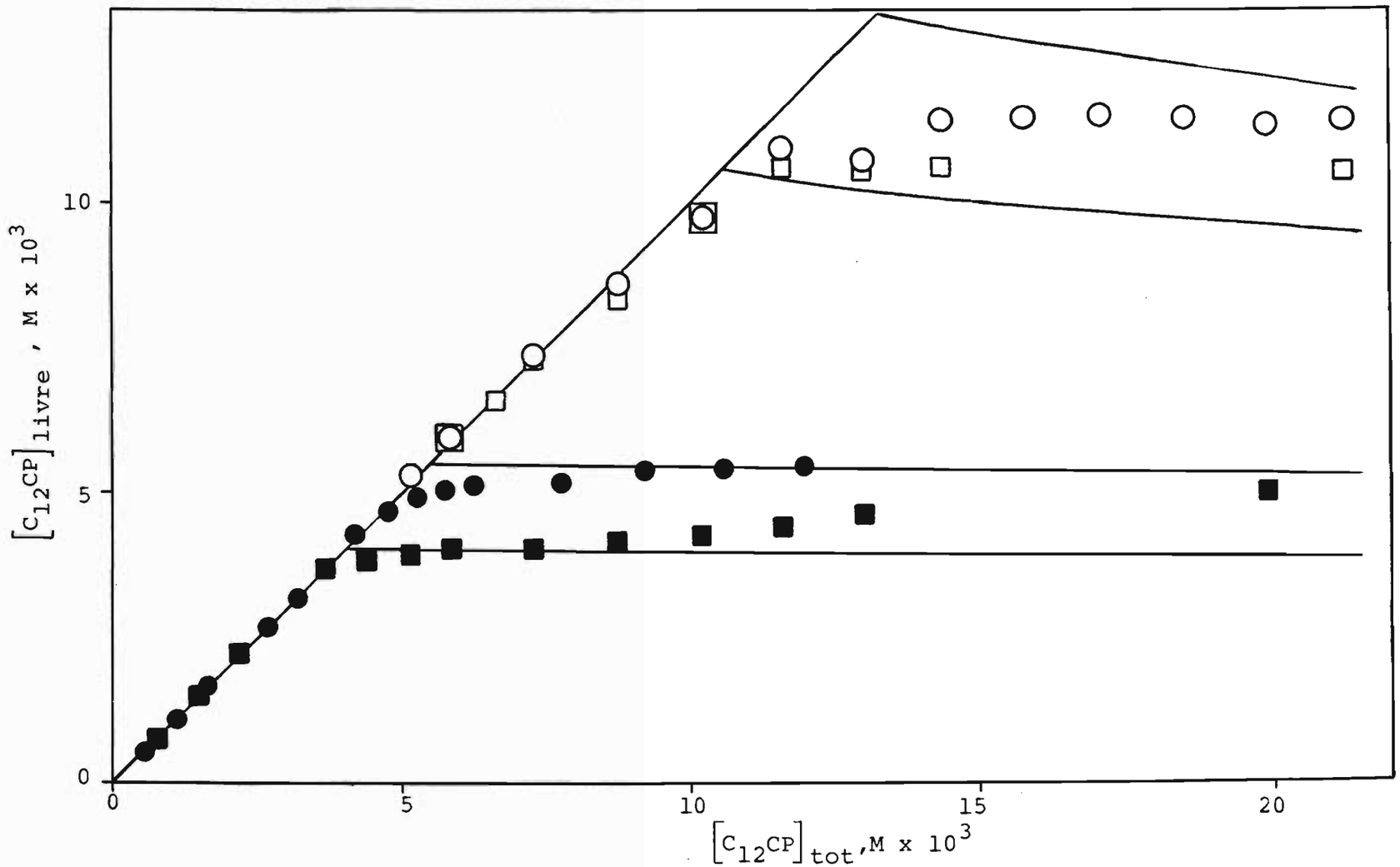


FIGURA 21. Valores de $[C_{12}CP]_{livre}$ em Função da Concentração Total do Detergente. Os Símbolos Correspondem aos da Figura 5.

