



Universidade de São Paulo
Instituto de Química

Estudos Cinéticos e Mecanísticos da Reação Peroxioxalato em Meio Aquoso Contendo Surfactante

Dissertação de Mestrado

Aluno: Marcos Paulo Oliveira Lemos

Versão Corrigida da Dissertação Defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

01 de Abril de 2022.

Marcos Paulo Oliveira Lemos

**Estudos Cinéticos e Mecanísticos da Reação Peroxioxalato
em Meio Aquoso Contendo Surfactante**

Dissertação apresentada ao Instituto
de Química da Universidade de São
Paulo para a obtenção do Título de
Mestre em Ciências (Química)

Orientador: Prof. Dr. Josef Wilhelm Baader

São Paulo

Data de Depósito 01 de abril de 2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

Lemos, Marcos Paulo Oliveira

L555e Estudos cinéticos e mecanísticos da reação peroxioxalato em meio aquoso contendo surfactante / Marcos Paulo Oliveira Lemos. - São Paulo, 2022.

119 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Baader, Josef Wilhelm

1. Quimiluminescência. 2. Peroxioxalato. 3. Surfactante. 4. Líquidos Iônicos. I. T. II. Baader, Josef Wilhelm, orientador.



Universidade de São Paulo
Instituto de Química

"Estudos cinéticos e mecanísticos da reação peroxioxalato em meio aquoso contendo surfactante"

MARCOS PAULO OLIVEIRA LEMOS

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - no Programa de Química.

APROVADO(A) POR:

Prof. Dr. Josef Wilhelm Baader
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Alessandro Rodrigues
UNIFESP - DIADEMA

Prof. Dr. Fernando Heering Bartoloni
UFABC

SÃO PAULO
13 de maio de 2022

Agradecimentos

Das poucas da vida, uma conclusão se reitera toda vez: não há conquista que seja grande, trabalhosa ou importante o suficiente possa ser realizada sozinha. Certo disso, há muito a que se agradecer por tanto e por pouco.

Primeiramente a Deus, que me permitiu conhecer e experimentar situações boas e adversas, algumas vezes na vida. O suficiente para que eu pudesse me levantar (quase) toda manhã na certeza de que posso ser uma pessoa um pouco melhor. Que me deu sabedoria para perceber o bem nos outros e para passar a me perceber melhor enquanto ser humano de passagem neste plano. Ele quem me amparou em momentos difíceis e me trouxe até aqui. O que eu sempre digo é que a certeza de que Deus existe na minha vida é pelas pessoas que eu encontrei ao longo da caminhada, que não só me ajudaram e apoiaram como a tornaram muito mais leve.

Primeiramente, agradecer à minha família pela confiança e apoio, apesar de todas as discordâncias. Aos meus irmãos, por não me deixarem abater em diversos momentos, acreditarem em mim e sentirem o orgulho que sentem. A gente só briga porque se ama. À minha mãe, que tem sido alicerce e fundação de toda e qualquer terra firme que eu piso e venha a pisar. Espero um dia poder retribuir todo o carinho, dedicação, disposição, confiança e sacrifícios que fez por mim, ainda faz e com certeza ainda fará muitos outros com todo amor. Um dia o orgulho da nossa história vai ser o que mais vai nos preocupar. Ao meu pai que, não mais entre nós, foi um dos grandes responsáveis por todo meu amor e curiosidade pelas questões da natureza e incentivador do cientista que me formo. Sei que está em um lugar melhor. Amo vocês e muito obrigado!

Aos professores que me capacitaram a estar aqui. Desde os primeiros, que me ensinaram o fundamento de tudo, da escrita à matemática, até os que se envolviam em questões mais complexas. Em especial, à minha professora de Química Orgânica e orientadora na graduação, Alessandra, que me deu a oportunidade de me desenvolver e mais: a oportunidade de acreditar em mim tanto quanto ela própria. Ainda não cheguei nesse nível, mas espero estar te orgulhando em meus passos e que eu possa seguir assim. Também ao meu professor e orientador Willi, que desde o primeiro momento foi extremamente solícito e acolhedor. A importância da tua atitude segura, serena e atenciosa contra toda minha insegurança e agitação com

certeza fizeram um diferencial para que eu pudesse me desenvolver com mais calma, conhecendo o meu tempo. Agradeço o tempo disposto, a solicitude, toda generosidade em compartilhar seu conhecimento e pela confiança que demonstrou em mim. Espero que eu possa ter mais oportunidades de aprender muito mais com o senhor!

Aos amigos, que, não posso deixar de comentar, me ajudaram a seguir com mais confiança e leveza em todos os meus passos. Aos amigos da graduação que levarei para toda a vida! Espero que tenhamos a oportunidade de estarmos juntinhos uns tempos mais e que nossos sonhos e metas se realizem com a gente crescendo juntos! À minha amiga Patrícia, que desde a escola é ouvido cativo para todo tipo de besteira, reclamações e frivolidades e tem um espaço certo e eterno no meu coração. Ao meu amigo Guilherme, que me fez companhia e vida leve durante a graduação e agora durante a pós. A você, tua família e à família que você vai formar, obrigado por todo amor e acolhimento. À minha amiga Shirley, que além de profissional e pessoa incríveis, é uma amiga ainda melhor. Obrigado pelas portas abertas, pelos puxões de orelha, pelos conselhos, pelas conversas, pela cumplicidade, pelas preocupações, enfim, obrigado por tudo! Você é um ser humano ímpar e é outra na lista das pessoas que eu sigo por motivação de um dia poder dar orgulho.

Ainda aos amigos, mas aos que conquistei no laboratório. Que ensinaram que ambiente de trabalho é sério, mas não precisa ser tenso. Que o ambiente acadêmico não precisa de individualismo. Em especial aos amigos: Nicolas, por ouvir todo tipo de absurdo, pelas risadas, pelas conversas, pelas análises de RMN e ajuda na síntese do surfactante (sempre salva de mais); Thaís pela amizade, ensinamentos, pela doçura e por ensinar tanto só por existir; Liena por toda a paciência do mundo, por se dispor a me ensinar a trabalhar, pelas conversas e ensinamentos; Made por todos os ensinamentos e ajuda com os resultados mais esquisitos que me apareceram; Marcella, a IC não química mais organizada do mundo, pelo acolhimento, mesmo com todas as diferenças, pela confiança e pelo afeto; Camilinha por me ajudar a me sentir em casa, mesmo tão longe dela, pela identificação, pela confiança e todas as trocas de ideia; André, que nem estava mais aqui quando eu cheguei, mas é uma presença tão marcante que mesmo não formalmente, esteve. Um presentão que a pós me deu, regado a muitas risadas e comentários desnecessários de todo gênero; um agradecimento especial ao meu amigo Cezar Guizzo, que além de ser o salvador da

pátria desse laboratório, se mostrou um amigo muito presente e dedicado, com quem pude aprender muito além de laboratório. Obrigado, pessoal!

Um agradecimento muito especial aos funcionários da USP, em especial do IQ, desde à limpeza e manutenção aos técnicos administrativos. Todo conhecimento e pessoas formados por essa instituição passa pelas mãos de todos que participam do pleno funcionamento. Em especial à secretaria da pós, a qual muito recorri diversas vezes desde os meus primeiros dias de IQ.

Por fim, agradecer aos órgãos de fomento CNPq, Capes e FAPESP pela estrutura, instrumentações e materiais e à CNPq, especialmente, pela bolsa cedida. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Resumo

Lemos, M. P. **Estudos cinéticos e mecanísticos da reação peroxioxalato em meio aquoso contendo surfactante**. 2022. 119p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo.

A reação peroxioxalato, desde a sua descoberta, tem sido bastante estudada com abordagens cinéticas e mecanísticas e amplamente utilizada para fins analíticos. A maioria dos estudos nesse sentido envolveram a utilização de meio orgânico ou parcialmente aquoso. Vista a maior aplicabilidade do meio aquoso como solvente para fins analíticos, além de ambientalmente amigável, buscou-se um meio aquoso que fosse eficiente para tornar a reação aplicável e realizaram-se os estudos cinético e mecanístico nessas condições reacionais. A fim de se estudar o mecanismo da reação peroxioxalato em condições já bem estabelecidas, o presente trabalho foi iniciado com o estudo da reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) com o peróxido de hidrogênio, catalisada por imidazol e utilizando 9,10-difenilantraceno (DPA) como ativador. Nessas condições, verificaram-se as reações de peridrólise e o papel do imidazol como catalisador básico geral e nucleofílico. Estabelecida a metodologia para o estudo das reações, o trabalho foi prosseguido para a reação em meio aquoso, utilizando-se de tampão fosfato como catalisador. Com a utilização dos pHs 6,0 e 7,0, dois ésteres de diferentes reatividades, o TCPO e o oxalato de bis(2-metoxycarbonilfenila) (DMO), e variações nas concentrações de peróxido de hidrogênio e tampão fosfato, concluiu-se que a reação de peridrólise ocorre sob catálise específica ácida e básica. Por fim, obtidas as condições reacionais para o meio aquoso, foram prosseguidos os estudos reproduzindo as condições reacionais, porém na presença do líquido iônico tensoativo cloreto de 3-hexadecil-1-metilimidazólio ($C_{16}MeImCl$). Foram estudadas a influência da concentração do surfactante na reação com base no modelo de pseudofases e encontradas condições em que a quantidade total de luz emitida (rendimento quântico de emissão) e a intensidade de emissão são consideravelmente altas.

Palavras-chave: quimiluminescência, peroxioxalato, surfactante, líquido iônico.

Abstract

Lemos, M. P. **Kinetic and mechanistic studies of the peroxyoxalate reaction in aqueous medium with surfactant**. 2022. 119p. Dissertation (Master's degree) – Postgraduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo.

Since its discovery, the peroxyoxalate reaction has been widely studied using kinetic and mechanistic approaches and frequently utilized for analytical purposes. Most studies in that regard involved the use of organic or partially aqueous media. Given the greater applicability of the transformation aqueous medium for analytical purposes, apart from its environmental compatibility, an aqueous medium was designed with expected high efficiency for possible analytical applications of the reaction, carrying out mechanistic studies under these reaction conditions. In order to study peroxyoxalate reaction mechanism reaction under well-established conditions, the present work was initiated with a study of the reaction of bis(2,4,6-trichlorophenyl oxalate) (TCPO) with hydrogen peroxide, catalyzed by imidazole and using 9,10-diphenylanthracene (DPA) as an activator. Under these conditions, the perhydrolysis reaction steps and the role of imidazole as a general basic and nucleophilic catalyst were verified. Once the methodology for investigating the reactions was established, the peroxyoxalate reaction kinetics were studied in aqueous medium using phosphate buffer as a catalyst. Two oxalate esters of different reactivity, TCPO and bis(2-methoxycarbonylphenyl)oxalate (DMO), were studied at pH 6.0 and 7.0, with variation of the hydrogen peroxide and phosphate buffer concentrations. The perhydrolysis reaction, which leads to light emission, appears to take place under specific acid and basic catalysis, in concurrence with ester hydrolysis not leading to light emission. Finally, after defining the reaction conditions in aqueous medium, the kinetic studies were continued in the presence of the surfactant ionic liquid 3-hexadecyl-1-methylimidazolium chloride (C₁₆MeImCl). The influence of the surfactant concentration on the reaction was studied, based on the pseudophase model and conditions were defined where the total amount of light emitted (emission quantum yields) and the emission intensities were considerably high.

Keywords: chemiluminescence, peroxyoxalate, surfactant, ionic liquid.

Lista de Abreviações

Φ_s : Rendimento quântico de formação de estados excitados singlete;

4-NPO: Oxalato de bis(4-nitrofenila);

ACT: Ativador;

C₁₆MeImCl: Cloreto de 3-hexadecil-1-metilimidazólio;

CIEEL: *Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence*;

CMC: Concentração micelar crítica;

CTAB: Brometo de cetiltrimetilamônio;

DME: 1,2-dimetoxietano;

DMO: Oxalato de bis(2-metoxicarbonilfenila);

DNPO: Oxalato de bis(3,5-dinitrofenila);

DPA: 9,10-difenilantraceno;

Flu: Fluoresceína;

IAE: Intermediário de Alta Energia;

IMI-H: Imidazol;

LI: Líquido Iônico;

ODI: 1,1'-oxalildiimidazolida;

PCPO: Oxalato de bis(2,3,4,5,6-pentaclorofenila);

SDS: Dodecil sulfato de sódio;

TCPO: Oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila);

Sumário

Versão da Dissertação Defendida.....	2
1 – Introdução.....	12
1.1 – Quimiluminescência: histórico e definições.....	12
1.2 – Quimiluminescência: requisitos fotofísicos e mecanismo.....	14
1.3.1 – Estudos mecanísticos do sistema peroxioxalato.....	22
1.3.1.1 – Estudos mecanísticos da QL-PO em meios aquosos.....	28
1.3.2 – Sistema Peroxioxalato em Meios Aquosos com Surfactantes.....	32
2 – Objetivos.....	35
3 – Materiais e métodos.....	35
3.1 – Reagentes.....	35
3.2 – Solventes e soluções.....	36
3.2.1 – Solventes.....	36
3.2.2 – Ensaio iodométrico para determinação da concentração do peróxido de hidrogênio anidro.....	36
3.2.3 – Solução de peróxido de hidrogênio em acetato de etila.....	37
3.3 – Síntese do líquido iônico tensoativo cloreto de 3-hexadecil-1-metilimidazólio.....	37
3.4 – Medição de rendimento quântico de fluorescência relativo com padrão de fluoresceína.....	39
3.5 – Calibração do espectrofotômetro de fluorescência Varian Cary Eclipse com padrão de luminol para cálculos de rendimentos quânticos.....	40
3.6 – Ensaio cinético.....	43
4 – Resultados.....	46
4.1 – Ensaio cinético da reação peroxioxalato em meio anidro.....	46
4.1.1 – Variação da concentração de imidazol.....	46
4.1.2 – Variação da concentração de peróxido de hidrogênio.....	50
4.1.3 – Variação da concentração de peróxido de hidrogênio com altas concentrações de imidazol.....	54
4.2 – Ensaio cinético da reação peroxioxalato em meio aquoso.....	57
4.2.1 – Variação da concentração de peróxido de hidrogênio em tampão fosfato.....	57
4.2.2 – Variação da concentração de tampão fosfato.....	66
4.2.3 – Variação da concentração de peróxido de hidrogênio em meio aquoso com C ₁₆ MelmCl.....	71

4.2.4	– Variação da concentração de tampão fosfato com 10 CMC de C ₁₆ MelmCl	82
4.2.5	– Variação da concentração do surfactante C ₁₆ MelmCl	86
5	– Discussão	91
5.1	– Ensaio cinético da reação peroxioxalato em meio anidro: reação entre TCPO e H ₂ O ₂ catalisada por IMI-H	91
5.2	– Ensaio cinético da reação peroxioxalato em meio aquoso.....	97
6	– Conclusão	111
	Referências.....	112

1 – Introdução

1.1 – Quimiluminescência: histórico e definições

Dentre os fenômenos mais fascinantes que a Química abrange, de certo estão os que envolvem emissão de luz como um dos produtos da reação. Desde a antiguidade, esses fenômenos são observados e relatados, sendo seu primeiro registro datado entre 1000 e 1500 a.C., na China, citando vaga-lumes e minhocas luminescentes. Na Grécia, Anaxímenes de Mileto (585-528 A.C.) foi um filósofo que observou a ocorrência desse fenômeno em organismos marinhos. Porém, somente com o grande Aristóteles (384-322 A.C.), foi observado um esforço direcionado a entender esse tipo de emissão. Este, pois, caracterizou o fenômeno por uma “luz fria”, em contrapartida à chama de uma vela, por exemplo, onde a emissão de luz está associada ao calor.¹

Quase dois milênios após, já em 1669, o autodenominado *doctor medicinae* e alquimista Hennig Brandt, no procedimento que levou à descoberta do fósforo elementar, chegou a um sistema que emitia uma luz azulada. A partir dos resíduos de destilação de urina humana acrescida de areia, sem a necessidade de prévia exposição à luz, aquecimento ou alguma força mecânica aplicada, obteve a então chamada “luz milagrosa” (*phosphorous mirabilis*). Esse fenômeno deu nome, portanto, ao elemento fósforo, devido ao, hoje conhecido, fenômeno de emissão de fosforescência relacionado à exposição do fósforo ao oxigênio atmosférico.²

Contudo, apesar desses e alguns outros registros históricos, estudos a fim de se entender e buscar aplicações práticas a essas transformações químicas são esforços recentes. Em 1877, Radziszewski³ descobriu que a lofina (2,4,5-trifenilimidazol, **Esquema 1 (1)**) emitia uma luz amarela a partir da sua oxidação em solução alcalina de etanol em contato com o ar, citando que a lofina era tão brilhante quanto transformações bioluminescentes. Também observou que o sistema estudado não emitia luz simplesmente quando aquecido,³ distinguindo-se de um fenômeno de incandescência. Conforme essa e outras observações, na década seguinte, em 1888, a segmentação dos tipos de emissões de luz foi categorizada, por Eilhard Wiedemann,⁴ entre fosforescência, fluorescência, eletroluminescência, quimiluminescência e termoluminescência (que tangem, portanto, emissões conforme as de corpos negros e as que seguem a Lei de Kirchhoff).⁴

A quimiluminescência, então, é caracterizada através da emissão de luz em consequência a uma reação química, como sendo um de seus produtos (traduzindo a definição de Wiedemann: “O brilho que ocorre nos processos químicos seria chamado Quimiluminescência”).⁴ Quando esse fenômeno ocorre em organismos vivos, passa a ser chamado bioluminescência ou biofotogênese.

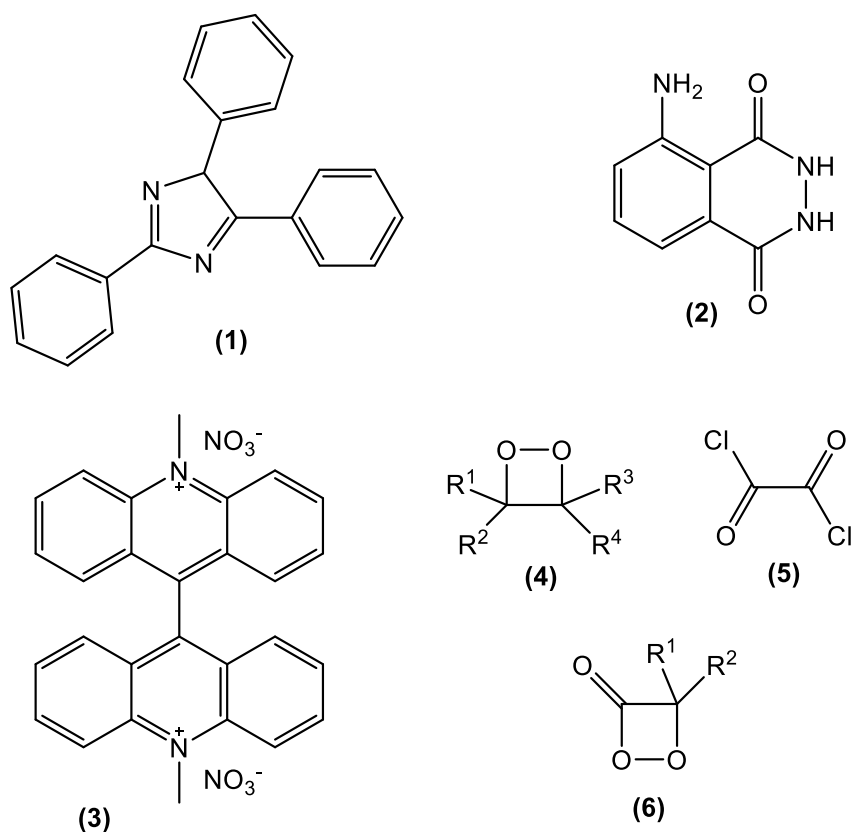
Outra grande descoberta do séc. XIX foi a síntese do luminol (5-amino-2,3-dihidro-1,4-ftalazinadiona, **Esquema 1 (2)**) por Ludwig Teichmann,⁵ em 1853, utilizado para testes de detecção de sangue e até os dias de hoje utilizado para esse fim, pela Química Forense. Primeiramente reportado por Albrecht em 1928,⁶ foi observada a capacidade dessa substância de luminescer na presença de oxidantes, como peróxidos, em meio alcalino. Na mesma época, foi reportado a síntese de sal de acridínio, por Lehmstedt e Wirth⁷ para, anos após, em 1935, Gleu e Petsch⁸ descreverem a síntese de lucigenina, outra relevante molécula quimiluminescente (nitrato de bis-*N*-metilacridínio, **Esquema 1 (3)**).

Maiores avanços no estudo de sistemas quimiluminescente foram possíveis após a Segunda Guerra Mundial, onde foram desenvolvidas tecnologias adequadas para a instrumentação necessária, como fotomultiplicadoras e tubo Vidicon (nos anos 50), lasers (nos anos 60) e o desenvolvimento e advento da computação (a partir dos anos 70).¹

Dentre os sistemas quimiluminescentes mais importantes, destacam-se aqueles cujo intermediário contém um anel peroxídico de quatro membros, ou seja, anéis de 1,2-dioxetano (1,2-dioxaciclobutano, **Esquema 1 (4)**). A síntese de um 1,2-dioxetano foi mencionada pela primeira vez em 1897 por Biltz.⁹ Diferentemente do que foi citado na literatura,¹ porém, nessa síntese de Biltz, não se obteve o derivado de 1,2-dioxetano que fora descrito, tendo em vista o produto isolado ter apresentado estabilidade muito maior que a esperada para um peróxido cíclico altamente tensionado. Durante os anos 60, McCapra e Rauhut, paralelamente, predisseram derivados de 1,2-dioxetanos como sendo os intermediários chave nas reações da lófina, sais de acridínio, indóis, peroxioxalato e algumas luciferinas.¹⁰⁻¹²

Também nos anos 60, em 1963, foi reportada a descoberta do sistema quimiluminescente peroxioxalato (**Esquema 1 (5)**), por Edwin Arthur Chandross,¹³ sendo um dos mais relevantes da atualidade. Estudos mais aprofundados, porém, foram realizados por Rauhut e seu grupo,^{11,14,15} trazendo à tona características

importantes do comportamento cinético, bem como mecanístico do sistema. Com base em seus estudos, geraram-se, também, conceitos tidos como fundamentais em quimiluminescência orgânica. Em 1969, Kopecky e Mumford¹⁶ publicaram, enfim, a primeira síntese de um 1,2-dioxetano estável e verificaram sua capacidade luminescente. Três anos após, Adam e Liu¹⁷ reportaram a síntese de uma 1,2-dioxetanona (**Esquema 1 (6)**) através de oxigênio singlete fotogerado. Esses estudos, posteriormente, geraram uma série de materiais a respeito de seu funcionamento mecanístico, otimizações dos sistemas e desenvolvimento de diversas aplicações.



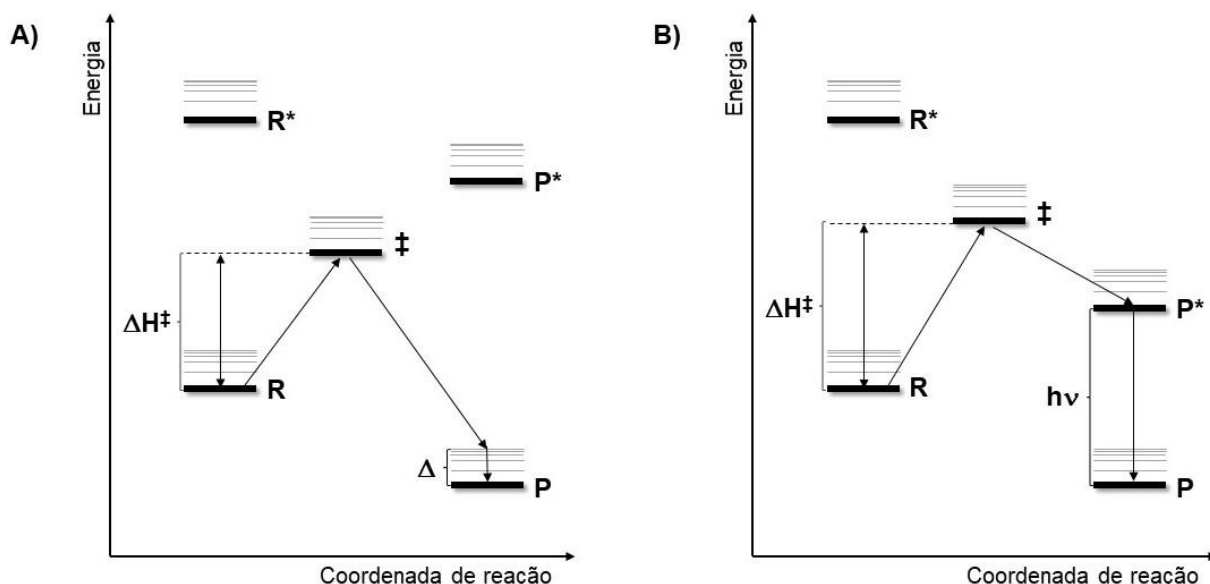
Esquema 1: Substratos orgânicos dos sistemas quimiluminescentes citados.

1.2 – Quimiluminescência: requisitos fotofísicos e mecanismo

Tendo visto diversos casos de reações quimi e bioluminescentes, surge então o questionamento: quais são os requisitos para que uma reação possa emitir luz?

Em termos energéticos, de modo geral, a reação quimiluminescente deve ser altamente exotérmica, que ocorre quando o estado energético do produto é muito inferior ao do reagente liberando energia, geralmente em forma de calor (**Esquema 2-A**). A diferença, portanto, de uma reação exotérmica comum para uma

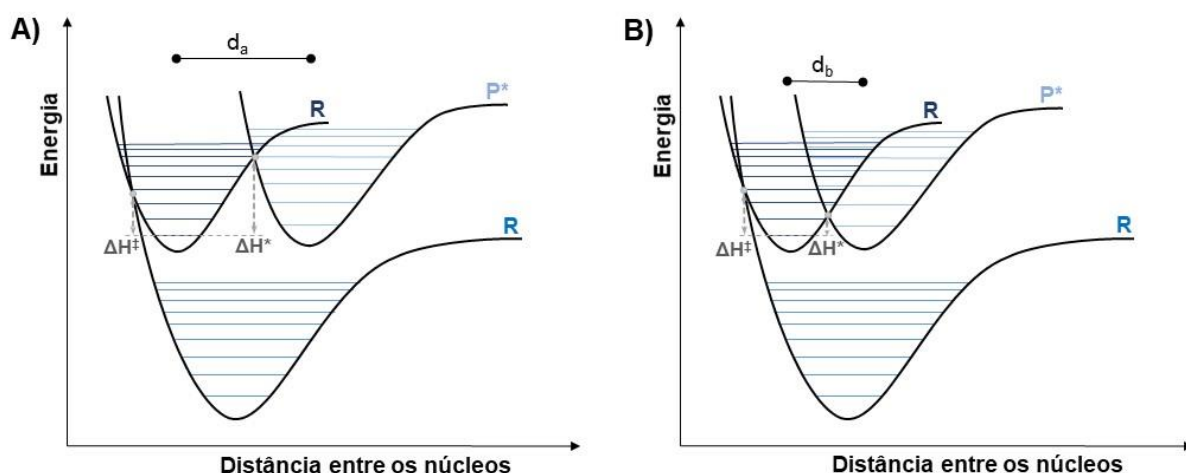
quimiluminescente está relacionada ao fato de que o estado excitado do produto da reação quimiluminescente possui um nível energético inferior ao do estado de transição. Desse modo, torna-se favorável a geração do produto no estado excitado (P^*) em vez do produto no estado fundamental (P). O decaimento para o estado fundamental ($P^* \rightarrow P$) libera, então, energia em forma de fóton (**Esquema 2-B**). Para esse fóton liberado ser emitido como luz visível, a diferença dessa energia deve ser na faixa de 50 a 100 kcal mol⁻¹, aproximadamente, correspondente à energia de excitação de boa parte dos cromóforos orgânicos.^{18,19}



Esquema 2 – Diagramas de Energia Potencial para uma reação $R \rightarrow P$ referentes a: A) Uma reação exotérmica comum; B) Uma Reação Quimiluminescente.

A formação do estado de transição da reação quimiluminescente pode ser explicada com base na Teoria de Marcus para reações de transferência de elétron. Um diagrama de coordenadas pode ilustrar tanto os requisitos energéticos quanto os geométricos (**Esquema 3**). A distância entre as curvas de potencial diz respeito à semelhança estrutural da geometria das espécies (d_a e d_b). Quando a energia de ativação para a formação de produto em estado fundamental (ΔH^\ddagger) é menor que a energia de formação do produto em estado excitado (ΔH^*), o processo exotérmico não quimiluminescente é cineticamente favorecido. Na ocasião, então, em que a distância entre as curvas de potencial do reagente e do produto em estado excitado é menor (maior semelhança geométrica), a energia de ativação para a formação do produto no estado fundamental pode ser maior que a necessária para alcançar o

estado excitado do produto, favorecendo essa transformação e populando esse estado intermediário, o que pode resultar em emissão de luz.^{20,21}

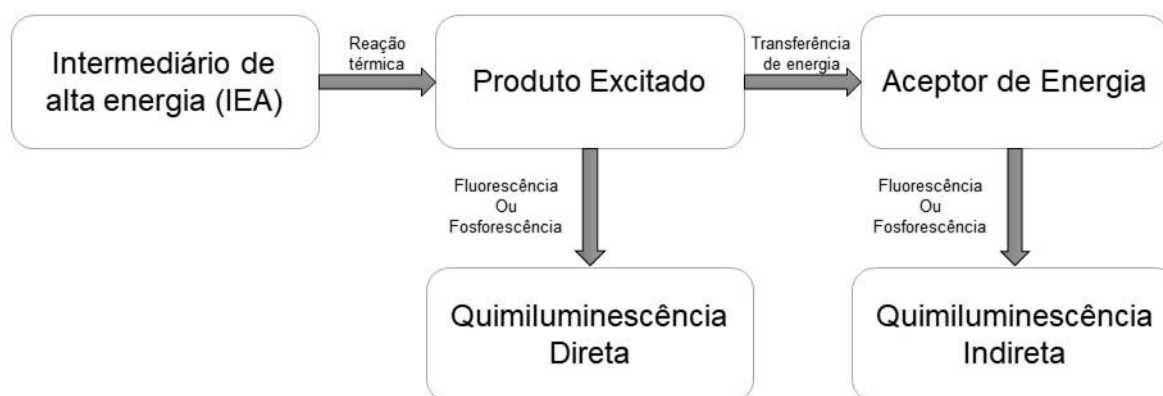


Esquema 3 – Diagrama de coordenadas de reação, conforme a Teoria de Marcus, para: A) Uma reação não quimiluminescente com distância d_a entre as curvas de potencial de R e P^* ; B) Uma reação quimiluminescente com distância d_b entre as curvas de potencial de R e P^* .

Cumpridos os requisitos energéticos e geométricos descritos, de forma geral, a quimiluminescência ocorre em três etapas principais: i) formação do intermediário de alta energia (IAE) no estado fundamental por um ou mais etapas reacionais; ii) a decomposição unimolecular do IAE ou sua interação com um aceptor de energia, gerando uma espécie em estado excitado (chamada etapa de quimiexcitação); iii) decaimento desse estado excitado gerado a estado fundamental por fluorescência ou fosforescência, dependendo da multiplicidade dos estados eletrônicos gerados na transferência de energia (singlete ou triplete, respectivamente).²²

A reação quimiluminescente pode ser promovida pela chamada quimiluminescência ativada. Nesse tipo de processo, foram encontradas evidências do envolvimento da transferência de um elétron (conforme a Teoria de Marcus) ou, ao menos, uma carga na etapa de quimiexcitação. Foi verificada uma relação entre as constantes de decomposição do IAE com o fluoróforo e o potencial de oxidação de diversos fluoróforos como aceptores de energia.^{20,23} Quando o aceptor de energia prossegue a reação dessa forma, a emissão é catalisada por ele e essa espécie é chamada ativador (adiante referido por ACT).²⁴ Esses ativadores são, geralmente, hidrocarbonetos policondensados aromáticos de baixo potencial de oxidação e altos rendimentos quânticos de fluorescência.

Ciente das etapas gerais que caracterizam uma reação quimiluminescente, o intermediário de alta energia pode decompor-se, gerando um produto no estado excitado, decaindo ao estado fundamental por emissão, ou interagir com um aceptor de energia. No caso desse aceptor de energia ser fluorescente ou fosforescente, pode ser excitado nessa interação e, então, decair ao estado fundamental através da emissão de luz. Esses processos caracterizam as classificações de quimiluminescência direta ou indireta, respectivamente, conforme ilustrado pelo **Esquema 4**.¹⁹

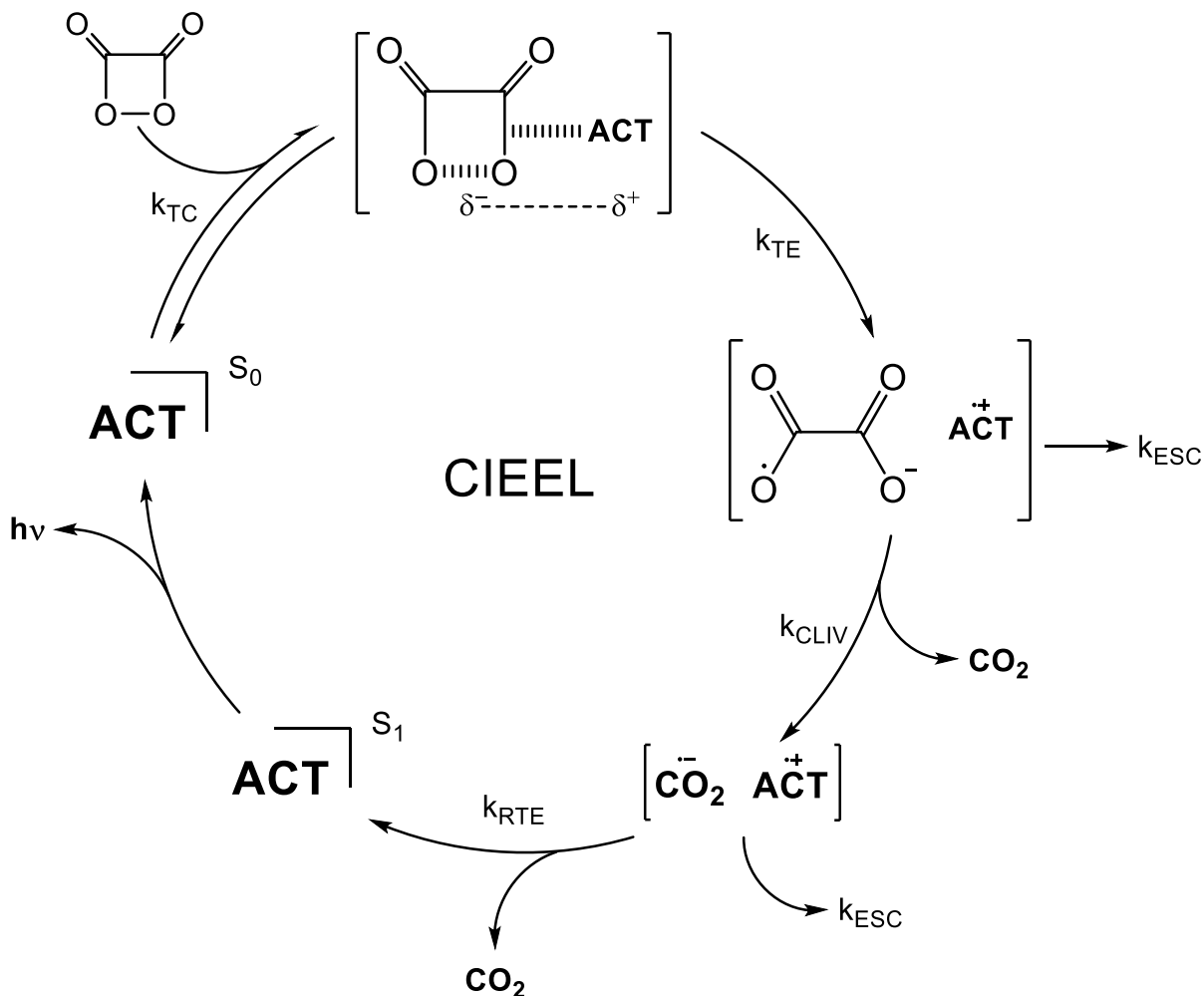


Esquema 4 – Etapas gerais para uma reação quimiluminescente.

Apesar de algumas suposições feitas sempre que observada ocorrência da quimiluminescência, até o final dos anos 70 não se era conhecida muito bem a natureza da reação de excitação do fluoróforo. Em 1978, Koo e Schuster publicaram uma proposta mecanística para a reação por eles nomeada CIEEL (*Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence*), com base na decomposição do peróxido de difenoíla,²⁵ posteriormente estendido a outros modelos de reações quimiluminescentes.²⁴ A partir das informações contidas no fluxograma conforme o **Esquema 4**, as observações sobre reações de quimiluminescência eletricamente gerada e observações experimentais da quimiluminescência ativada levaram à proposição desse mecanismo. Estudos onde foram realizadas reações com variação da velocidade da taxa de decaimento de emissão proporcional à concentração dos ativadores indicaram a presença desses na etapa determinante do passo de quimiexcitação. Também a relação linear entre o logaritmo da razão entre as constantes de velocidade da reação não emissiva com a quimiluminescência catalisada pelo ACT $\left[\log \left(\frac{k_D}{k_{CAT}} \right) \right]$ com o potencial de oxidação (E_{ox}) deles indica uma

transferência de elétron envolvida nesse passo. Observou-se que a eficiência normalizada (pela constante de velocidade e do rendimento quântico de fluorescência) de rendimento da emissão é independente da natureza do ativador, sugerindo que, após a etapa em que o ativador catalisa a via bimolecular (substrato + ACT), a produção de espécies em estado fundamental ou excitado é essencialmente independente da natureza dessa molécula.²⁵ Por fim, após os estudos realizados, a proposição mecanística feita por Schuster foi aplicada à reação do peroxioxalato, corroborada em 2000 por Stevani et al.,²³ conforme ilustrado na decomposição da 1,2-dioxetanodiona, postulada como IAE,²⁶ no **Esquema 5**.

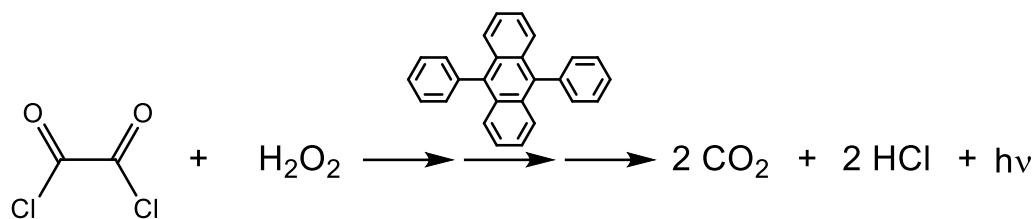
A reação, conforme proposta, se inicia na cavidade do solvente com a interação entre o IAE (no presente exemplo, a 1,2-dioxetanodiona) com o ACT, formando um complexo de transferência de carga (TC). Devido às evidências citadas, o mecanismo proposto assumiu a ocorrência de uma etapa onde há uma troca eletrônica entre as espécies envolvidas, no caso no mecanismo bimolecular. Com isso, o próximo passo (com constante de velocidade k_{TE}) envolve uma transferência de elétron, gerando um par de íons-radicais. Em seguida, ocorre uma clivagem (CLIV) na carbonila radicalar, liberando um ânion-radical referente ao dióxido de carbono e uma outra molécula dessa neutra. Os reagentes restantes, ânion-radical do de dióxido de carbono e cátion radical do ACT, se aniquilam em um processo de retro-transferência de elétron (RTE). Por razões energéticas e geométricas já comentadas, o ACT é favoravelmente gerado em estado singlete excitado que, então, decai ao estado singlete fundamental por emissão de luz. Além dessas etapas descritas, as espécies íon-radicares, nos passos entre a transferência e a retro-transferência de elétron, podem escapar da cavidade do solvente (k_{ESC}). Como é muito improvável que essas espécies altamente reativas se encontrem sem que tenham reagido com outra molécula do meio após saírem da cavidade do solvente, esse escape é tratado como um fator preponderante na diminuição da eficiência de emissão da reação.^{23,25,27,28}



Esquema 5 – Mecanismo CIEEL intermolecular da decomposição catalisada da 1,2-dioxetanodiona.