No entanto, ainda é necessário que o estado excitado de $Ru(bipy)_3^{2+}$ chegue suficientemente perto da superfície para que a transferência ocorra. Neste sentido, notamos que evidências convincentes existem somente para a ocorrência desta supressão pelas micelas em presença de KBr 0,095M. De novo recorremos às tabelas de Loeb e col.[39] para estimar o comprimento da dupla camada em função de [KBr] . Com $\epsilon\Psi/kT \approx 5$ [49] e $r_M \approx 22$ Å , os valores deste comprimento à CMC são: água, ~13 Å ; KBr 0,0095 M, ~10 Å; KBr 0,050 M , ~6 Å; KBr 0,095 M, ~4 Å. Se levarmos em consideração também a carga de $Ru(bipy)_3^{2+}$, podemos ver (vide também a Eq. 66) a necessidade do estado excitado do $Ru(bipy)_3^{2+}$ aproximar-se a uma distância quase de contato molecular com a superfície da micela para que haja transferência do eletron e assim explicar o comportamento observado.

Um dos propositos desta Tese é a medida do comportamento da concentração de monômero livre acima da CMC. No caso de HPCl, os resultados obtidos são bastante satisfatórios e indicam claramente que esta concentração diminui acima da CMC de acordo com o modelo de separação de fases. Os resultados para $C_{12}CP$, embora menos satisfatórios do ponto de vista de correlações quantitativas, certamente apoiam o método empregado.

O comportamento da concentração de monômero livre acima da CMC é um assunto bastante discutido na literature. Embora calculos recentes efetuados por Tanford[6c] tenham indicado um aumento desta concentração acima da CMC, os resultados de Aniansson e col.[5] mostram a necessidade de haver

uma diminuição desta concentração no caso de SDS. Resultados recentes, fazendo-se uso de eletrôdos seletivos, sensíveis ao monômero do detergente, também demonstram que a concentração do monômero livre de SDS diminui acima da CMC de acordo com o modelo de separação das fases.[52, 53] Nossos resultados, além de representarem as primeiras experiências neste sentido com detergentes positivamente carregados exibem uma sensibilidade muito maior na região de maior interesse, isto é, imediatamente acima da CMC.

V. 3 A PARTIÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE SUBSTRATOS

Quando um substrato é solúvel em água, a sua partição entre as fase aquosa e micelar depende de vários fatores. No caso de substratos anfifílicos e de carga oposta àquela da micela, tanto a atração eletrostática como o efeito hidrofóbico favorecem uma forte associação entre o substrato e a fase micelar. Para substratos anfifílicos de carga igual àquela da micela, a partição refletirá o equilíbrio entre a repulsão eletrostática e o efeito hidrofóbico. A partição de substratos não carregados dependerá não só das contribuições hidrofóbicas como também das interações específicas de substituentes do substrato com os grupos hidrofílicos de detergente.

Como mencionamos anteriormente, as frações de ΔU_m^o correspondentes à incorporação do monômero do detergente na micela podem ser estimadas por vários métodos, nenhum dos quais é totalmente satisfatório. A variação da energia livre para a transferência de hidrocarbonetos alifáticos, do -

hidrocarboneto alifático puro para a solução aquosa, ou da-solução aquosa para a fase micelar, não inclui as contribuições entrópicas desfavoráveis, devidas à menor mobilidade - do monômero em relação a um hidrocarboneto alifático, na micela. A variação da CMC em função do comprimento da cadeia-hidrocarbônica do detergente, incluirá contribuições mais apropriadamente atribuidas a Wm. Variações do número de agregação com o comprimento da cadeia hidrocarbônica podem in - fluir no raio de curvatura da superfície da micela e portanto no empacotamento e na orientação dos grupos hidrofílicos desta superfície. Estes mesmos fatores podem também induzir variações no gráu de penetração de água(contatos residuais-do tipo hidrocarboneto-água) em função do comprimento da cadeia.

É porém nossa intenção, nesta parte da Tese, examinar a partição com a fase micelar, de substratos que se assemelham a um monômero do detergente, Nestes substratos , $C_{12}CP$, $C_{10}CP$ e C_8CP, o grupo hidrofílico foi mantido cons - tante, variando somente o comprimento da cadeia hidrocarbônica.Além disto, fizemos uso do mesmo detergente, CTAB , sob condições aproximadamente constantes. Deste modo, a variação constante de partição deve depender predominantemente de variações do efeito hidrofóbico em função do`compri - mento da cadeia hidrocarbônica. Assim sendo, é possivel estimarmos não só o valor de $\Delta u^{o}_{CH_2}$, a contribuição por grupo CH_2 para este efeito, como também a magnitude de Wm. Este método contorna então, em princípio, a maioria das - objeções que podem ser levantadas contra os outros metodos

utilizados para a estimativa destes parâmetros.

Nesta Tese nós fazemos distinção entre partição e distribuição do substrato, usando como definição de partição, o equilíbrio de um único substrato com uma micela não ocupada (Eq.28). No entanto, como foi demonstrado nesta Tese, quando a distribuição do substrato entre as micelas disponíveis é do tipo Poisson, a constante de partição K, de um único substrato com uma micela não ocupada, é igual à constante de partição bruta do substrato entre as fases aquosa e micelar (Eq.39).

Esta última constante representa uma quantidade termodinâmica que pode ser relacionada à variação da energia livre (ΔG_m^o) para a transferência do substrato da fase aquosa para a fase micelar.[6] Em termos de frações molares de substrato na fase micelar (X_{SM}) e na fase aquosa (X_{SA}), podemos escrever uma constante de equilíbrio (K_T^o) que tem significado termodinâmico, isto é:

$$K_T^o = \frac{X_{SM}}{X_{SA}} \qquad (100)$$

Logo, podemos verificar que existe uma relação entre K_T^o e nosso valor experimental de $K_1/\bar{N}$, isto é:

$$K_T^o = \frac{[S]_{mic} \quad (55,5)}{[S]_{Aq} \, ([Det]_{total} - CMC)} = 55,5 \; K_1 / \bar{N} \qquad (101)$$

onde 55,5 M é a molaridade da água. Além disto, teremos que:

$$\Delta G_m^o = - RT \ln K_T^o = - RT \ln 55,5 \; K_1 / \bar{N} \qquad (102)$$

Finalmente, fazendo uso da Eq. 12, é possível relacionarmos nossos valores de $K_1 / \bar{N}$ (para a partição de substratos) com as contribuições do tipo ΔU_m^o e Wm que aparecem - quando discutimos o processo de micelização:

$$- RT \ln 55,5\ K_1 / \bar{N} = \Delta U_m^o + Wm \qquad (103)$$

Fazendo-se uso da Eq.13, teremos que:

$$-RT \ln 55,5\ K_1/\bar{N} = \Delta u^o_{CH_3} + n_{CH_2}\Delta u^o_{CH_2} + \Delta u^o_{\gamma} + W_m \qquad (104)$$

Na Figura 22, mostramos um gráfico dos resultados por nos obtidos para $C_{12}CP$, C_{10} CP e C_8CP, de acordo com a Eq. 104. Estes gráficos fornecem valores de $\Delta u^o_{CH_3} = -0,64 \pm 0,08$ kcal/mole / grupo CH_2 e de $\Delta u^o_{CH_3} + \Delta u^o_{\gamma} + W_m \simeq 2,2$ kcal/mole. O valor de $\Delta u^o_{CH_2}$ é próximo dos menores- até então utilizados para o calculo das propriedades das micelas.[6] Aceitando um valor de aproximadamente -2,0 kcal/mole/ grupo CH_3 para $\Delta u^o_{CH_3}$ [6,7] e ~1,0 kcal/mole [4,6] para Δu^o_{γ} ,podemos estimar que W_m deve ter um valor próximo de 3,2 kcal $mole^{-1}$.

Um outro dado interessante é a semelhança entre - os valores de ΔG_m^o para a transferência $C_{12}CP$ da água para a micela de CTAB e da água para a micela de $C_{12}CP$ em presença de KBr 0,050 M. Para o primeiro caso, calculamos ΔG_m^o (água /CTAB) = - 5,51 kcal/mole (Eq.102) e para o segundo, ΔG_m^o (água /$C_{12}CP$) = - 5,53 kcal/mole (CMC = 5,5 mM, Eq.79).Assim, de uma forma independente do método de cálculo para a contribuição hidrofóbica(com a possível exceção de pequenas diferenças em Δu^o_{γ}), teremos que Wm (água/CTAB) ≃