1.3 – Sistema peroxioxalato

O já mencionado, primeiramente reportado em 1963 por Chandross,¹³ sistema peroxioxalato teve sua descoberta feita durante experimentos realizados em estudos a respeito do envolvimento de recombinação radicalar na formação do estado excitado de reações quimiluminescente. Até o presente momento é o único sistema no qual é considerada a reação entre o IEA e o ACT por meio do mecanismo CIEEL intermolecular, devido aos altos rendimentos de emissão de luz, chegando a serem maiores que 60%,²⁹ após reavaliados alguns rendimentos quânticos obtidos para outras reações quimiluminescentes.^{29,30} Em um frasco contendo cloreto de oxalila, 9,10-difenilantraceno (DPA) e peróxido de hidrogênio, Chandross observou a emissão de uma luz branco-azulada. Realizou, pois, uma série de experimentos e descreveu suas observações a respeito de características da, até então, desconhecida reação (**Esquema 6**).^{13,22,31}



Esquema 6 – Reação de quimiluminescência do sistema peroxioxalato observado por Chandross.

Dentre as suas observações mais importantes, destacam-se que o vapor da reação induzia luminescência em papel impregnado por alguma substância fluorescente, como o antraceno, com a qual sugeriu o envolvimento de uma espécie intermediária metaestável volátil, possuindo estado eletrônico excitado ou em alto estado energético. Observou que a emissão de luz coincidia com a fluorescência do fluoróforo utilizado, sugerindo a formação de estado excitado singlete dessas espécies, tal como no fenômeno de fluorescência por fotoexcitação, tratando-se, portanto, de um fenômeno de quimiluminescência indireta. Identificou, ainda, o dióxido de carbono como produto de reação por cromatografia. Conforme dados termodinâmicos, verificou-se que a emissão não seria devido ao estado excitado dos produtos de reação (sendo HCl e CO₂ citados como produtos principais), sugerindo, novamente, a excitação da espécie fluorescente. Postulou, por fim, que um produto de reação entre o cloreto de oxalila e o peróxido de hidrogênio (um intermediário de alta energia – IAE) forneceria energia ao fluoróforo, levando-o ao estado eletronicamente excitado, capaz de decair ao estado fundamental através da emissão de luz.¹³

A partir desses experimentos e observações, Rauhut *et al.*^{11,14,15,32} buscaram, então, entender melhor o funcionamento dessas e outras reações. Testaram diversos sistemas, verificando a necessidade de haver um bom grupo de saída no derivado de ácido oxálico para que houvesse reação eficiente com o peróxido de hidrogênio. Esse peróxido não poderia ser estericamente impedido, levando a crer que está envolvido na reação como nucleófilo (por exemplo o peróxido de bis(*t*-butila) não induziu emissão). Nesse mesmo estudo, foi proposta uma reação rápida e concertada, entre o derivado oxálico e a espécie fluorescente, de modo a justificar o aproveitamento energético, sem grandes perdas por relaxação vibracional. Além disso, observaram a diminuição na luminescência ao utilizar um inibidor de radical, sugerindo, então, a

existência de alguma etapa radicalar envolvida na reação. Por fim, foram propostas etapas mecanísticas envolvendo transferência de energia entre dióxido de carbono em estado excitado e a molécula fluorescente (já havendo prévias evidências da presença dessa espécie devido à baixa luminescência detectada por parte do CO₂ excitado), sem descartar uma possível formação de um complexo entre as moléculas de derivado oxálico e a espécie fluorescente.¹¹

Em outro estudo, Rauhut e Semsel confirmaram,¹⁴ por meio de espectro, as observações de Chandross quanto à correspondência entre as emissões de luz por quimiluminescência e por fluorescência, indicando envolvimento de estado excitado singlete do fluoróforo. Confirmaram a essencialidade da presença de um fluoróforo para a reação e que o próprio não era consumido, contudo. Acompanhando a reação com espectroscopia de infravermelho, observou que o consumo do cloreto de oxalila era mais rápido que a velocidade global da reação, indicando a ocorrência de intermediários. Observaram também que a concentração do cloreto de oxalila não altera o rendimento quântico de quimiluminescência, além da não participação do fluoróforo na etapa determinante. Acompanharam a diminuição do rendimento quântico de quimiluminescência, porém sem alteração na velocidade, conforme adição de inibidores de radicais, sugerindo uma etapa radicalar no mecanismo de reação. Por fim, deduziram que o fluoróforo devia funcionar como catalisador da reação com o intermediário oxálico responsável pela reação que leva à emissão de luz, apesar de ter indicado o ácido monoperóxálico, que hoje se sabe não ser o intermediário que reage com o ACT.¹⁴ Maiores rendimentos quânticos, porém com observações semelhantes, foram obtidos com anidridos ariloxalatos.³³

No estudo onde sugeriu a nomenclatura peroxioxalato para esses sistemas, Rauhut testou,³² em vez de cloreto de oxalila ou anidridos, ésteres oxálicos como substrato, alcançando resultados melhores com os fenólicos substituídos por grupos retiradores de elétron. Verificou também que a reação procede de modo mais reproduzível em pHs de neutro a básico, verificando a ocorrência de catálise. Acompanhando a reação, observou que o consumo do éster ocorre quase completamente antes que menos da metade do total de luz tenha sido emitida pelo sistema, o que indicaria a presença de um intermediário reativo. Esse intermediário foi citado pela primeira vez como sendo a 1,2-dioxetanodiona, com base nos intermediários cíclicos peroxídicos de quatro membros das reações de dioxetanos.³²

Apesar de todos os esforços, estudos cinéticos a fim de se elucidar mecanismos não foram possíveis por não terem obtido um bom ajuste para obtenção de constantes cinéticas de pseudoprimeira ordem. Talvez justificando o ajuste ruim e baixa reprodutibilidade obtidos por Rauhut,³² Catherall, Palmer e Cundall procederam um estudo cinético completo do sistema peroxioxalato, tendo verificado a possibilidade de aquisição de dados nas reações se utilizando de base como catalisador.³⁴

1.3.1 – Estudos mecanísticos do sistema peroxioxalato

Com base nas informações obtidas preliminarmente, diversos estudos posteriores foram conduzidos a fim de se elucidar o mecanismo da reação peroxioxalato.

Anteriormente citado como primeiro exemplo, em seus estudos, Catherall *et al.*³⁴ utilizaram PCPO (bis(pentaclorofenil)oxalato) como substrato, DPA como ACT, salicilato de sódio como catalisador básico e solvente clorobenzeno. Com esse sistema, obtiveram resultados mais reprodutíveis, possibilitando um estudo cinético mais completo. Apesar das limitações do arranjo experimental utilizado, puderam fazer diversas observações a respeito da reação peroxioxalato e elaborar uma proposta de mecanismo de reação mais razoável. Tomando seus estudos como ponto de partida, algumas outras contribuições foram centrais para a proposição do mecanismo da reação peroxioxalato conforme conhecemos hoje.

Estudos conduzidos por Alvarez *et al.*,³⁵ em 1986, utilizaram TCPO, DPA e trietilamina em acetato de etila. Os perfis cinéticos obtidos foram, aparentemente, complexos, apresentando dois máximos. O espectro da luz emitida em tempos próximos a esses máximos correspondeu à emissão do DPA em estado singlete excitado, o que os levou, em um arranjo cinético complexo a partir da modelagem das curvas, a propor a ocorrência de dois ou mais intermediários de alta energia para a reação. Segundo Ciscato *et. al.*,²² os dois máximos de emissão poderiam ser explicados pelas reações iniciais concorrentes, mudando o mecanismo, porém não o intermediário de alta energia.

Em 1989, Orlovic e colaboradores,³⁶ realizaram em estudo da reação em meio parcialmente aquoso (25% solução tampão de imidazol e 75% de acetonitrila) na reação com TCPO, DPA como ativador e imidazol (IMI-H) como catalisador. Nesse estudo, observou as variações nas velocidades de reação conforme variassem as

concentrações de TCPO, DPA, IMI-H e H₂O₂. Nesse experimento, constatou que a variação do éster e do ativador não apresentaram influência nas velocidades de aumento e diminuição da intensidade de emissão, somente nas intensidades máximas e rendimentos quânticos de fluorescência. Obtiveram nos estudos uma dependência de segunda ordem com a concentração de imidazol, indicando uma etapa lenta trimolecular, envolvendo duas espécies da amina. O esquema cinético utilizado como conclusão do trabalho, porém, levou em consideração somente as reações que levavam ao aumento da intensidade de reação como componentes do mecanismo que leva à emissão de luz. Atribuíram as constantes relativas à diminuição de intensidade de emissão, genericamente, a outros processos não quimiluminescentes.³⁶

No mesmo ano, Orosz³⁷ investigou o papel dos substituintes desativadores nos grupos arila do éster oxálico na reação. Utilizou-se para tal, um meio parcialmente aquoso tamponado em pH = 4,0 (5:2 de proporção entre tetrahydrofurano e tampão ftalato com 25 mmol L⁻¹). Estudou o efeito das concentrações dos éteres e do peróxido de hidrogênio na intensidade de luz emitida, a taxa de hidrólise e acompanhou a velocidade de reação em função do decaimento de emissão e da liberação dos fenóis após a peridrólise por absorção de IV. Com seu aparato experimental, pôde indicar a diferença entre as velocidades de reação com a água e que a velocidade da saída do segundo equivalente da porção fenólica é, ao menos, duas vezes mais lenta que a primeira na reação de hidrólise. Seguindo experimentos com peróxido de hidrogênio em largo excesso, pôde perceber a liberação simultânea, na prática, das duas porções fenólicas. Observada a diferença de reatividade através da hidrólise, a velocidade da eliminação dos grupos fenólicos ser simultânea indicou a reação entre o peróxido de hidrogênio e o éster oxálico como a etapa determinante, mais especificamente associada ao primeiro ataque nucleofílico ao éster.³⁷ No ano seguinte, em 1990, por meio da reação do éster bis(2,6-difluorofenil) oxalato acompanhada por ¹⁹FRMN, constatou a ocorrência de um ácido peroxálico como intermediário, a partir da peridrólise de uma porção fenólica do éster.

Em outro trabalho de Orosz e colaboradores,³⁸ agora em 1992, conduziram um estudo no qual corroboraram a independência da constante de decaimento com a concentração do fluoróforo ao obterem a curva de duplo-recíproco entre o rendimento quântico de quimiluminescência e a concentração de rubreno, ativador utilizado na

ocasião. Também observaram uma relação linear entre o duplo-recíproco da geração de CO₂ (com uma detecção simultânea da carbonila e do dióxido de carbono por absorção de IV) e da concentração do mesmo ativador, com isso conseguindo correlacionar o rendimento quântico de quimiluminescência à geração de CO₂. Puderam concluir, portanto, que a geração de luz e de CO₂ são envolvidos numa etapa dependente da concentração do ativador. O modelo de mecanismo que propuseram levava a um intermediário, independentemente do fluoróforo (dada a independência entre ele e a constante de decaimento). Visto que a geração de dióxido de carbono também ocorre, em menor escala, sem a presença do fluoróforo e o incremento de sua concentração gera mais CO₂, propôs que o primeiro intermediário pode ou não gerar gás carbônico. Propuseram um segundo intermediário a partir da interação com o fluoróforo, que podem levar a caminhos que geram CO₂ e emissão de luz e outro caminho que não leva a nenhum deles, com base na correlação entre [CO₂] e luz emitida.³⁸

Estudos de Helmi Neuvonen a respeito da hidrólise de ésteres ativados de ácido oxálico trouxeram evidências a respeito da reatividade desses compostos. Em 1994, publicou um estudo da hidrólise neutra do bis(2,4-dinitrofenil)oxalato (DNPO) em meio parcialmente aquoso, no qual comparou seus resultados de cinética a partir da variação da concentração de água, efeito isotópico cinético (k_H/k_D) e parâmetros de ativação a outros ésteres para que pudesse elaborar uma proposição mecanística. Concluiu, portanto, que a reação entre o DNPO e a água ocorre a partir de uma etapa de hidrólise praticamente consecutiva de ambos os grupos fenólicos, com o passo determinante sendo ataque nucleofílico da água, deslocando o primeiro equivalente fenólico por um mecanismo B_{AC}3 (clivagem acílica trimolecular catalisada por base). Com isso, apontou a ocorrência de um hidroperoxioxalato de arila como um intermediário na reação peroxioxalato.³⁹

No ano seguinte, publicou um estudo da reação do bis(4-nitrofenil)oxalato (4-NPO), menos reativo que o DNPO, com imidazol em meio anidro e parcialmente aquoso em acetonitrila. A hidrólise do éster ativado fora comparada ao longo do trabalho com a hidrólise do éster de mesmo grupo fenólico do ácido dicloroacético frente à hidrólise em meio parcialmente aquoso. Contudo, a reatividade para o éster oxálico ativado nesse meio na presença de imidazol supera muito àquela do éster do que utilizara de comparação.³⁹ Nesses estudos, constatou a participação de uma ou

duas moléculas de imidazol na substituição à carbonila da porção fenólica. Em comparação ao 1,1'-oxalildiimidazol (ODI) comercial, uma parte do espectro de UV (entre 230 e 250 nm) possuía a mesma velocidade de desaparecimento em acetonitrila com baixas concentrações de água. Com isso, constatou a presença dessa espécie como intermediário de reação e, devido à maior velocidade global de reação, o papel do imidazol como catalisador nucleofílico para a hidrólise do 4-NPO.⁴⁰ Para ambos os casos a hidrólise do éster oxálico não levou à geração de ácido oxálico, sendo a sua decomposição proposta como uma descarboxilação e uma descarbonilação consecutivas.^{39,40} Concomitantemente aos estudos conduzidos indicando o ODI como intermediário, Hadd e Birks através dos estudos mecanísticos e cinéticos da reação do imidazol com TCPO e DNPO. Os dados cinéticos comprovam, para ambos os casos, a presença da amida em questão como intermediária, por meio dos estudos por absorbância comparando dados dessa espécie pura e dos ésteres estudados em reação com o imidazol. Em seu arranjo cinético, constatou também uma primeira substituição lenta pelo imidazol seguida de uma substituição rápida da segunda porção fenólica para gerar a ODI.⁴¹

Em 1996,⁴² conforme também proposto no ano seguinte,⁴³ Stevani *et al.* propuseram um mecanismo onde investigou o papel do imidazol como catalisador nucleofílico, além de básico específico, na reação peroxioxalato. Com experimentos da variação da concentração de imidazol, peróxido de hidrogênio e DPA como ativador propôs um modelo mecanístico. Observou a participação de uma ou duas espécies de imidazol na geração do intermediário ODI diretamente, observou diretamente a etapa de peridrólise e obteve dados sobre a etapa de quimiexcitação.

Nos anos de 1996 e 1997, Orosz⁴⁴ e Stevani⁴³ estudaram a decomposição de um intermediário de reação isolado. Orosz sintetizou derivados de monoperioxalato protegido por um grupo alquilsilil (uma carbonila sendo um éster fenólico e outra um ácido peroxálico protegido por um grupo alquilsilil). Dessa forma, a partir da remoção do grupo protetor, observou a emissão de luz a partir dessa molécula. Stevani conseguiu sintetizar diretamente o 4-clorofenil-O,O-hidrogenio-monoperioxalato (uma carbonila de éster oxálico e outra um perácido), exatamente a espécie da qual se propusera como um possível intermediário. A reação dessa molécula diretamente com o ACT não resultou em emissão de luz, somente com a presença de bases como catalisadores. Isso indicou a ocorrência de uma etapa consecutiva onde um novo

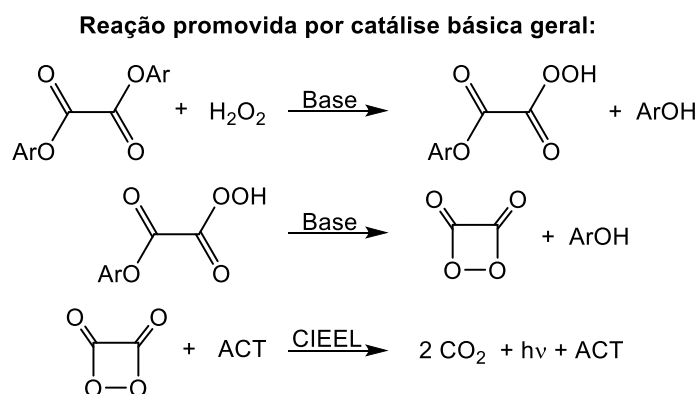
intermediário seria a espécie que, de fato, interagiria com o ACT para resultar em quimiluminescência. A reação com base forte e impedida estericamente indicou a desprotonação do peroxiácido como uma etapa que levaria a uma ciclização. As interpretações dos dados levaram a corroborar a 1,2-dioxetanodiona como intermediário de alta energia. Os dados cinéticos e mecanísticos de ambos os estudos indicaram o monoperoxioxalato como intermediário no mecanismo.

No ano de 2000, prosseguindo diversos estudos fotofísicos e com uma variedade de ativadores, Stevani, Silva e Baader corroboraram a ocorrência da quimiexcitação através do mecanismo CIEEL. Com a correlação entre o duplo-recíproco dos rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Φ_s , grandeza proporcional ao total de luz emitida em fótons por mol de reagente limitante) e [ACT], obtiveram a razão entre a constante de velocidade da decomposição do IAE catalisada pelo ativador e a ocorrência dessa decomposição por um processo não luminoso (k_{CAT}/k_D , razão entre constante de velocidade de quimiluminescência ativada sobre a constante referente às vias de reação que não levam à emissão). Correlacionando o logaritmo natural dessa razão com os potenciais de oxidação dos diversos ativadores, obtidos por voltametria de meio-pico, obtiveram uma relação que, segundo a equação obtida por Schuster²⁴, deveria envolver ao menos uma transferência de carga nessa reação bimolecular.²³

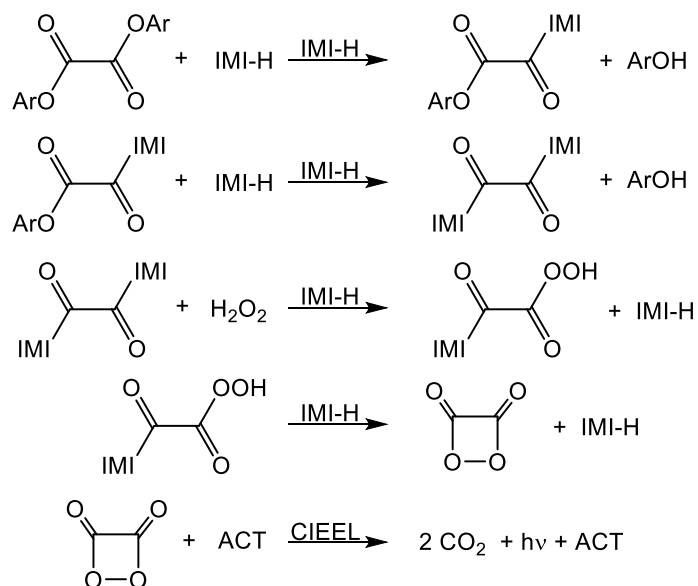
Em 2002, Silva *et al.* realizaram um estudo corroborando e aprofundando o modelo mecanístico proposto por Stevani⁴⁵, lançando mão de um arranjo experimental que permitisse determinar uma constante de ciclização. De modo semelhante, experimentos com a medida das constantes observadas de aumento e decaimento de emissão correlacionados com as concentrações de imidazol e peróxido de hidrogênio foram realizadas. Também foram realizados experimentos com adição retardada de peróxido para se observar a interação direta do peróxido de hidrogênio com a ODI, diminuindo a influência de uma peridrólise direta ao TCPO.

Mais recentemente, publicado em 2021,²⁶ Silva *et al.* estudaram, por meio de correlações lineares de energia livre, a etapa de ciclização. Anteriormente, estudos realizados com oxalatos dissustituídos, assimétricos e simétricos, foram realizados.^{46,47} Esses estudos mediram, da reação global desses derivados de ácido oxálico, a correlação de Hammett, que indicaram um desenvolvimento parcial de carga negativa na porção fenólica do grupo de saída. O trabalho de Silva lançou mão

do já conhecido intermediário perácido X-fenil-O,O-hidrogenio-monoperoxioxalato e a partir dessa espécie realizou as correlações de Hammett e Brønsted, somente ocorrendo a etapa de ciclização. Com isso, obtiveram correlações mais indicativas de cargas quase formais geradas no estado de transição, indicando uma ciclização e saída do fenolatos concertadas. Tais resultados e argumentos geométricos, que levaram em consideração a interação mais efetiva de um intermediário planar, trouxeram a confirmação da 1,2-dioxetanodiona como o IAE da reação peroxioxalato.



Reação promovida por catálise nucleofílica pelo imidazol:



Esquema 7: Esquema mecanístico da reação peroxioxalato com um éster oxálico genérico.

Baseado nos diversos indícios enumerados anteriormente, uma proposição mecanística mais geral pôde ser feita para a reação peroxioxalato. Ilustrado no esquema a seguir, o mecanismo da reação promovida por catálise básica geral e o exemplo de catálise nucleofílica promovida pelo imidazol (**Esquema 7**).

1.3.1.1 – Estudos mecanísticos da QL-PO em meios aquosos

Já tendo sido estudado amplamente o sistema peroxioxalato em meio anidro, alguns estudos foram realizados em meio aquoso. Essas condições, além de ambientalmente mais corretas, amplia a gama de aplicabilidade e possibilidade da reação para fins analíticos e bioanalíticos.

Inicialmente, estudos mecanísticos de hidrólise, também dentre os já citados, foram procedidos em meios aquosos e parcialmente aquosos, a fim de se prever a reatividade dos ésteres frente à peridrólise e sua decomposição, pois o produto resultante do ataque nucleofílico do peróxido de hidrogênio se decompunha espontaneamente.^{39,40,48} Em um estudo de Orlovic *et al.*,³⁶ soluções parcialmente aquosas em tampão de imidazol, investigando o papel do imidazol como catalisador da reação. Também com o meio aquoso, por Orosz,³⁷ conduziu estudos a respeito do papel de etapas envolvendo uma transferência de próton foram realizados, utilizando-se de soluções tampão para tais fins. Apesar desses e alguns outros estudos, não havia sido realizado um estudo mecanístico mais detalhado da reação peroxioxalato utilizando-se de meio aquoso durante um tempo.

Em 2016, Souza *et al.*⁴⁹ publicaram um estudo em meios parcialmente aquosos, utilizando-se de diversas proporções de 1,2-dimetoxietano/água [1:1 (v/v)] em soluções tampão fosfato em pHs 6, 7 e 8, utilizando-se de três ésteres oxálicos distintos. Nesse meio parcialmente aquoso, encontraram correlações lineares tanto entre a concentração de peróxido quanto do tampão fosfato para os ésteres estudados e nos pHs trabalhados. Concluiu, portanto, que a peridrólise (correspondente à inclinação da reta de correlação entre as constantes de decaimento com a concentração do peróxido) envolve uma molécula do éster oxálico e uma de peróxido, com o ataque nucleofílico promovido tanto por catálise ácida quanto por catálise básica geral (pois as constantes de decaimento foram proporcionais à concentração de tampão fosfato nas condições trabalhadas).⁴⁹

Seguidamente, Cabello, El Seoud e Baader,⁵⁰ em 2018, realizaram um estudo que envolvia o acompanhamento cinético e mecanístico da reação peroxioxalato em meio aquoso utilizando tampão borato em pHs de 8,2 a 10,8 em meio completamente aquoso e diversas misturas binárias de água/líquido iônico (LI). Quanto ao efeito dos LIs na reação, foi realizada a comparação entre as constantes de decaimento e rendimentos quânticos obtidos para essas espécies e eletrólitos comuns. O aumento

das concentrações de LI ocasionou em maiores constantes de decaimento, para todos os casos. Enquanto os rendimentos quânticos decaíram para eletrólitos comuns, aumentos nessa grandeza foram observadas conforme aumento da concentração dos LIs. O perfil da mudança do rendimento quântico de formação de estados excitados singlete conforme variaram-se a viscosidade e a polaridade do meio permitiram concluir que o efeito da polaridade é preponderante frente à viscosidade nas condições (de alta polaridade) trabalhadas. O perfil da correlação obtida apresentou um máximo, discordando do efeito do aumento da viscosidade, que só aumenta levemente conforme incremento na viscosidade.^{50,51}

Do mesmo trabalho, o estudo de partida, da reação em tampão borato em meio completamente aquoso, forneceu dados a respeito do mecanismo nesse meio da reação peroxioxalato. A variação da concentração de tampão borato não ocasionou mudança observável na velocidade de reação. Além disso, uma variação significativa foi na constante de velocidade conforme o aumento do pH. Com isso, foi feita a correlação entre as constantes de decaimento e a concentração do ânion hidroperóxido (em pH = 8,2), que forneceu uma reta cujo coeficiente angular corresponde à constante de peridrólise e o linear à constante de hidrólise. A reação elementar cineticamente observável, portanto, envolve o éster oxálico e uma molécula de peróxido de hidrogênio promovida por catálise básica específica, com uma etapa prévia de transferência do próton do peróxido de hidrogênio.⁵⁰

Em um outro trabalho, Augusto *et al.*⁵² investigaram o papel da promoção da reação entre o TCPO e a lutidina (2,6-dimetilpiridina) como catalisador em 1,2-dimetoxietano (DME) e água, separadamente. Realizaram a correlação entre as constantes de decaimento de emissão com as concentrações de peróxido (também com o ânion hidroperóxido) e com a lutidina e, em meio aquoso, a correlação com essa base em pH tamponado em 8,2. Nesses estudos, constataram a promoção da reação por catálise básica tanto específica quanto geral por parte da lutidina, em ambos os solventes. Porém, conforme esperado, a catálise básica geral foi mais pronunciada em meio aquoso, devido à separação de cargas, mais favorecida em meios mais polares.⁵²

De forma semelhante, logo em seguida, Cabello *et al.*⁵³ publicaram um trabalho onde realizaram estudos do papel do salicilato de sódio como catalisador na reação peroxioxalato em meio parcialmente aquoso [água/DME 1:1 (v/v)]. Em sistema binário,

a etapa determinante da reação depende das concentrações do salicilato e do peróxido de hidrogênio. Quando, porém, o estudo de variação da concentração da base foi realizado em pH constante 8,2, não foi observada variação significativa na constante de decaimento. Portanto, nesse estudo foi constatado que o salicilato é um catalisador básico específico para o sistema estudado, sendo a dependência da constante de decaimento com sua concentração devido à alteração causada no pH do meio. A reação ocorre, portanto, através da formação do ânion hidroperóxido em um pré-equilíbrio rápido, que realiza o ataque nucleofílico ao éster oxálico.⁵³

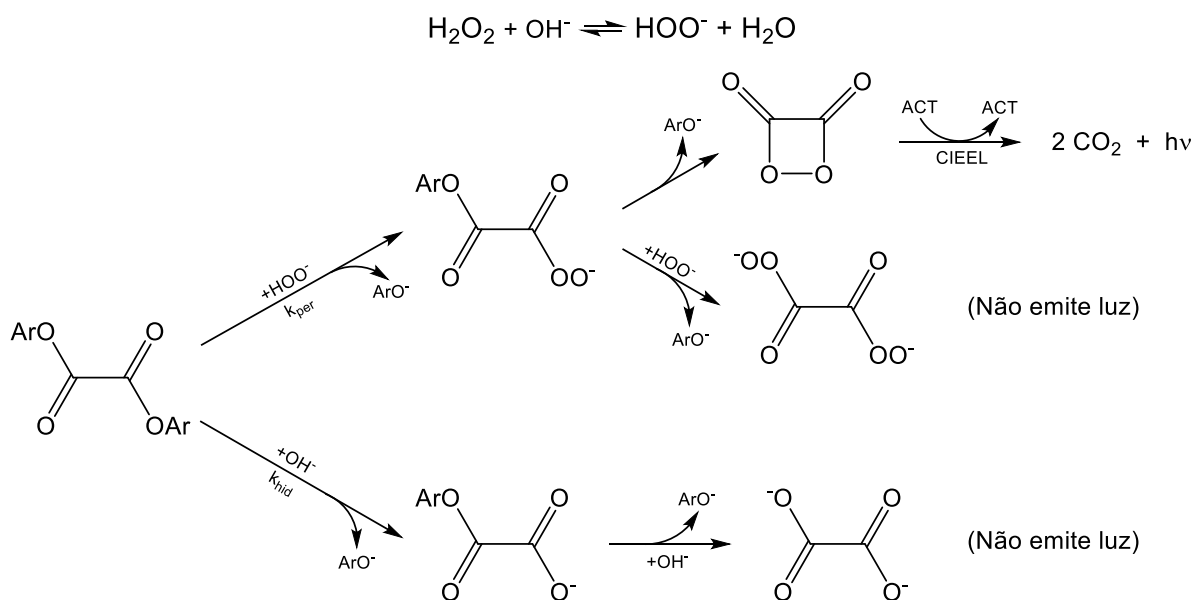
Em meio completamente aquoso, Augusto *et al.*⁵⁴ estudaram o papel da concentração do tampão carbonato na reação peroxioxalato. Com a correlação das constantes de decaimento de emissão com a concentração do carbonato e do ânion hidroperóxido, concluíram a ocorrência de uma catálise básica específica, similarmente aos demais estudos que concluíram a promoção da reação por essa via. Diferentemente das outras condições reacionais, o meio mais alcalino tornou mais pronunciada a reação de hidrólise e essa via possivelmente passou a contribuir de forma mais significativa para a diminuição do rendimento quântico da reação.⁵⁴

Em um estudo publicado por Cabello, Bello e Baader,⁵⁵ a viabilidade da aplicabilidade de cumarinas como ativadores na reação peroxioxalato foi verificada. Nesse estudo, foi utilizado imidazol como catalisador em meios anidro e parcialmente aquoso [DME e DME/água 1:1 (v/v), respectivamente] utilizando-se de dois ésteres de reatividades diferentes. Realizaram a comparação direta da emissão de quimiluminescência em unidades absolutas ($E s^{-1}$) entre as reações em meio total e parcialmente aquoso, indicando nítido aumento de velocidade e diminuição dos rendimentos quânticos contendo água. Uma comparação mais direta no efeito da água foi feito num estudo seguinte, onde foram realizadas as reações com DNPO e TCPO com imidazol acrescidas de diversas concentrações de água de 0,0 a 7,0 mol L⁻¹ em misturas DME/água. O estudo mecanístico foi realizado de modo bastante amplo. Dentre os resultados, obteve-se constante aumento da hidrólise do éster, porém não houve um constante decaimento nos rendimentos quânticos. Um aumento nos Φ_s é observado até a condição de 0,7 mol L⁻¹ para ambos os ésteres de diferentes reatividades seguido por uma diminuição pronunciada, indicando uma influência da polaridade para condição ótima para a quimiexcitação. Outro resultado bastante interessante foi de que as constantes de peridrólise foram pouco afetadas (no caso

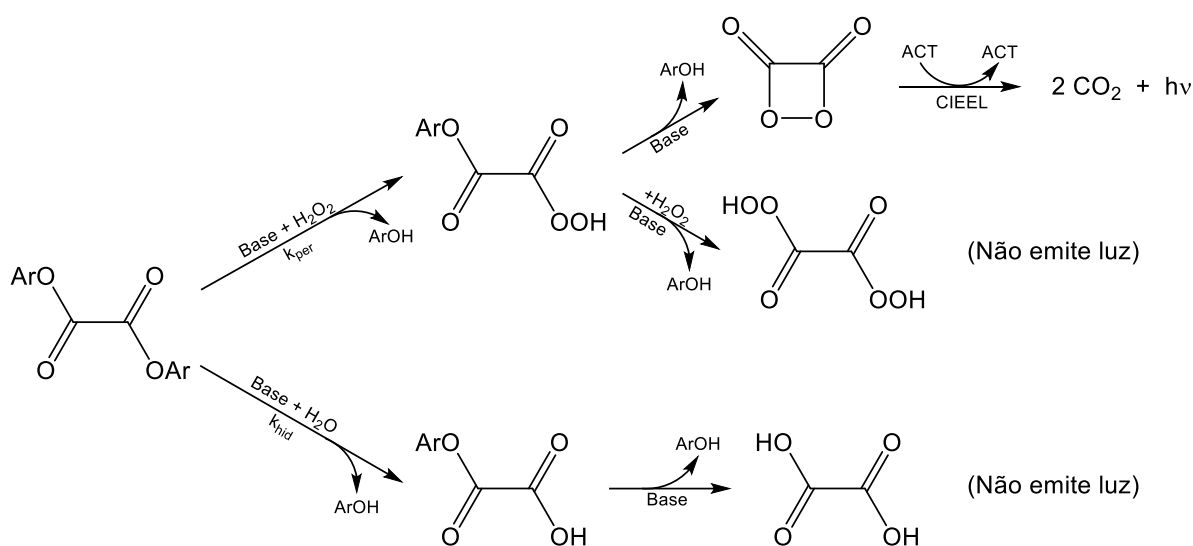
do TCPO) e não afetada (para o DNPO) pelo aumento da concentração de água no do meio.⁵⁵

Com base nos estudos citados anteriormente, foram formulados esquemas cinéticos genéricos para os mecanismos envolvendo a promoção da reação perioxalato por catálises básicas geral e específica (**Esquema 8**).

Reação promovida por catálise básica específica:



Reação promovida por catálise básica geral:



Esquema 8: Esquema intermediários da reação perioxalato com um éster oxálico genérico em meio aquoso promovido por catálises básicas específica e geral.

Em todos os casos de estudos mecanísticos da reação peroxioxalato em meios aquosos e parcialmente aquosos, as constantes de hidrólise foram consideravelmente menores que as de peridrólise. A reação com o peróxido de hidrogênio, portanto, é a via principal de reação, devido à sua maior nucleofilicidade gerada nessa espécie pelo efeito α .⁵⁶ A hidrólise, então, não é um fator preponderante que justifique as diminuições tão pronunciadas dos rendimentos quânticos observadas em meios aquosos. Além da segunda substituição da porção fenólica por outra molécula de peróxido de hidrogênio ou água, efeitos ocasionados por alterações nas propriedades do solvente, tais quais o efeito da cavidade por aumento de viscosidade e o aumento da polaridade do meio, interferem diretamente na etapa de quimiexcitação.^{50,51,57-60} Com base também no estudo do efeito da concentração de água na velocidade de reação e rendimento quântico já mencionado,⁶¹ pode-se supor que o efeito preponderante para a reação em solvente polar é justamente a polaridade do meio. A maior polaridade do meio aquoso pode influir diretamente no escape das espécies íon-radicalares da cavidade do solvente, no mecanismo CIEEL, devido ao efeito da solvatação, ocasionando perdas na eficiência de emissão de luz da reação.^{50,51,57,58,62,63}

1.3.2 – Sistema Peroxioxalato em Meios Aquosos com Surfactantes

Diversos estudos de viabilidade e aplicação da reação peroxioxalato foram realizados em microambientes, a fim de aumentar a baixa eficiência da reação observada em meios aquosos. Dentre esses meios, polímeros incorporados ou estruturados por ésteres oxálicos,⁶⁴⁻⁷¹ ciclodextrinas⁷²⁻⁷⁴ e nanopartículas,⁷⁵⁻⁸¹ buscando aplicações analíticas e bioanalíticas.⁸²⁻⁸⁷ Recentemente, em nosso grupo, foi estudado efeito de microesferas de acetato de celulose na reação peroxioxalato e foram feitos estudos cinéticos mecanísticos.⁸⁸ Outro microambiente bastante recorrente dentre esses estudos, o qual daremos enfoque no presente trabalho, é o micelar. As micelas são amplamente utilizadas como catalisadores e na promoção de diversas reações, justificando a razoabilidade da utilização de um tensoativo.⁸⁹

O primeiro trabalho reportado em meio aquoso utilizando surfactante foi em 1984, em um relatório final ao escritório Naval de Pesquisa dos EUA, por Baretz *et al.*⁹⁰ Nesse trabalho, utilizaram-se de uma oxamida como substrato e rubreno sulfonado como ativador (mais solúveis em meio aquoso). Com esses reagentes,

estudaram o efeito no aumento da quimiluminescência (total de luz emitida) em meios aquosos utilizando-se de diferentes tipos de surfactantes, investigando o efeito de diferentes tipos e tamanho da cadeia apolar e utilizando de alguns polímeros, bem como a associação de surfactantes e esses polímeros. Os melhores resultados obtidos foram com a associação entre os surfactantes e polímeros, destacando a relevância do microambiente na reação. Detalhes mecanísticos da interação entre os reagentes e os diferentes meios aquosos organizados utilizados e da interação entre os surfactantes e os polímeros, contudo, não foram investigados.⁹⁰

A fins analíticos, em 1991 Dan *et al.*⁹¹ estudaram o efeito de quatro tipos de surfactantes diferentes (catiônico, aniônico, zwitteriônico e não iônico), utilizando-se como substrato oxamidas, devido à maior solubilidade em água. Verificaram a relevância da natureza dos cátions em solução para o total de luz emitido pela reação, aumentando conforme a menor polaridade, devido aos efeitos de solvatação e maior ou menor interação com os contra-íons, influenciando o alcance dessas espécies ao meio micelar. Com os surfactantes, obteve um aumento de 1,6 a 130 vezes na intensidade de emissão, o qual usou para sinal analítico e verificou sua aplicabilidade na detecção de fluoróforos, peróxido de hidrogênio, albumina e outros analitos.⁹¹

Em 2008, Lianf, Li e Lin⁷⁶ estudaram paralelamente o efeito de nanopartículas de ouro como fluoróforo e dos surfactantes CTAB e SDS na reação peroxioxalato, promovida por catálise de citrato de sódio. Aparentemente, o efeito do aumento da concentração da nanopartícula foi mais relevante que a presença do surfactante, mas dados sobre a Φ_s não são relatados, apesar de afirmarem que os rendimentos quânticos são incrementados nesse arranjo experimental.

Em 2010, Wada *et al.*⁹² estudaram o efeito de catorze surfactantes na reação peroxioxalato em 0,5% de concentração no sistema peróxido de hidrogênio, TCPO, rodamina B, com e sem tampão imidazol- HNO_3 em pH 6,5. Foi observado que os surfactantes utilizados alteraram o pH do meio de forma bastante pronunciada, mas o arranjo experimental foi mantido e para cada surfactante obteve-se um dado de pH. Não foi observada uma tendência de aumento ou diminuição de emissão dentro dos tipos de surfactantes utilizados (catiônico, aniônico, zwitteriônico ou não iônico) no efeito causado na reação. Por fim, foi verificada a aplicabilidade do sistema não tamponado na detecção de detergentes comerciais.⁹²

Um estudo a respeito da influência de diversos surfactantes na reação entre o TCPO e o 2-NPO e o peróxido de hidrogênio foi publicado por Dantoni *et al.*⁷³ No trabalho, investigaram a influência de diversos meios (alguns surfactantes, γ -ciclodextrina, diferentes tampões – fosfato e tris-(hidroximetil)-aminometano – além de diferentes proporções entre acetonitrila e água). Concluíram que a intensidade de emissão depende do surfactante, mas não do seu tipo (se catiônico, aniônico ou não iônico) e da natureza, hidrofobicidade e cargas do fluoróforo. O estudo não discutiu de fato o efeito de nenhuma das espécies, nem forneceu interpretações mecanísticas, mas a fins de importância analítica delineou sistemas reprodutíveis e com boa sensibilidade a possíveis analitos.⁷³

Outro trabalho também avaliou o efeito de diversos surfactantes na reação peroxioxalato, porém em meio parcialmente aquoso [THF/água (3:1)]. Motoyoshiya e Takigawa⁹³ estudaram a influência de diversos surfactantes e oligofenilenovinilenos como fluoróforos, utilizando carbonato de sódio como catalisador. Uma gama maior de surfactantes foi utilizada, mas, novamente, sem conclusões mais detalhadas delineadas a respeito do papel dos tensoativos na reação. Por fim, concluíram que os fluoróforos testados como ativadores foram adequados e, comparativamente, os surfactantes aniônicos apresentaram melhores resultados.⁹³

Observa-se, portanto, uma gama de aplicações e estudos sendo desenvolvidos com micelas de moléculas de diferentes tensoativos. Outros materiais bastante relevantes são as micelas copoliméricas, com as quais o desenvolvimento veio ampliando a aplicabilidade desses microambientes em bioensaios com resultados bastante relevantes.^{68–71,94–96} Outro material bastante interessante é a micela formada entre a interação entre éster oxálico e nanopartículas de carbono como ativadores.^{80,97} Estudos em condições bastante diversas e em meios fisiológicos foram conduzidos a fim de se medir uma possível aplicabilidade *in vivo*.⁸²

Vistas as diversas aplicações da reação peroxioxalato em meio aquoso com surfactante, um estudo cinético mecanístico torna-se importante a fim de delinear melhores condições para a aplicabilidade da reação nesse meio. O líquido iônico tensoativo cloreto de 3-hexadecil-1-metil-imidazólio foi escolhido como surfactante para o presente estudo, por ser uma excelente proposta para meios aquosos organizados ambientalmente amigável.⁹⁸ Além disso, a menor concentração micelar crítica é um ponto de interesse para evitar interferências na reação, além de ter caráter

nucleofílico reduzido, evitando interações indesejadas entre a molécula de surfactante e substrato ou intermediários da reação.^{99,100}

2 – Objetivos

O objetivo do presente trabalho é estudar a reação peroxioxalato em meios de reação diferentes, incluindo aquosos e na presença de surfactantes, para a sua caracterização cinética. Primeiramente, pretende-se estudar a cinética da reação com oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) como substrato, peróxido de hidrogênio, 9,10-difenilantraceno (DPA) como ACT e imidazol (IMI-H) como catalisador em acetato de etila como solvente, para revisitar o mecanismo detalhado da reação em meio anidro. Em seguida, a reação peroxioxalato deve ser estudada em meio totalmente aquoso tamponado a fim de se estabelecer condições experimentais para estudos cinéticos que permitam obter resultados reprodutíveis. Finalmente, estabelecidas as condições de trabalho em meio aquoso, será estudada a influência do surfactante cloreto de 3-hexadecil-1-metil-imidazólio sobre a cinética da reação e os rendimentos de emissão obtidos. Também, comparar os resultados em meio puramente anidro e contendo surfactante.

3 – Materiais e métodos

3.1 – Reagentes

Oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) foi obtido comercialmente (Fluka \geq 99%) e recristalizado em uma mistura 14:5 de clorofórmio: hexano (p.f.: 189 a 191 °C, sendo o valor da literatura 190 °C), imidazol (IMI-H, Sigma, 99%), metilimidazol (Sigma, 99%), peroxidase de raiz forte HRP-VI (Sigma, hydrogen-peroxidase oxidoreductase, tipo VI-A), fosfato de sódio bibásico anidro (Na_2HPO_4 , Synth, 99%), fosfato de sódio monobásico anidro (NaH_2PO_4 , Acros Organics, 98%), 1-clorohexadecano (Alfa Aesar, 97%) destilado três vezes sob pressão reduzida, ácido bórico (H_3BO_3 , Reagens), tetraborato de sódio decahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Merck), peróxido de hidrogênio 30% (Merck) e os fluoróforos 9,10-difenilantraceno (DPA) (Aldrich, 98%) e Fluoresceína (Flu) (Aldrich, >95%) foram obtidos comercialmente e utilizados sem prévia purificação. O éster oxálico oxalato de bis(2-(metoxicarbonilfenila) (DMO) foi sintetizado pelo nosso grupo, conforme reportado na literatura.¹⁰¹

3.2 – Solventes e soluções

3.2.1 – Solventes

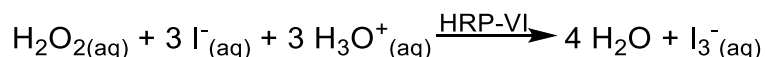
O solvente acetato de etila foi primeiramente destilado (p.e.: 77 °C) e armazenado por, no mínimo, 12 h sob CaCl₂ anidro. Após esse período, filtrado e posto sob agitação por 2 a 3 h com pérolas de NaOH em banho de gelo a fim de remover água e ácido acético. Foi agitado por mais 2 a 3 h com EDTA, para remover qualquer contaminante metálico, e destilado mais uma vez. O destilado foi mantido sob peneira molecular 4 Å durante ao menos 12 h, destilado via uma coluna de Vigreux de 30 cm (p.e.: 77 °C) e armazenado também em peneira molecular de 4 Å, para evitar que o solvente acumule umidade. Todas as soluções feitas para os ensaios cinéticos em meio anidro foram realizadas em acetato de etila no mesmo dia do experimento.

O solvente 1,2-dimetoxietano (DME), primeiramente, foi submetido à destilação (p.e. de 85°C). Em seguida, ao destilado foram adicionados pequenos pedaços de sódio metálico no balão, que, então, foi posto sob refluxo por cerca de 1 h. Após esse tempo, foi adicionada à benzofenona ao balão quente em quantidade suficiente para observar sua coloração. A mistura permaneceu em refluxo até que a coloração atingisse uma tonalidade azul característica da solução seca. Essa coloração resulta da absorção do ânion-radical da benzofenona, o qual é protonado na presença de água (e outros solventes próticos), resultando no correspondente radical neutro que dimeriza. Sendo assim, a coloração azul indica a ausência de doadores de próton, incluindo água. O solvente 1,2-dimetoxietano seco é obtido por destilação a partir da mistura DME/Na/benzofenona de coloração azul e armazenado em frasco com peneira molecular de 4 Å, a fim de evitar acúmulo de umidade no solvente decorrente do manuseio. As soluções dos ésteres oxálicos foram feitas em DME no mesmo dia do experimento para as reações em meio aquoso.

3.2.2 – Ensaio iodométrico para determinação da concentração do peróxido de hidrogênio anidro

Primeiramente, diluiu-se alíquota de 100 µL da solução da qual se determinou a concentração de peróxido de hidrogênio em 10 mL de água Milli-Q. Em cubeta de quartzo, adicionou-se 3 mL de solução 0,05 mol L⁻¹ de KI em tampão ácido acético/acetato (0,2 mmol L⁻¹ e pH = 3,8) e 10 µL solução da solução de peroxidase de raiz forte HRP-VI (1 mg/mL) e, após leitura da linha de base em espectrofotômetro

de UV-Vis, adicionaram-se 5 µL da solução de peróxido e realizar a leitura. A espécie a quantificada é o íon tri-iodeto (I_3^-), que é obtida pela oxidação do iodeto (I^-) para iodo (I_2) pela reação com o peróxido catalisado pela enzima, conforme a reação abaixo:



A leitura é proporcional à concentração do tri-iodeto ($\epsilon_{353nm} = 2,55 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) para comprimento de onda $\lambda = 353 \text{ nm}$. Sabendo-se da estequiometria da reação sendo 1:1 de peróxido consumido e tri-iodeto formado, com auxílio da Lei de Beer-Lambert e realizando os cálculos de concentração, pôde-se determinar a concentração de peróxido de hidrogênio em solução. O procedimento foi realizado em três réplicas e a concentração do peróxido determinada a partir da média das leituras.

3.2.3 – Solução de peróxido de hidrogênio em acetato de etila

Com éter etílico tratado (destilado de mistura 10:1 com ácido sulfúrico concentrado), realizou-se extração do peróxido de hidrogênio da solução comercial com 30% de concentração, extraíndo três vezes, com volume de éter igual à metade do volume da solução de peróxido. O resíduo de água da solução etérea foi removido com $MgSO_4$ (seco a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h) por 24h, armazenada em refrigerador. Em seguida, a concentração de peróxido na solução etérea foi determinada por meio de ensaio iodométrico. Para se obter a solução de peróxido de hidrogênio em acetato de etila, adicionou-se em balão de fundo redondo quantidade desse solvente suficiente para uma solução de aproximadamente 1 mol L^{-1} e misturou-se, em seguida, a solução etérea do peróxido. A mistura foi submetida à pressão reduzida (100 mmHg) em banho de gelo por 4 horas (tempo a partir do qual a massa do balão contendo a mistura permanece praticamente inalterada, indicando evaporação completa do éter). Por fim, a concentração de peróxido de hidrogênio foi novamente aferida para a solução final em acetato de etila.

3.3 – Síntese do líquido iônico tensoativo cloreto de 3-hexadecil-1-metilimidazólio

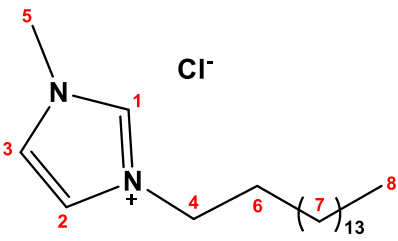
Para a síntese do surfactante cloreto de 3-hexadecil-1-metilimidazólio (posteriormente referido por $C_{16}MeImCl$), foi realizada a reação entre o 1-cloro-hexadecano e 1-metil-imidazol, com uma metodologia adaptada da literatura.^{99,100,102} Para tal, utilizou-se de excesso de 20% do cloreto de alquila, pesando 31,30 g (0,120

mol) desse reagente e 8,21 g (0,100 mol) do metil-imidazol em 30 mL de acetonitrila como solvente. A solução foi posta sob agitação em reator de micro-ondas a 100 W a 90 °C, para que ocorresse refluxo do solvente (82 °C), durante 10 h.

Decorrido o tempo reacional, a mistura foi mantida a -18 °C por 12 h, para ocorrer a precipitação do produto. O precipitado foi filtrado, solubilizado em mistura 3:1 de acetato de etila e hexano e recristalizado a -18 °C por 6 h. O novo precipitado foi lavado com acetato de etila e hexano mantidos a -18 °C. O sólido, então, foi mantido a 80 °C a pressão reduzida por 10 h e mais 12 h em pressão reduzida à temperatura ambiente (em ambos os casos, aproximadamente 5 mmHg) com pentóxido de fósforo, a fim de se retirar solvente que possa ter restado no meio e umidade. Em seguida, a fim de se remover resquícios de solvente, manteve-se mais 5 h a 80°C em pressão reduzida. Esperou-se esfriar e o sólido foi raspado com espátula para facilitar o uso.

O produto (C₁₆MelmCl; massa molar de 343,0 g mol⁻¹) foi um sólido branco ceroso com rendimento final de 63,5%. O produto foi submetido à análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (Varian INOVA, 300 MHz em CDCl₃), com sinais representados na **Tabela 1**, e análise de ponto de fusão (64-65 °C, de acordo com a literatura).¹⁰⁰

Tabela 1: Estrutura, identificação, deslocamento químico e integrais dos picos do espectro de ¹HRMN do líquido iônico tensoativo cloreto de 3-hexadecil-1-metil-imidazólio.



Hidrogênio	Deslocamento (ppm)	Integral
1	10,59 (s)	1,00
2	7,37 (d)	1,91
3	7,30 (d)	1,91
4	4,32 (t)	1,98
5	4,13 (s)	3,01
6	1,90 (m)	2,00
7	1,25 (s)	26,07
8	0,88 (t)	3,00

3.4 – Medição de rendimento quântico de fluorescência relativo com padrão de fluoresceína

As medidas dos espectros de absorção e emissão foram feitas, primeiramente, conforme as condições padrão para a medição do rendimento quântico de fluorescência absoluto da fluoresceína ($1,00 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹ de fluoresceína em 0,1 mol L⁻¹ de NaOH_(aq) como solvente), tendo $\Phi_{\text{Fl,Flu}} = 0,95 \pm 0,03$ em 496 nm de excitação.¹⁰³ Em seguida, em solução 10 vezes a concentração micelar crítica (CMC) do surfactante, 5 mM de tampão fosfato (pHs 6,0 e 7,0) e 10 mM de peróxido de hidrogênio em solução. O cálculo de rendimento quântico de fluorescência relativo, considerando as mesmas condições de comprimentos de onda de emissão e índices de refração, é calculada conforme a equação abaixo (**Equação 1**):

$$\Phi_{\text{Fl,rel}} = \Phi_{\text{Fl,pad}} \frac{I_{\text{rel}}}{I_{\text{pad}}} \frac{\text{DO}_{\text{pad}}}{\text{DO}_{\text{rel}}} \frac{n_{\text{rel}}^2}{n_{\text{pad}}^2} \quad \text{Equação 1}$$

onde I é a integração da curva de fluorescência, DO é a densidade ótica (absorbância no comprimento de excitação) e n é o índice de refração, que será considerado igual para ambos os casos, desconsiderando o termo das refrações.¹⁰⁴

Primeiramente, foram preparadas soluções $1,00 \cdot 10^{-1}$ mol L⁻¹ de NaOH (0,400 g de NaOH em 100 mL de água) e solução $1,00 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹ de fluoresceína sódica (0,0376 g em 10 mL de água). Em seguida, diluiu-se a solução de Flu novamente na proporção de 1:10, para que se fosse obtida solução $1,00 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹. Em outro balão, foi preparada solução $3,44 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ (40 CMC) de C₁₆MeImCl, cuja CMC obtida por condutimetria na literatura é de $8,6 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹.¹⁰⁰

Foram preparadas cubetas com volume final de 3 mL com: (i) 3 mL da solução $1,00 \cdot 10^{-1}$ mol L⁻¹ de NaOH e 3 μL da solução $1,00 \cdot 10^{-4}$ de Flu; (ii) 1500 μL de água Milli-Q, 750 μL da solução 40 CMC do surfactante, 750 μL de solução tampão fosfato pH 6,0 e 3 μL da solução $1,00 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ de Flu; (iii) 1500 μL de água Milli-Q, 750 μL da solução 40 CMC do surfactante, 750 μL de solução tampão fosfato pH 7,0 e 3 μL da solução $1,00 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ de Flu. Cada uma dessas soluções foi feita três vezes. Foram realizadas, posteriormente, as medidas de absorção em 496 nm e o espectro de emissão das soluções. Das cubetas contendo surfactante foram retiradas as emissões antes e após a adição da solução de Flu, para que pudesse ser

desconsiderada a área correspondente ao espalhamento da luz incidida da curva final. As absorções em 496 nm e as áreas sob as curvas de emissão de fluorescência foram utilizadas para calcular os rendimentos quânticos de fluorescência relativos para as condições de trabalho. Os valores obtidos encontram-se na tabela abaixo (**Tabela 2**):

Tabela 2: Rendimentos quânticos de fluorescência da fluoresceína nas condições padrão ($\Phi_{\text{flu,pad}}$) e em soluções 10 CMC de C₁₆MeImCl e 5 mM de tampão fosfato em pH 6,0 ($\Phi_{\text{flu,pH6}}$) e 7,0 ($\Phi_{\text{flu,pH7}}$).

$\Phi_{\text{flu,pad}}$	$\Phi_{\text{flu,pH6}}$	$\Phi_{\text{flu,pH7}}$
0,95 ± 0,03	0,95 ± 0,08	0,96 ± 0,13

Os resultados, a considerar os erros, são essencialmente iguais, portanto, para os futuros cálculos apresentados, o rendimento quântico de fluorescência da fluoresceína foi utilizado conforme seu valor padrão ($\Phi_{\text{Fl,Flu}} = 0,95 \pm 0,03$).¹⁰³

3.5 – Calibração do espectrofotômetro de fluorescência Varian Cary Eclipse com padrão de luminol para cálculos de rendimentos quânticos

A calibração do espectrofotômetro de fluorescência tem por fim quantificar a luz emitida em unidades de E mol⁻¹ (que indica a quantidade de fótons emitidos por mol de reagente limitante da reação quimiluminescente). A utilização do luminol para calibração como padrão secundário se dá baseada na reação do luminol com peróxido de hidrogênio catalisada por hemina.¹⁰⁵

Inicialmente, prepararam-se as soluções:

- Solução de hidróxido de sódio 1,00 mol L⁻¹ (0,400 g em 10 mL);
- Solução tampão fosfato 1,00 10⁻¹ mol L⁻¹ em pH 11,6 (7,01 g de Na₂HPO₄ anidro em 500 mL de água e 1,90 g de Na₃PO₄·12 H₂O em 50 mL de água, proporcionando até atingir o pH desejado);
- Solução 0,30% de H₂O₂ solubilizando em proporção 1:100 a solução comercial de 30% de concentração;
- Solução de luminol 1,00 10⁻⁴ mol L⁻¹ de luminol em tampão fosfato (1,8 mg de luminol em 100 mL de tampão fosfato pH 11,6);
- Solução de hemina (2,5 mg em 5,0 mL da solução 1,00 mol L⁻¹ de NaOH), que foi mantida a 0 °C, em banho de gelo;

- Determinou-se a concentração da solução estoque de luminol através da leitura de absorção em $\lambda = 347 \text{ nm}$, tendo $\epsilon = 7600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Conforme se aumentava a sensibilidade do aparelho, realizaram-se sucessivas diluições para que fossem obtidas intensidades de emissão mais adequadas (a reação apresenta reprodutibilidade numa faixa de concentração de $2,0 \cdot 10^{-3}$ a $1,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ de peróxido)¹⁰⁵;
- As soluções de hemina utilizadas na reação foram uma diluída e outra concentrada, em água. A solução concentrada deve possuir $\text{Abs} = 0,6$ em $\lambda = 385 \text{ nm}$ (adicionou-se cerca de $50 \mu\text{L}$ da solução estoque de hemina em 3mL de água e corrigiu-se para absorbância desejada adicionando pequenos volumes da solução estoque) e a diluída deve possuir $\text{Abs} = 0,3$ no mesmo comprimento de onda (realizou-se a diluição da solução concentrada em 1:2 e a absorbância foi ajustada até o valor desejado). A solução obtendo o valor de absorbância correto foi também armazenada a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ durante sua utilização. Foram feitos 6 mL da concentrada e 3 mL da diluída para todo o ensaio.

A reação do luminol para calibração foi realizada para volume final da cubeta em 2 mL , no qual foram realizados todos os experimentos do presente trabalho. Foram adicionados à cubeta $1,86 \text{ mL}$ da solução de luminol, $67 \mu\text{L}$ da solução $0,30\%$ de peróxido de hidrogênio, a cubeta colocada no suporte de ceta do fluorímetro e foi iniciada a aquisição de dados. Em seguida, $33 \mu\text{L}$ da solução diluída de hemina foram adicionados à cubeta, no escuro, no decorrer da aquisição de dados. Após o pico de emissão da primeira reação chegar próximo à linha base, mais $33 \mu\text{L}$ da solução de hemina, dessa vez a concentrada, foram adicionados à cubeta. Este último processo deve ser repetido até que não haja mais um pico de emissão com adição de hemina e a curva de emissão chegue à linha base após a última adição. Com isso, encerrou-se a aquisição dos dados. As emissões foram medidas para potenciais da fotomultiplicadora de 400 V , 600 V e 800V , nas aberturas de fenda de 5 nm , 10nm e 20nm para cada uma delas. Em cada uma das condições foram realizadas quatro leituras para fins de relevância estatística.

A partir as curvas obtidas, com auxílio do programa Origin 2019, as linhas base foram ajustadas para zero, minimizando erros relacionados aos ruídos no sinal da instrumentação. Em seguida, calcularam-se as integrais de modo a se obterem as

áreas sob as curvas de emissão, considerado como quantidade total de luz emitida pela reação em unidades arbitrárias. A média dos valores das integrais para cada condição medida foi utilizada para calcular o fator de calibração com padrão de luminol conforme a equação abaixo (**Equação 2**):

$$f_{lum} = \frac{\Phi_{lum} \times n_{lum}}{Q_{lum}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

f_{lum} = Fator de correção da calibração com luminol (unidade: E u.a.⁻¹);

Φ_{lum} = Rendimento quântico de luminol nas condições de trabalho ($1,14 \pm 0,06$) 10^{-2} E mol⁻¹;

n_{lum} = Número de mols de luminol na cubeta (unidade: mol);

Q_{lum} = Quantidade de luz obtida na reação; área sob a curva obtida (unidade arbitrária u.a.).

Com o valor de f_{lum} , pode ser calculado o valor de rendimento quântico de quimiluminescência em E mol⁻¹, importante para avaliar a eficiência da reação. Esse rendimento pode ser calculado conforme a equação abaixo (**Equação 3**):

$$\Phi_{CL} = \frac{Q_{em} f_{lum} f_{fot}}{n_{EO}} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

Φ_{CL} = Rendimento quântico de quimiluminescência (unidade E mol⁻¹);

Q_{em} = Quantidade de luz emitida na reação; área sob a curva de emissão (unidade arbitrária u.a.);

f_{lum} = Fator de correção da calibração com luminol (unidade: E u.a.⁻¹);

f_{fot} = Fator de correção da fotomultiplicadora;

n_{EO} = Número de mols do reagente limitante (no presente trabalho, para todos os experimentos, o reagente limitante foi o éster oxálico).

Para fins de melhor comparação entre os sistemas, as reações para as quais foram feitos os estudos de rendimento quântico, utilizaram-se os rendimentos

quânticos de formação de estados excitados singlete. Essa grandeza independe do rendimento quântico de fluorescência do fluoróforo utilizado, portanto, possibilitando melhor comparação entre os diferentes sistemas. Seu valor pode ser obtido conforme a razão a seguir:

$$\Phi_S = \frac{\Phi_{CL}}{\Phi_{FL}}$$

Onde:

Φ_S = Rendimento quântico de formação de estados excitados singlete (unidade $E \text{ mol}^{-1}$);

Φ_{CL} = Rendimento quântico de quimiluminescência (unidade $E \text{ mol}^{-1}$);

Φ_{FL} = Rendimento quântico de fluorescência do fluoróforo utilizado (sem unidade).

Os dados obtidos da calibração e utilizados para os cálculos de rendimentos quânticos estão dispostos na tabela abaixo (**Tabela 3**) e apresentaram valores bastante próximos das calibrações realizadas pelo grupo de pesquisa em outras ocasiões.

Tabela 3: Fatores de calibração para padrão secundário de Luminol (f_{lum}) nas diferentes condições de potencial da fotomultiplicadora e fenda de captação de luz emitida.

Condições (Potencial / Fenda)	Fator de Calibração para padrão de Luminol (f_{lum}) (mol u.a.^{-1})
400 V / 5 nm	$(2,43 \pm 0,17) 10^{-12}$
400 V / 10 nm	$(1,10 \pm 0,08) 10^{-12}$
400 V / 20 nm	$(4,78 \pm 0,34) 10^{-13}$
600 V / 5 nm	$(4,44 \pm 0,30) 10^{-14}$
600 V / 10 nm	$(2,02 \pm 0,14) 10^{-14}$
600 V / 20 nm	$(1,08 \pm 0,07) 10^{-14}$
800 V / 5 nm	$(3,45 \pm 0,26) 10^{-15}$
800 V / 10 nm	$(1,53 \pm 0,13) 10^{-15}$
800 V / 20 nm	$(7,72 \pm 0,60) 10^{-16}$

3.6 – Ensaios cinético

No presente trabalho, o mecanismo da reação peroxioxalato foi estudado através das interpretações de diversos ensaios cinéticos, onde variou-se um reagente por vez.

Para tal, foram utilizadas cubetas de quartzo de duas ou quatro faces polidas de 3 mL e 10 mm de caminho ótico para leituras do perfil de emissão de quimiluminescência com auxílio de um espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse. Entre cada leitura e cada ensaio as cubetas foram lavadas, deixou-as secar e, em seguida, submeteram-nas a um intenso fluxo de ar antes da utilização. Nos experimentos em meio anidro, as cubetas foram lavadas em tolueno, devido à utilização do DPA como ACT, etanol e acetona, três vezes em cada. Para os ensaios em meio aquoso, as cubetas foram lavadas com água, etanol e acetona, três vezes com cada um. Para preenchimento das cubetas com os volumes adequados das soluções de reagentes, utilizaram-se microseringas Hamilton (10, 25, 50, 100, 250, 500 e 2500 μL). Para fins de relevância estatística, cada leitura de perfil cinético foi realizada de três a cinco vezes.

Para os experimentos em meio anidro, um ensaio típico para realização do estudo cinético da reação peroxioxalato pode ser feito com TCPO como substrato, DPA como ativador, IMI-H como catalisador e acetato de etila como solvente. Utilizaram-se dos perfis cinéticos de emissão, decaimento e, quando possível, aumento, de quimiluminescência das reações. Os ensaios foram realizados em diferentes concentrações de H_2O_2 e IMI-H para verificar a molecularidade dessas espécies nas etapas cineticamente observáveis do mecanismo através da metodologia utilizada. A adição dos reagentes à cubeta foi feita na ordem: acetato de etila seguido das soluções nesse solvente de DPA, peróxido de hidrogênio, IMI-H e TCPO. A última foi injetada no escuro, pois sua adição inicia a reação e a luz do ambiente pode ser captada pelo equipamento.

Foram realizados cálculos de concentração das soluções-estoque de cada um dos reagentes, suas concentrações finais nas cubetas e o volume a ser transferido para alcançá-las. Um exemplo de experimento típico realizado foi a variação de H_2O_2 de 1,00 a 500 mmol L^{-1} , reagindo com TCPO (0,100 mmol L^{-1}), DPA (0,200 mmol L^{-1}) e imidazol (0,200 mmol L^{-1}), resultando em um típico perfil de emissão para a reação catalisada por imidazol, ilustrado na **Figura 1**.

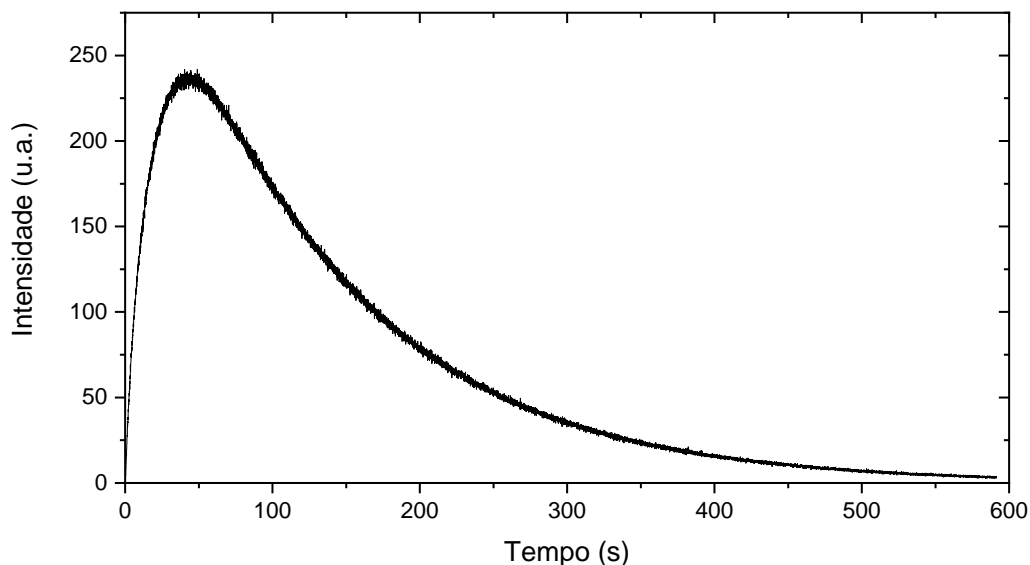


Figura 1: Perfil de emissão de luz da reação entre TCPO ($0,100 \text{ mmol L}^{-1}$), H_2O_2 (350 mmol L^{-1}), DPA como ACT ($0,200 \text{ mmol L}^{-1}$) e IMI-H como catalisador ($0,200 \text{ mmol L}^{-1}$) em acetato de etila. Fotomultiplicadora e fenda em 600 V e 20 nm.

O acompanhamento das cinéticas de reação em meio aquoso foi bastante similar, em termos práticos. As reações foram realizadas em tampão fosfato, com TCPO e DMO como substratos, Flu como ativador reagindo com peróxido de hidrogênio, com e sem a utilização do surfactante $\text{C}_{16}\text{MelmCl}$. O preenchimento das cubetas se deu na ordem: água, surfactante (quando utilizado), Flu, tampão e solução em 1,2-dimetoxietano do éster oxálico (correspondente a 1% do volume final). Como exemplos de ensaio cinético nessas condições, pode-se citar as reações entre DMO ($0,100 \text{ mmol L}^{-1}$) e H_2O_2 (de $1,00$ a $50,0 \text{ mmol L}^{-1}$) com Flu ($0,100 \text{ mmol L}^{-1}$) como ACT em meio aquoso tamponado em pH 6,0 por $5,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de solução tampão fosfato, sem surfactante e com surfactante (50 CMC de $\text{C}_{16}\text{MelmCl}$). As reações geraram curvas típicas de emissão (**Figura 2**), porém o perfil de emissão apresentou um aumento de intensidade bastante rápida, não sendo possível obter um ajuste para essa região do perfil, diferentemente do caso em meio anidro. Um cuidado adicional tomado foram as injeções do éster nas cubetas, pois as reações, em geral, foram bastante rápidas e com picos de emissão bastante pronunciados.

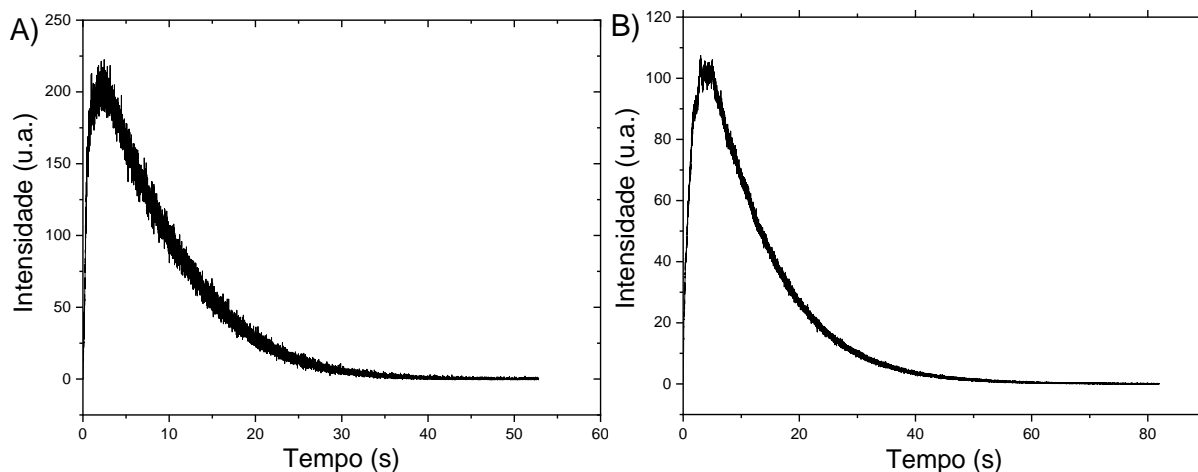


Figura 2: Perfil da emissão de luz pela reação entre DMO (0,100 mmol L⁻¹) e H₂O₂ (3,00 mmol L⁻¹) com Flu (0,100 mmol L⁻¹) como ativador em tampão borato pH 6,0 (5,00 mmol L⁻¹), sendo: A) sem adição de surfactante em condições de fotomultiplicadora e fenda de 800 V e 20 nm e B) em 50 CMC de surfactante e condições de 600 V e 5 nm.

As constantes observadas de decaimento e, para o meio anidro, aumento nas intensidades de emissão foram obtidas de ajustes matemático das curvas. A curva de decaimento foi ajustada por uma equação de decaimento exponencial (**Equação 4**). A curva relativa a aumento e decaimento foi ajustada conforme a equação de acúmulo de intermediário de reação (**Equação 5**), conforme a condição de pseudoprimeira ordem.

$$I = A \times e^{-k_{\text{obs1}} \times t} \quad \text{Equação 4}$$

$$I = A \times (e^{-k_{\text{obs1}} \times t} - e^{-k_{\text{obs2}} \times t}) \quad \text{Equação 5}$$

As curvas foram ajustadas pelas equações com auxílio do programa Origin 2019, obtendo as constantes observadas. São, portanto, as constantes observadas k_{obs1} referente ao decaimento e k_{obs2} referente ao aumento da intensidade de emissão.

4 – Resultados

4.1 – Ensaio cinético da reação peroxioxalato em meio anidro

4.1.1 – Variação da concentração de imidazol

Experimentos cinéticos foram realizados a partir da reação de TCPO com peróxido de hidrogênio, catalisada por imidazol, na presença de DPA como ativador e em acetato de etila como solvente, verificando-se o efeito da concentração de imidazol sobre a cinética de emissão. Das curvas cinéticas da intensidade de emissão, obtiveram-se as constantes de velocidade observadas (k_{obs}); duas constantes foram obtidas: k_{obs1} e k_{obs2} , por um ajuste biexponencial (**Equação 5**), sendo, conforme dito anteriormente, k_{obs1} correspondente ao decaimento lento da intensidade e k_{obs2} referindo-se ao aumento na intensidade de emissão (conforme o ilustrado na **Figura 1**).

A partir dos experimentos, foram estudadas as relações entre as concentrações de imidazol e as k_{obs} para investigar a participação dessa molécula nas etapas cineticamente observáveis. Ambas as constantes de pseudoprimeira ordem aumentam com a $[IMI-H]$. Para a constante de decaimento, k_{obs1} , encontraram-se valores entre $5 \cdot 10^{-4}$ e 1 s^{-1} e a de aumento, k_{obs2} , entre $3 \cdot 10^{-2}$ e 2 s^{-1} (**Tabela 4**). As correlações das constantes observadas em função das concentrações de imidazol estão ilustradas nas **Figuras 3 e 4**.

Tabela 4: Constantes de velocidade observadas (k_{obs1} e k_{obs2}) e rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Φ_s) conforme variação na concentração de imidazol na reação de TCPO com H_2O_2 .

$[IMI-H]$ (mmol L ⁻¹)	k_{obs1} (s ⁻¹)	k_{obs2} (s ⁻¹)	Φ_s (E mol ⁻¹)
0,20	$(4,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
0,50	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(8 \pm 1) \cdot 10^{-2}$	$(9,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$
1,00	$(3,46 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$(1,25 \pm 0,03) \cdot 10^{-1}$	$(5,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$
2,00	$(8,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$	$(3,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$
5,00	$(3,32 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$	$(5,22 \pm 0,02) \cdot 10^{-1}$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$
10,0	$(1,13 \pm 0,02) \cdot 10^{-1}$	$(8,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-1}$	$(5,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$
20,0	$(4,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$	$1,5 \pm 0,1$	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$
50,0	$1,6 \pm 0,2$	-x-x-x-	$(4,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-8}$

Condições: $[TCPO] = 0,100 \text{ mmol L}^{-1}$; $[DPA] = 0,200 \text{ mmol L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $[IMI-H] = 0,200\text{-}50,0 \text{ mmol L}^{-1}$; solvente: acetato de etila.

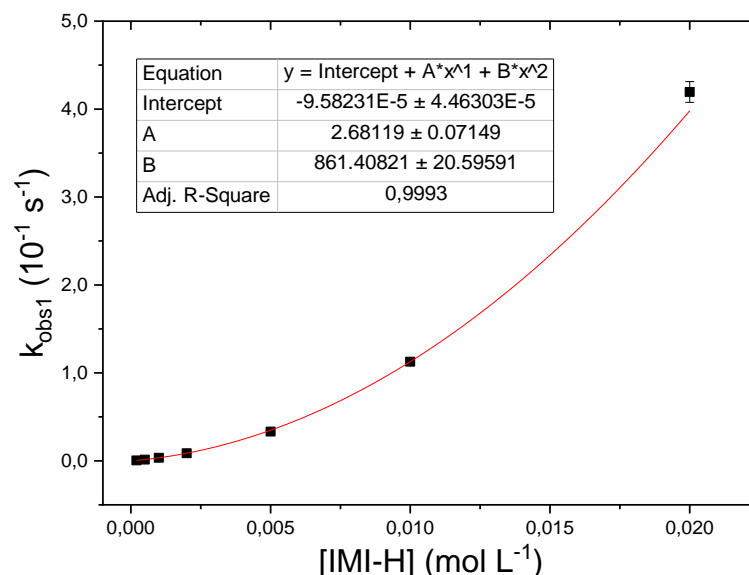


Figura 3: Correlação entre as constantes de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs1}) e a concentração de imidazol (dados: **Tabela 4**).

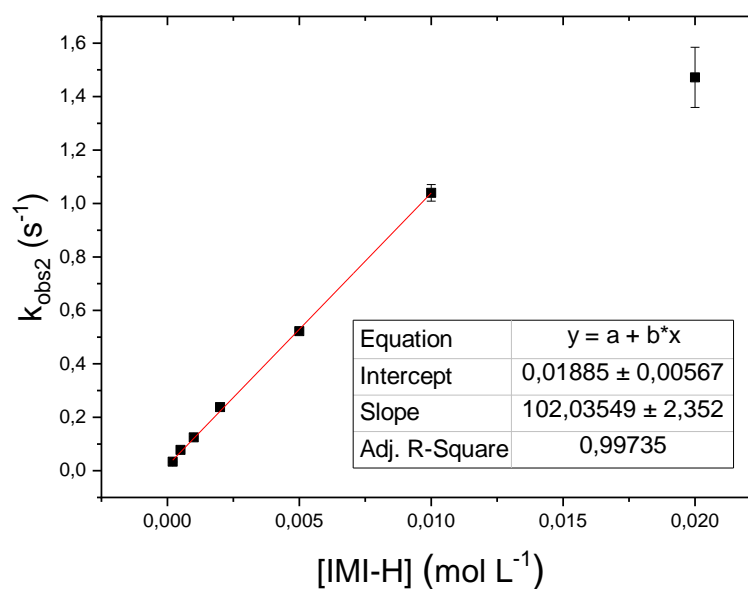


Figura 4: Correlação entre as constantes de aumento inicial da intensidade de emissão (k_{obs2}) e a concentração de imidazol (dados: **Tabela 4**).

A correlação entre constantes de decaimento da intensidade de emissão e a $[\text{IMI-H}]$ pôde ser ajustada a uma equação polinomial de segundo grau, contendo um termo linear e outro quadrático (**Equação 6, Figura 3**). Este ajuste leva à obtenção de uma constante de velocidade de segunda ordem ($k_{1\text{bim}}$) e uma constante de terceira ordem ($k_{1\text{ter}}$), com os valores: $k_{1\text{bim}} = 2,68 \pm 0,07 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{1\text{ter}} = (8,6 \pm 0,2) 10^2 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$; sendo esses valores obtidos similares aos relatados anteriormente na literatura de $k_{1\text{bim}} = 2,5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{1\text{ter}} = 900 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$.^{42,45}

$$k_{\text{obs}1} = \text{intercepto} + k_{1\text{bim}}[\text{IMI-H}] + k_{1\text{ter}}[\text{IMI-H}]^2 \quad \text{Equação 6}$$

As constantes de aumento da intensidade de emissão ($k_{\text{obs}2}$) mostram aumento linear com a concentração de imidazol (para baixas concentrações), com um ajuste linear dos valores para concentrações menores que 5 mmol L^{-1} (**Equação 7, Figura 4**). Para concentrações maiores de imidazol ocorre um desvio da correlação linear com valores das constantes menores, aparentando um comportamento de saturação.

$$k_{\text{obs}2} = \text{intercepto} + k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{IMI-H}] \quad \text{Equação 7}$$

A dependência da constante de velocidade observada $k_{\text{obs}2}$ com a concentração de imidazol permitiu que se fosse obtida a constante k_2 , sendo o experimental obtido de $(1,02 \pm 0,02) 10^4 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e de $8,7 10^3 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ o valor da literatura.^{42,45}

Os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete foram calculados a partir do total de luz emitida (integral abaixo da curva de intensidade de emissão) e a calibração da fotomultiplicadora do fluorímetro com o padrão luminol (**Seção 3.4**) e mostraram variação com a concentração do imidazol (**Figura 5**).

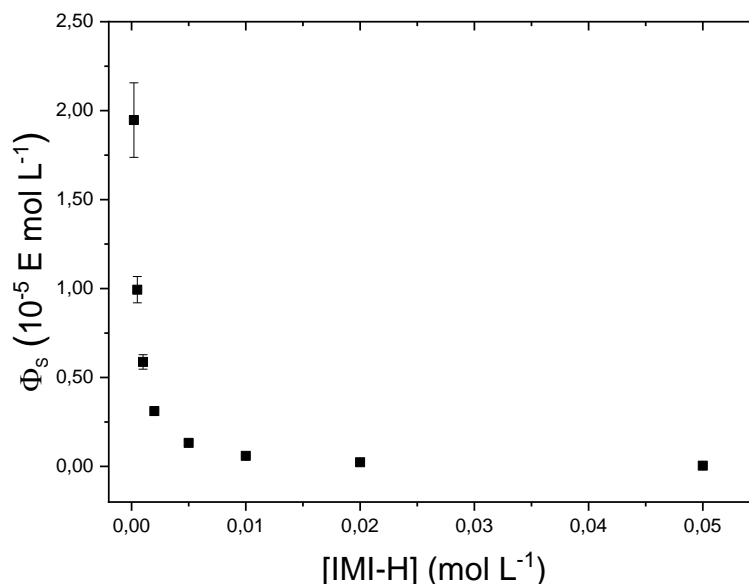


Figura 5: Relação entre os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Φ_s) e a concentração de imidazol (dados: **Tabela 4**).