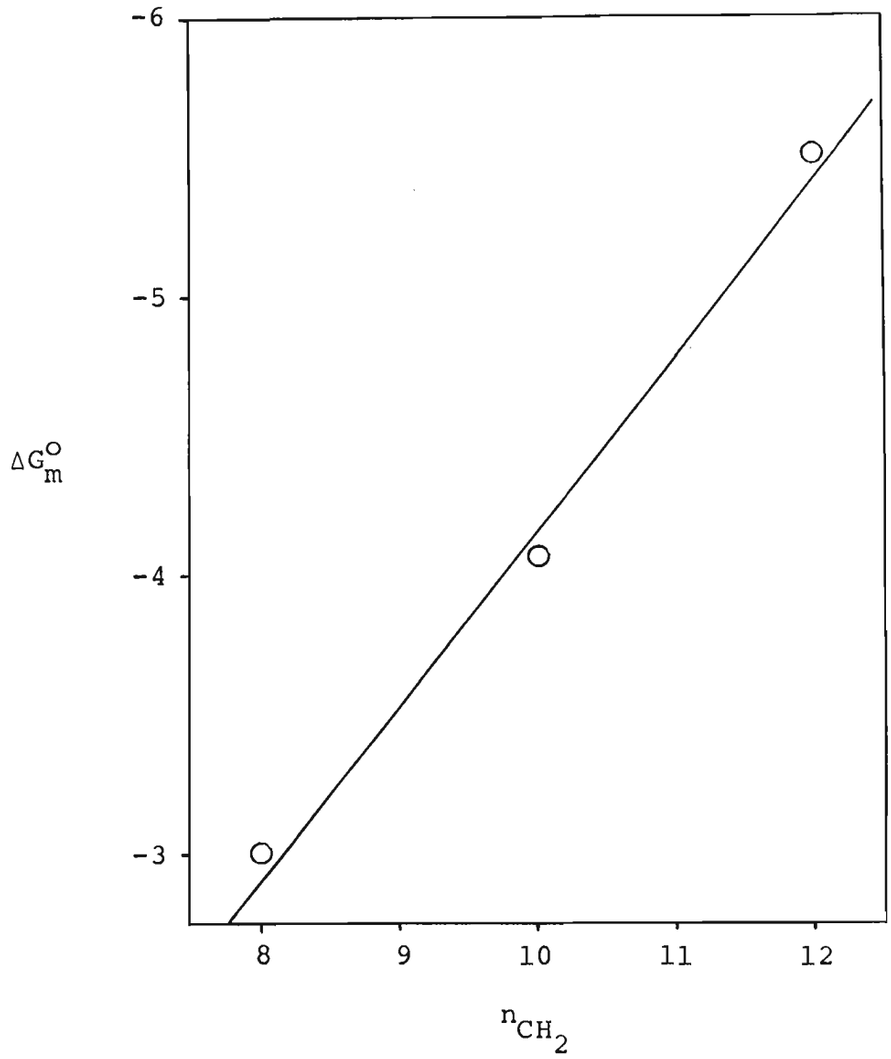


FIGURA 22. Valores de ΔG_m^o para a Partição de $C_{12}CP$, $C_{10}CP$ e C_8CP com as Micelas de CTAB em Função do Número de Metilenos (n_{CH_2}) na Cadeia Hidrocarbônica.

Wm (água/$C_{12}CP$).

Finalmente, devemos comentar sobre as implica - ções da validade das Eqs. 39 e 101, demonstrada pelos nos - sos dados experimentais. Quando estudamos uma reação catali zada por micelas, geramente fazemos uso de uma concentração baixa do substrato[1] . No entanto, na faixa de concentração imediatemente acima da CMC onde a concentração de micelas- ainda é pequena, é possivel termos multiocupação das mice - las. Além disto, muitos métodos para a determinação de cons tantes de equilíbrio para a incorporação de um substrato à fase micelar,[1] dependem de dados obtidos numa faixa de con centração onde multiocupação é bastante provável. A ausên - cia de efeitos óbvios de multiocupação sobre estas medidas é facilmente compreendida uma vez a formulação das Eqs. 39 e 101 implica numa ocorrência mais ampla de uma distribui- ção do tipo Poisson para substratos solúveis em água.