Observa-se para a reação peroxioxalato, nas condições trabalhadas no experimento citado nesta sessão, uma diminuição bastante pronunciada no total de luz emitida conforme há um incremento na concentração de imidazol. Os rendimentos de estado excitado singlete (Φ_s) variam de (1,9 a 0,0042) 10^{-5} E mol⁻¹ correlatos ao aumento da [IMI-H] de 0,200 a 50,0 mmol L⁻¹.

4.1.2 – Variação da concentração de peróxido de hidrogênio

A reação do TCPO com peróxido de hidrogênio catalisada por imidazol foi feita, similarmente, variando a concentração do peróxido de hidrogênio (1,00 a 500 mmol L⁻¹), a fim de se estudar o comportamento da reação nessas condições. O experimento foi realizado para se observar a relação entre a concentração de peróxido de hidrogênio e as constantes observadas (k_{obs}), que indica o papel dessa molécula nas etapas cineticamente observáveis. As constantes de velocidade observadas k_{obs1} e k_{obs2} aumentaram com a concentração do peróxido, com valores entre $1 \cdot 10^{-4}$ e $1 \cdot 10^{-2}$ para k_{obs1} e $2 \cdot 10^{-3}$ e $7 \cdot 10^{-2}$ para k_{obs2} (**Tabela 5**).

Tabela 5: Constantes de velocidade observadas (k_{obs1} e k_{obs2}) e rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Φ_s) em diversas concentrações de peróxido de hidrogênio na reação de TCPO com H₂O₂, catalisada por 0,20 mmol L⁻¹ de IMI-H.

[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	k_{obs1} (s ⁻¹)	k_{obs2} (s ⁻¹)	Φ_s (E mol ⁻¹)
1,00	(8,7 ± 0,6) 10 ⁻⁵	(2,0 ± 0,1) 10 ⁻³	(5,3 ± 0,4) 10 ⁻⁵
3,00	(2,42 ± 0,09) 10 ⁻⁴	(1,28 ± 0,08) 10 ⁻²	(3,3 ± 0,2) 10 ⁻⁵
5,00	(3,5 ± 0,3) 10 ⁻⁴	(2,7 ± 0,4) 10 ⁻²	(3,0 ± 0,2) 10 ⁻⁵
10,0	(6,7 ± 0,2) 10 ⁻⁴	(4,1 ± 0,1) 10 ⁻²	(2,4 ± 0,2) 10 ⁻⁵
20,0	(1,08 ± 0,04) 10 ⁻³	(5,6 ± 0,5) 10 ⁻²	(2,0 ± 0,1) 10 ⁻⁵
50,0	(2,17 ± 0,04) 10 ⁻³	(7,0 ± 0,3) 10 ⁻²	(1,29 ± 0,09) 10 ⁻⁵
100	(3,63 ± 0,06) 10 ⁻³	(6,3 ± 0,4) 10 ⁻²	(8,8 ± 0,7) 10 ⁻⁶
200	(5,9 ± 0,1) 10 ⁻³	(6,4 ± 0,2) 10 ⁻²	(6,5 ± 0,4) 10 ⁻⁶
350	(7,99 ± 0,07) 10 ⁻³	(6,5 ± 0,7) 10 ⁻²	(4,7 ± 0,5) 10 ⁻⁶
500	(9,50 ± 0,07) 10 ⁻³	(7,1 ± 0,9) 10 ⁻²	(4,0 ± 0,7) 10 ⁻⁶

Condições: [TCPO] = 0,100 mmol L⁻¹; [DPA] = 0,200 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 0,200 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 1,00-500 mmol L⁻¹; solvente: acetato de etila.

As constantes de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs1}), com 0,20 mmol L⁻¹ de imidazol como catalisador, mostram uma correlação linear para baixas concentrações e um comportamento não linear para concentrações maiores (**Figura 6A**). Do ajuste linear para a região de concentração baixa (até 50,0 mmol L⁻¹) pôde-

se obter uma constante bimolecular de peridrólise de $k_{per} = (4,1 \pm 0,2) 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Figura 6B).

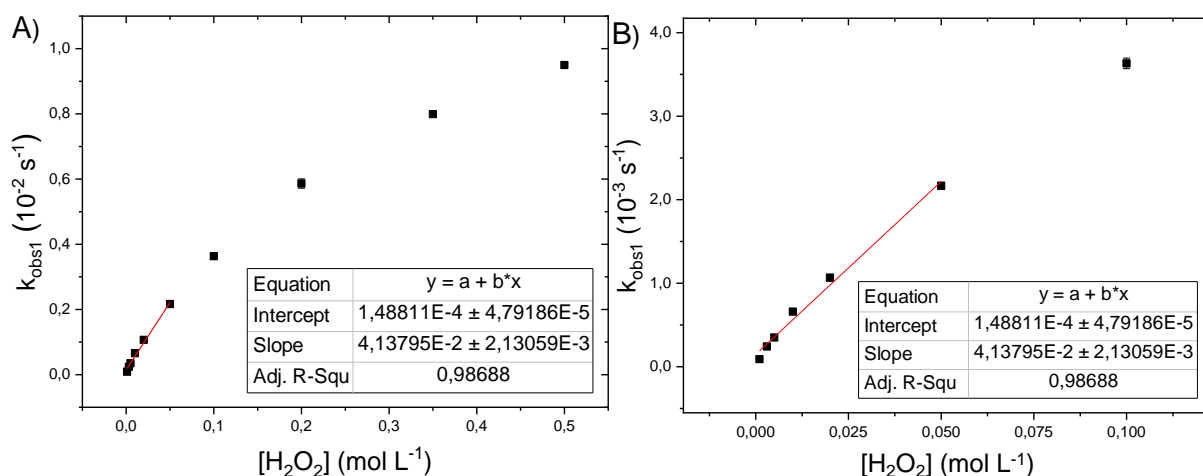


Figura 6: Correlação entre as constantes de velocidade observadas de decaimento (k_{obs1}) e a concentração de peróxido de hidrogênio: A) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,00\text{-}500 \text{ mmol L}^{-1}$; B) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,00\text{-}100 \text{ mmol L}^{-1}$ (dados: Tabela 5).

Foi obtida, também, uma correlação entre a constante k_{obs2} (de aumento de emissão), conforme as condições descritas na Tabela 5, e a concentração de peróxido de hidrogênio (Figura 7). A partir do ajuste linear em baixas concentrações (até 50 mmol L^{-1}) foi possível se obter a constante bimolecular $k_2 = 4,3 \pm 0,3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Obtendo-se um valor constante, pôde-se obter o $k_{m\acute{a}x} = (7,95 \pm 0,09) 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ da média.

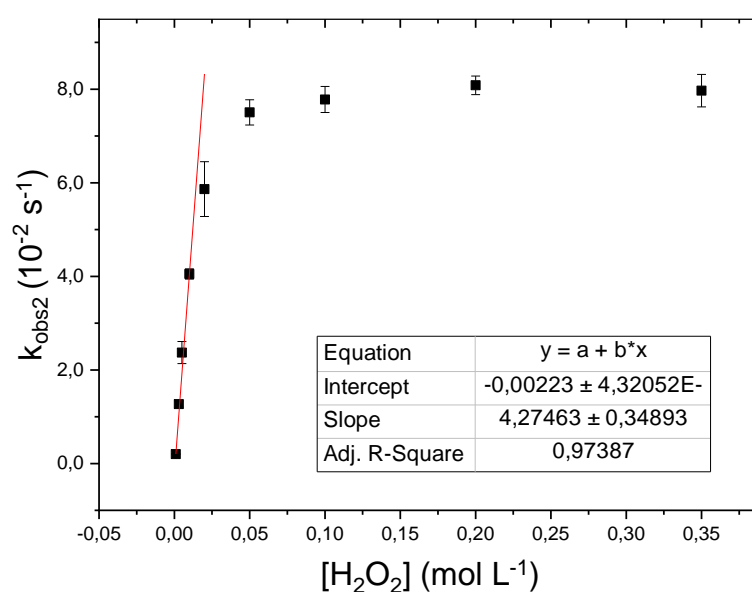


Figura 7: Correlação entre as constantes observadas de aumento de emissão k_{obs2} e a concentração de peróxido de hidrogênio com $[\text{IMI-H}] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ (dados: Tabela 5).

De forma semelhante, o experimento de variação de peróxido de hidrogênio foi realizado com concentração de imidazol igual a 1,00 mmol L⁻¹ e, conseqüentemente, diferindo faixa de concentração trabalhada (de 0,10 a 200 mmol L⁻¹). Os valores de constantes observadas encontradas possuem valores entre 1 10⁻³ e 3 10⁻² para k_{obs1} e 8 10⁻³ e 4 10⁻¹ para k_{obs2} (**Tabela 6**).

Para essas condições reacionais, obteve-se uma correlação linear na curva de k_{obs1} em função da concentração de peróxido de hidrogênio até 50,0 mol L⁻¹, possibilitando a obtenção da constante de peridrólise (k_{per} = 0,207 ± 0,002 L mol⁻¹ s⁻¹) para as condições conforme descritas na **Tabela 6** ilustrado na **Figura 8**.

Foi obtida uma correlação entre a constante k_{obs2}, conforme as condições descritas na **Tabela 6**, e a concentração de peróxido de hidrogênio (**Figura 9**). A partir do ajuste linear em baixas concentrações (até 10 mmol L⁻¹), foi possível se obter a constante bimolecular k₂ = 19,5 ± 0,8 L mol⁻¹ s⁻¹, em valor próximo ao da literatura (21,3 ± 0,4 L² mol⁻² s⁻¹).⁴⁵ Obteve-se, também, a constante k_{máx} (0,43 ± 0,03 s⁻¹) conforme ajuste da saturação da curva a uma função constante, bastante próximo ao valor da literatura (k_{máx} = 0,40 ± 0,04 s⁻¹).

Tabela 6: Constantes de velocidade observadas (k_{obs1} e k_{obs2}) e rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Φ_S) em diversas concentrações de peróxido de hidrogênio na reação de TCPO com H₂O₂, catalisada por 1,00 mmol L⁻¹ de IMI-H.

[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	k _{obs1} (s ⁻¹)	k _{obs2} (s ⁻¹)	Φ _S (E mol ⁻¹)
0,10	(1,01 ± 0,02) 10 ⁻³	(7,5 ± 0,2) 10 ⁻³	-x-x-x-
0,20	(1,22 ± 0,02) 10 ⁻³	(1,10 ± 0,09) 10 ⁻²	(7,6 ± 0,6) 10 ⁻⁶
0,50	(1,42 ± 0,02) 10 ⁻³	(1,82 ± 0,09) 10 ⁻²	(7,6 ± 0,5) 10 ⁻⁶
1,00	(1,45 ± 0,02) 10 ⁻³	(2,5 ± 0,1) 10 ⁻²	(7,4 ± 0,5) 10 ⁻⁶
2,00	(1,68 ± 0,02) 10 ⁻³	(4,0 ± 0,1) 10 ⁻²	(7,2 ± 0,5) 10 ⁻⁶
5,00	(2,33 ± 0,04) 10 ⁻³	(9,86 ± 0,09) 10 ⁻²	(6,9 ± 0,5) 10 ⁻⁶
10,0	(3,41 ± 0,05) 10 ⁻³	(2,4 ± 0,1) 10 ⁻¹	(6,3 ± 0,5) 10 ⁻⁶
20,0	(5,57 ± 0,01) 10 ⁻²	(3,8 ± 0,1) 10 ⁻¹	(5,1 ± 0,4) 10 ⁻⁶
50,0	(1,15 ± 0,05) 10 ⁻²	(4,2 ± 0,1) 10 ⁻¹	(3,5 ± 0,3) 10 ⁻⁶
100	(1,93 ± 0,01) 10 ⁻²	(4,3 ± 0,3) 10 ⁻¹	(2,4 ± 0,2) 10 ⁻⁶
200	(3,1 ± 0,1) 10 ⁻²	(4,3 ± 0,4) 10 ⁻¹	(1,8 ± 0,1) 10 ⁻⁶

Condições: [TCPO] = 0,100 mmol L⁻¹; [DPA] = 0,200 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 1,00 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 0,100-200 mmol L⁻¹; solvente: acetato de etila.

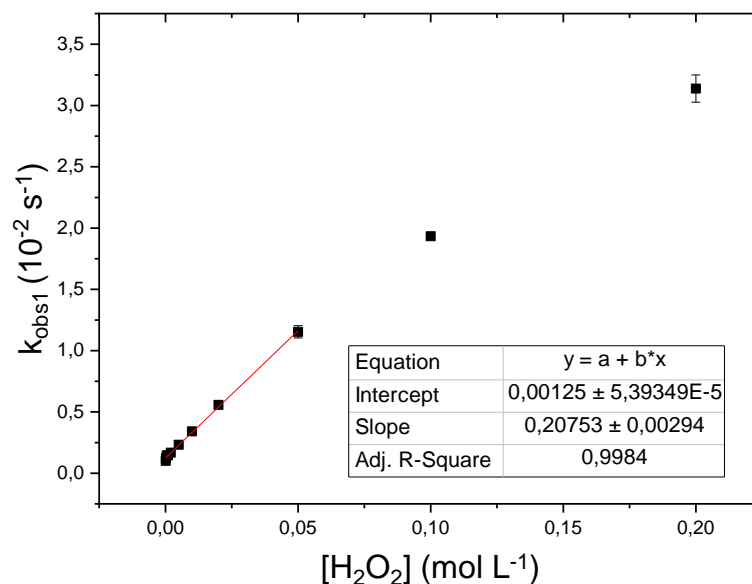


Figura 8: Correlação entre as constantes de velocidade observadas de decaimento (k_{obs1}) e a concentração de peróxido de hidrogênio (dados: **Tabela 6**).

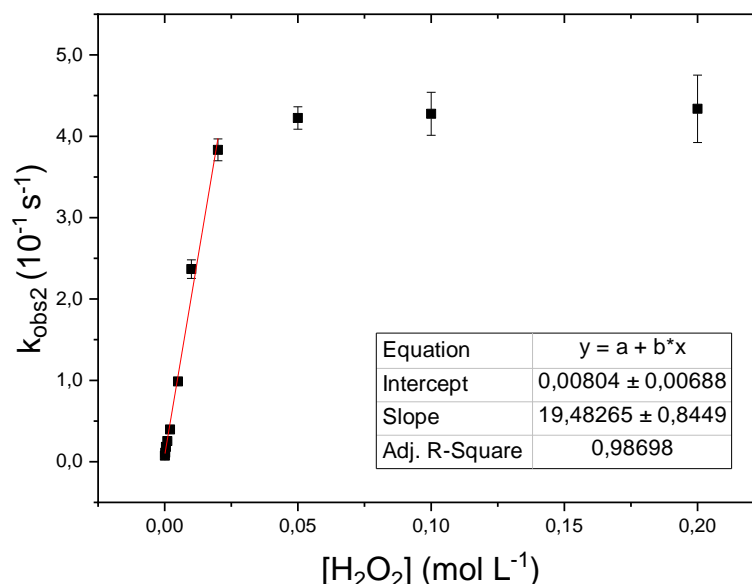


Figura 9: Correlação entre as constantes observadas de aumento de emissão k_{obs2} e a concentração de peróxido de hidrogênio com $[IMI-H] = 1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ (dados: **Tabela 6**).

Adicionalmente, com a relação entre os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete e as concentrações de peróxido, foi possível observar uma diminuição exponencial no total de luz emitida conforme maior a concentração de peróxido (**Figura 10**). Os valores variaram de $(7,4 \text{ a } 1,8) \cdot 10^{-6} \text{ E mol}^{-1}$ para as reações com $[IMI-H] = 1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ e de $(5,3 \text{ a } 0,4) \cdot 10^{-5} \text{ E mol}^{-1}$ para $[IMI-H] = 0,200 \text{ mmol L}^{-1}$. Explicitando, também, um favorecimento de uma via de reação não emissiva conforme maior concentração do peróxido.

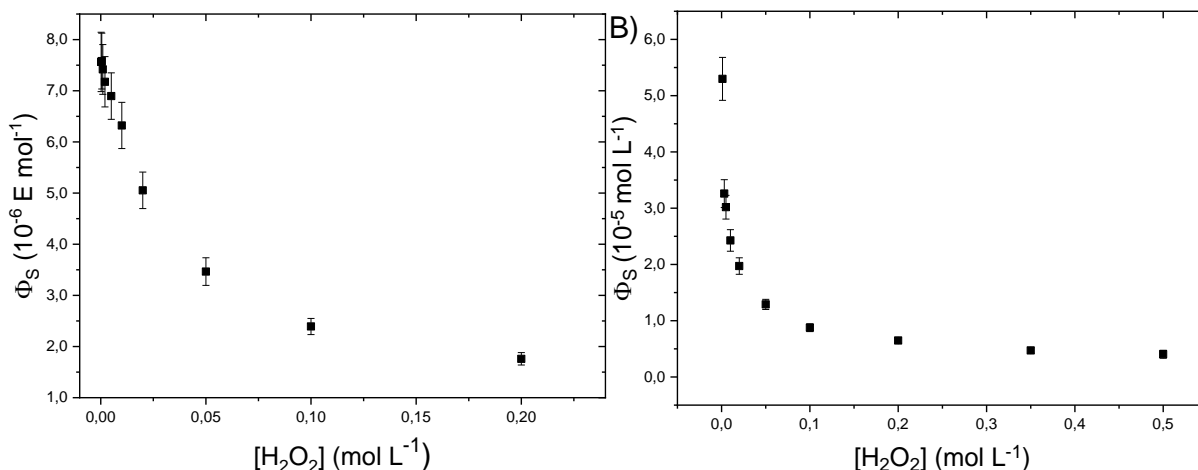


Figura 10: Relação entre os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Φ_S) para a reação peroxioxalato do TCPO e a concentrações de peróxido de hidrogênio variadas a partir de 1,00 mmol L⁻¹ catalisada por imidazol em: A) [IMI-H] = 1,00 mmol L⁻¹ e B) [IMI-H] = 0,200 mmol L⁻¹ (dados: A) **Tabela 6** e B) **Tabela 5**).

4.1.3– Variação da concentração de peróxido de hidrogênio com altas concentrações de imidazol

A fim de se estudar o comportamento da reação em altas concentrações de imidazol, foram realizados dois experimentos cinéticos de variação da concentração de peróxido de hidrogênio na faixa de 1 a 10 mmol L⁻¹. O primeiro utilizando-se 10,0 mmol L⁻¹ e o segundo 25,0 mmol L⁻¹ de imidazol. As constantes k_{obs1} variaram pouco em cada ensaio, ficando em torno de $1 \cdot 10^{-1}$ (**Tabela 7, Figura 11**) para a primeira concentração e $6 \cdot 10^{-1}$ (**Tabela 8, Figura 12**) para a segunda. Para a menor concentração de imidazol, obteve-se um intercepto de $0,096 \pm 0,002 \text{ s}^{-1}$ e para a maior $0,59 \pm 0,01 \text{ s}^{-1}$.

A fim de se chegar de outro modo à constante termolecular k_{1ter} obtida conforme o **Tópico 4.1.1**, foi realizado um experimento em concentrações maiores de imidazol. Conforme a **Equação 6** (quadrática), essa constante é acompanhada de um termo quadrático em função da concentração de imidazol. Nessas condições o termo quadrático prevalece, de modo que a k_{obs1} varie pouco significativamente conforme a concentração de peróxido. Procurou-se uma situação na qual se pudesse extrapolar a concentração de peróxido a zero, condição hipotética na qual a reação passa a depender somente do imidazol. Os dados e correlações obtidas para esses experimentos em 10,0 e 25,0 mmol de [IMI-H] estão dispostos nas **Tabelas 7 e 8** e **Figuras 11 e 12**, respectivamente.

Tabela 7: Constantes observadas de decaimento de emissão k_{obs1} com a variação na concentração de peróxido de hidrogênio em alta concentração de imidazol.

$[H_2O_2]$ (mmol L ⁻¹)	k_{obs1} (s ⁻¹)
1,00	$(9,5 \pm 0,2) 10^{-2}$
2,00	$(1,03 \pm 0,01) 10^{-1}$
3,00	$(1,03 \pm 0,03) 10^{-1}$
4,00	$(1,04 \pm 0,03) 10^{-1}$
5,00	$(1,07 \pm 0,02) 10^{-1}$
6,00	$(1,09 \pm 0,04) 10^{-1}$
7,00	$(1,06 \pm 0,01) 10^{-1}$
8,00	$(1,12 \pm 0,07) 10^{-1}$
9,00	$(1,11 \pm 0,04) 10^{-1}$
10,0	$(1,18 \pm 0,05) 10^{-1}$

Condições: [TCPO] = 0,100 mmol L⁻¹; [DPA] = 0,200 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 10,0 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 1,00-10,0 mmol L⁻¹; solvente: acetato de etila.

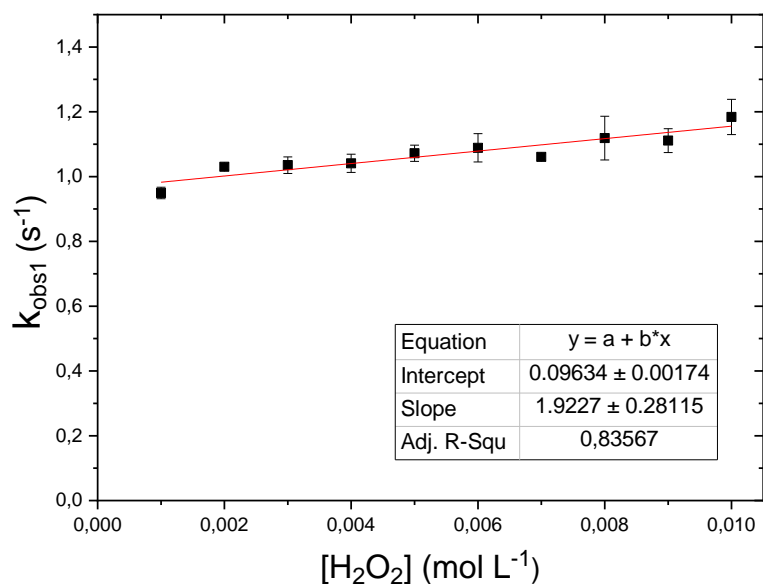


Figura 11: Correlação entre as constantes de velocidade observadas de decaimento de emissão (k_{obs1}) e a concentração de peróxido de hidrogênio em altas concentrações de imidazol (dados: **Tabela 7**).

Tabela 8: Constantes observadas de decaimento de emissão k_{obs1} com a variação na concentração de peróxido de hidrogênio em alta concentração de imidazol.

$[H_2O_2]$ (mmol L ⁻¹)	k_{obs1} (s ⁻¹)
1,00	$(6,2 \pm 0,2) 10^{-1}$
2,00	$(6,3 \pm 0,4) 10^{-1}$
3,00	$(6,5 \pm 0,3) 10^{-1}$
4,00	$(6,6 \pm 0,2) 10^{-1}$
5,00	$(6,8 \pm 0,2) 10^{-1}$
6,00	$(6,9 \pm 0,1) 10^{-1}$
7,00	$(7,0 \pm 0,2) 10^{-1}$
8,00	$(7,1 \pm 0,1) 10^{-1}$
9,00	$(7,23 \pm 0,02) 10^{-1}$
10,0	$(7,2 \pm 0,1) 10^{-1}$

Condições: [TCPO] = 0,100 mmol L⁻¹; [DPA] = 0,200 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 25,0 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 1,00-10,0 mmol L⁻¹; solvente: acetato de etila.

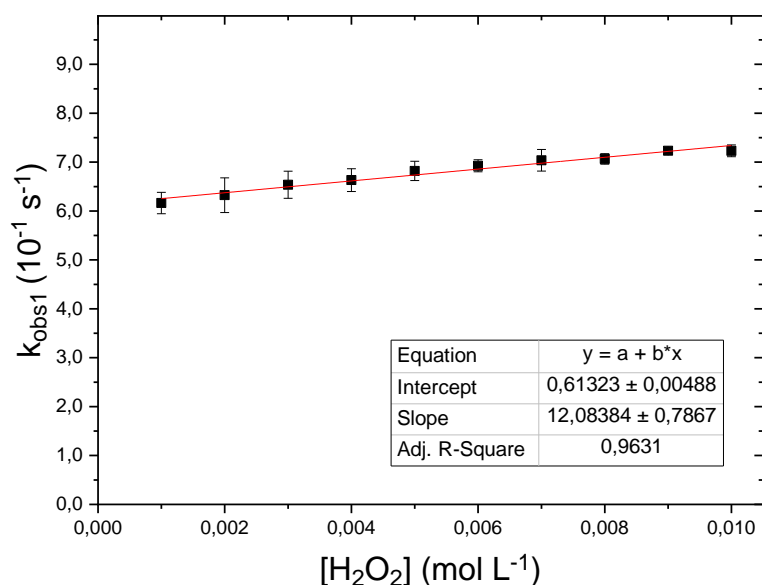


Figura 12: Correlação entre as constantes de velocidade observadas de decaimento de emissão (k_{obs1}) e a concentração de peróxido de hidrogênio em altas concentrações de imidazol (dados: **Tabela 8**).

Das correlações lineares, admitiu-se que no intercepto a reação passa a depender somente da concentração de imidazol e que o termo quadrático possui um valor maior que os demais termos. Desse modo, considerando os demais termos próximos a zero e dividindo o restante da **Equação 6** pelo quadrado da concentração de imidazol, temos uma aproximação que nos permite chegar a:

$$k_{1\text{ter}} = \frac{\text{intercepto}}{[\text{IMI-H}]^2} = \frac{(0,0963 \pm 0,0017)}{1,00 \cdot 10^{-4}} = (9,6 \pm 0,2) \cdot 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

De forma semelhante, foi realizada a obtenção da constante termolecular em altas concentrações de imidazol, dessa vez a 25 mmol L⁻¹.

$$k_{1\text{ter}} = \frac{\text{intercepto}}{[\text{IMI-H}]^2} = \frac{(0,613 \pm 0,005)}{6,25 \cdot 10^{-4}} = (9,81 \pm 0,08) \cdot 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Obtiveram-se, portanto, valores próximos do obtido pelo ensaio descrito no **tópico 4.1.1** ((8,6 ± 0,2) 10² L mol⁻¹ s⁻¹). Desse modo, foram concluídos os estudos mecanísticos utilizando-se de ensaios cinéticos para esclarecer questões quanto à reatividade do sistema peroxioxalato.

4.2 – Ensaio cinético da reação peroxioxalato em meio aquoso

4.2.1 – Variação da concentração de peróxido de hidrogênio em tampão fosfato

Estudos preliminares foram realizados utilizando-se meio aquoso tamponado e com o surfactante, que foi o objetivo final do presente trabalho. O meio aquoso com surfactante aumentou de forma bastante pronunciada a velocidade de reação, de modo que em soluções de pH 8,2, tamponada por borato de sódio (condições já reportadas na literatura),⁵⁰ a velocidade foi suficientemente alta para impossibilitar a obtenção de dados cinéticos consistentes. Em busca de uma condição com resultados mais reprodutíveis, foram realizados diversos testes variando o pH, a natureza do tampão, o fluoróforo, a concentração do surfactante, além da utilização de outros ésteres oxálicos. A partir desses testes (resultados não mostrados), foi possível estabelecer condições experimentais para os ésteres TCPO e DMO em meio aquoso com surfactante (cloreto de 3-hexadecil-1-metil-imidazólio) que possibilitaram a aquisição de dados cinéticos reprodutíveis em pH neutro a ligeiramente ácido (pH = 7,0 e 6,0). Com base nisso, os experimentos descritos a seguir foram efetuados em meio aquoso com tampão fosfato em pH = 6,0 e 7,0 com os ésteres TCPO e DMO.

Foram realizados, portanto, experimentos da reação peroxioxalato em meio aquoso, utilizando-se de solução tampão fosfato de sódio em água Milli-Q e fluoresceína como ACT para promoção da reação entre os ésteres (TCPO e DMO) e o peróxido de hidrogênio. O aumento da emissão foi abrupto, de modo que só foi possível acompanhar a cinética pelo decaimento.

No experimento abordado neste tópico, foi variada a concentração de peróxido de hidrogênio e observado o comportamento da constante de decaimento ao longo da série de reações (por ter sido obtida somente uma, será referida somente por k_{obs}). As constantes observadas apresentaram uma variação com a concentração de peróxido de hidrogênio (**Tabela 9**). A correlação encontrada a partir desses dados foi linear e está ilustrada pela **Figura 13**. Assim sendo, obteve-se um coeficiente angular que acompanha uma constante cujo valor representa a sensibilidade da reação ao peróxido. Há também um termo independente que indica a ocorrência de reação uma que consuma o substrato na ausência de peróxido, a qual atribuiu-se à reação com a água. Portanto, a correlação obtida foi ajustada para obtenção das constantes k_{per} e k_{hid} (constantes de velocidade de peridrólise e hidrólise, respectivamente), conforme a **Equação 8**.

$$k_{obs} = k_{hid} + k_{per}[H_2O_2]$$

Equação 8

Tabela 9: Constantes observadas de decaimento de emissão (k_{obs}) e rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Φ_S) conforme a variação da concentração de peróxido de hidrogênio na reação peroxioxalato com TCPO em meio aquoso tamponado em pH 6,0.

$[H_2O_2]$ (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	Φ_S (E mol ⁻¹)
3,00	(4,0 ± 0,8) 10 ⁻³	(2,1 ± 0,3) 10 ⁻⁸
5,00	(4,2 ± 0,1) 10 ⁻³	(3,2 ± 0,3) 10 ⁻⁸
10,0	(4,6 ± 0,7) 10 ⁻³	(5,2 ± 0,5) 10 ⁻⁸
15,0	(4,9 ± 0,4) 10 ⁻³	(6,6 ± 0,6) 10 ⁻⁸
20,0	(5,1 ± 0,5) 10 ⁻³	(7,6 ± 0,7) 10 ⁻⁸
25,0	(5,4 ± 0,3) 10 ⁻³	(8,2 ± 0,7) 10 ⁻⁸
35,0	(5,9 ± 0,6) 10 ⁻³	(9,4 ± 0,8) 10 ⁻⁸
50,0	(6,8 ± 0,1) 10 ⁻³	(1,0 ± 0,1) 10 ⁻⁷
75,0	(8,7 ± 0,7) 10 ⁻³	(1,03 ± 0,09) 10 ⁻⁷
100	(1,0 ± 0,1) 10 ⁻²	(9,0 ± 0,8) 10 ⁻⁸
150	(1,41 ± 0,07) 10 ⁻²	(7,8 ± 0,7) 10 ⁻⁸
200	(1,6 ± 0,1) 10 ⁻²	(6,5 ± 0,6) 10 ⁻⁸
250	(2,1 ± 0,7) 10 ⁻²	(5,6 ± 0,5) 10 ⁻⁸
300	(2,4 ± 0,2) 10 ⁻²	(4,9 ± 0,4) 10 ⁻⁸
400	(3,2 ± 0,4) 10 ⁻²	(3,7 ± 0,3) 10 ⁻⁸
500	(3,8 ± 0,6) 10 ⁻²	(3,0 ± 0,3) 10 ⁻⁸

Condições: [TCPO] = 0,100 mmol L⁻¹; [Flu] = 0,100 mmol L⁻¹; [Fosfato] = 5,00 mmol L⁻¹ em pH 6,0; $[H_2O_2]$ = 3,00-500 mmol L⁻¹.

A partir da correlação linear entre os valores de k_{obs} e a concentração de peróxido de hidrogênio (**Figura 13**), obtiveram-se os valores das constantes de peridrólise ($k_{per} = (6,87 \pm 0,07) 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e hidrólise ($k_{hid} = (3,6 \pm 0,1) 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

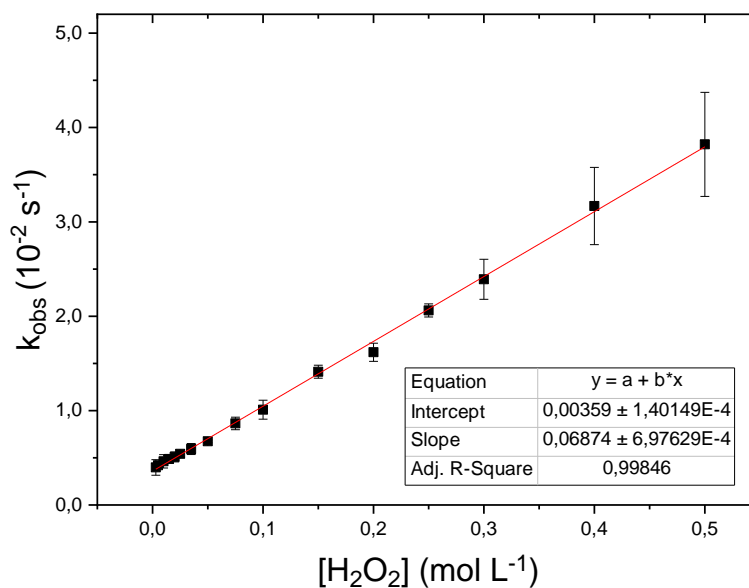


Figura 13: Correlação entre as constantes observadas de velocidade e a concentração de peróxido de hidrogênio na reação com TCPO em pH 6,0 (dados: **Tabela 9**)

Os rendimentos quânticos formação de estados excitados singlete foram calculados a partir do total de luz emitida (integral sob da curva de intensidade de emissão) e a calibração da fotomultiplicadora do fluorímetro com o padrão luminol (**Seção 3.4**) e mostraram variação com a concentração de peróxido. Ocorreu um aumento do rendimento quântico até uma concentração de cerca de $75,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de peróxido, seguida por uma diminuição do rendimento para concentrações maiores (**Figura 14**).

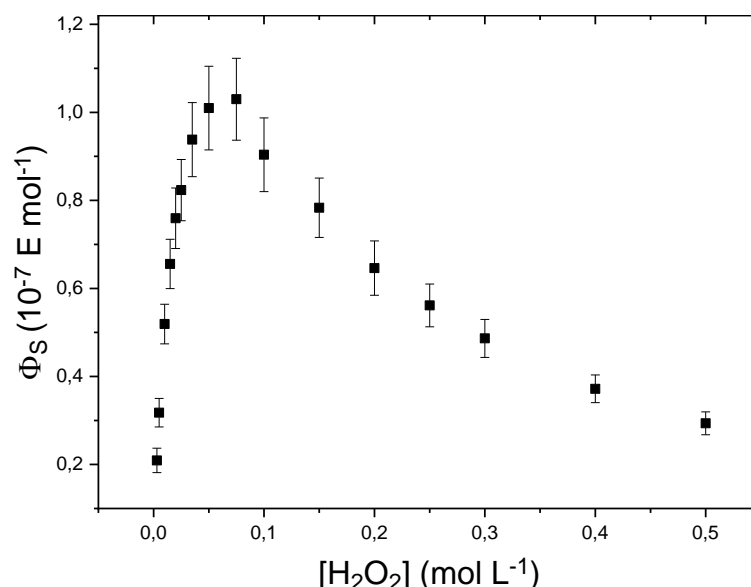


Figura 14: Relação entre os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Φ_s) e a concentração de peróxido de hidrogênio para a reação peroxioxalato do TCPO em meio aquoso tamponado em pH 6,0 por fosfato (dados: **Tabela 9**).

Utilizando-se das mesmas condições reacionais, o mesmo experimento foi feito com o éster oxálico DMO. Suas velocidades de reação apresentaram variações consideravelmente maiores com a concentração de peróxido, portanto a faixa de concentração trabalhada foi mais estreita. As constantes de velocidade de decaimento de emissão e rendimentos quânticos apresentaram variação conforme a concentração de peróxido de hidrogênio (**Tabela 10**).

Tabela 10: Constantes observadas de decaimento de emissão (k_{obs}) e rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Φ_s) conforme a variação da concentração de peróxido de hidrogênio na reação peroxioxalato com DMO em meio aquoso tamponado em pH 6,0.

[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	Φ_s (E mol ⁻¹)
1,00	$(6,2 \pm 0,1) 10^{-2}$	$(4,5 \pm 0,4) 10^{-10}$
3,00	$(1,4 \pm 0,1) 10^{-1}$	$(2,2 \pm 0,2) 10^{-10}$
5,00	$(2,12 \pm 0,08) 10^{-1}$	$(1,2 \pm 0,2) 10^{-10}$
10,0	$(4,5 \pm 0,1) 10^{-1}$	$(6,0 \pm 0,6) 10^{-11}$
15,0	$(6,7 \pm 0,2) 10^{-1}$	$(3,7 \pm 0,5) 10^{-11}$
20,0	$(8,4 \pm 0,5) 10^{-1}$	$(2,2 \pm 0,4) 10^{-11}$
25,0	$1,05 \pm 0,03$	$(1,7 \pm 0,2) 10^{-11}$
35,0	$1,50 \pm 0,08$	$(1,0 \pm 0,1) 10^{-11}$
50,0	$2,2 \pm 0,1$	$(5 \pm 1) 10^{-12}$

Condições: [DMO] = 0,1 mmol L⁻¹; [Flu] = 0,1 mmol L⁻¹; [Fosfato] = 5,0 mmol L⁻¹ em pH 6,0; [H₂O₂] = 1,00-50,0 mmol L⁻¹.

As constantes observadas mostraram possuir uma correlação linear da k_{obs} com a $[\text{H}_2\text{O}_2]$, da qual se obtém o valor da constante bimolecular de peridrólise $k_{\text{per}} = 43,2 \pm 0,5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a partir da inclinação (**Figura 15**). O valor do intercepto da correlação linear, bastante baixo nesse caso, com erro associado maior que o valor obtido, pode ser associado à constante unimolecular de hidrólise, $k_{\text{hid}} = (0,16 \pm 1,1) 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, indicando que o processo de hidrólise é de menor importância nas condições da reação.

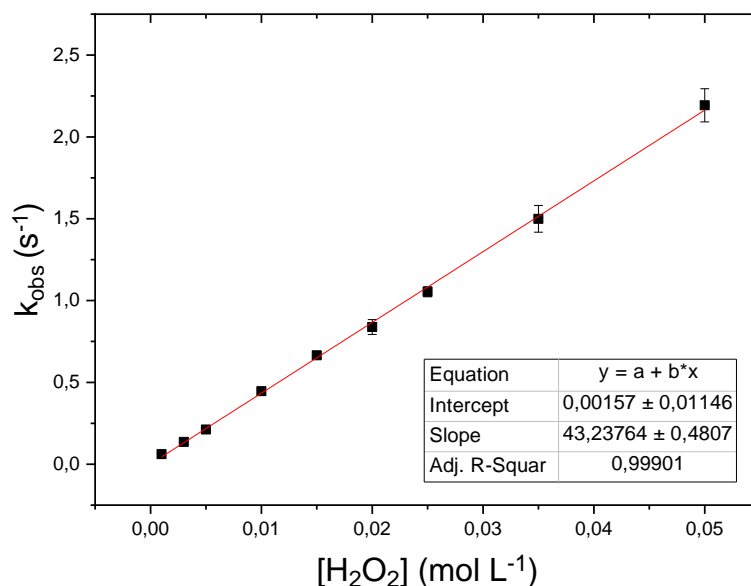


Figura 15: Correlação linear entre as constantes observadas de velocidade e a concentração de peróxido de hidrogênio na reação com DMO em pH 6,0 (dados: **Tabela 10**).

Do mesmo modo que foi realizado para a reação com TCPO, os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete foram calculados e sua relação com a concentração de peróxido de hidrogênio está disposta na **Figura 16**. Na reação com DMO, os rendimentos quânticos apresentaram um comportamento apenas de diminuição, sem o aumento até determinada concentração, como observado para o TCPO, para a faixa de concentração de peróxido de hidrogênio utilizada.