VI. CODA: PERSPECTIVAS

Nesta Tese tentamos mostrar que o estudo de fotofenômenos em soluções micelares pode fornecer informações - interessantes e valiosas a respeito das propriedades de soluções micelares.

Os estudos aqui descritos não representam, de modo algum, um assunto consumado, mas sim os nossos primeiros passos, às vezes falsos, como neófitos num campo de grandes horizontes. Entre os estudos planejados ou já em andamento baseados neste trabalho, podemos citar alguns:

1) Aplicação de PBTA ao estudo de outros detergentes derivados de piridínio;
2) Medidas de α de detergentes derivados de piridínio;
3) Medidas do raio de exclusão e de "força iônica" empregando-se reações no estado fundamental;
4) Estudos mais detalhados dos fatores que influenciam a partição de substratos;
5) Obtenção de dados mais preciosos a respeito das contribuições hidrofóbicas e eletrostáticas para o processo de micelização;
6) Análise de fotoreações em soluções micelares;
7) Deselvolvimento de emissores negativamente carregados que irão permitir a aplicação deste conceitos ao estudo de soluções de detergentes negativamente carregados;
8) Reações químicas catalizadas por detergentes de

rivados de ionôforos;

9) Separação e identificação dos fatores responsáveis pela catálise micelar de reações orgânica.

VII. 1 RESUMO

Resultados de estudos sobre a supressão de estados eletrônicos excitados em soluções micelares, são apresentados. Estes estudos estão relacionados não só com o papel de espécies iônicas na fase aquosa intermicelar, como também com o comportamento da concentração de monômero livre acima da CMC do detergente e, com os fatores que influenciam a partição e a distribuição de substratos na fase micelar.

No caso de reações entre espécies iônicas da mesma carga, e que têm acesso à fase micelar, conclui-se que o efeito de micelas de igual carga sobre a velocidade da reação, pode ser interpretado em termos de ionização do detergente monomérico e da micela. Quando estas espécies são excluidas da fase micelar, observa-se que esta pode ter uma grande influência sobre a velocidade de reação. Além do mais, propõe-se experiências através das quais torna-se-á possível a determinação do grau de ionização de micelas de detergentes piridínicos, na ausência de sais.

Resultados concernentes à supressão da fluorescência de brometo de 4(1-pireno)butil trimetil amônio (PBTA) por cloreto de N-hexadecil piridínio (HPCI) e da emissão de cloreto de tris (2,2' bipiridina) de rutênio (II), $Ru(bipy)_3^{2+}$, por brometo de N-dodecil-p-cianopiridínio ($C_{12}CP$), são analisados em termos do modelo de separação de fases carregadas para micelização. Quando a supressão pela micela é levada em consideração, observa-se uma concordância quantitativa entre teoria e experiência no caso de HPCI e semi-quantitativa ou quantitativa, dependendo da concentração de KBr, para $C_{12}CP$.

Resultados relativos à supressão de $Ru(bipy)_3^{2+}$ por 1,3-dinitrobenzeno(DNB) em solução micelar de brometo de cetil trimetil amônio (CTAB), aqui apresentados, demonstram que as moléculas de DNB obedecem a uma distribuição de Poisson, entre as micelas de CTAB. Conclusão idêntica é verificada para a série $C_{12}CP$, brometo de N-decil-p-cianopiridínio ($C_{10}CP$) e brometo de N-octil-p-cianopiridínio (C_8CP), a partir dos respectivos dados de supressão. Para estes últimos ($C_{12}CP$, $C_{10}CP$ e C_8CP) determinou-se os seus coeficientes de partição e a grandeza das variações de energia livre des-

tes processos de incorporação de substratos (semelhantes aos detergentes) à fase micelar.

VII. 2 ABSTRACT

The results of studies of the quenching of electronically excited states in micellar solutions are described. These studies bear on the role of ionic species in the intermicelar aqueous phase, the behavior of the free monomer concentration above the CMC of the detergent, and the factors which influence the partitioning and distribution of substrates in the micelar phase.