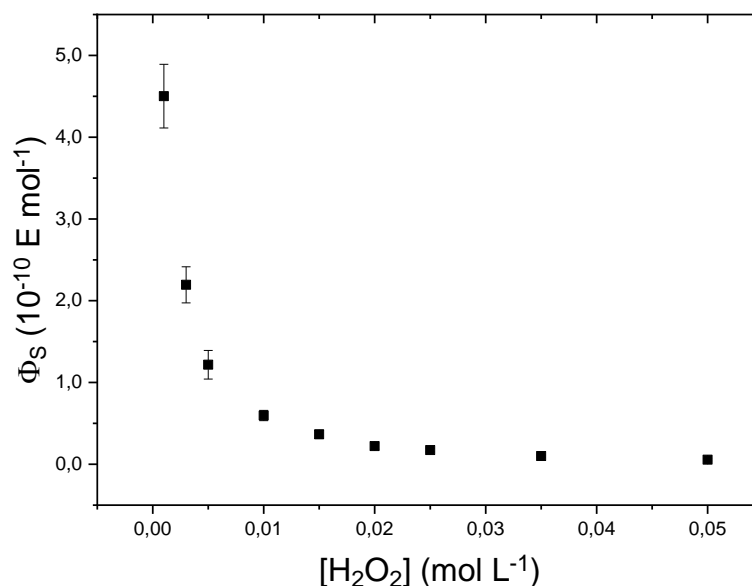


Figura 16: Relação entre os rendimentos quânticos de formação de estado excitado singlete (Φ_s) e a concentração de peróxido de hidrogênio para a reação peroxioxalato do DMO em meio aquoso tamponado em pH 6,0 por fosfato (dados: **Tabela 10**).

Os mesmos experimentos anteriores foram reproduzidos para ambos os ésteres, dessa vez em pH 7,0. Os resultados obtidos de k_{obs} e Φ_s para o TCPO encontram-se dispostos na **Tabela 11**. As correlações entre k_{obs} e Φ_s com as concentrações de peróxido de hidrogênio deram origem aos gráficos (**Figuras 17 e 18**). As constantes de peridrólise e hidrólise para esse pH foram de $k_{per} = 0,311 \pm 0,006 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{hid} = (3,4 \pm 0,1) 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, com correlação linear até cerca de 300 mmol L^{-1} de peróxido e aumento considerável nas constantes de velocidade em comparação ao pH 6,0.

Os rendimentos quânticos apresentaram um comportamento semelhante entre os dados para os pH 6,0 e 7,0; o aumento e diminuição, porém, acontecem mais abruptamente. O aumento ocorre até uma concentração de peróxido próxima de $15,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de peróxido e apresenta uma diminuição mais abrupta para concentrações maiores.

Tabela 11: Constantes observadas de decaimento de emissão (k_{obs}) e rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Φ_s) conforme a variação da concentração de peróxido de hidrogênio na reação peroxioxalato com TCPO em meio aquoso tamponado em pH 7,0.

$[H_2O_2]$ (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	Φ_s (E mol ⁻¹)
1,00	$(3,1 \pm 0,2) 10^{-3}$	$(3,0 \pm 0,3) 10^{-8}$
3,00	$(3,5 \pm 0,3) 10^{-3}$	$(6,1 \pm 0,5) 10^{-8}$
5,00	$(4,6 \pm 0,5) 10^{-3}$	$(8,2 \pm 0,7) 10^{-8}$
10,0	$(6,0 \pm 0,3) 10^{-3}$	$(9,8 \pm 0,9) 10^{-8}$
15,0	$(8,05 \pm 0,01) 10^{-3}$	$(1,02 \pm 0,09) 10^{-7}$
20,0	$(8,8 \pm 0,2) 10^{-3}$	$(1,01 \pm 0,09) 10^{-7}$
25,0	$(1,01 \pm 0,08) 10^{-2}$	$(9 \pm 1) 10^{-8}$
35,0	$(1,26 \pm 0,05) 10^{-2}$	$(8,8 \pm 0,8) 10^{-8}$
50,0	$(1,8 \pm 0,3) 10^{-2}$	$(7,3 \pm 0,6) 10^{-8}$
75,0	$(2,7 \pm 0,2) 10^{-2}$	$(5,8 \pm 0,5) 10^{-8}$
100	$(3,7 \pm 0,3) 10^{-2}$	$(4,9 \pm 0,4) 10^{-8}$
150	$(5,0 \pm 0,5) 10^{-2}$	$(3,6 \pm 0,6) 10^{-8}$
200	$(6,12 \pm 0,09) 10^{-2}$	$(2,8 \pm 0,2) 10^{-8}$
250	$(8,41 \pm 0,05) 10^{-2}$	$(2,3 \pm 0,2) 10^{-8}$
300	$(9,6 \pm 0,7) 10^{-2}$	$(1,9 \pm 0,2) 10^{-8}$
400	$(1,15 \pm 0,02) 10^{-1}$	$(1,4 \pm 0,1) 10^{-8}$
500	$(1,30 \pm 0,09) 10^{-1}$	$(1,1 \pm 0,1) 10^{-8}$

Condições: [TCPO] = 0,100 mmol L⁻¹; [Flu] = 0,100 mmol L⁻¹; [Fosfato] = 5,00 mmol L⁻¹ em pH 7,0; $[H_2O_2]$ = 1,00-500 mmol L⁻¹.

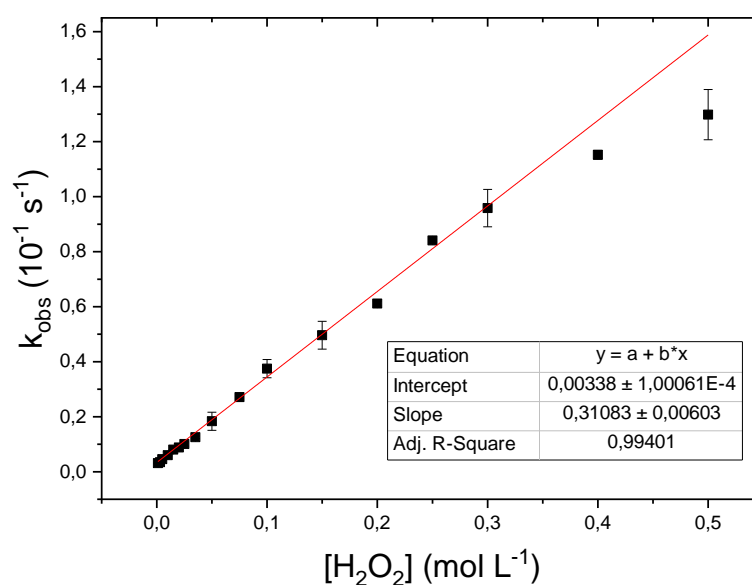


Figura 17: Correlação linear entre as constantes observadas de velocidade e a concentração de peróxido de hidrogênio na reação com TCPO em pH 7,0 (dados: Tabela 11).

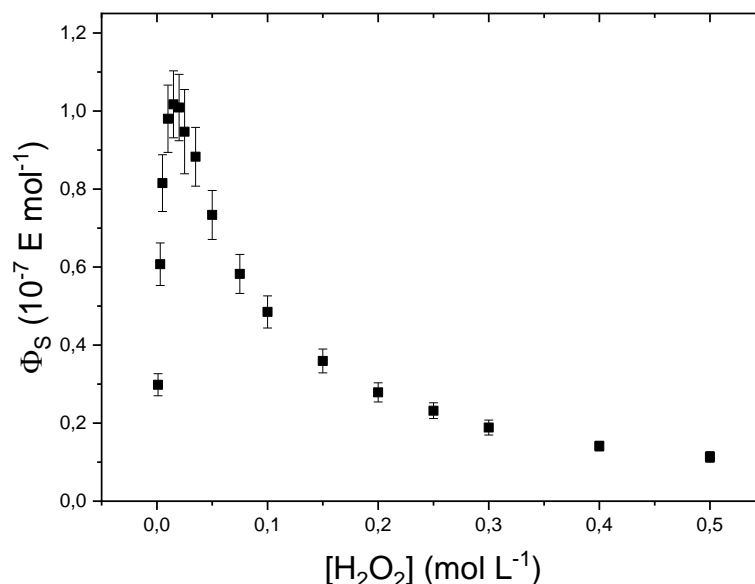


Figura 18: Relação entre rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Φ_s) e a concentração de peróxido de hidrogênio para a reação peroxioxalato do TCPO em meio aquoso tamponado em pH 7,0 por fosfato (dados: **Tabela 11**).

As reações em diversas concentrações de peróxido em pH 7,0 também foram realizadas com o DMO, com os dados obtidos de constantes observadas de decaimento de emissão e rendimentos quânticos dispostos na **Tabela 12**.

Tabela 12: Constantes observadas de decaimento de emissão (k_{obs}) e rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Φ_s) conforme a variação da concentração de peróxido de hidrogênio na reação peroxioxalato com DMO em meio aquoso tamponado em pH 7,0.

[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	Φ_s (E mol ⁻¹)
1,00	$(6,2 \pm 0,1) 10^{-2}$	$(4,5 \pm 0,4) 10^{-10}$
3,00	$(1,4 \pm 0,1) 10^{-1}$	$(2,2 \pm 0,2) 10^{-10}$
5,00	$(2,12 \pm 0,08) 10^{-1}$	$(1,2 \pm 0,2) 10^{-10}$
7,50	$(4,5 \pm 0,1) 10^{-1}$	$(6,0 \pm 0,6) 10^{-11}$
10,0	$(6,7 \pm 0,2) 10^{-1}$	$(3,7 \pm 0,5) 10^{-11}$
12,5	$(8,4 \pm 0,5) 10^{-1}$	$(2,2 \pm 0,4) 10^{-11}$
15,0	$1,05 \pm 0,03$	$(1,7 \pm 0,2) 10^{-11}$
20,0	$1,50 \pm 0,08$	$(1,0 \pm 0,1) 10^{-11}$
25,0	$2,2 \pm 0,1$	$(5 \pm 1) 10^{-12}$

Condições: [DMO] = 0,1 mmol L⁻¹; [Flu] = 0,1 mmol L⁻¹; [Fosfato] = 5,0 mmol L⁻¹ em pH 7,0; [H₂O₂] = 1,00-25,0 mmol L⁻¹.

A correlação entre as k_{obs} de decaimento de emissão com as concentrações de peróxido de hidrogênio está ilustrada na **Figura 19**. A correlação forneceu as

constantes $k_{\text{per}} = 156 \pm 2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{hid}} = 0,34 \pm 0,06 \text{ s}^{-1}$, também apresentando aumento em comparação ao pH 6,0. Os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (**Figura 20**) também apresentaram constante diminuição, semelhante ao modo como foi observado no pH 6,0, porém com valores uma ordem de grandeza menores.

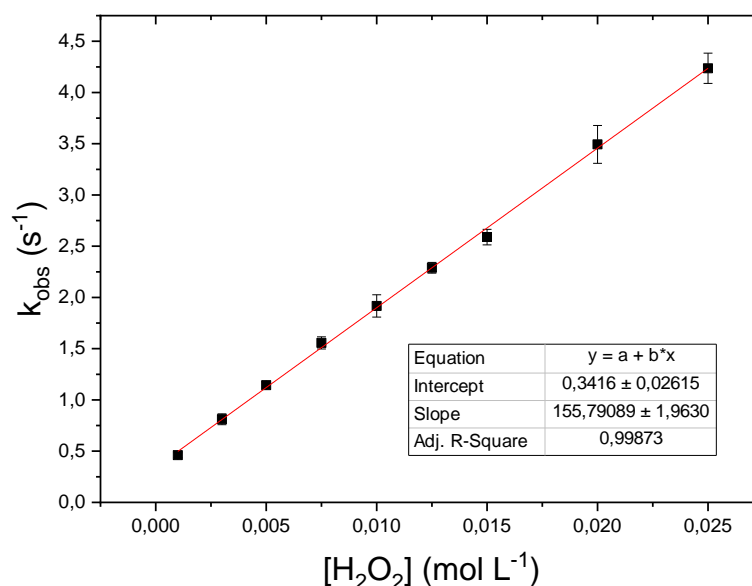


Figura 19: Correlação linear entre as constantes observadas de velocidade e a concentração de peróxido de hidrogênio na reação com DMO em pH 7,0 (dados: **Tabela 12**).

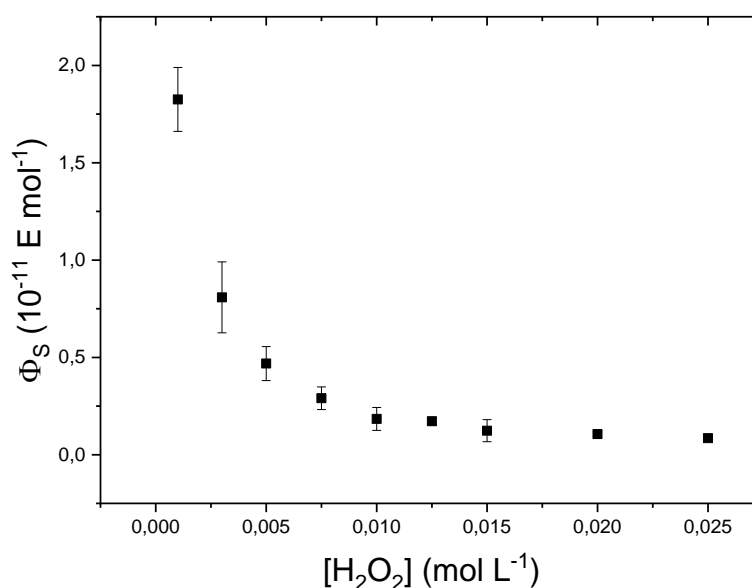


Figura 20: Relação entre rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Φ_S) e a concentração de peróxido de hidrogênio para a reação peroxioxalato do DMO em meio aquoso tamponado em pH 7,0 por fosfato (dados: **Tabela 12**).

Observa-se, portanto, que o DMO apresentou maior reatividade que o TCPO nas condições reacionais trabalhadas, apresentando constante de peridrólise três ordens de grandeza maiores nas duas condições de pH trabalhadas, além de valores menores de total de luz emitida para ambos os casos.

4.2.2 – Variação da concentração de tampão fosfato

Seguindo a série de experimentos, para entender o comportamento da reação em meio aquoso tamponado, foram feitos estudos a respeito do efeito da variação da concentração do tampão nas k_{obs} de decaimento de emissão de luz e nos Φ_S .

Primeiramente, para a reação com TCPO, a concentração do tampão fosfato em pH 6,0 foi variada numa faixa de 1,00 a 50,0 mmol L⁻¹. Não foi observado proporcionalidade entre a k_{obs} e a concentração de tampão fosfato ao longo da faixa de concentração trabalhada. Os dados obtidos para essas condições experimentais estão dispostos na **Tabela 13**, além da média dos k_{obs} obtidas abaixo da tabela ($k_{obs,méd}$). Dessa série de reações com o TCPO, foram obtidos também os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete para as reações e a relação desses valores com a concentração de tampão fosfato em pH 6,0 está ilustrada na **Figura 21**.

Tabela 13: Constantes observadas (k_{obs}) e rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Φ_S) conforme a variação na concentração da solução tampão na reação peroxioxalato com TCPO em pH 6,0.

[Fosfato] (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	Φ_S (E mol ⁻¹)
1,00	$(3,56 \pm 0,01) 10^{-3}$	$(6,3 \pm 0,7) 10^{-10}$
3,00	$(3,3 \pm 0,4) 10^{-3}$	$(6,4 \pm 0,7) 10^{-10}$
5,00	$(3,48 \pm 0,05) 10^{-3}$	$(5,4 \pm 0,5) 10^{-10}$
10,0	$(3,3 \pm 0,4) 10^{-3}$	$(3,9 \pm 0,5) 10^{-10}$
15,0	$(3,6 \pm 0,6) 10^{-3}$	$(2,9 \pm 0,3) 10^{-10}$
20,0	$(3,4 \pm 0,4) 10^{-3}$	$(2,2 \pm 0,2) 10^{-10}$
25,0	$(3,5 \pm 0,2) 10^{-3}$	$(1,9 \pm 0,2) 10^{-10}$
35,0	$(3,3 \pm 0,5) 10^{-3}$	$(1,3 \pm 0,1) 10^{-10}$
50,0	$(3,2 \pm 0,6) 10^{-3}$	$(9,0 \pm 0,9) 10^{-11}$

$$k_{obs,méd} = (3,4 \pm 0,3) 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Condições: [TCPO] = 0,100 mmol L⁻¹; [Flu] = 0,100 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10,0 mmol L⁻¹; [Fosfato] = 1,00-50,0 mmol L⁻¹ em pH 6,0.

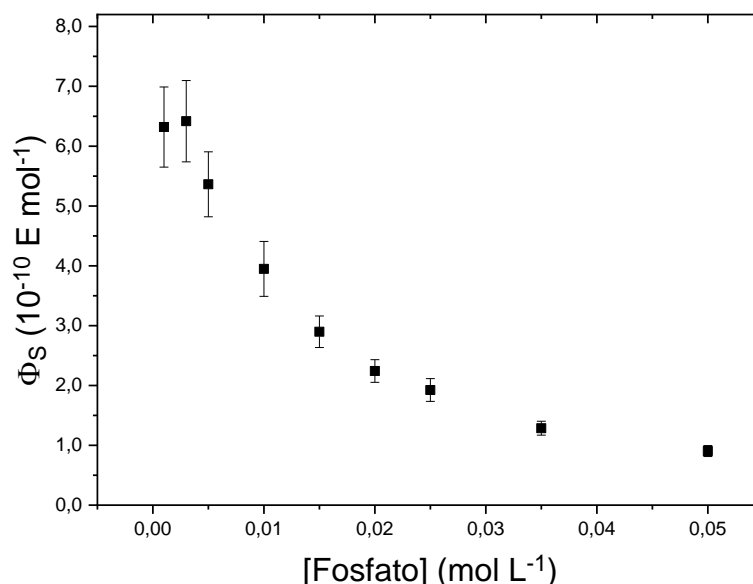


Figura 21: Relação entre os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete e a concentração de tampão fosfato em pH 6,0 para a reação com TCPO (dados: **Tabela 13**).

Nas mesmas condições, o experimento foi repetido, dessa vez utilizando o DMO como éster oxálico. Os dados para a variação das constantes observadas e dos rendimentos quânticos conforme se alterou a concentração de tampão fosfato em pH 6,0 encontram-se na **Tabela 14**, seguido da $k_{\text{obs,méd}}$.

Tabela 14: Constantes observadas (k_{obs}) e rendimentos quânticos de formação estados excitados singlete (Φ_S) conforme a variação na concentração da solução tampão na reação peroxioxalato com DMO em pH 6,0.

[Fosfato] (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	Φ_S (E mol ⁻¹)
1,00	$(2,89 \pm 0,08) 10^{-1}$	$(4,6 \pm 0,5) 10^{-11}$
3,00	$(3,18 \pm 0,01) 10^{-1}$	$(5,2 \pm 0,4) 10^{-11}$
5,00	$(3,43 \pm 0,06) 10^{-1}$	$(5,2 \pm 0,5) 10^{-11}$
10,0	$(3,3 \pm 0,2) 10^{-1}$	$(5,5 \pm 0,8) 10^{-11}$
15,0	$(3,35 \pm 0,04) 10^{-1}$	-x-x-x-
20,0	$(3,48 \pm 0,09) 10^{-1}$	$(5,7 \pm 0,6) 10^{-11}$
25,0	$(3,3 \pm 0,1) 10^{-1}$	$(5,1 \pm 0,4) 10^{-11}$
35,0	$(3,36 \pm 0,07) 10^{-1}$	$(4,8 \pm 0,4) 10^{-11}$
50,0	$(3,3 \pm 0,2) 10^{-1}$	$(4,5 \pm 0,5) 10^{-11}$
60,0	$(3,3 \pm 0,1) 10^{-1}$	$(4,1 \pm 0,4) 10^{-11}$
75,0	$(3,34 \pm 0,06) 10^{-1}$	$(3,6 \pm 0,4) 10^{-11}$
85,0	$(3,2 \pm 0,1) 10^{-1}$	$(3,0 \pm 0,3) 10^{-11}$
95,0	$(3,14 \pm 0,03) 10^{-1}$	$(2,8 \pm 0,3) 10^{-11}$

$$k_{\text{obs,méd}} = (3,3 \pm 0,1) 10^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Condições: [DMO] = 0,100 mmol L⁻¹; [Flu] = 0,100 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10,0 mmol L⁻¹; [Fosfato] = 1,00-95,0 mmol L⁻¹ em pH 6,0.

Novamente, não houve alteração significativa no valor da k_{obs} ao longo da faixa de concentração trabalhada. Os rendimentos quânticos de quimiluminescência para a reação com o DMO em pH 6,0 apresentaram um aumento nos rendimentos até cerca de 20 mmol L⁻¹ e depois um constante, porém pouco pronunciado, decaimento (**Figura 22**).

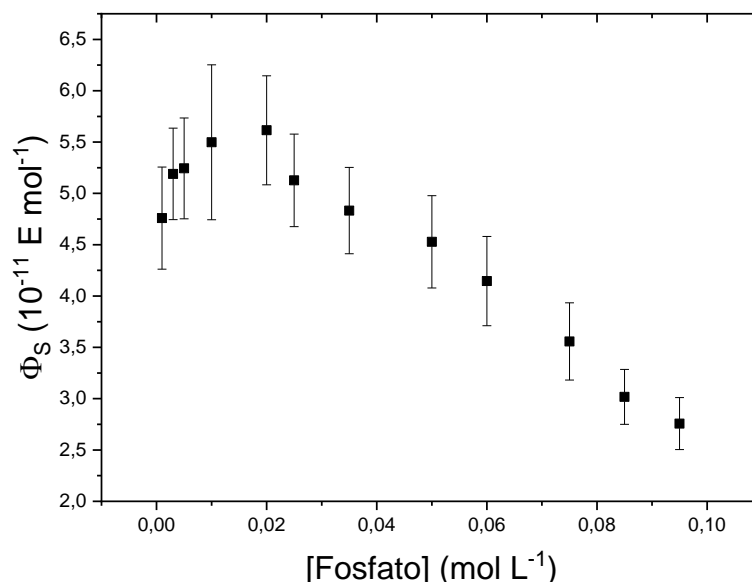


Figura 22: Relação constante entre os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete e a concentração de tampão fosfato em pH 6,0 para a reação com DMO (dados: **Tabela 14**).

Em seguida, os experimentos foram realizados nas mesmas condições, porém em pH 7,0, com ambos os ésteres TCPO e DMO. Os dados adquiridos, para a reação com o TCPO, de constante observada de decaimento e rendimentos quânticos para cada concentração utilizada de peróxido de hidrogênio estão dispostos na **Tabela 15**, seguido da média das constantes observadas de decaimento de emissão. Novamente sem proporcionalidade entre k_{obs} e [fosfato], com $k_{obs,méd}$ cerca de uma ordem que o experimento em pH = 6,0. Os rendimentos quânticos também apresentaram queda constante, bem como na condição ligeiramente ácida, porém um pouco maiores (**Figura 23**).

Tabela 15: Constantes observadas (k_{obs}) e rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Φ_s) conforme a variação na concentração da solução tampão na reação peroxioxalato com TCPO em pH 7,0.

[Fosfato] (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	Φ_s (E mol ⁻¹)
1,00	$(6,8 \pm 0,1) 10^{-2}$	$(1,4 \pm 0,1) 10^{-9}$
3,00	$(7,4 \pm 0,3) 10^{-2}$	$(1,01 \pm 0,09) 10^{-9}$
5,00	$(7,6 \pm 0,2) 10^{-2}$	$(7,9 \pm 0,7) 10^{-10}$
10,0	$(7,8 \pm 0,5) 10^{-2}$	$(5,0 \pm 0,4) 10^{-10}$
15,0	$(8,0 \pm 0,7) 10^{-2}$	$(3,7 \pm 0,3) 10^{-10}$
25,0	$(8,0 \pm 0,5) 10^{-2}$	$(2,3 \pm 0,2) 10^{-10}$
35,0	$(8,0 \pm 0,3) 10^{-2}$	$(1,6 \pm 0,2) 10^{-10}$
50,0	$(7,8 \pm 0,2) 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,1) 10^{-10}$
70,0	$(7,5 \pm 0,9) 10^{-2}$	$(7,4 \pm 0,6) 10^{-11}$
95,0	$(7 \pm 1) 10^{-2}$	$(5,3 \pm 0,5) 10^{-11}$

$$k_{obs,méd} = (7,6 \pm 0,4) 10^{-3} s^{-1}.$$

Condições: [TCPO] = 0,100 mmol L⁻¹; [Flu] = 0,100 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10,0 mmol L⁻¹; [Fosfato] = 1,00-95,0 mmol L⁻¹ em pH 7,0.

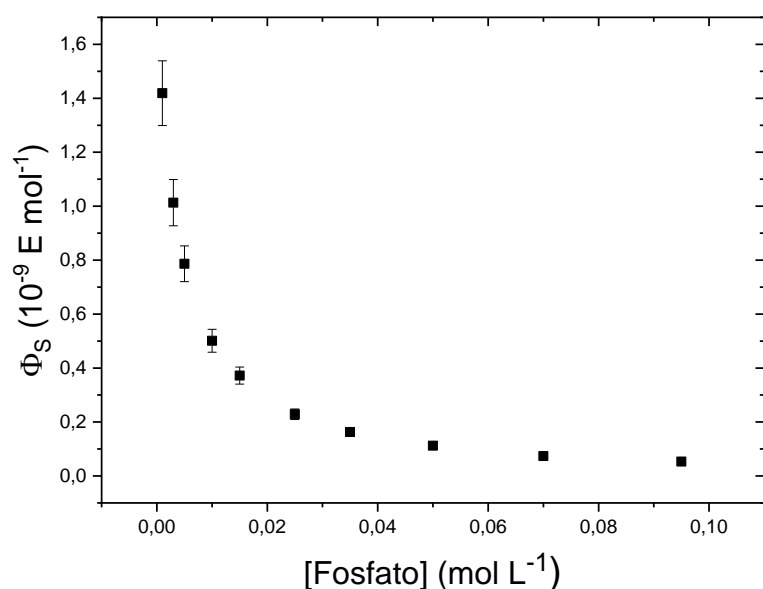


Figura 23: Relação constante entre os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete e a concentração de tampão fosfato em pH 7,0 para a reação com TCPO (dados: **Tabela 15**).

Por fim, foi realizado o experimento de variação da concentração do tampão fosfato na reação com o DMO em pH 7,0. Os dados de k_{obs} e Φ_s estão dispostos na **Tabela 16**, também seguida pela $k_{obs,méd}$. Como nos demais casos, não foi encontrada uma proporcionalidade entre k_{obs} e [fosfato], também mais rápida que a reação no pH ligeiramente mais ácido com o mesmo éster.

Tabela 16: Constantes observadas (k_{obs}) e rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Φ_s) conforme a variação na concentração da solução tampão na reação peroxioxalato com DMO em pH 7,0.

[Fosfato] (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	Φ_s (E mol ⁻¹)
1,00	1,76 ± 0,04	(3,7 ± 0,7) 10 ⁻¹¹
3,00	1,9 ± 0,2	(3 ± 1) 10 ⁻¹¹
5,00	1,9 ± 0,2	(3 ± 1) 10 ⁻¹¹
10,0	1,87 ± 0,05	(2,8 ± 0,8) 10 ⁻¹¹
15,0	1,91 ± 0,06	(2,8 ± 0,8) 10 ⁻¹¹
25,0	1,93 ± 0,5	(2,3 ± 0,2) 10 ⁻¹¹
35,0	1,80 ± 0,08	(2,1 ± 0,3) 10 ⁻¹¹
50,0	1,9 ± 0,1	(2,0 ± 0,3) 10 ⁻¹¹
70,0	1,8 ± 0,1	(1,6 ± 0,3) 10 ⁻¹¹
95,0	1,8 ± 0,1	(1,4 ± 0,3) 10 ⁻¹¹

$$k_{\text{obs,méd}} = 1,8 \pm 0,1 \text{ s}^{-1}.$$

Condições: [DMO] = 0,100 mmol L⁻¹; [Flu] = 0,100 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10,0 mmol L⁻¹; [Fosfato] = 1,00-95,0 mmol L⁻¹ em pH 7,0.

Os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete obtidos para essas condições reacionais com o DMO apresentaram um decaimento constante e pouco acentuado com o aumento da concentração de tampão fosfato, sem que houvesse um aumento inicial como no caso da reação em pH 6,0. Esse comportamento pode ser visto ilustrado na **Figura 24** disposta abaixo.

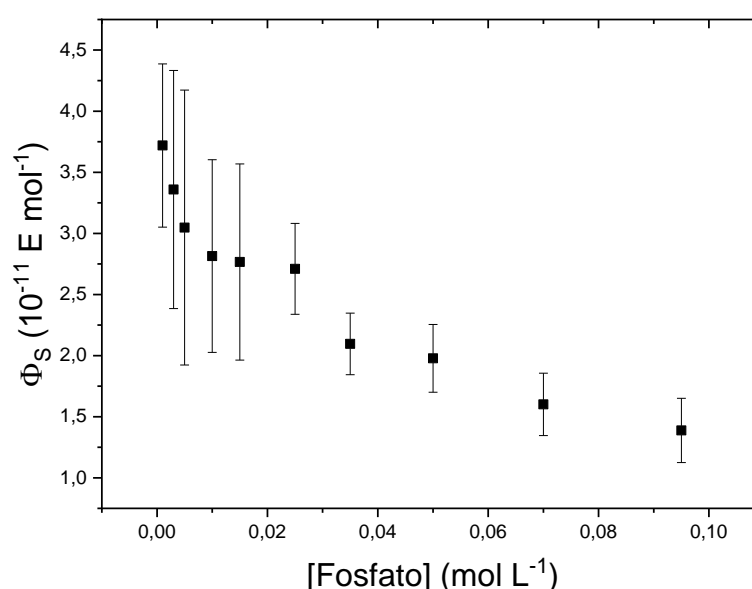


Figura 24: Relação constante entre os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete e a concentração de tampão fosfato em pH 7,0 para a reação com TCPO (dados: **Tabela 16**).

Para ambos os ésteres, TCPO e DMO, tanto em pH 6,0 como em 7,0, não foi observada uma correlação que apresentasse variação considerável no valor da k_{obs} conforme variação na [fosfato], possuindo constantes de decaimento de emissão maiores para a condição neutra. Os rendimentos quânticos decaíram com o aumento da concentração do tampão fosfato para todas as condições (em geral, exceto pelo ligeiro aumento inicial observado na reação com o DMO em pH 6,0). Além disso, mesmo com diferentes reatividades, os ésteres apresentaram comportamentos semelhantes ao longo dos experimentos.

4.2.3 – Variação da concentração de peróxido de hidrogênio em meio aquoso com C₁₆MeImCl

Dando início à série de experimentos para avaliar o efeito da utilização de surfactante na reação peroxioxalato em meio aquoso, foram realizadas variações na concentração de peróxido de hidrogênio com diferentes concentrações de surfactante. Como primeiro experimento, além das condições mais reprodutíveis, foi realizada a reação entre o TCPO e o peróxido de hidrogênio em pH 6,0.

Foram feitos experimentos com TCPO em 5,0, 10 e 50 CMC e os dados de k_{obs} e Φ_s estão dispostos na **Tabela 17**. A variação na concentração do surfactante foi realizada a fim de se observar a influência da concentração micelar nas constantes de velocidade de hidrólise e peridrólise.

Tabela 17: Constantes observadas obtidas das curvas de decaimento de emissão (k_{obs}) e rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Φ_s) para a reação do éster TCPO com peróxido de hidrogênio em meio aquoso com tampão fosfato em pH 6,0 contendo 5,0, 10 e 50 CMC de C₁₆MeImCl.

[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	5,0 CMC		10 CMC		50 CMC	
	k_{obs} (s ⁻¹)	Φ_s (E mol ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	Φ_s (E mol ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	Φ_s (E mol ⁻¹)
1,00	0,8 ± 0,2	(2,4 ± 0,2) 10 ⁻⁷	0,9 ± 0,1	(3,1 ± 0,7) 10 ⁻⁷	0,63 ± 0,04	(1,2 ± 0,2) 10 ⁻⁶
3,00	1,1 ± 0,3	(5,9 ± 0,8) 10 ⁻⁷	0,98 ± 0,08	(8 ± 1) 10 ⁻⁷	0,76 ± 0,02	(2,9 ± 0,4) 10 ⁻⁶
5,00	1,3 ± 0,3	(7,5 ± 0,9) 10 ⁻⁷	1,1 ± 0,1	(1,0 ± 0,1) 10 ⁻⁶	0,84 ± 0,03	(3,7 ± 0,6) 10 ⁻⁶
7,50	1,34 ± 0,09	(8 ± 1) 10 ⁻⁷	-x-x-x-	-x-x-x-	0,910 ± 0,004	(5 ± 1) 10 ⁻⁶
10,0	1,6 ± 0,2	(9 ± 1) 10 ⁻⁷	1,3 ± 0,1	(1,3 ± 0,3) 10 ⁻⁶	1,05 ± 0,02	(4,8 ± 0,9) 10 ⁻⁶
15,0	2,0 ± 0,1	(9 ± 1) 10 ⁻⁷	1,38 ± 0,08	(1,5 ± 0,1) 10 ⁻⁶	1,27 ± 0,04	(5 ± 1) 10 ⁻⁶
20,0	2,4 ± 0,3	(1,0 ± 0,1) 10 ⁻⁶	1,6 ± 0,2	(1,6 ± 0,4) 10 ⁻⁶	-x-x-x-	-x-x-x-
25,0	2,8 ± 0,1	(1,0 ± 0,1) 10 ⁻⁶	1,9 ± 0,3	(1,6 ± 0,3) 10 ⁻⁶	1,56 ± 0,07	(5 ± 1) 10 ⁻⁶
30,0	-x-x-x-	-x-x-x-	2,0 ± 0,1	(1,6 ± 0,2) 10 ⁻⁶	-x-x-x-	-x-x-x-
35,0	-x-x-x-	-x-x-x-	-x-x-x-	-x-x-x-	1,87 ± 0,06	(6 ± 1) 10 ⁻⁶
50,0	-x-x-x-	-x-x-x-	-x-x-x-	-x-x-x-	2,3 ± 0,1	(6 ± 1) 10 ⁻⁶

Condições: [TCPO] = 0,100 mmol L⁻¹; [Flu] = 0,100 mmol L⁻¹; [Fosfato] = 5,00 mmol L⁻¹ em pH 6,0; [C₁₆MeImCl] = 5,0, 10 e 50 CMC; [H₂O₂] = 1,00-50,0 mmol L⁻¹.

A correlação de k_{obs} com a concentração de peróxido de hidrogênio da reação do TCPO com 5,0 CMC de surfactante está ilustrada na **Figura 25**. Essa correlação forneceu valores de $k_{\text{per}} = 80 \pm 2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{hid}} = 0,80 \pm 0,04$.

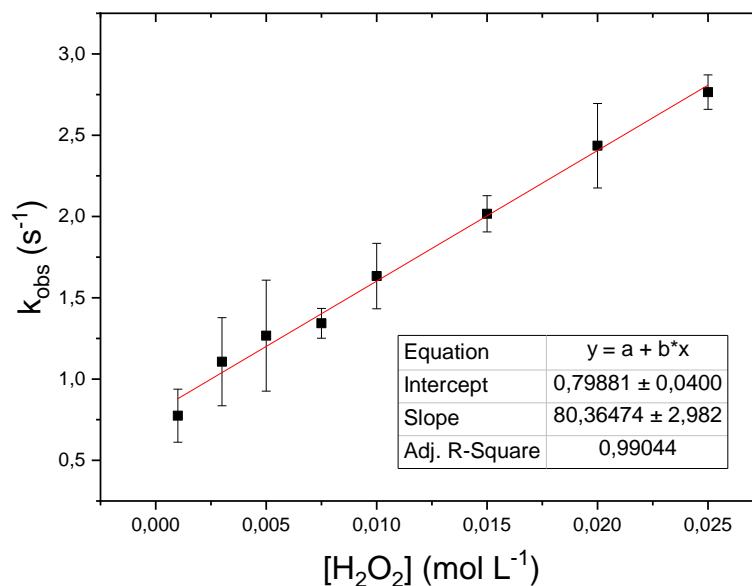


Figura 25: Correlação linear entre a constante de decaimento e a concentração de peróxido de hidrogênio para a reação com TCPO em tampão pH 6,0 e 5,0 CMC de $\text{C}_{16}\text{MelmCl}$ (dados: **Tabela 17**).

Do total de luz emitida pelas reações foi possível calcular os Φ_S a cada concentração de peróxido nessas condições (**Figura 26**).

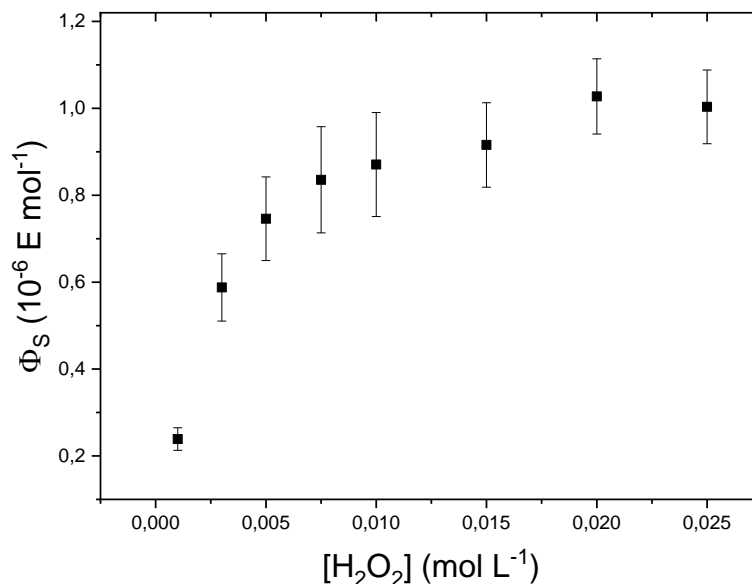


Figura 26: Curva da relação entre os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete conforme a variação na concentração de peróxido de hidrogênio para a reação do TCPO em pH 6,0 com 5,0 CMC de surfactante (dados: **Tabela 17**).

Dos dados de k_{obs} em relação à variação na concentração de peróxido de hidrogênio com 10 CMC do surfactante, foi obtida uma correlação linear ilustrada na **Figura 27**, da qual se obteve $k_{per} = 40 \pm 2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{hid} = 0,84 \pm 0,03$. O total de luz emitida das reações foi utilizado para calcular os Φ_S e os valores obtidos foram usados na construção da curva ilustrada na **Figura 28**.

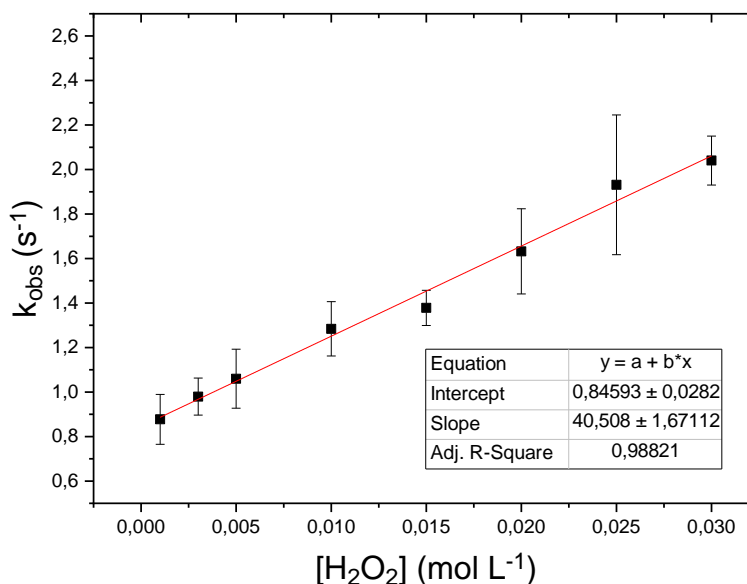


Figura 27: Correlação linear entre a constante de decaimento e a concentração de peróxido de hidrogênio para a reação com TCPO em tampão pH 6,0 e 10 CMC de $C_{16}MeImCl$ (dados: **Tabela 17**).

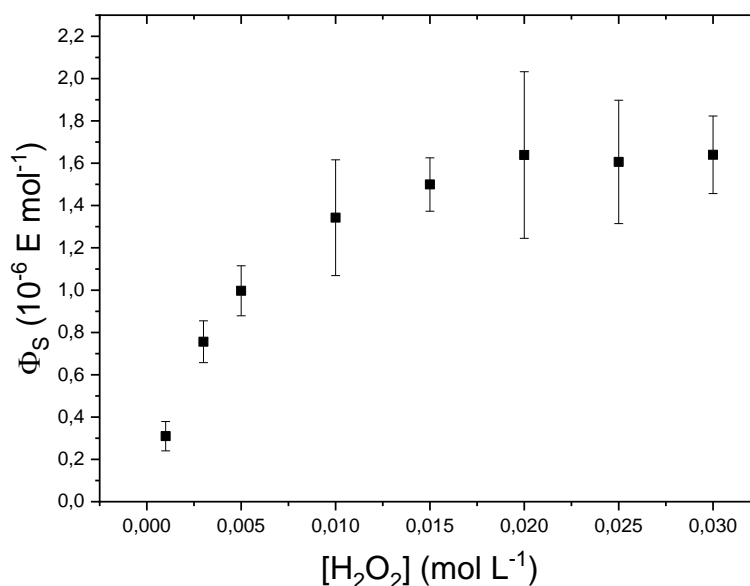


Figura 28: Curva da relação entre os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete conforme a variação na concentração de peróxido de hidrogênio para a reação do TCPO em pH 6,0 com 10 CMC de surfactante (dados: **Tabela 17**).