In the case of reactions between like-charged ionic species which have access to the micelar phase, it is concluded that the effect of micelles of the same net charge on the the rate of the reaction can be interpreted in terms of ionization of the free monomer and the micelle. When these reactive species are excluded from the micelar phase, effects of such exclusion on the reaction rate can be significant. In addition, experiments are proposed which should permit the determination of the degree of ionization of micelles of pyridinium-derived detergents in the absence of added salt.

Results for the quenching of the fluorescence of 4(1-pyrene)butyl trimethyl ammonium bromide (PBTA) by N-hexadecyl pyridinium chloride (HPCI) and of the emission of tris (2,2' bipyridine) ruthenium (II) chloride ($Ru(bipy)_3^{2+}$) by N-dodecyl-p-cyano pyridinium bromide ($C_{12}CP$) are analyzed in terms of the charged-fase-separation model for micelization. When quenching by the micelle is taken into account, the agreement between theory and experiment is quantitative in the case of HPCl and ranges from quantitative to semi-quantitative, depending on the concentration of added KBr, in the case of $C_{12}CP$.

Data for the quenching of the emission of $Ru(bipy)_3^{2+}$ by 1,3-dinitrobenzene (DNB) in micellar solutions of cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) demonstrate that the distribution of DNB between the CTAB micelles obeys Poisson statistics. A similar conclusion is derived from quenching data for the series $C_{12}CP$, N-decyl-p-cyano pyridinium bromide ($C_{10}CP$), and N-octyl-p-cyano pyridinium bromide (C_8CP). The results for these latter compounds permit

determination of their respective partitioning coefficients and preliminary estimates of the magnitude of the free energy changes involved in the incorporation of detergent--like substrates in the micellar phase.

VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1) J.H. Fendler e E.J. Fendler, "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic Press, New York, N.Y., 1975.

2) L.R. Fisher e D.G. Oakenfull, Chem. Soc. Rev., 6, 25 (1977).

3) P.H. Elworthy, A.T. Florence e C.B. Macfarlane, "Solubilization by Surface Active Agents," Chapman and Hall, London, 1968.

4) D. Stigter, J. Phys. Chem., 68, 3603 (1964); 78, 2480 (1974); 79, 1008, 1015 (1975); J. Coll. Int. Sci., 23, 379 (1967); 47, 473 (1974).

5) E.A.G. Aniansson, S.N. Wall, M. Almgren, H. Hoffmann, I. Kielmann, W. Ulbricht, R. Zana, J. Lang e C. Tondre, J. Phys. Chem., 80, 905 (1976).

6) a) C. Tanford, "The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes," J. Wiley, New York, N.Y., 1973;

b) C. Tanford, J. Phys. Chem., 78, 2469 (1974);

c) C. Tanford, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 71, 1811 (1974).

7) J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell e B.W. Ninham, J. Chem. Soc. Faraday II, 72, 1525 (1976).

8) D.G. Hall, Trans. Faraday Soc., 66, 1351, 1359 (1970); J. Chem. Soc. Faraday II, 68, 668, 1439 (1972).

9) M.F. Emerson e A. Holtzer, J. Phys. Chem., 69, 3718 (1965); 71, 1898 (1967).

10) T. Kunitake e Y. Okahata, J. Amer. Chem. Soc., 99, 3860 (1977).

11) Para uma revisão da literatura até 1974, vide cap. 8 da ref. 1.

12) J.K. Thomas, Accounts Chem. Res., 10, 133 (1977).

13) H.A. Davis, J. Amer. Chem. Soc., 94, 5089 (1972).

14) L.K. Patterson e E. Vieil, J. Phys. Chem., 77, 1191 (1973).

15) M. Shinitzky, A.C. Dianoux, C. Gitler e G. Weber, Biochemistry, 10, 2106 (1971).

16) S.J. Rehfeld, J. Phys. Chem., 74, 117 (1970); J. Coll. Int. Sci., 34, 518 (1970).

17) M. Almgren, Photochem. Photobiol. 15, 297 (1972).

18) N.E. Schore e N.J. Turro, J. Amer. Chem. Soc., 96, 306 (1974).

19) R.C. Dorrance e T.F. Hunter, J. Chem. Soc. Faraday I, 68, 1312 (1972); 70, 1572 (1974).

20) M. Hauser e U. Klein, Z. Phys. Chem., 78, 32 (1972).

21) U. Khuanga, B.K. Selinger e R. McDonald, Aust. J. Chem., 29, 1 (1976).

22) R.R. Hautala, N.E. Schore e N.J. Turro, J. Amer. Chem. Soc., 95, 5508 (1973).

23) F.H. Quina e V.G. Toscano, J. Phys. Chem., 81, no prelo (1977).

24) J.N. Demas e J.W. Addington, J. Amer. Chem. Soc., 98, 5800 (1976).
Este artigo também discute a aplicação da Eq. 69 à análise dos efeitos de sais sobre K_{sv} para a supressão da emissão de $Ru(bipy)_3^{2+}$, por ions negativos.

25) M. Tachiya, Chem. Phys. Letters, 33, 289 (1975).

26) C.R. Bock, Tese de Doutoramento, Univ. de Carolina do Norte, Chapel Hill, NC, USA, 1974.

27) J.K. Landquist, J. Chem. Soc. Perkin I, 454 (1976).

28) G.A. Davis, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 728 (1973).

29) H.B. Klevens, J. Amer. Oil Chem. Soc., 30, 74 (1953).

30) R. Bensasson, C. Salet e V. Balzani, J. Amer. Chem. Soc., 98, 3722 (1976) e referências citadas alí.

31) C.R. Bock, T.J. Meyer e D.G. Whitten, J. Amer. Chem. Soc., 97, 2909 (1975).

32) T.J. Meyer, comunicação pessoal (Julho, 1977).

33) E.M. Kosower e J.W. Patton, Tetrahedron, 22, 2081 (1966).

34) a) M.J. Politi, M.L. Cardoso de Almeida, I.M. Cuccovia, F.H. Quina e H. Chaimovich, 6º Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Bioquímica, Caxambu, MG, 1977, Resumo 85;

b) M. Politi, I.M. Cuccovia, H. Chaimovich, M.L.C. de - Almeida, J.B.S. Bonilha e F.H. Quina, a ser submetido.

35) V. Balzani, L. Moggi, M.F. Manfrin, F. Bolletta e G.S. Laurence, Coord. Chem. Rev., 15, 321 (1975).

36) E.J. Bair e C.A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1129 (1951).

37) "Handbook of Chemistry and Physics", 44ª Ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, 837 (1963).

38) B. Permutter-Hayman, Prog. Reaction Kinetics, 6, 239 (1972).

39) A.L. Loeb, J. Th. G. Overbeek e P.H. Wiersema, "The Electrical Double Layer Around a Spherical Colloid Particle," The M.I.T. Press, Cambridge, Mass., 1961.

40) A.R. Olson e T.R. Simpson, J. Chem. Phys.,17, 348, 1167, 1322 (1949).

41) L. Romsted, Tese de Doutoramento, Univ. de Indiana, Bloomington, Ind., 1975.

42) B.W. Barry e G.F.J. Russell, J. Coll Int. Sci., 40, 174 (1972).

43) P. Debye, J. Coll. Sci., 3, 4079 (1948).

44) A.W. Ralston, D.N. Eggenberger e F.K. Broome, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2145 (1949).

45) S.P. Wasik e W.D. Hubbard, J. Res. Nat. Bur. Stand., Sec. A, 68, 359 (1964).

46) M. Politi e J.B.S. Bonilha, resultados não publicados.

47) J.R. Cho e H. Morawetz, J. Amer. Chem. Soc., 94, 375 (1972).

48) J.W. Larsen e L.J. Magid, J. Amer. Chem. Soc., 96, 5774 (1974).

49) W. Philippoff, Disc. Faraday Soc., 11, 96 (1951).

50) W.P.J. Ford, R.H.Ottewill e H.C. Parreira, J. Coll. Int. Sci., 21, 522 (1966).

51) A.H. Alwattar, M.D. Lumb e J.B. Birks em "Organic Molecular Photophysics," J.B. Birks, Ed., J. Wiley e Sons, London, 1973, pag. 403.

52) T. Sasaki, M. Hattori, J. Sasaki e K. Nukina, Bull. Chem. Soc. Japan, **48**, 1397 (1975).

53) B.J. Birch e D.E. Clarke, Anal. Chim. Acta, **61**, 159 (1972).