Por fim, a correlação da constante de decaimento da reação do DMO com H_2O_2 em pH 6,0 com 50 CMC do surfactante $\text{C}_{16}\text{MelmCl}$ (**Figura 29**), que gerou as constantes de velocidade $k_{\text{per}} = 33 \pm 1$ e $k_{\text{hid}} = 0,68 \pm 0,03$. Também foram correlacionados os rendimentos quânticos com a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ com um comportamento semelhante às demais concentrações de surfactante, ilustrada na **Figura 30**.

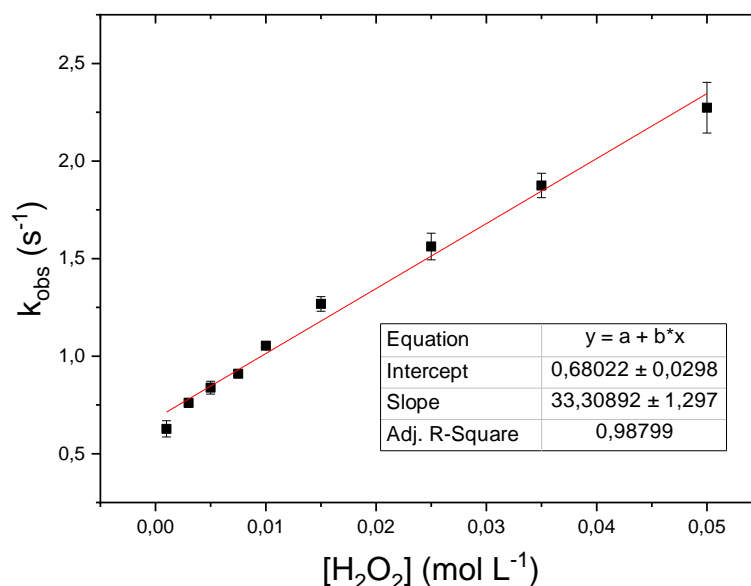


Figura 29: Correlação linear entre a constante de decaimento e a concentração de peróxido de hidrogênio para a reação com TCPO em tampão pH 6,0 e 50 CMC de $\text{C}_{16}\text{MelmCl}$ (dados: **Tabela 17**).

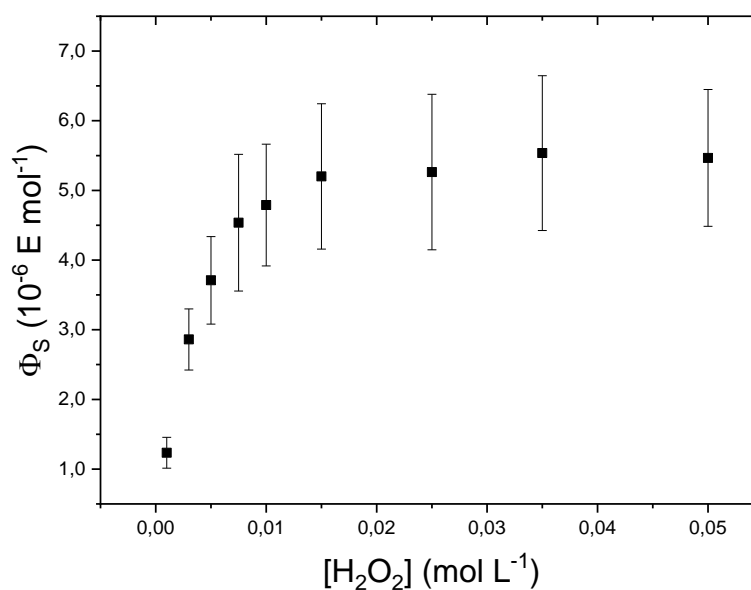


Figura 30: Curva da relação entre os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete conforme a variação na concentração de peróxido de hidrogênio para a reação do TCPO em pH 6,0 com 50 CMC de surfactante (dados: **Tabela 17**).

Observou-se, portanto, uma diminuição da velocidade de peridrólise e certa constância na velocidade de hidrólise conforme maior a concentração de micelas no meio reacional. Os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete apresentaram todos um aumento até determinado ponto, repetindo o mesmo comportamento para os três valores de $[C_{16}MelmCl]$ além de um aumento considerável em seus valores, quando comparados ao meio puramente aquoso.

Em seguida, foi realizado o experimento em pH 7,0 com o TCPO, utilizando-se concentração de 10 CMC do surfactante $C_{16}MelmCl$. Como resultado, obtiveram-se constantes de decaimento muito altas e de difícil aquisição no arranjo experimental utilizado, dispostos na **Tabela 18**. Não foi possível obterem-se dados consistentes a respeito dos rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete. As emissões foram bastante rápidas de modo que o total de luz emitido, por problemas de velocidade de injeção da amostra e mistura da reação, apresentaram valores sem qualquer padrão, com pouca variação e não correspondente ao comportamento observado anteriormente.

Tabela 18: Constantes observadas obtidas da curva de decaimento de emissão (k_{obs}) para a reação do éster TCPO com peróxido de hidrogênio em meio aquoso com tampão fosfato em pH 7,0 contendo 10 CMC de $C_{16}MelmCl$.

$[H_2O_2]$ (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)
1,00	2,97 ± 0,02
3,00	3,4 ± 0,3
5,00	4,2 ± 0,7
7,50	4,71 ± 0,04
10,0	5,3 ± 0,6
12,5	5,82 ± 0,02
15,0	6,7 ± 0,8

Condições: $[TCPO] = 0,100$ mmol L⁻¹; $[Flu] = 0,100$ mmol L⁻¹; $[Fosfato] = 5,00$ mmol L⁻¹ em pH 7,0; $[C_{16}MelmCl] = 10$ CMC; $[H_2O_2] = 1,00-15,0$ mmol L⁻¹.

Além disso, a faixa de concentrações de peróxido que foi trabalhada foi bastante estreita, devido à tendência de aumento da velocidade da reação com o aumento da concentração do peróxido. A correlação linear obtida entre as k_{obs} e a concentração de H_2O_2 nessas condições reacionais está ilustrada na **Figura 31**, da qual foi possível

se obter as constantes $k_{\text{per}} = 266 \pm 2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{hid}} = 2,706 \pm 0,008 \text{ s}^{-1}$. Obtendo-se um valor relativamente alto para a peridrólise em comparação aos valores obtidos em pH 6,0.

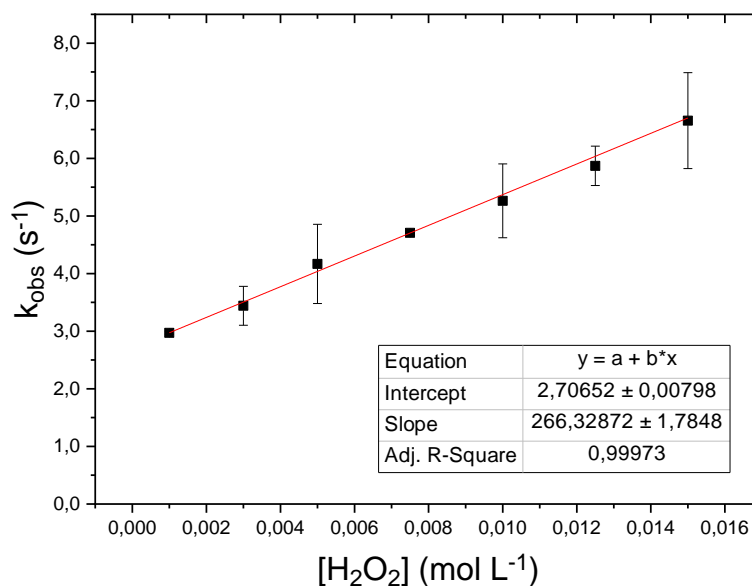


Figura 31: Correlação linear entre a constante de decaimento e a concentração de peróxido de hidrogênio para a reação com TCPO em tampão pH 7,0 e 10 CMC de $\text{C}_{16}\text{MelmCl}$ (dados: **Tabela 18**).

Em seguida, o éster oxálico DMO foi utilizado em experimentos de variação da concentração de peróxido em diferentes concentrações de surfactante acima da CMC, para observar como o meio micelar influenciou a reação. De forma semelhante ao feito em TCPO, as reações em pH 6,0 foram feitas em concentrações de 5,0, 10 e 50 CMC. Os dados para os experimentos encontram-se na **Tabela 19**.

A primeira correlação obtida dos dados da **Tabela 19** de constante de decaimento de emissão em função da concentração de peróxido de hidrogênio, reação com o DMO em pH 6,0 e 5,0 CMC do $\text{C}_{16}\text{MelmCl}$, forneceu as constantes de velocidade $k_{\text{per}} = 83 \pm 2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{hid}} = 0,20 \pm 0,03 \text{ s}^{-1}$ (**Figura 32**). Logo em seguida, a correlação entre os Φ_s e a $[\text{H}_2\text{O}_2]$, apresentando um constante decaimento (**Figura 33**).

Tabela 19: Constantes observadas obtidas da curva de decaimento de emissão (k_{obs}) e rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Φ_S) para a reação do éster DMO com peróxido de hidrogênio em meio aquoso com tampão fosfato em pH 6,0 contendo 5, 10 e 50 CMC de C₁₆MelmCl.

[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	5,0 CMC		10 CMC		50 CMC	
	k_{obs} (s ⁻¹)	Φ_S (E mol ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	Φ_S (E mol ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	Φ_S (E mol ⁻¹)
1,00	0,198 ± 0,06	(9 ± 1) 10 ⁻⁷	0,051 ± 0,003	(1,6 ± 0,2) 10 ⁻⁶	0,040 ± 0,001	(1,3 ± 0,2) 10 ⁻⁶
3,00	0,438 ± 0,08	(7,2 ± 0,7) 10 ⁻⁷	-x-x-x-	-x-x-x-	0,095 ± 0,003	(1,1 ± 0,2) 10 ⁻⁶
5,00	0,64 ± 0,02	(4,7 ± 0,8) 10 ⁻⁷	0,17 ± 0,01	(1,06 ± 0,09) 10 ⁻⁶	0,163 ± 0,004	(9 ± 1) 10 ⁻⁷
7,50	0,87 ± 0,03	(4 ± 1) 10 ⁻⁷	-x-x-x-	-x-x-x-	0,217 ± 0,008	(8 ± 1) 10 ⁻⁷
10,0	1,04 ± 0,04	(3,1 ± 0,7) 10 ⁻⁷	0,36 ± 0,1	(6,7 ± 0,8) 10 ⁻⁷	0,30 ± 0,01	(6,0 ± 0,9) 10 ⁻⁷
15,0	1,47 ± 0,03	(2,4 ± 0,4) 10 ⁻⁷	0,52 ± 0,02	(4,4 ± 0,4) 10 ⁻⁷	0,46 ± 0,01	(5 ± 1) 10 ⁻⁷
20,0	1,87 ± 0,06	(2,0 ± 0,4) 10 ⁻⁷	0,67 ± 0,05	(3,2 ± 0,6) 10 ⁻⁷	0,542 ± 0,004	(3,3 ± 0,6) 10 ⁻⁷
25,0	2,21 ± 0,05	(1,6 ± 0,3) 10 ⁻⁷	-x-x-x-	-x-x-x-	0,71 ± 0,02	(2,6 ± 0,8) 10 ⁻⁷
30,0	-x-x-x-	-x-x-x-	0,87 ± 0,02	(2,2 ± 0,44) 10 ⁻⁷	-x-x-x-	-x-x-x-
35,0	-x-x-x-	-x-x-x-	-x-x-x-	-x-x-x-	0,95 ± 0,03	(1,5 ± 0,3) 10 ⁻⁷
40,0	-x-x-x-	-x-x-x-	1,12 ± 0,06	(1,6 ± 0,3) 10 ⁻⁷	-x-x-x-	-x-x-x-
50,0	-x-x-x-	-x-x-x-	1,50 ± 0,02	(1,2 ± 0,3) 10 ⁻⁷	1,30 ± 0,09	(9 ± 3) 10 ⁻⁸

Condições: [DMO] = 0,100 mmol L⁻¹; [Flu] = 0,100 mmol L⁻¹; [Fosfato] = 5,00 mmol L⁻¹ em pH 6,0; [C₁₆MelmCl] = 5,0, 10 e 50 CMC; [H₂O₂] = 1,00-50,0 mmol L⁻¹.

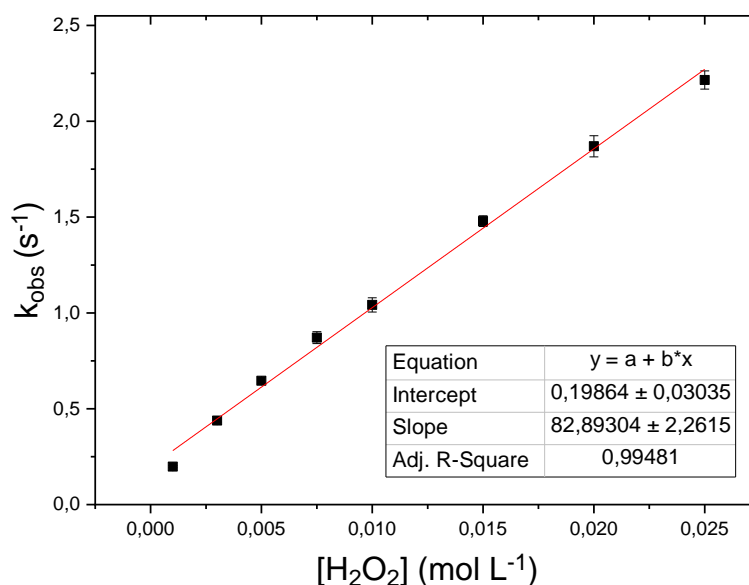


Figura 32: Correlação linear entre a constante de decaimento e a concentração de peróxido de hidrogênio para a reação com DMO em tampão pH 6,0 e 5,0 CMC de C₁₆MelmCl (dados: Tabela 19).

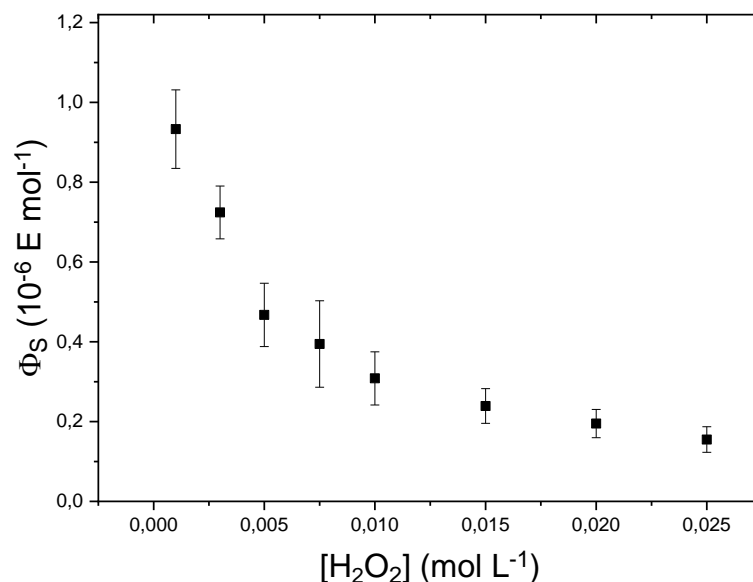


Figura 33: Curva da relação entre os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete conforme a variação na concentração de peróxido de hidrogênio para a reação do DMO em pH 6,0 com 5,0 CMC de surfactante (dados: **Tabela 19**).

As correlações para a concentração do surfactante igual a 10 CMC forneceram as constantes de velocidade $k_{\text{per}} = 28 \pm 1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{hid}} = 0,05 \pm 0,03 \text{ s}^{-1}$ (**Figura 34**) e uma curva de constante decaimento de Φ_S em função da concentração da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (**Figura 35**).

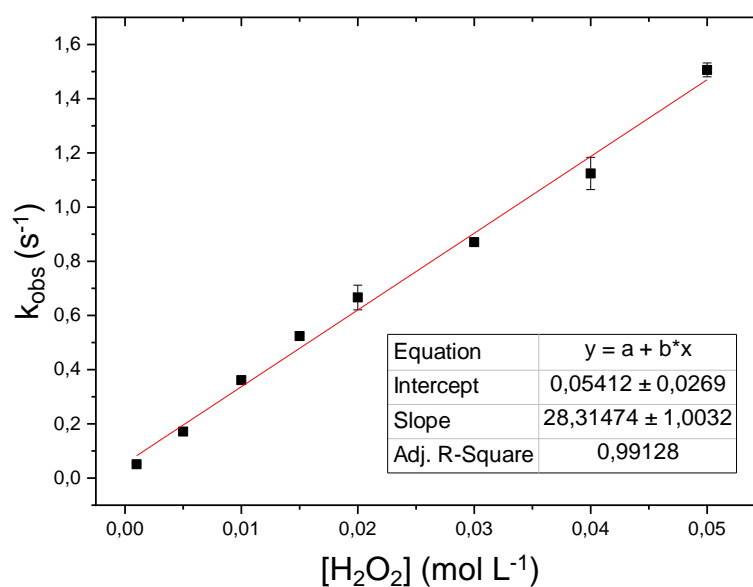


Figura 34: Correlação linear entre a constante de decaimento e a concentração de peróxido de hidrogênio para a reação com DMO em tampão pH 6,0 e 10 CMC de C₁₆MeImCl (dados: **Tabela 19**).

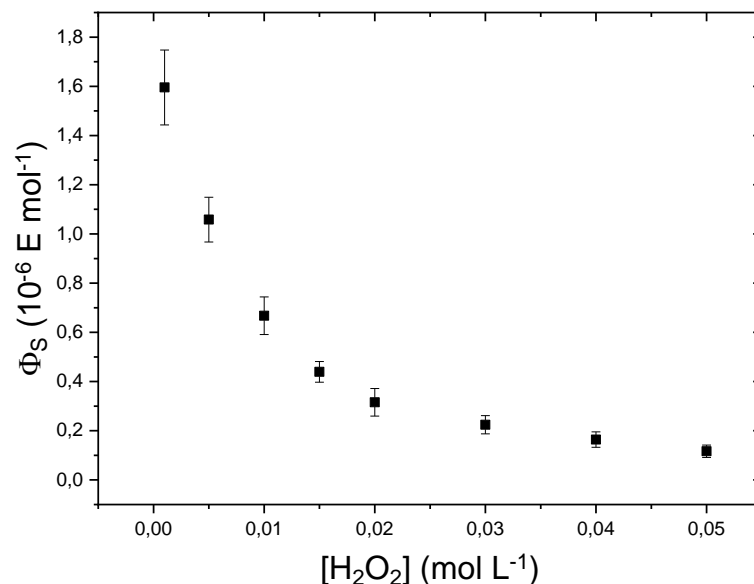


Figura 35: Curva da relação entre os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete conforme a variação na concentração de peróxido de hidrogênio para a reação do DMO em pH 6,0 com 10 CMC de surfactante (dados: **Tabela 19**).

Na terceira concentração de surfactante utilizada, de 50 CMC, a correlação com a [H₂O₂] da k_{obs} forneceu as constantes de velocidade k_{per} $25,9 \pm 0,4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{hid} = 0,03 \pm 0,01 \text{ s}^{-1}$ (**Figura 36**) e a do Φ_S com um comportamento bastante semelhante às outras duas concentrações (**Figura 37**).

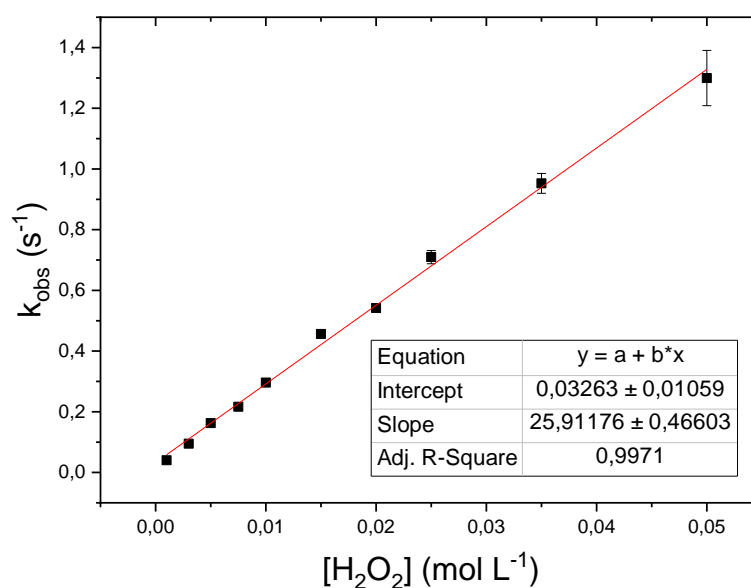


Figura 36: Correlação linear entre a constante de decaimento e a concentração de peróxido de hidrogênio para a reação com DMO em tampão pH 6,0 e 50 CMC de C₁₆MeImCl (dados: **Tabela 19**).

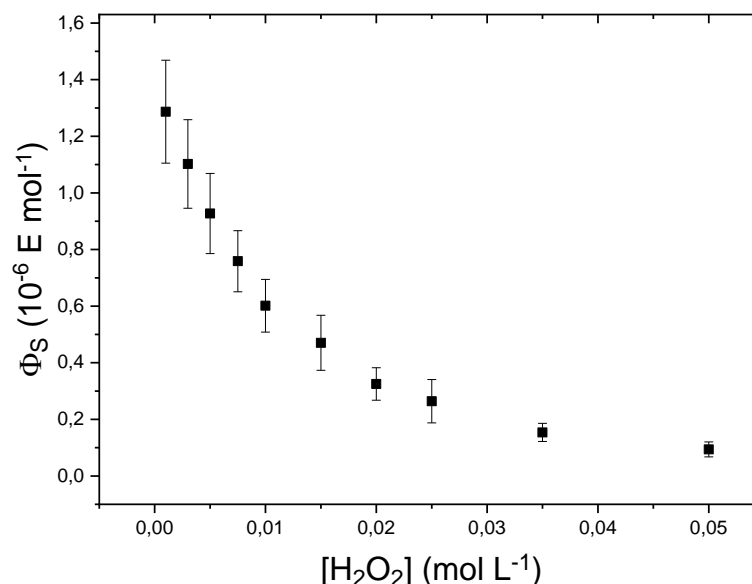


Figura 37: Curva da relação entre os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete conforme a variação na concentração de peróxido de hidrogênio para a reação do DMO em pH 6,0 com 50 CMC de surfactante (dados: **Tabela 19**).

Ambos os valores de constantes de velocidade, de peridrólise e hidrólise, apresentaram diminuição conforme maior a concentração do surfactante. A variação nos rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete foram baixas, porém apresentando o mesmo comportamento nas três condições de [C₁₆MeImCl].

Finalizando os experimentos, conforme também foi realizado com o TCPO, um estudo da variação da concentração de peróxido de hidrogênio foi conduzido em pH 7,0 e 10 CMC de C₁₆MeImCl para a reação com DMO. As constantes observadas foram consideravelmente mais altas, reduzindo a faixa de concentração de peróxido trabalhada. Os dados para esse experimento encontram-se na **Tabela 20**.

A correlação entre as constantes de decaimento de emissão com a concentração de peróxido de hidrogênio para a reação do éster DMO em pH e 10 CMC do surfactante está ilustrada na **Figura 38** e forneceu as constantes de velocidade $k_{\text{per}} = (3,0 \pm 0,1) 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{hid}} = 1,8 \pm 0,1 \text{ s}^{-1}$. O valor da constante de peridrólise é relativamente alto, a pensar que se trata de uma constante bimolecular, bastante elevado se comparado aos valores em pH 6,0.

Tabela 20: Constantes observadas obtidas da curva de decaimento de emissão (k_{obs}) e rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Φ_s) para a reação do éster DMO em meio aquoso com tampão fosfato com pH 7,0 contendo 10 CMC de $C_{16}\text{MelmCl}$.

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	Φ_s (E mol ⁻¹)
1,00	1,80 ± 0,06	(6,4 ± 0,8) 10 ⁻⁹
3,00	2,7 ± 0,1	(3,3 ± 0,4) 10 ⁻⁹
5,00	3,4 ± 0,2	(2,6 ± 0,6) 10 ⁻⁹
7,50	4,2 ± 0,1	(1,9 ± 0,2) 10 ⁻⁹
10,0	4,5 ± 0,4	(1,8 ± 0,2) 10 ⁻⁹
12,5	5,7 ± 0,3	(1,4 ± 0,2) 10 ⁻⁹
15,0	6,1 ± 0,2	(1,1 ± 0,3) 10 ⁻⁹
20,0	7,6 ± 0,2	(1,0 ± 0,2) 10 ⁻⁹

Condições: [DMO] = 0,100 mmol L⁻¹; [Flu] = 0,100 mmol L⁻¹; [Fosfato] = 5,00 mmol L⁻¹ em pH 7,0; [$C_{16}\text{MelmCl}$] = 10 CMC; [H_2O_2] = 1,00-20,0 mmol L⁻¹.

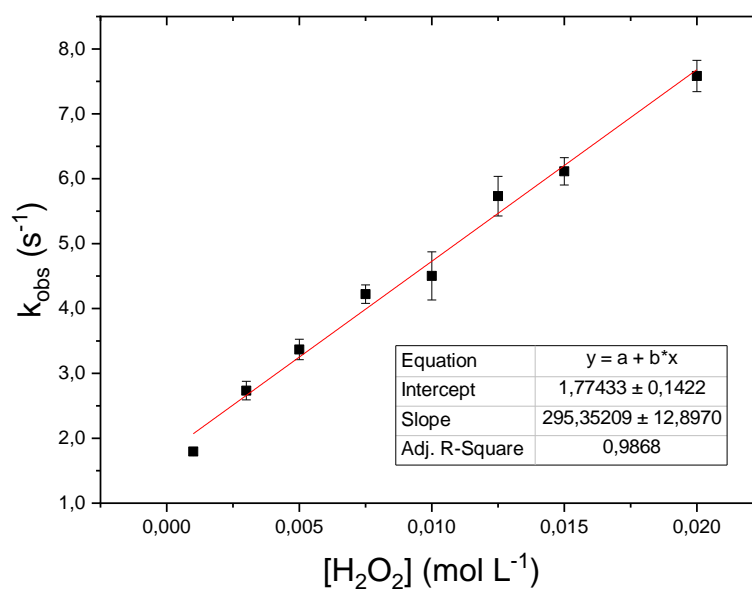


Figura 38: Correlação linear entre a constante de decaimento e a concentração de peróxido de hidrogênio para a reação com DMO em tampão pH 7,0 e 10 CMC de $C_{16}\text{MelmCl}$ (dados: Tabela 20).

A correlação entre os rendimentos quânticos e a concentração de peróxido de hidrogênio está disposta na **Figura 39**. O comportamento é bastante semelhante aos demais experimentos desse tipo para a reação com o DMO, apresentando constante decaimento, porém rendimentos quânticos consideravelmente inferiores aos obtidos na condição de pH mais ácida.

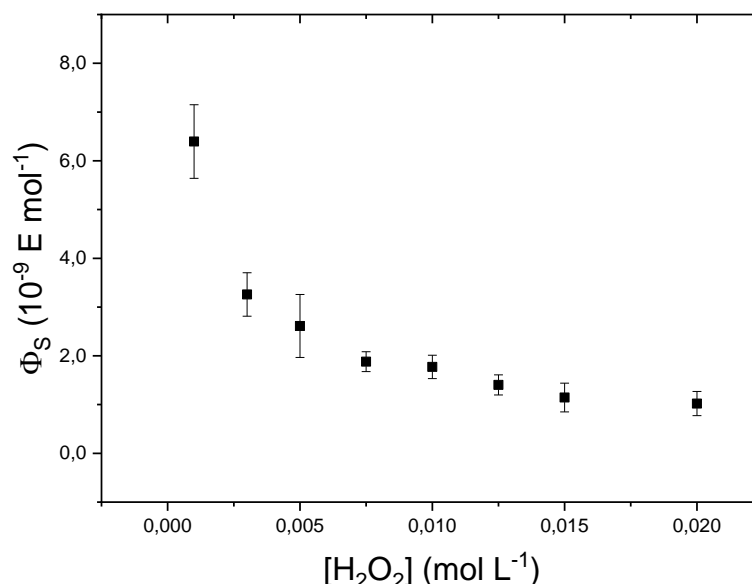


Figura 39: Curva da relação entre os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete conforme a variação na concentração de peróxido de hidrogênio para a reação do DMO em pH 7,0 com 10 CMC de surfactante (dados: **Tabela 20**).

Os experimentos dessa sessão demonstraram que a velocidade da etapa cineticamente observável do mecanismo de reação segue tendo uma dependência linear com a concentração do peróxido de hidrogênio. Em meio aquoso com surfactante em concentrações pós-micelares, porém, as constantes de velocidade de peridrólise do TCPO foram maiores que as do DMO em todos os casos em pH 6,0, diferentemente dos resultados sem a utilização do tensoativo. Os experimentos de variação da concentração de peróxido em diferentes concentrações de surfactante, com ambos os ésteres, houve diminuição na peridrólise conforme maior a [C₁₆MelmCl]. Em pH 7,0 as constantes de peridrólise aumentaram consideravelmente em comparação aos experimentos em pH 6,0, sendo, porém, ligeiramente maior para o DMO.

4.2.4 – Variação da concentração de tampão fosfato com 10 CMC de C₁₆MelmCl

Além da variação das concentrações de peróxido, foram realizados estudos a respeito do comportamento da reação com a variação da concentração de fosfato, somente em pH 6,0, em 10 CMC de concentração do surfactante. Os dados para a reação com o TCPO encontram-se dispostos na **Tabela 21**.

Tabela 21: Constantes observadas obtidas da curva de decaimento de emissão (k_{obs}) e rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Φ_s) para a reação do éster DMO em meio aquoso com tampão fosfato com pH 6,0 contendo 10 CMC de $C_{16}MelmCl$.

[Fosfato] (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	Φ_s (E mol ⁻¹)
1,00	0,3 ± 0,2	(7,6 ± 0,7) 10 ⁻⁸
3,00	0,77 ± 0,08	(4,2 ± 0,6) 10 ⁻⁸
5,00	1,3 ± 0,2	(2,0 ± 0,2) 10 ⁻⁸
10,0	2,5 ± 0,5	(1,0 ± 0,2) 10 ⁻⁸
12,0	3,0 ± 0,5	(8 ± 2) 10 ⁻⁹
15,0	3,3 ± 0,6	(5,9 ± 0,6) 10 ⁻⁹
17,0	3,4 ± 0,5	(5 ± 2) 10 ⁻⁹
20,0	3,52 ± 0,09	(5 ± 1) 10 ⁻⁹
25,0	4,1 ± 0,2	(5 ± 1) 10 ⁻⁹
30,0	4,31 ± 0,02	(5 ± 2) 10 ⁻⁹
40,0	4,2 ± 0,2	(5,3 ± 0,5) 10 ⁻⁹
50,0	4,23 ± 0,09	(5 ± 1) 10 ⁻⁹

Condições: [TCPO] = 0,100 mmol L⁻¹; [Flu] = 0,100 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10,0 mmol L⁻¹; [C₁₆MelmCl] = 10 CMC; [Tampão] = 1,00-50,0 mmol L⁻¹ em pH 6,0.

A correlação entre constantes observadas de decaimento de emissão com a concentração do tampão apresentou um aumento até atingir um valor constante de $4,2 \pm 0,1 \text{ s}^{-1}$ (**Figura 40**). Diferentemente da mesma correlação realizada sem a presença do surfactante, o valor aumentou até atingir um patamar, em vez de permanecer essencialmente constante em toda faixa de concentração estudada.

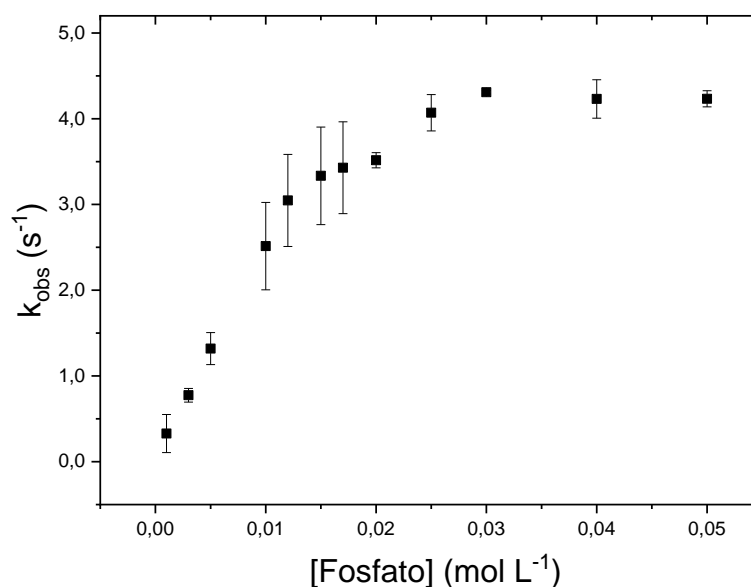


Figura 40: Relação entre as constantes observadas de decaimento e a concentração de tampão fosfato em pH 6,0 para a reação com o TCPO em 10 CMC do surfactante (dados: **Tabela 21**).

Os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete apresentaram diminuição conforme aumento da [fosfato], mais acentuadamente que na ausência de surfactante, conforme ilustrado na **Figura 41**.

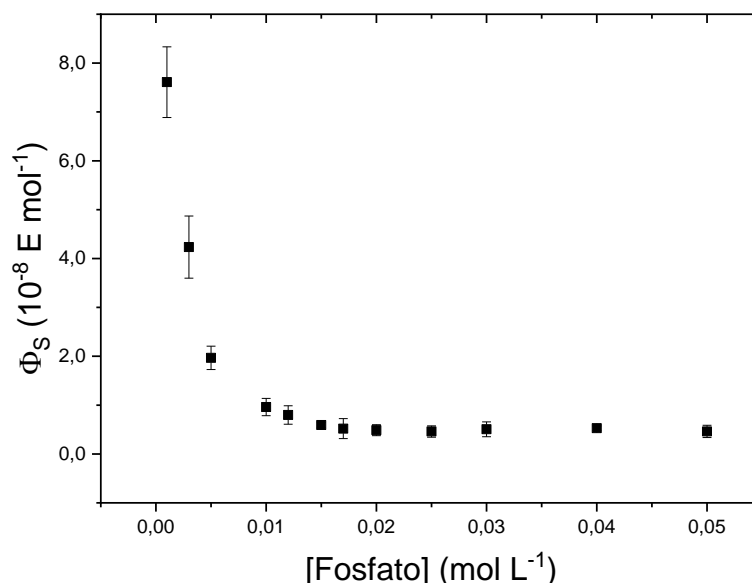


Figura 41: Relação entre os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete e a concentração de tampão fosfato em pH 6,0 para a reação com TCPO com 10 CMC do surfactante (dados: **Tabela 21**).

Também realizado com o éster DMO, os dados do experimento de variação da concentração do tampão fosfato com 10 CMC do surfactante encontram-se na **Tabela 22**. Para esse caso, um comportamento bastante semelhante foi observado, alcançando um patamar numa concentração próxima dos 20,0 mmol L⁻¹. A média dos pontos do patamar alcançado, porém, foi consideravelmente menor, com o valor de $1,13 \pm 0,08 \text{ s}^{-1}$ (**Figura 42**). Também como no caso do TCPO, os rendimentos quânticos foram diminuindo mais agudamente que para os experimentos da reação do DMO na ausência do surfactante, até atingir valores relativamente constantes (**Figura 43**).

Tabela 22: Constantes observadas obtidas da curva de decaimento de emissão (k_{obs}) e rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Φ_s) para a reação do éster DMO em meio aquoso com tampão fosfato com pH 6,0 contendo 10 CMC de C₁₆MelmCl.

[Fosfato] (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	Φ_s (E mol ⁻¹)
1,00	0,29 ± 0,01	(9 ± 1) 10 ⁻⁷
3,00	0,48 ± 0,01	(5,7 ± 0,6) 10 ⁻⁷
5,00	0,64 ± 0,04	(3,9 ± 0,5) 10 ⁻⁷
10,0	0,90 ± 0,02	(2,7 ± 0,3) 10 ⁻⁷
15,0	1,04 ± 0,08	(2,3 ± 0,3) 10 ⁻⁷
20,0	1,10 ± 0,08	(1,8 ± 0,3) 10 ⁻⁷
25,0	1,15 ± 0,07	(1,8 ± 0,3) 10 ⁻⁷
35,0	1,14 ± 0,07	(1,8 ± 0,3) 10 ⁻⁷
50,0	1,1 ± 0,1	(1,7 ± 0,4) 10 ⁻⁷

Condições: [DMO] = 0,100 mmol L⁻¹; [Flu] = 0,100 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10,0 mmol L⁻¹; [C₁₆MelmCl] = 10 CMC; [Tampão] = 1,00-50,0 mmol L⁻¹ em pH 6,0.

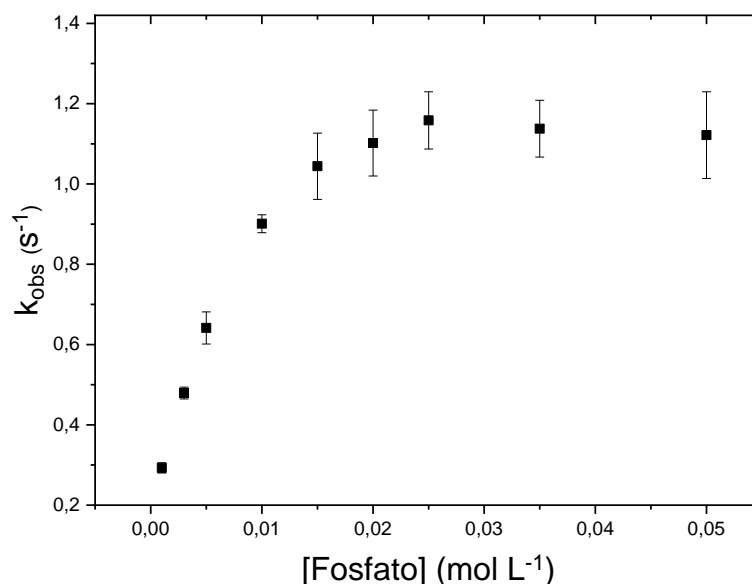


Figura 42: Relação entre as constantes observadas de decaimento e a concentração de tampão fosfato em pH 6,0 para a reação com o DMO em 10 CMC do surfactante (dados: **Tabela 22**).

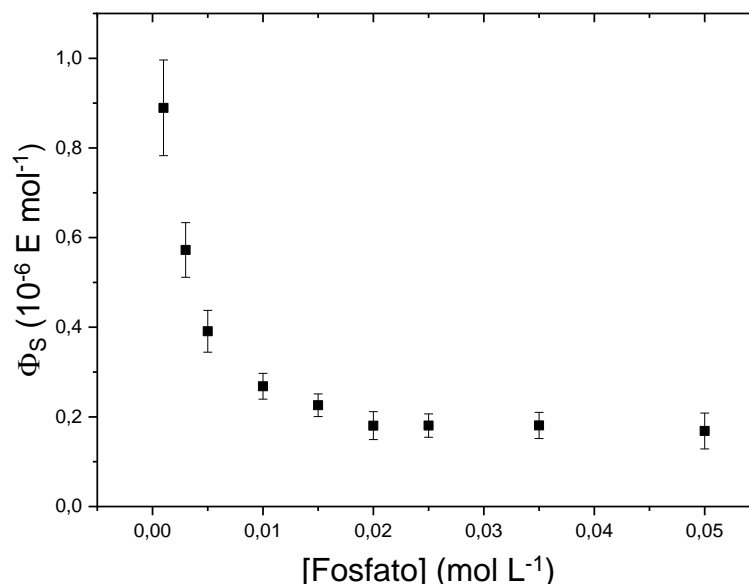


Figura 43: Relação entre os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete e a concentração de tampão fosfato em pH 6,0 para a reação com TCPO com 10 CMC do surfactante (dados: **Tabela 22**).

De modo bastante semelhante entre os ésteres, na presença de 10 CMC do surfactante, conforme se foi aumentando a concentração do tampão fosfato em pH 6,0, as constantes de decaimento aumentaram até uma concentração próxima (25,0 mmol L⁻¹). Diferentemente do mesmo teste realizado na ausência do surfactante, há alteração na k_{obs} com a [fosfato] até chegar a um ponto onde permanecem constantes. Ambas as correlações dos rendimentos quânticos apresentaram diminuição mais pronunciadas em comparação ao estudo na ausência do surfactante, conforme aumento da concentração do fosfato, porém apresentando rendimentos quânticos maiores, sendo esse aumento bastante relevante no caso do DMO. Nota-se também que os rendimentos quânticos diminuíram de forma bastante próxima, tornando-se constantes a partir da concentração de 20,0 mmol L⁻¹.

4.2.5 – Variação da concentração do surfactante C₁₆MelmCl

Após os experimentos onde foram variadas as concentrações de peróxido de hidrogênio e de tampão fosfato com e sem surfactante, para fins de comparação entre o meio com e sem o C₁₆MelmCl, foi investigado o efeito da variação da concentração desse surfactante na reação, diretamente. Para ambos os ésteres, as reações foram feitas em diversas concentrações de surfactante, numa ampla faixa (de 2,0 10⁻² a 50 CMC), utilizando-se as mesmas condições reacionais em pH 6, que forneceu

condições mais reprodutíveis. Foram obtidos, conforme nos demais experimentos, os dados das variações da constante de decaimento e dos rendimentos de estado excitado singlete em função da variação da concentração do surfactante. Os dados para esse experimento realizado para o éster TCPO encontram-se na **Tabela 23**.

Com os dados da **Tabela 23** pôde-se construir as correlações entre as constantes de decaimento de emissão e de rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete com a concentração do surfactante (**Figuras 44 e 45**, respectivamente) para a reação com o TCPO em pH 6,0.

Tabela 23: Constantes observadas obtidas da curva de decaimento de emissão (k_{obs}) e rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Φ_s) para a reação do éster TCPO em função da variação da concentração do surfactante C₁₆MelmCl em meio aquoso com tampão fosfato com pH 6,0.

[C ₁₆ MelmCl]		k_{obs}	Φ_s
(mol L ⁻¹)	(CMC)	(s ⁻¹)	(E mol ⁻¹)
1,7 10 ⁻⁵	0,020	(3,5 ± 0,1) 10 ⁻¹	(7,2 ± 0,6) 10 ⁻⁸
4,3 10 ⁻⁵	0,050	(3,7 ± 0,1) 10 ⁻¹	(6,7 ± 0,6) 10 ⁻⁸
8,6 10 ⁻⁵	0,10	(4,01 ± 0,03) 10 ⁻¹	(5,6 ± 0,8) 10 ⁻⁸
2,6 10 ⁻⁴	0,30	(5,0 ± 0,2) 10 ⁻¹	(1,01 ± 0,09) 10 ⁻⁷
4,3 10 ⁻⁴	0,50	(7,3 ± 0,2) 10 ⁻¹	(2,2 ± 0,4) 10 ⁻⁷
6,5 10 ⁻⁴	0,75	1,00 ± 0,08	(3,8 ± 0,4) 10 ⁻⁷
8,6 10 ⁻⁴	1,0	1,36 ± 0,09	(4,7 ± 0,7) 10 ⁻⁷
1,7 10 ⁻³	2,0	1,5 ± 0,1	(6,3 ± 0,9) 10 ⁻⁷
2,6 10 ⁻³	3,0	1,5 ± 0,1	(6,5 ± 0,6) 10 ⁻⁷
3,4 10 ⁻³	4,0	1,4 ± 0,1	(9 ± 1) 10 ⁻⁷
4,3 10 ⁻³	5,0	1,37 ± 0,06	(7,9 ± 0,8) 10 ⁻⁷
6,0 10 ⁻³	7,0	1,31 ± 0,03	(8,7 ± 0,9) 10 ⁻⁷
8,6 10 ⁻³	10	1,3 ± 0,1	(9,6 ± 0,9) 10 ⁻⁷
1,3 10 ⁻²	15	1,1 ± 0,1	(9 ± 1) 10 ⁻⁷
1,7 10 ⁻²	20	1,07 ± 0,08	(9 ± 1) 10 ⁻⁷
2,2 10 ⁻²	25	(9,7 ± 0,9) 10 ⁻¹	(9 ± 1) 10 ⁻⁷
3,0 10 ⁻²	35	(8,9 ± 0,9) 10 ⁻¹	(9 ± 2) 10 ⁻⁷
4,3 10 ⁻²	50	(7,8 ± 0,3) 10 ⁻¹	(1,0 ± 0,1) 10 ⁻⁶

Condições: [TCPO] = 0,100 mmol L⁻¹; [Flu] = 0,100 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10,0 mmol L⁻¹; [Tampão] = 5,00 mmol L⁻¹ em pH 6,0; [C₁₆MelmCl] = 0,020-50 CMC.

As constates de decaimento apresentaram um aumento pronunciado conforme incrementos na concentração do surfactante até a concentração de 3,0 CMC, a partir da qual apresentou um decaimento suave. Os Φ_s aumentaram até atingir um patamar após 7,0 CMC num valor acerca de 9 10⁻⁷ E mol⁻¹.

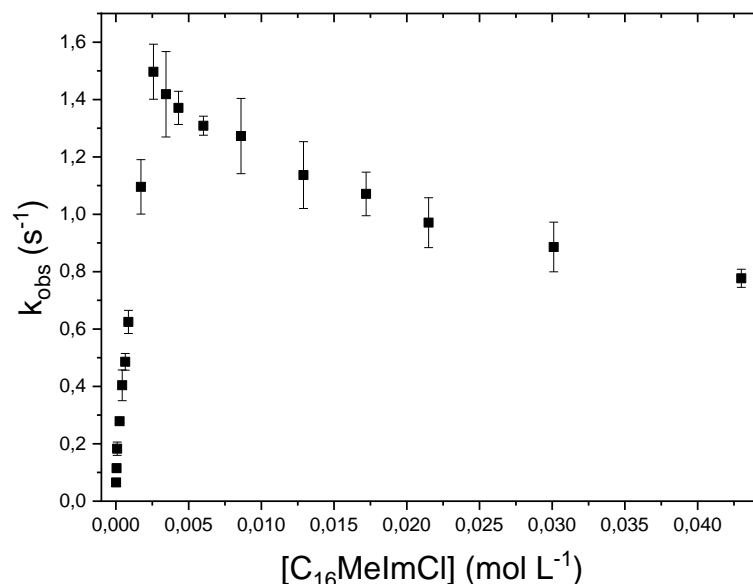


Figura 44: Correlação entre as constantes de decaimento de emissão k_{obs} da reação entre o éster TCPO e o peróxido de hidrogênio com a variação da concentração do surfactante $C_{16}MelmCl$ em pH 6,0 (dados: **Tabela 23**).

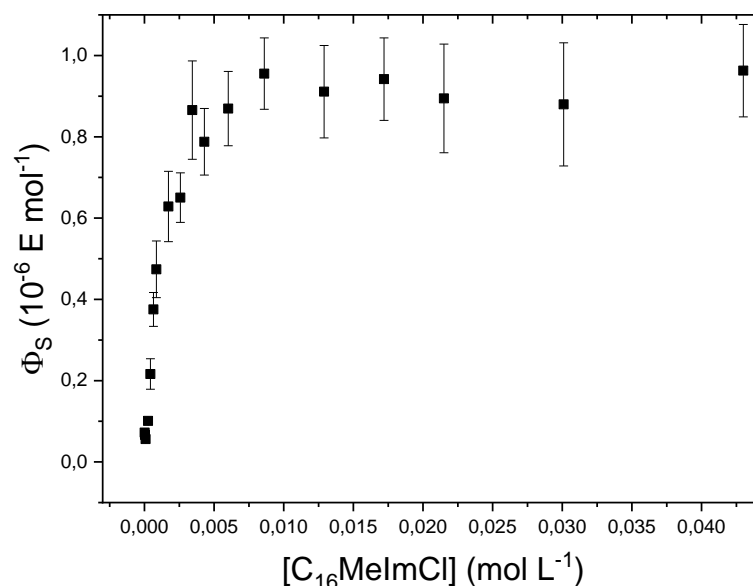


Figura 45: Relação entre os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete e a concentração do surfactante $C_{16}MelmCl$ para a reação entre o éster TCPO e o peróxido de hidrogênio em pH 6,0 (dados: **Tabela 23**).

Em seguida, o experimento de variação na concentração de surfactante foi realizado para a reação do éster DMO. Os resultados de k_{obs} e Φ_S de para cada concentração estão dispostos na **Tabela 24**.

Tabela 24: Constantes observadas obtidas da curva de decaimento de emissão (k_{obs}) e rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Φ_s) para a reação do éster DMO em função da variação da concentração do surfactante C₁₆MelmCl em meio aquoso com tampão fosfato com pH 6,0.

[C ₁₆ MelmCl]		k_{obs}	Φ_s
(mol L ⁻¹)	(CMC)	(s ⁻¹)	(E mol ⁻¹)
1,7 10 ⁻⁵	0,020	(3,5 ± 0,1) 10 ⁻¹	(6,4 ± 0,7) 10 ⁻⁹
4,3 10 ⁻⁵	0,050	(3,7 ± 0,1) 10 ⁻¹	(5,2 ± 0,6) 10 ⁻⁹
8,6 10 ⁻⁵	0,10	(4,01 ± 0,03) 10 ⁻¹	(4,4 ± 0,8) 10 ⁻⁹
2,6 10 ⁻⁴	0,30	(5,0 ± 0,2) 10 ⁻¹	(1,4 ± 0,2) 10 ⁻⁸
4,3 10 ⁻⁴	0,50	(7,3 ± 0,2) 10 ⁻¹	(6,8 ± 0,8) 10 ⁻⁸
6,5 10 ⁻⁴	0,75	1,00 ± 0,08	(1,5 ± 0,6) 10 ⁻⁷
8,6 10 ⁻⁴	1,0	1,36 ± 0,09	(2,1 ± 0,5) 10 ⁻⁷
1,7 10 ⁻³	2,0	1,5 ± 0,1	(2,6 ± 0,4) 10 ⁻⁷
2,6 10 ⁻³	3,0	1,57 ± 0,02	(3,0 ± 0,5) 10 ⁻⁷
4,3 10 ⁻³	5,0	1,17 ± 0,05	(3,9 ± 0,4) 10 ⁻⁷
6,0 10 ⁻³	7,0	(9,5 ± 0,2) 10 ⁻¹	(4,7 ± 0,8) 10 ⁻⁷
8,6 10 ⁻³	10	(8,1 ± 0,1) 10 ⁻¹	(5,1 ± 0,8) 10 ⁻⁷
1,0 10 ⁻²	12	(7,1 ± 0,2) 10 ⁻¹	(5,7 ± 0,8) 10 ⁻⁷
1,3 10 ⁻²	15	(7,0 ± 0,3) 10 ⁻¹	(5,8 ± 0,9) 10 ⁻⁷
1,7 10 ⁻²	20	(6,1 ± 0,2) 10 ⁻¹	(6,3 ± 0,7) 10 ⁻⁷
2,2 10 ⁻²	25	(5,7 ± 0,4) 10 ⁻¹	(7,0 ± 0,8) 10 ⁻⁷
3,0 10 ⁻²	35	(4,8 ± 0,1) 10 ⁻¹	(7,0 ± 0,8) 10 ⁻⁷
4,3 10 ⁻²	50	(4,4 ± 0,2) 10 ⁻¹	(7,7 ± 0,6) 10 ⁻⁶

Condições: [DMO] = 0,100 mmol L⁻¹; [Flu] = 0,100 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10,0 mmol L⁻¹; [Tampão] = 5,00 mmol L⁻¹ em pH 6,0; [C₁₆MelmCl] = 0,020-50 CMC.

Construíram-se dois gráficos, um correlacionando a constante de decaimento com a concentração do surfactante (**Figura 46**) e outro correlacionando o rendimento quântico de formação de estados excitados singlete (**Figura 47**). As constantes observadas para as velocidades de decaimento na reação com o DMO apresentaram aumento também até cerca de 3 CMC do surfactante, com um decaimento mais acentuado após essa concentração. Os rendimentos quânticos também apresentaram um aumento até que se atingisse um patamar, onde não houve variação significativa, próximo de 4,6 E mol⁻¹.

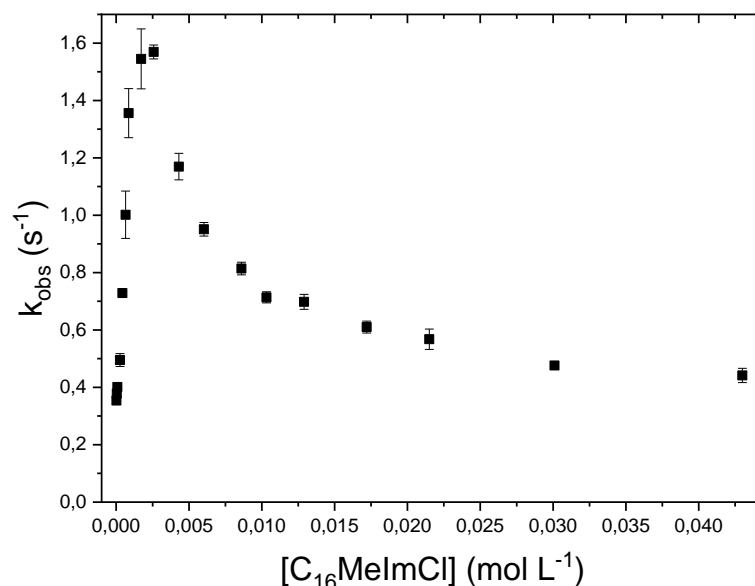


Figura 46: Correlação entre as constantes de decaimento de emissão k_{obs} da reação entre o éster DMO e o peróxido de hidrogênio com a variação da concentração do surfactante $C_{16}MelmCl$ em pH 6,0 (dados: Tabela 24).

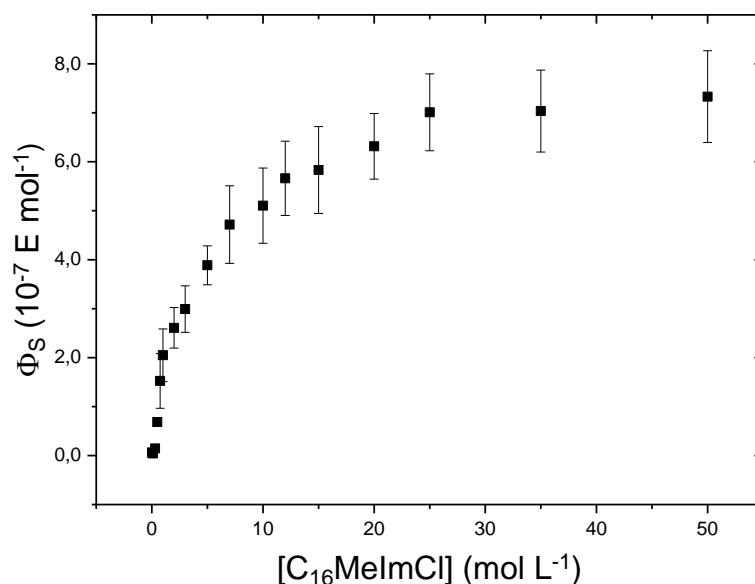


Figura 47: Relação entre os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete e a concentração do surfactante $C_{16}MelmCl$ para a reação entre o éster DMO e o peróxido de hidrogênio em pH 6,0 (dados: Tabela 24).

Em ambos os ésteres, as tendências quanto às relações entre as constantes de decaimento e a concentração do surfactante foram bastante próximas. Os valores para o TCPO cresceram de um ponto inferior em relação ao DMO, condizendo com a diferença na velocidade das duas reações sem a presença do surfactante. Os valores foram crescendo desde concentrações muito baixas, até inverter o comportamento

até a concentração de 3,0 CMC de concentração. A variação dos rendimentos quânticos também apresentou tendências similares, crescendo até atingir um patamar em cerca de 7,0 CMC no caso do TCPO e numa concentração mais elevada para o DMO, tendendo a um platô após 25 CMC.

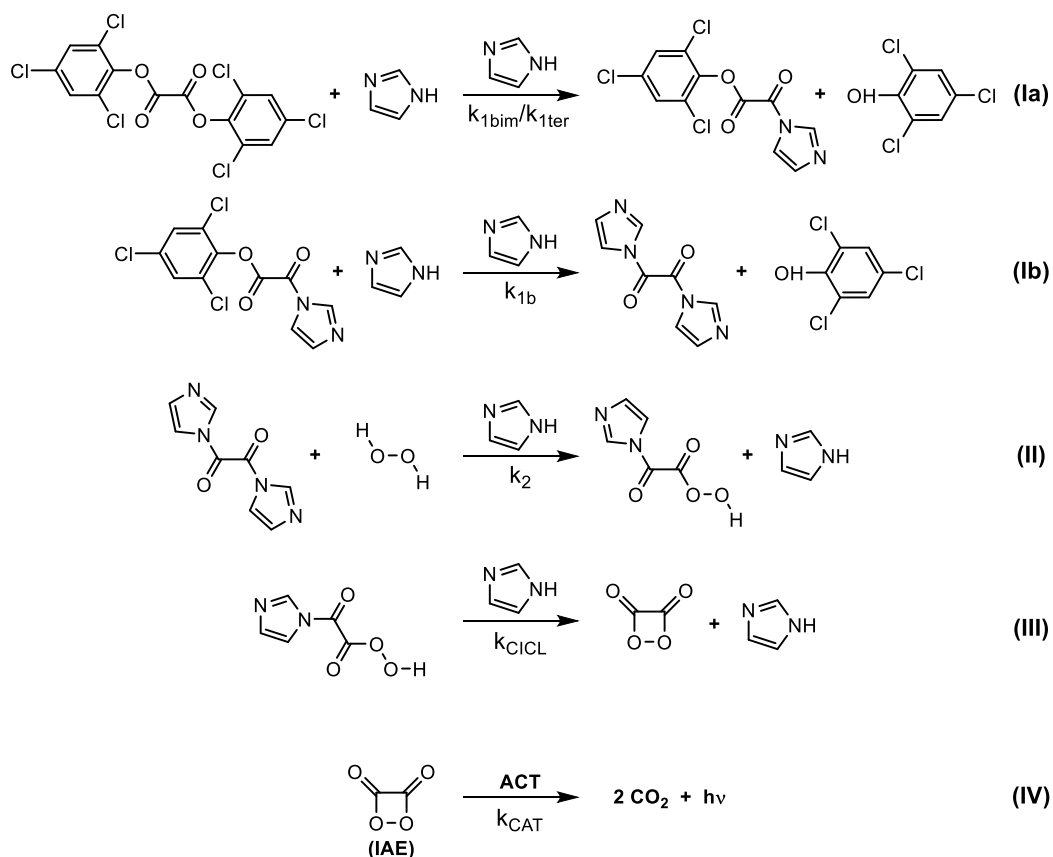
5 – Discussão

5.1 – Ensaio cinético da reação peroxioxalato em meio anidro: reação entre TCPO e H₂O₂ catalisada por IMI-H

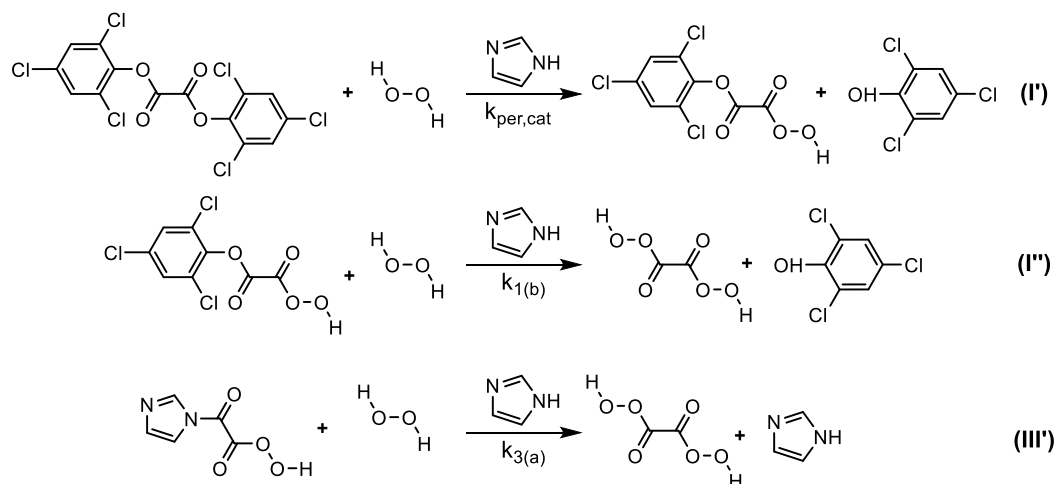
A discussão a seguir, a respeito da reação peroxioxalato entre TCPO e H₂O₂, utilizando DPA como ativador e acetato de etila como solvente, ocorre conforme detalhado no **Esquema 9**.

O ajuste de k_{obs1} em função da [IMI-H], conforme o experimento descrito no **tópico 4.1**, leva à obtenção de uma constante de velocidade de segunda ordem (k_{1bim}) e uma constante de terceira ordem (k_{1ter}), com os valores: $k_{1bim} = 2,68 \pm 0,07 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{1ter} = (8,6 \pm 0,2) 10^2 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$; sendo esses valores obtidos similares aos relatados anteriormente na literatura de $k_{1bim} = 2,5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{1ter} = 900 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$.^{42,45} O intercepto dessa correlação próximo a zero indica que, de fato, praticamente não ocorre reação sem a presença do catalisador imidazol. A atribuição das constantes de velocidade determinadas aos passos no esquema mecanístico é feita conforme a **Equação 6**, polinomial de grau 2, com um termo com dependência em primeira ordem e outro em segunda ordem em função da variação da concentração de imidazol.

Via principal de reação:



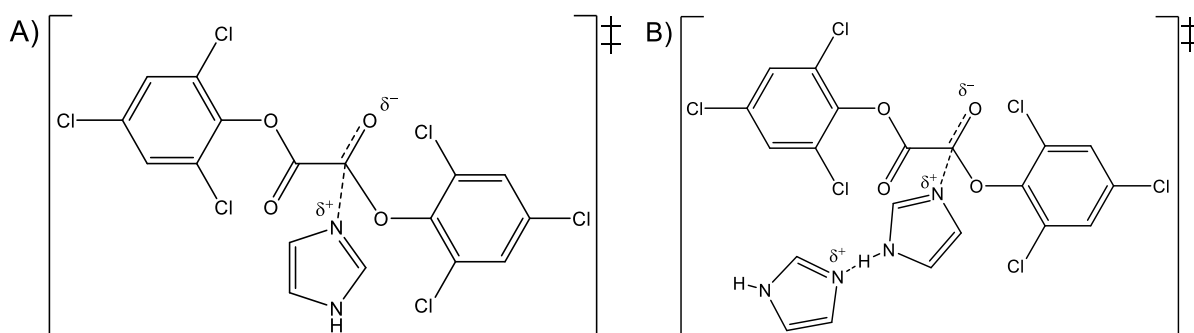
Reações paralelas à via principal de reação:



Esquema 9: Mecanismo simplificado das etapas principais e paralelas da reação entre TCPO e peróxido de hidrogênio promovido por catálise nucleofílica pelo IMI na presença de um ACT em meio anidro.

A reação referente à constante $k_{\text{obs}1}$, a respeito da substituição da primeira porção fenólica por uma molécula de imidazol, representa a **etapa (Ia)** do **Esquema 9**, seguido por uma segunda substituição por imidazol mais rápida (**etapa (Ib)**),

portanto, não observada no presente arranjo cinético. A obtenção de $k_{1\text{bim}}$ e $k_{1\text{ter}}$ sugere dois estados de transição: um que envolve o substrato e somente uma molécula de imidazol e outro que envolve o substrato e duas moléculas de imidazol. O primeiro caso é somente uma substituição nucleofílica (**Esquema 10-A**) e, no segundo caso, a outra molécula de imidazol promove uma catálise básica geral (**Esquema 10-B**) ao ataque nucleofílico, visto que o resultado da reação é uma substituição nucleofílica de uma porção fenólica por um imidazol. Ambos os estados de transição representam a etapa de adição de um mecanismo de adição-eliminação de substituição acílica.^{106,107}



Esquema 10: Estados de transição propostos para a substituição do primeiro equivalente fenólico envolvendo: A) uma e B) duas moléculas de imidazol.

Visto que o surgimento da porção fenólica ocorre na mesma velocidade que o decaimento de emissão de luz,⁴⁵ os estados de transição propostos representam o surgimento e rompimento das ligações com imidazol e 2,4,6-triclorofenolato, na mesma etapa. No estado de transição do **Esquema 10-A**, o produto deve ser seguido por uma rápida transferência de próton. Já no estado de transição do **Esquema 10-B**, o próton é transferido na mesma etapa por outra molécula de imidazol, proposto devido ao termo de segunda ordem atribuído a essa etapa ser bastante pronunciado, por ter molecularidade três. Dessa forma, é razoável imaginar que o termo quadrático se sobressai aos demais quanto maiores forem as concentrações de IMI-H.

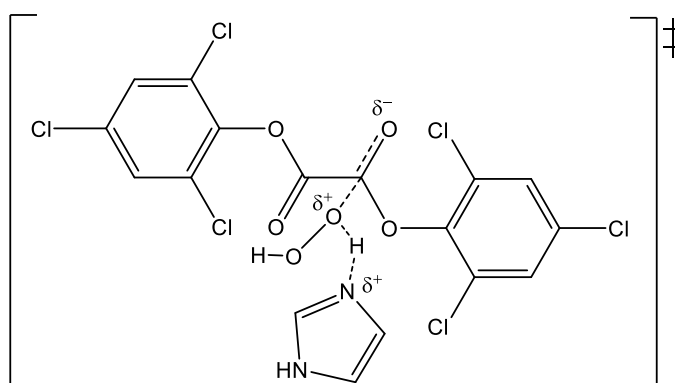
O intercepto da correlação linear ($k_{\text{obs}2}$ vs. $[\text{IMI-H}]$) de valor próximo a zero indica que a reação não catalisada por imidazol ocorre com velocidades muito menores. Para concentrações maiores de imidazol, não foi mais possível o ajuste das curvas pela equação biexponencial devido ao fato de o aumento inicial da intensidade de emissão ser abrupto e, conseqüentemente, ter pouco pontos de dados nesta região,

além do difícil ajuste devido a problemas práticos com velocidade de injeção da solução do éster.

Para os experimentos de variação da concentração de peróxido, obtiveram-se correlações lineares entre k_{obs1} e $[H_2O_2]$. Essas correlações (**Figuras 6 e 8**) foram observadas para ambas as concentrações de imidazol, em $[H_2O_2] \geq 50,0 \text{ mmol L}^{-1}$, também para valores menores que 10 mmol L^{-1} , diferentemente do reportado na literatura.⁴⁵ A princípio, pode-se pensar que a concentração do peróxido não deveria influir na constante de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs1}), pois não participa da **etapa (I)** do **Esquema 9**. Fica explícito nos resultados obtidos, porém, que o peróxido participa do consumo do éster oxálico, prosseguindo a reação sem etapa de catálise nucleofílica promovida pelo imidazol (**etapa (I')**). As constantes de peridrólise obtidas para as concentrações de imidazol ($k_{per} = (4,1 \pm 0,2) 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para $[IMI-H] = 0,200 \text{ mmol L}^{-1}$ e $k_{per} = 0,207 \pm 0,002 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para $[IMI-H] = 1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) variaram conforme a concentração de imidazol utilizada. Dessa forma, pode-se dizer que o imidazol participa como catalisador nessa etapa. Dividindo-se ambas as concentrações de peridrólise pela concentração de imidazol utilizada, obtiveram-se valores próximos para uma constante trimolecular de peridrólise catalisada ($k_{per,cat} = (2,1 \pm 0,1) 10^2 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e $(2,07 \pm 0,02) 10^2 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$), indicando a participação de uma molécula de imidazol no primeiro ataque nucleofílico do H_2O_2 ao éster, gerando um intermediário tetraedral, conforme o mecanismo de adição-eliminação (**Esquema 11**). Obteve-se, portanto, uma lei de velocidade para a reação conforme a relação abaixo (**Equação 9**):

$$k_{obs1} = k_{per,cat}[H_2O_2][IMI-H]$$

Equação 9



Esquema 11: Estado de transição proposto para a peridrólise trimolecular catalisada por uma molécula de imidazol.

Adicionalmente, para concentrações maiores que 50,0 mmol L⁻¹, conforme se aumentou a concentração de peróxido, observou-se a perda de comportamento linear (**Figura 6**). Essa perda de linearidade pode ser explicada, de modo semelhante à perda de linearidade da correlação entre k_{obs2} com a concentração de peróxido de hidrogênio (**Figuras 7 e 9**), como a ocorrência de uma reação com velocidade próxima, indicando uma tendência de alteração na etapa limitante de reação. Essa reação provavelmente envolve a ciclização do perácido produto da **etapa (I')**, discutida mais adiante para o intermediário 1,1'-oxalildiimidazolida.

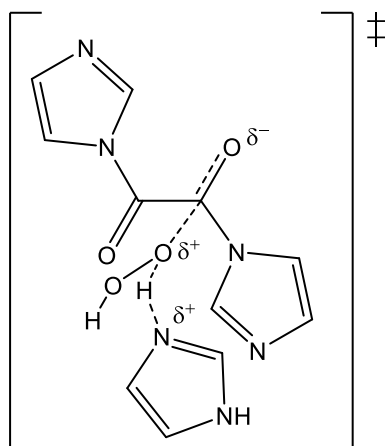
Nas condições estudadas de baixa concentração de imidazol, pôde-se obter a constante de peridrólise, visto que uma maior [IMI-H] favorece a via principal de reação de maneira mais eficiente que aumenta a constante de peridrólise, como foi visto nos **tópicos 4.1 e 4.2** ($k_{1ter} = (8,6 \pm 0,2) 10^2 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ de segunda ordem em relação ao imidazol e $k_{per,cat} = (2,09 \pm 0,06) 10^2 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ em primeira ordem em relação ao peróxido e ao imidazol). Pode ocorrer também, em altas [H₂O₂] e baixas [IMI-H], substituição de um imidazol como via alternativa para a **etapa (III)**, levando, também, ao ácido diperoxálico (**etapa (III')** do **Esquema 9**).

Para a variação da constante de subida de emissão (k_{obs2}) com a [H₂O₂], a partir das baixas concentrações nas correlações obtidas com a concentração de peróxido, pôde-se obter a constante k_2 . É observada a nítida dependência da constante observada com a [H₂O₂], bem como a diferença nas constantes k_2 bimoleculares nas diferentes concentrações de IMI-H, o que leva à conclusão de que há espécies de imidazol envolvidas no estado de transição. Por tentativa, encontrou-se melhor correspondência para a primeira ordem em relação ao imidazol, conforme lei de velocidade na **Equação 10**.

$$k_{obs2} = k_{2(3)}[H_2O_2][IMI-H] \quad \text{Equação 10}$$

Obtendo-se, portanto, a constante trimolecular $k_{2(3)} = (2,1 \pm 0,2) 10^4 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para a reação com 0,20 mmol L⁻¹ de imidazol e $k_{2(3)} = (1,95 \pm 0,08) 10^4 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para a reação catalisada por 1,00 mmol L⁻¹ de imidazol. A correspondência entre as constantes leva a concluir que participam uma molécula de peróxido de hidrogênio e uma de imidazol no ataque do peróxido ao intermediário 1,1'-oxalildiimidazolida na **etapa (II)** do **Esquema 9**, com um possível estado de transição envolvendo três moléculas, diferente do proposto na literatura que envolvia duas moléculas de

imidazol,⁴⁵ conforme proposto no esquema abaixo (**Esquema 12**), conforme o mecanismo de adição-eliminação:



Esquema 12: Estado de transição proposto para a reação trimolecular de substituição de uma porção imidazólica do intermediário 1,1'-oxalildiimidazólida por uma molécula de peróxido de hidrogênio.

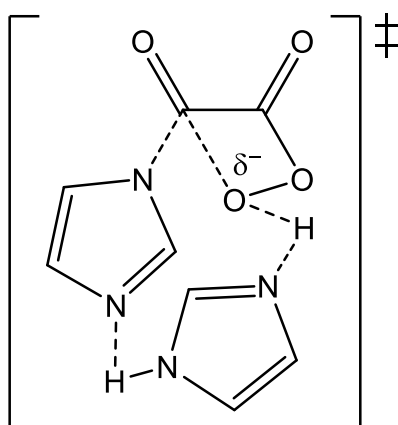
A dependência de k_{obs2} com a concentração de peróxido de hidrogênio apresenta uma curva de saturação com o aumento da concentração dessa espécie. Isso pode ser explicado pela alteração na etapa limitante para a velocidade da reação de decaimento de intensidade de emissão. Ou seja, a velocidade da reação cresce conforme o aumento da concentração de peróxido até que ultrapassa a velocidade de outra etapa (que não depende da $[H_2O_2]$) que influi no decaimento. Dentro do esquema mecanístico estudado, a etapa em questão passa ser a ciclização (**etapa (III) do Esquema 9**). Devido à diferença entre os valores de $k_{máx}$ obtidos para as duas concentrações de imidazol, concluiu-se que há a participação dessa molécula na etapa em questão. Então, pelo fato de que a constante de decaimento não depende mais da concentração do peróxido, pôde-se obter a constante de ciclização k_{CICL} .

$$k_{máx} = k_{CICL}[IMI-H]$$

Equação 11

Com isso, para a reação catalisada por $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ de imidazol obteve-se uma $k_{CICL} = 398 \pm 5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{CICL} = (4,3 \pm 0,3) 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ na reação com $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de imidazol. Os valores são relativamente próximos entre si e apresentam boa proximidade com o valor que consta na literatura para o experimento em $[IMI-H] = 1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ ($k_{CICL} = (4,0 \pm 0,4) 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).⁴⁵ Com os valores de k_{CICL} , conforme

concluiu-se a partir dos dados coletados, apenas uma molécula da base participa do estado de transição que promove a reação da **etapa (III)** do **Esquema 9**, gerando um possível estado de transição próximo ao proposto abaixo (**Esquema 13**). Segundo Silva *et al.*,²⁶ o estado de transição tende a uma reação cíclica concertada para o caso desse intermediário, bem como para o intermediário perácido que contém a porção fenólica, onde o ciclo é formado concomitantemente à saída do grupo de partida. Além disso, em outro trabalho, Silva *et al.*²⁶ estudaram a etapa de ciclização da reação peroxioxalato, no qual a saída da porção fenólica do ácido peroxálico é concertada.



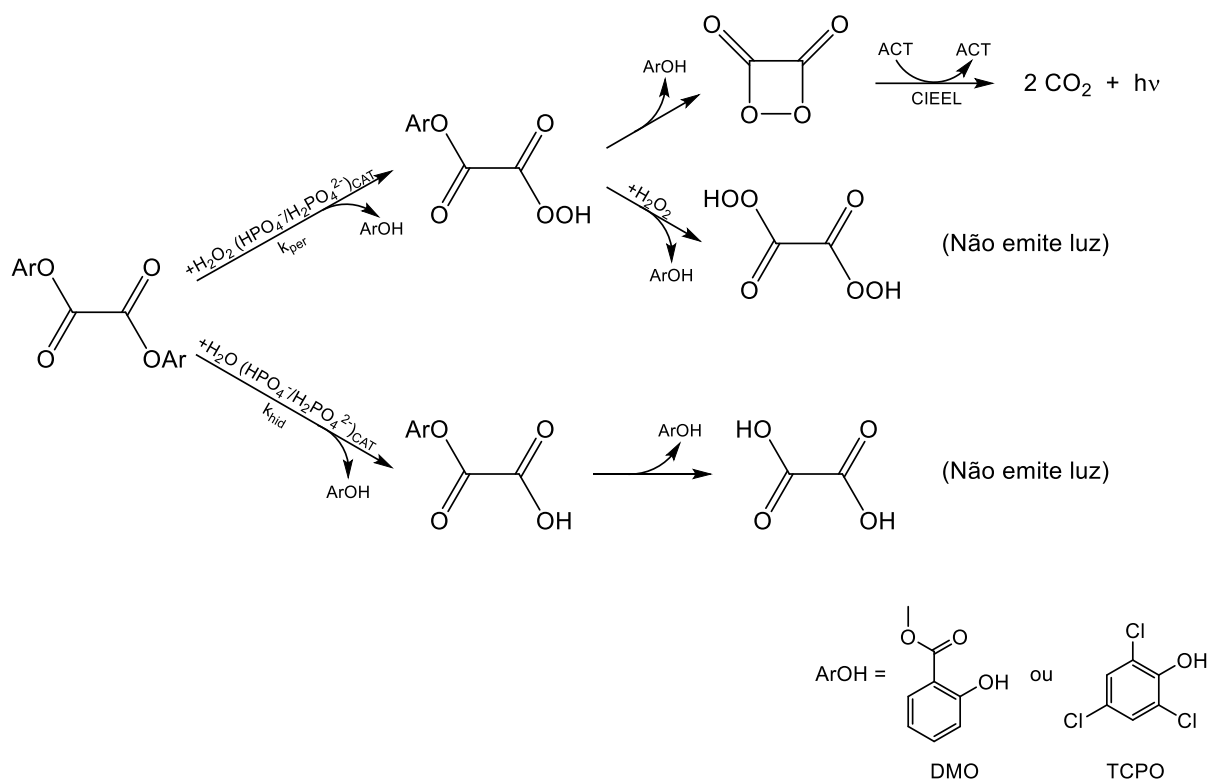
Esquema 13: Estado de transição proposto para a etapa de ciclização catalisada por uma molécula de imidazol.

Para esse intermediário, supostamente ocorrem catálises ácida e básica, concomitantemente, podendo também justificar a capacidade do imidazol de promover a reação mais eficientemente que outras aminas.⁴³

Conforme também observado, há a diminuição do rendimento quântico conforme o incremento nas concentrações de imidazol. Isso ocorre, segundo Boaro e Bartoloni,¹⁰⁸ devido à alta capacidade do imidazol em decompor o IAE, a 1,2-dioxetanodiona.

5.2 – Ensaio cinético da reação peroxioxalato em meio aquoso

A partir dos resultados obtidos dos experimentos de variação de peróxido de hidrogênio, concentração de tampão, pH e natureza do éster oxálico a discussão será realizada com base no esquema reacional disposto abaixo (**Esquema 14**).



Esquema 14: Esquema de etapas do mecanismo da reação peroxioxalato em meio aquoso catalisado por tampão fosfato.

Inicialmente, os dados obtidos da correlação linear nos experimentos de variação da concentração de peróxido de hidrogênio explicitando o envolvimento de uma molécula do éster e uma do peróxido envolvidos na etapa cineticamente observável. Com isso, foi proposto um ataque nucleofílico da molécula de peróxido ao éster oxálico como primeira etapa e a determinante da reação. As constantes de peridrólise e hidrólise bimoleculares (correspondendo ao ataque de uma molécula do nucleófilo peróxido de hidrogênio ou água ao éster oxálico) para os pHs 6,0 e 7,0 estão dispostos na **Tabela 25**. Observou-se, portanto, que, nessas condições de trabalho, o DMO foi consideravelmente mais reativo que o TCPO, em ambos os pHs. As constantes de hidrólise foram bastante baixas se comparadas à peridrólise na mesma condição, com essa diferença menos pronunciada para o TCPO em pH 6,0. Além disso, as constantes de hidrólise consideram a concentração de água aproximadamente constante ($55,6 \text{ mol L}^{-1}$). Quando realizada a razão entre a k_{hid} e a concentração de água, a diferença da capacidade nucleofílica entre a molécula de água e do peróxido fica ainda mais evidente.

Tabela 25: Comparação entre as constantes de hidrólise e peridrólise em pHs 6,0 e 7,0 para os ésteres oxálicos TCPO e DMO em meio aquoso.

Constante de velocidade	TCPO		DMO	
	pH 6,0	pH 7,0	pH 6,0	pH 7,0
$k_{hid} (s^{-1})$	$(3,59 \pm 0,01) 10^{-3}$	$(3,38 \pm 0,01) 10^{-3}$	$(0,2 \pm 1,1) 10^{-2}$	$0,34 \pm 0,02$
$k_{per} (mol L^{-1} s^{-1})$	$(6,87 \pm 0,07) 10^{-2}$	$0,311 \pm 0,006$	$43,2 \pm 0,5$	156 ± 2

Condições: [Éster Oxálico] = 0,100 mmol L⁻¹; [Flu] = 0,100 mmol L⁻¹; [Fosfato] = 5,00 mmol L⁻¹.

Nesse experimento, os rendimentos quânticos apresentaram um aumento e diminuição em seu comportamento com variação da concentração do peróxido para o TCPO e somente diminuição para o DMO, em ambas as condições de pH. O aumento observado para o TCPO deve-se pela ocorrência da peridrólise, favorecida até certo ponto ($75,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em pH 6,0 e $15,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em pH 7,0) no qual a via de reação emissiva é mais favorecida e a partir do qual a eficiência da reação decai. Provavelmente isso ocorra devido à segunda substituição da porção fenólica pelo peróxido de hidrogênio, que gera o ácido diperoxálico, espécie que não sucede a reação peroxioxalato. Essa competição entre primeira e segunda substituição para o TCPO é justificável, pois na literatura esse comportamento já foi visto em meio aquoso,^{42,45,50,53,54} além da observação de duas constantes de solvólise (da substituição à carbonila das primeira e segunda porções fenólicas) em outro estudo.¹⁰⁹ O constante decaimento de rendimento quântico observado para o DMO provavelmente se deva ao favorecimento da segunda substituição por peróxido de hidrogênio em toda a faixa de concentração trabalhada.

Nos experimentos em meio aquoso no qual foram realizadas variações nas concentrações do tampão fosfato, não foi observada variação significativa na constante observada de decaimento de emissão. Para ambos os casos, o comportamento se manteve. Os valores foram maiores para o pH 7,0 que para o 6,0, conforme ilustrado na **Tabela 26**.

Esse fato aliado ao aumento da velocidade de reação de peridrólise com o aumento do pH, indica a ocorrência de uma catálise específica, não geral como no caso relatado para o meio parcialmente aquoso,⁴⁹ por parte do tampão fosfato. O aumento de velocidade da reação de peridrólise conforme incremento no pH pode indicar a ocorrência de uma catálise básica específica, porém a velocidade de reação é consideravelmente maior (três ordens de grandeza para ambos os pHs 6,0 e 7,0) para o DMO que para o TCPO.

Tabela 26: Comparação entre as constantes observadas médias ($k_{\text{obs,méd}}$) obtidas das relações entre k_{obs} e as concentrações de tampão fosfato para as reações com os ésteres TCPO e DMO 10 de C₁₆-MelmCl em pHs 6,0 e 7,0.

Constante de velocidade	pH	TCPO	DMO
$k_{\text{obs,méd}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	6,0	$(3,4 \pm 0,3) 10^{-3}$	$(3,3 \pm 0,1) 10^{-1}$
	7,0	$(7,6 \pm 0,4) 10^{-3}$	$1,85 \pm 0,06$

Condições: [EO] = 0,100 mmol L⁻¹; [Flu] = 0,100 mmol L⁻¹; [Tampão] = 5,00 mmol L⁻¹ em pHs 6,0 e 7,0.

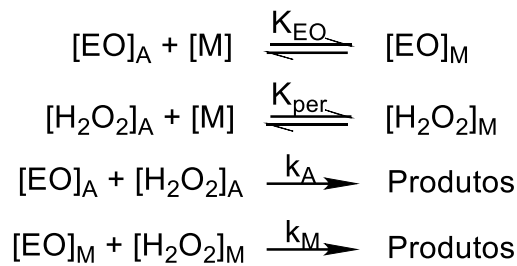
A maior reatividade do éster contendo o melhor grupo de saída seria esperada (sendo os valores de pK_a 6,1 para o 2,4,6-triclorofenol¹¹⁰ e 9,8 para o salicilato de metila¹¹¹), porém o éster com o grupo de saída mais básico tem a reação favorecida. Esse fato indica, também, uma relevância na ocorrência de uma catálise ácida envolvida, conforme também observado por Souza *et. al.*,⁴⁹ porém em uma catálise específica em vez de geral, diferentemente do estudo citado que conduziu a reação e meio parcialmente aquoso. A reação pode ocorrer, portanto, com uma transferência de próton rápida antes do ataque nucleofílico: (i) via catálise ácida específica, protonando a porção fenólica, provavelmente o grupo de saída em vez do oxigênio do éster carbonílico, devido à diferença na reatividade entre o TCPO e o DMO; (ii) via catálise básica específica, com a desprotonação do nucleófilo anterior ao ataque nucleofílico gerando o íon peridróxido (HOO⁻).

Os rendimentos quânticos obtidos para esse experimento foram maiores em pH 6,0 que em 7,0 para ambos os ésteres, sendo pouco maiores na condição ligeiramente ácida. Os Φ_s variaram com a [fosfato] e, em geral, decaíram conforme maior fosse a concentração do tampão, exceto para o caso do DMO em pH 6,0, que obteve um pequeno aumento antes de um decaimento mais pronunciado. Provavelmente, alguma interação com o IAE 1,2-dioxetanodiona que gerasse a decomposição dessa espécie metaestável possa ter ocorrido nessas condições por parte do mono e dihidrogenofosfato, ou até de espécies dissociadas da água, tal como ocorre na interação entre o imidazol e essa espécie, segundo Boaro e Bartoloni.¹⁰⁸ Sendo dessa forma, é razoável pensar que a reação com o TCPO, de maior rendimento quântico, por seguir mais eficientemente uma via luminosa de reação gere mais moléculas do IAE no meio passíveis de decomposição, por isso a relação entre Φ_s e [fosfato] apresentam um decaimento mais acentuado para esse éster.

Seguindo os estudos para a reação na presença de surfactante, foi observado que a correlação entre as k_{obs} e a concentração do peróxido de hidrogênio permaneceu linear nas três concentrações de surfactante (5,0, 10 e 50 CMC). Além disso, é improvável que a catálise promovida pelo tampão fosfato se alterasse, tratando-se de catálise específica também com o surfactante. Com isso, presumiu-se que a reação ocorria do mesmo modo que em água (**Esquema 14**).

Para o início das discussões da reação em meio aquoso com surfactante, a dependência das constantes observadas de decaimento de emissão com a concentração do surfactante foi estudada. O pH escolhido foi o 6,0 por fornecer condições de trabalho mais reprodutíveis, devido às menores velocidades de decaimento de emissão. Essa relação fornece informações muito importantes para a compreensão do fenômeno nesse meio reacional, mas pode acabar tratando-se de um fenômeno bastante complexo. Para isso, foi proposto um mecanismo como modelo para como ocorre a reação em busca de uma equação que pudesse associar k_{obs} com a $[C_{16}MelmCl]$. O mecanismo simplificado proposto foi seguindo o modelo de pseudofases bimolecular, visto que as constantes de velocidade de peridrólise e hidrólise obtidas envolvem duas moléculas. O modelo utilizado partiu do esquema mecanístico para reação bimolecular (**Esquema 15**).^{112,113}

Para obter um modelo cinético com base no mecanismo proposto, algumas proposições têm de ser assumidas, a fins de simplificação: (i) micelas e o seio da solução são tratadas como fases distintas, possuindo diferentes volumes; (ii) os efeitos da micela na velocidade de reação não são devido à mudanças no tamanho nem no formato da micela; (iii) apesar de incorporados na mesma micela, os equilíbrios de incorporação das espécies reagentes (K_{EO} e K_{per}) não têm influência entre si; (iv) as velocidades direta e inversa do equilíbrio de incorporação à micela são muito mais rápidos que as constantes de velocidade k_A e k_M ; (v) o equilíbrio formação e desintegração da micela independe da incorporação dos reagentes; (vi) não há reação entre uma espécie na pseudofase micelar e na fase aquosa.^{112,113}



Esquema 15: Esquema mecanístico para a reação promovida em meio micelar. Onde: “EO” é referente ao éster oxálico; “[M]” é a concentração analítica de surfactante em solução ([C₁₆MelmCl] - cmc), sendo CMC = 8,6 10⁻⁴ mol L⁻¹;⁹⁹ “K” são as constantes de equilíbrio; “k” são as constantes de velocidade; subscrito “A” refere-se à fase aquosa; subscrito “M” refere-se à pseudofase micelar.

Partindo desses pressupostos, a lei de velocidade da reação em função da concentração total do éster oxálico pôde ser obtida realizando aproximações de pré-equilíbrios rápidos às incorporações dos reagentes à micela e considerando que a mesma micela abrigue ambas as espécies. Com isso, uma aproximação de estado estacionário fornece uma relação entre k_{obs} e a concentração da micela (**Equação 12**)

$$k_{\text{obs}} = \frac{(k_A + k_M K_{\text{EO}} K_{\text{per}} [\text{M}])}{(1 + K_{\text{EO}} [\text{M}])(1 + K_{\text{per}} [\text{M}])} \quad \text{Equação 12}$$

As curvas que relacionaram a constante de decaimento k_{obs} com a concentração do surfactante (**Figuras 44 e 46**) foram, então, ajustadas à **Equação 12**. Foram utilizadas as constantes de k_A os valores de k_{per} obtidos para cada éster na ausência de surfactante, obtidas com as mesmas concentrações de reagentes. Segundo o modelo de pseudofases as reações ocorrem independentemente em cada fase, portanto foi possível fixar o parâmetro de constante de peridrólise em meio aquoso. Foram fixados também o valor de CMC e o número de agregação obtidos da literatura para 25 °C.^{99,100} Os ajustes obtidos foram excelentes e deles foram adquiridos valores de constante de velocidade de reação na pseudofase micelar (k_M) e as constantes de equilíbrio entre as espécies em fase aquosa e pseudofase micelar (K_{EO} e K_{per}). Os ajustes para a reação com o TCPO e com o DMO encontram-se nas **Figuras 48 e 49**, respectivamente.

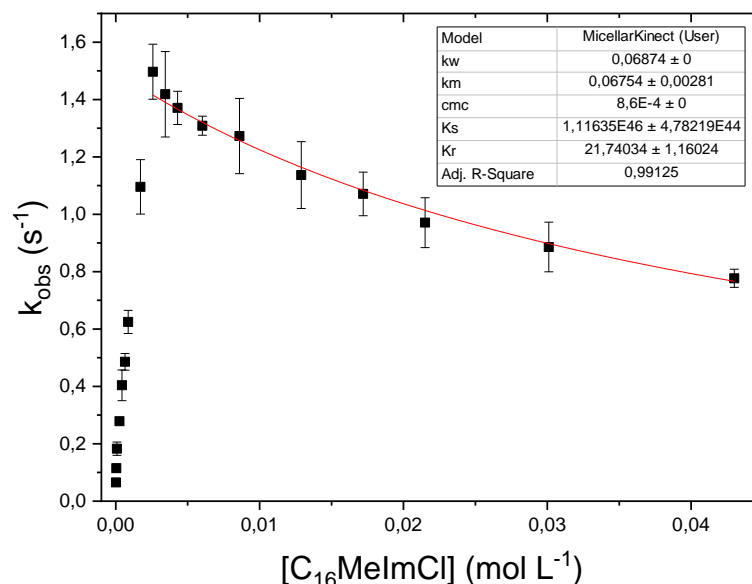


Figura 48: Ajuste da curva de k_{obs} em função da concentração do surfactante ao modelo cinético proposto para a reação na presença de micelas com o éster TCPO (dados: **Tabela 23**).

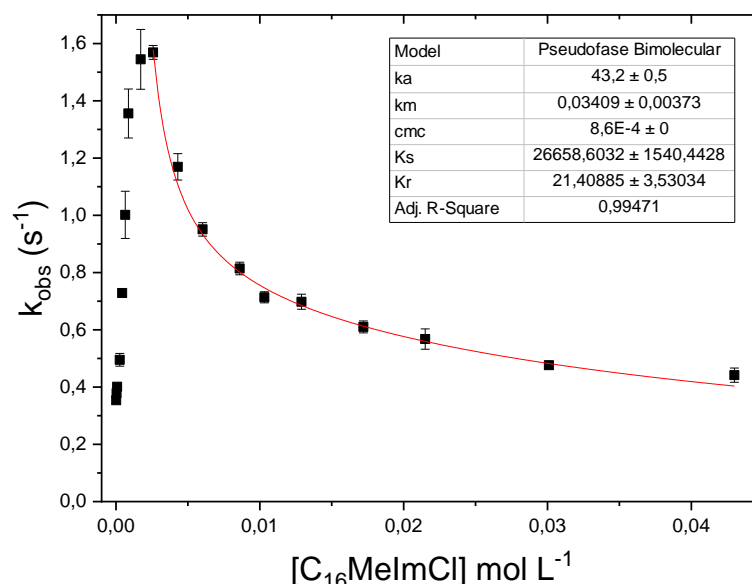


Figura 49: Ajuste da curva de k_{obs} em função da concentração do surfactante ao modelo cinético proposto para a reação na presença de micelas com o éster TCPO (dados: **Tabela 24**).

Com isso, obtiveram-se dados de extrema relevância que, ainda que possam ter um caráter qualitativo devido à quantidade de aproximações feitas para embasar o modelo, o ajuste foi condizente com os dados. O cálculo iterativo para três parâmetros variáveis (K_{EO} , K_{per} e k_M) geraram, para cada éster, os valores expostos no quadro dos gráficos e podem ser mais bem visualizados na **Tabela 27**.

Tabela 27: Constante de peridrólise em pseudofase micelar (k_M) e constantes de equilíbrio de englobamento à pseudofase micelar dos ésteres oxálicos (K_{EO}) e do peróxido de hidrogênio (K_{per}) obtidos do ajuste da correlação das k_{obs} com a $[C_{16}MelmCl]$.

Éster	K_{EO} (L mol ⁻¹) ¹	K_{per} (L mol ⁻¹) ¹	k_M (mol L ⁻¹ s ⁻¹) ¹	k_A (mol L ⁻¹ s ⁻¹) ²
TCPO	$(1,11 \pm 0,05) 10^{46}$	22 ± 1	$(6,7 \pm 0,3) 10^{-2}$	$(6,8 \pm 0,3) 10^{-2}$
TCPO ³	$(2,7 \pm 0,3) 10^4$	22 ± 1	$(6,7 \pm 0,3) 10^{-2}$	$(6,8 \pm 0,3) 10^{-2}$
DMO	$(2,7 \pm 0,3) 10^4$	21 ± 4	$(3,4 \pm 0,4) 10^{-2}$	$43,2 \pm 0,5$

Condições: $[EO] = 0,100$ mmol L⁻¹; $[Flu] = 0,100$ mmol L⁻¹; $[Tampão] = 5,00$ mmol L⁻¹ em pH 6,0; $[C_{16}MelmCl] = 0,020$ -50 CMC.

¹ Obtido através do cálculo iterativo;

² Obtido dos experimentos em meio aquoso;

³ Obtido fixando o K_{EO} pelo valor obtido para o DMO.

Inicialmente, antes de interpretar os dados, é importante atentar-se aos valores obtidos para as constantes de equilíbrio. No ajuste, obtiveram-se duas constantes de equilíbrio, uma maior e uma menor. Por tratar-se de um ajuste de uma curva de decaimento de emissão da reação, a partir da observação de uma etapa limitante bimolecular envolvendo o éster oxálico e o peróxido de hidrogênio, ponderou-se qual englobamento seria correspondente a cada uma dessas espécies. O valor maior foi atribuído ao éster, visto que é mais apolar que o peróxido de hidrogênio e que este tem maior interação com a água. Além disso, a constante de equilíbrio menor do ajuste apresentou correspondência entre as correlações para os dois ésteres, indicando o que razoavelmente ocorre, que é a proporção de peróxido entre as pseudofases aquosa e micelar depender da natureza do éster oxálico. Ocorre que a dependência do ajuste (indicativo do quanto uma alteração na variável em questão influencia no ajuste à função) para K_{EO} para a reação do TCPO apresentou-se muito menor. Na prática, qualquer alteração em k_M e K_{per} alteravam consideravelmente a qualidade do ajuste para ambos os ésteres, reduzindo o R^2 e alterando consideravelmente o valor das demais variáveis. Para K_{EO} , foi verificada uma boa confiabilidade para o DMO, enquanto para o ajuste na reação com o TCPO, valores de $2 \cdot 10^4$ até essencialmente infinito (foram testados valores até 10^{350} para K_{EO}) geraram uma boa concordância, sem alterar os valores de k_M e K_{per} , reflexo dessa baixa dependência do ajuste para essa variável, não fazendo um sentido físico.

Mesmo ainda sendo um valor relativamente alto em comparação a outros citados para constantes de equilíbrio de englobamento em micelas para ésteres na literatura

(valores que vão de ordens de 10^2 a 10^4 L mol⁻¹),^{114–117} o K_{EO} para o DMO pode ser considerado mais realista, visto que o surfactante utilizado possui a cadeia apolar maior que os utilizados nas referências e o éster oxálico possui um caráter apolar bastante acentuado. É importante salientar também que o volume da pseudofase micelar é muito menor que os 2 mL de solução aquosa, portanto uma partição alta de um reagente entre essas pseudofases (razão entre concentrações em pseudofases micelar e aquosa em mol L⁻¹) não quer dizer que não haja uma quantidade considerável de qualquer dos reagentes em fase aquosa. Com isso, é razoável que a constante de englobamento do éster oxálico na micela possa realmente ser maior. De qualquer maneira, é bastante improvável que a constante de englobamento K_{EO} seja muito diferente para o TCPO, tendo apresentado um valor maior somente porque o ajuste é menos confiável nos casos em que a variação de k_{obs} com a concentração do surfactante é pequena, como ocorreu.¹¹⁵ Fica razoável se supor que a constante K_{EO} para o TCPO seja similar àquela do DMO, inclusive considerando a similaridade estrutural dos dois ésteres oxálicos. Sendo assim, foi feito um ajuste dos dados com a utilização de um K_{EO} de $2,7 \cdot 10^4$, determinado para DMO, como parâmetro fixado. Os dados obtidos para as outras variáveis e a qualidade do ajuste se mostram similares aos do ajuste com o K_{EO} variável. Pode-se, portanto, obter um ajuste razoável dos dados para as reações com DMO e TCPO utilizando-se valores de constantes de equilíbrio similares para ambos.

Com os dados de k_M podemos afirmar que no interior da micela as reações ocorrem em velocidades bastante baixas, explicado pela menor polaridade do meio, com velocidades de reação ainda menores que as obtidas nos experimentos em acetato de etila.^{50,51,58,59,61} Para o TCPO, a constante de velocidade k_M é comparável com aquela obtida em meio aquoso sem o surfactante (**Tabela 27**, k_{per}), sendo comparável a sua menor reatividade nas condições trabalhadas ao efeito da baixa polaridade que diminui a estabilidade do estado de transição associado à etapa limitante (adição à carbonila). O DMO, por sua vez, apresenta uma constante de velocidade de peridrólise em meio aquoso três ordens de grandeza maior que em meio micelar, devido à reatividade consideravelmente maior do TCPO em meio aquoso nas condições reacionais estudadas. O valor de k_M é cerca de duas vezes maior para o TCPO em comparação ao obtido para o DMO, de acordo com a ordem de reatividade esperada com base nos valores dos pK_{as} dos fenóis correspondentes.

Analisando a **Equação 12**, podemos concluir que: os casos nos quais a razão entre a espécie na pseudofase micelar e fase aquosa não é muito diferente de um, o processo total depende das reações ocorrendo em ambas as pseudofases. Com o aumento da concentração de surfactante no meio, mais moléculas do éster passam a estar micelizadas. Esta maior diluição dos reagentes éster oxálico e H_2O_2 na pseudofase micelar em maiores [surfactante] pode explicar, de maneira qualitativa, a diminuição de k_{obs} quanto maior for a $[C_{16}MelmCl]$.

Observando a correlação entre k_{obs} e a $[C_{16}MelmCl]$ (**Figuras 48 e 49**), podemos constatar um aumento da velocidade de até cerca de 3 CMC de concentração de surfactante, até a qual ocorre o aumento da concentração dos reagentes na pseudofase micelar. A partir desse ponto, com grande parte das moléculas já englobada nas micelas, passa a prevalecer o aumento do volume de pseudofase micelar, acarretando a diminuição da concentração dos reagentes micelizados. Além disso, usando como base a K_{EO} para a reação com o DMO, pode-se dizer que há certa quantidade do éster oxálico em fase aquosa por toda a faixa de concentração de surfactante trabalhada. A constante observada diz respeito à soma das velocidades das reações de hidrólise e peridrólise ocorrendo em meio aquoso e pseudofase micelar ($k_{obs} = k_{per}[H_2O_2] + k_M[H_2O_2] + k_{hid}$, onde k_{hid} abarca tanto a hidrólise tanto em meio aquoso quanto em pseudofase micelar)

A partição entre as pseudofases micelar e aquosa indica que há maior concentração de peróxido em fase aquosa ($[H_2O_2]_M/[H_2O_2]_A$), enquanto que do éster oxálico ($[EO]_M/[EO]_A$) indica maior concentração desse composto orgânico em pseudofase micelar. Com isso, torna-se mais relevante pensar o comportamento da correlação pela partição do éster oxálico. Para o caso do DMO, conforme há o aumento da concentração do surfactante, mais éster passa a estar presente em pseudofase micelar, diminuindo a k_{obs} tanto pela menor contribuição da velocidade da reação em meio aquoso (que possui uma k_{per} relativamente alta) quanto pelo maior volume micelar diluir a concentração dessa espécie na pseudofase micelar. Para o caso do TCPO, partindo da suposição que o K_{EO} seja próximo ao do DMO, a contribuição para a k_{obs} pela reação em fase aquosa é consideravelmente menor que para o DMO, com isso, a variação na constante observada de decaimento de emissão com os incrementos na concentração do surfactante é menor, resultando numa curva menos acentuada.

Os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete para ambos os casos apresentaram um aumento com a concentração do surfactante, tendendo a um patamar. Para o TCPO, esse patamar encontra-se aproximadamente após 3,0 CMC de surfactante e para o DMO, apenas em concentrações mais altas, acima de 20 CMC (**Figuras 45 e 47**). A menor velocidade de peridrólise do TCPO em pseudofase aquosa ($k_{\text{per}}[\text{H}_2\text{O}_2]$) possibilita que haja um englobamento do éster oxálico antes que ele de fato reaja na fase aquosa. Para o caso do DMO, essa maior velocidade torna mais provável que essas moléculas reajam em fase aquosa antes de efetivamente serem englobadas pela micela. Contando que o interior da micela forneça uma melhor condição para que se ocorra a etapa de quimiexcitação da reação (maior caráter apolar favorece que as espécies íons-radicalares não saiam da cavidade do solvente e reajam mais efetivamente), na faixa de concentração de surfactante utilizada, há um aumento de reações que ocorrem no interior da micela até um ponto em que, praticamente, a pseudofase micelar passa a ser o microambiente predominante, com o excesso do surfactante.

Entendido melhor o efeito do surfactante no meio reacional, os resultados obtidos nas variações das concentrações de peróxido na k_{obs} sem surfactante, em 5,0, 10 e 50 CMC, podem ser mais adequadamente discutidos. As correlações obtidas entre k_{obs} e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ foram retas, corroborando com o que foi assumido de que o mecanismo não se altera para a reação na presença de surfactante (permanecendo conforme o **Esquema 14**), também com o modelo de pseudofases, que assume que a reação ocorre nas diferentes pseudofases, independentemente. As comparações desses valores de constante de velocidade podem ser encontradas para os ésteres DMO e TCPO na **Tabela 28**.

A presença do surfactante aumenta as velocidades de hidrólise para ambos os ésteres em uma ou duas ordens de grandeza, sendo que para o TCPO não há variação significativa com o aumento da concentração do surfactante entre 5 e 50 CMC e, para DMO, há uma diminuição com o aumento da concentração. Os valores das constantes para a hidrólise mostram-se, geralmente, duas ordens de grandeza menores que os da peridrólise (**Tabela 28**).

Tabela 28: Comparação entre as constantes de peridrólise (k_{per}) e hidrólise (k_{hid}) obtidas das correlações de k_{obs} com as concentrações de peróxido de hidrogênio para as reações com os ésteres TCPO e DMO sem surfactante e com 5,0, 10 e 50 CMC de $C_{16}MeImCl$.

Constante de velocidade	$[C_{16}MeImCl]$	TCPO	DMO
k_{hid} (s^{-1})	Sem Surfactante	$(3,6 \pm 0,1) 10^{-3}$	$(0,2 \pm 1,1) 10^{-2}$
	5,0 CMC	$0,80 \pm 0,04$	$0,20 \pm 0,03$
	10 CMC	$0,84 \pm 0,03$	$0,05 \pm 0,03$
	50 CMC	$0,68 \pm 0,03$	$0,03 \pm 0,01$
	Sem Surfactante	$(6,87 \pm 0,07) 10^{-2}$	$43,2 \pm 0,5$
k_{per} ($L mol^{-1} s^{-1}$)	5,0 CMC	80 ± 3	83 ± 2
	10 CMC	41 ± 2	28 ± 1
	50 CMC	33 ± 1	$25,9 \pm 0,5$
	Sem Surfactante	$(6,87 \pm 0,07) 10^{-2}$	$43,2 \pm 0,5$

Condições: $[EO] = 0,100 \text{ mmol L}^{-1}$; $[Flu] = 0,100 \text{ mmol L}^{-1}$; $[Tampão] = 5,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em pH 6,0.

A constante de peridrólise (k_{per}) na ausência de surfactante é três ordens de grandeza maior para o DMO em relação ao TCPO. Com adição de 5,0 CMC do surfactante, a velocidade de reação do DMO aumenta, somente por um fator de dois e diminui para maiores concentrações de surfactante para valores até menores que em água. Este comportamento pode ser explicado devido à grande concentração desse éster oxálico em ambas as pseudofases, contribuindo bastante para a taxa mais elevada de peridrólise. Conforme o aumento da concentração do surfactante, maior a quantidade do éster micelizada, menor a contribuição da velocidade em fase aquosa para a velocidade total e maior a diluição do éster em pseudofase micelar, resultando na consecutiva diminuição da velocidade de peridrólise.

Para o TCPO ocorre um aumento da k_{per} em 3 ordens de grandeza na presença de 5 CMC do surfactante, sendo a constante obtida idêntica à de DMO nessas condições. Para $[C_{16}MeImCl]$ maiores ocorre a diminuição da velocidade de maneira análoga ao caso do DMO (**Tabela 28**). Sendo assim, o comportamento dos dois ésteres frente à peridrólise em meio micelar parece similar e a diminuição desta velocidade com a $[C_{16}MeImCl]$ pode ser entendida pelo efeito de diluição dos reagentes na pseudofase micelar. O grande aumento da velocidade de peridrólise na presença de 5 CMC do surfactante parece ser causado mais pela baixa velocidade de reação do TCPO em comparação com DMO em meio aquoso.

Os rendimentos quânticos para as reações de variação da concentração da concentração de peróxido de hidrogênio apresentaram comportamentos diferentes para cada um dos ésteres (**Figuras 25, 27, e 29** para o TCPO e **32, 34, e 36** para o DMO). As reações com o DMO apresentaram decaimento contínuo dos rendimentos quânticos, de mesma maneira que na reação em meio aquoso. Para TCPO, os rendimentos apresentaram curva de saturação com a $[H_2O_2]$, o que pode estar associado à competição entre a hidrólise e peridrólise e favorecimento da reação que leva à emissão de luz em maiores concentrações de peróxido. Em maiores $[H_2O_2]$, poder-se-ia observar uma diminuição do rendimento devido à segunda substituição nucleofílica por parte do H_2O_2 (**Esquema 14**), conforme também ocorre em meio aquoso. Porém, a diminuição dos rendimentos não foi observada neste experimento, devido aos valores altos de k_{obs} , impossibilitando a utilização de maiores concentrações de peróxido.

A comparação das constantes de velocidade obtidas na variação da concentração de peróxido de hidrogênio na reação de ambos os ésteres nos valores de pH 6,0 e 7,0 na presença de 10 CMC do surfactante, mostra que para ambos os ésteres as constantes de hidrólise e peridrólise são consideravelmente mais altas para o maior pH que para o menor (**Tabela 29**). As constantes de peridrólise são próximas entre os ésteres TCPO e DMO. Para o pH = 6,0, a constante de hidrólise é uma ordem de grandeza menor para DMO que para TCPO e em pH = 7,0 valores similares são observados (**Tabela 29**). Os dados mostram a reatividade similar do TCPO e DMO nestes valores de pH em meio micelar, indicando que ambas as catálises básica e ácida devem ocorrer em paralelo. Para o TCPO, a catálise básica deve ser mais eficiente (por possuir o melhor grupo de partida), enquanto o DMO deve reagir mais eficientemente por catálise ácida (bom grupo de saída pela melhor estabilização de carga positiva).

Por fim, com o objetivo de definir que tipo de catalise, específica ou geral, é envolvida nas reações de peridrólise dos ésteres oxálicos, foram verificadas as relações entre as constantes de decaimento de emissão e a concentração do tampão fosfato em pH 6,0 na presença do surfactante. Os resultados obtidos foram bastante semelhantes para ambos os ésteres. As k_{obs} aumentam para ambos com a [fosfato] até aproximadamente $3,00 \text{ mmol L}^{-1}$, seguido por uma região de saturação para

concentrações maiores, sendo para TCPO as constantes são aproximadamente quatro vezes maiores (**Figuras 40 e 42**).

Tabela 29: Comparação entre as constantes de peridrólise (k_{per}) e hidrólise (k_{hid}) obtidas das correlações de k_{obs} com as concentrações de peróxido de hidrogênio para as reações com os ésteres TCPO e DMO 10 CMC de $C_{16}MelmCl$ em pHs 6,0 e 7,0.

Constante de velocidade	pH	TCPO	DMO
k_{hid} (s^{-1})	6,0	$0,84 \pm 0,03$	$0,05 \pm 0,03$
	7,0	$2,71 \pm 0,01$	$1,8 \pm 0,1$
k_{per} ($L mol^{-1} s^{-1}$)	6,0	41 ± 2	28 ± 1
	7,0	266 ± 2	300 ± 10

Condições: $[EO] = 0,100 \text{ mmol L}^{-1}$; $[Flu] = 0,100 \text{ mmol L}^{-1}$; $[C_{16}MelmCl] = 10 \text{ CMC}$; $[Tampão] = 5,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em pHs 6,0 e 7,0.

A dependência dos valores de k_{obs} com a concentração do tampão indica a ocorrência de catálise geral (ácida e/ou básica), em contraste com os dados obtidos em meio aquoso onde verificou-se a ocorrência de catálise específica. Apesar de parecer pouco provável uma mudança drástica do mecanismo de catálise para a mesma reação em meio aquoso e micelar, esta mudança poderia ser entendida pela menor polaridade do meio micelar, devido uma menor estabilização de cargas em desenvolvimento. Tendo em vista que a catálise geral, tanto ácida quanto básica, envolve menos separação de cargas que a catálise específica, na qual ocorre transferência total de prótons, os meios apolares no interior de micelas podem favorecer a ocorrência preferencial de catalise geral, contrariamente ao que ocorre em meio aquoso. Isso está de acordo, também, com a observação de catálise geral ácida e básica promovida pelo tampão fosfato quando o meio foi parcialmente aquoso também em pH 6,0.⁴⁹

Os rendimentos quânticos mostram diminuição significativa com a concentração de fosfato até $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, com valores baixos e aproximadamente constantes para maiores concentrações (**Figuras 41 e 43**). Conforme também observado nos resultados em meio aquoso desse trabalho e nos demais da literatura que trabalharam em meio aquoso,^{49,50,54} esse decaimento de rendimento pode ser devido à interação

com o fosfato ou outras espécies ionizadas com a 1,2-dioxetanodiona, conforme ocorre com o imidazol como catalisador.¹⁰⁸

6 – Conclusão

Com o presente trabalho, foi possível, inicialmente, a compreensão do estudo cinético do mecanismo da reação peroxioxalato a partir do sistema em meio anidro, já descrito anteriormente. Além disso, foram obtidas condições reprodutíveis para se trabalhar a reação em meio aquoso em pH iguais a 6,0 e 7,0 em tampão fosfato, utilizando-se dos ésteres DMO e TCPO como substratos e Flu como ACT.

Consecutivamente, o estudo de hidrólise e peridrólise dos dois ésteres oxálicos TCPO e DMO conforme a variação da concentração de peróxido de hidrogênio levou a conclusão de que a etapa determinante da reação envolve um ataque bimolecular do peróxido à carbonila. Os diferentes valores de pH, 6,0 e 7,0, utilizados nesse estudo, a utilização de ésteres de diferentes reatividades, sendo o DMO mais reativo que o TCPO nas condições trabalhadas, bem como a variação na concentração do tampão fosfato utilizado como catalisador (k_{obs} não foi proporcional à concentração do tampão), levaram a concluir o envolvimento de catálises tanto ácida como básica específicas.

Delineadas as melhores condições de reação, estudos mecanísticos semelhantes foram conduzidos na presença do surfactante C₁₆MelmCl. Com o estudo da variação da concentração do surfactante, pôde-se utilizar para ajuste da correlação entre k_{obs} e [C₁₆MelmCl] o modelo de pseudofase. Foi obtido um bom ajuste dos dados para a reação com o éster DMO e muito menos satisfatoriamente com o TCPO, contornado utilizando o valor da constante de englobamento K_{EO} do primeiro éster para o segundo. A presença do surfactante alterou consideravelmente a reatividade das moléculas, principalmente devido às altas concentrações do éster oxálico em pseudofase aquosa, que aumentou as velocidades de reação. O total de luz emitida, porém, aumentou consideravelmente para o DMO e menos para o TCPO na presença do surfactante, ainda com intensidades de luz bastante altas, o que torna esse sistema muito atrativo do ponto de vista analítico, com sinais intensos e com decaimento relativamente rápido.

Referências

- 1 Roda, A. *Chemiluminescence and Bioluminescence Past, Present and Future.*; 2011.
- 2 Krafft, F. **Phosphorus. From Elemental Light to Chemical Element.** *Angewandte Chemie International Edition in English.* 1969;8:660-671.
- 3 Radziszewski, B. R. **Br. Radzir zewrki: Unternahnngen uber Eydrobenramid, Amarin and Lophin.** *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.* 1877;10:70-75.
- 4 Wiedemann, E. **Über Fluorescenz und Phosphorescenz.** *Annalen der Physik.* 1888;270:446-463.
- 5 Teichmann, L. **Ueber die Krystallisation der organischen Bestandtheile des Bluts.** *Zeitschrift für rationelle Medicin.* 1853;3:375-388.
- 6 Albrecht, H. O. **Über die Chemiluminescenz des Aminophthalsäurehydrazids.** *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* 1928;136U:321-330.
- 7 Lehmstedt, K.; Wirth, E. **Über einige ms-Acridin-Derivate.** *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.* 1928;61:2044-2049.
- 8 Gleu, K.; Petsch, W. **Die Chemiluminescenz der Dimethyl-diacridyliumsalze.** *Angewandte Chemie.* 1935;48:57-59.
- 9 Biltz, H. **Phenylirte Aethan- und Aethylenderivate.** *Justus Liebigs Annalen der Chemie.* 1897:219-260.
- 10 McCapra, F.; Richardson, D. G. **The mechanism of chemiluminescence: A new chemiluminescent reaction.** *Tetrahedron Letters.* 1964;5:3167-3172.
- 11 Rauhut, M. M.; Sheehan, D.; Clarke, R. A.; Semsel, A. M. **Structural Criteria for Chemiluminescence in Acyl Peroxide Decomposition Reactions.** *Photochemistry and Photobiology.* 1965;4:1097-1110.
- 12 Mccapra, F. **The chemiluminescence of organic compounds.** *Pure and Applied Chemistry.* 1970;24:611-630.
- 13 Chandross, E. A. **A new chemiluminescent system.** *Tetrahedron Letters.* 1963;12:761-765.
- 14 Rauhut, M. M.; Semsel, A. M. **A Study of Chemiluminescence from Reactions of Oxalyl Chloride, Hydrogen Peroxide, and Fluorescent Compounds.** *Journal of the American Chemical Society.* 1966;88:3604-3617.
- 15 Rauhut, M. M.; Bollyky, L. J.; Roberts, B. G.; Loy, M.; Whitman, R. H.; Iannotta, A. V.; Semsel, A. M.; Clarke, R. A. **Chemiluminescence from Reactions of Electronegatively Substituted Aryl Oxalates with Hydrogen Peroxide and Fluorescent Compounds.** *Journal of the American Chemical Society.* 1967;89:6515-6522.
- 16 Kopecky, K. R.; Mumford, C. **Luminescence in the thermal decomposition of 3,3,4-trimethyl-1,2-dioxetane.** *Canadian Journal of Chemistry.* 1969;47:709-711.
- 17 Adam, W.; Liu, J. C. **Photooxygenation (Singlet Oxygen) of Tetrathioethylenes.** *Journal of the American Chemical Society.* 1972;94:1206-1209.
- 18 Adam, W. **Thermal generation of electronic excitation with hyperenergetic molecules.** *Pure and Applied Chemistry.* 1980;52:2591-2608.
- 19 Schuster, G. B.; Schmidt, S. P. **Chemiluminescence of Organic Compounds.** *Advances in Physical Organic Chemistry.* 1978;18:187-238.
- 20 Marcus, R. A. **On the theory of chemiluminescent electron-transfer reactions.** *The Journal of Chemical Physics.* 1965;43:2654-2657.
- 21 Marcus, R. A.; Siders, P. **Theory of highly exothermic electron transfer reactions.** *Journal of Physical Chemistry.* 1982;86:622-630.
- 22 Ciscato, L. F. M. L.; Augusto, F. A.; Weiss, D.; Bartoloni, F. H.; Albrecht, S.; Brandl, H.; Zimmermann, T.; Baader, W. J. **The chemiluminescent peroxyoxalate system: State of the art almost 50 years from its discovery.** *Arkivoc.* 2012:391-430.
- 23 Stevani, C. V.; Silva, S. M.; Baader, W. J. **Studies on the mechanism of the excitation step in peroxyoxalate chemiluminescence.** *European Journal of Organic Chemistry.* 2000:4037-4046.
- 24 Schuster, G. B. **Chemiluminescence of Organic Peroxides . Conversion of Ground-State Reactants to Excited-State Products by the Chemically Initiated Electron-Exchange Luminescence Mechanism.** *Accounts of Chemical Research.* 1979;12:366-373.
- 25 Koo, J. young.; Schuster, G. B. **Chemiluminescence of Diphenoyl Peroxide. Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence. A New General Mechanism for Chemical Production of Electronically Excited States.** *Journal of the American Chemical Society.* 1978;100:4496-4503.
- 26 Da Silva, S. M.; Lang, A. P.; Dos Santos, A. P. F.; Cabello, M. C.; Ciscato, L. F. M. L.; Bartoloni,

F. H.; Bastos, E. L.; Baader, W. J. **Cyclic Peroxidic Carbon Dioxide Dimer Fuels Peroxyoxalate Chemiluminescence.** *Journal of Organic Chemistry.* 2021;86:11434-11441.

27 Schmidt, S. P.; Schuster, G. B. **Dioxetanone Chemiluminescence by the Chemically Initiated Electron Exchange Pathway. Efficient Generation of Excited Singlet States.** *Journal of the American Chemical Society.* 1978;100:1966-1968.

28 Schuster, G. B.; Turro, N. J.; Steinmetzer, H. C.; Schaap, A. P.; Faler, G.; Liu, J. C.; Adam, W. **Adamantylideneadamantane-1,2-dioxetane. An Investigation of the Chemiluminescence and Decomposition kinetics of an Unusually Stable 1,2-Dioxetane.** *Journal of the American Chemical Society.* 1975;97:7110-7118.

29 Almeida De Oliveira, M.; Bartoloni, F. H.; Augusto, F. A.; Ciscato, L. F. M. L.; Bastos, E. L.; Baader, W. J. **Revision of singlet quantum yields in the catalyzed decomposition of cyclic peroxides.** *Journal of Organic Chemistry.* 2012;77:10537-10544.

30 Augusto, F. A.; De Souza, G. A.; De Souza, S. P.; Khalid, M.; Baader, W. J. **Efficiency of electron transfer initiated chemiluminescence.** *Photochemistry and Photobiology.* 2013;89:1299-1317.

31 Baader, W. J.; Stevani, C. V.; Bastos, E. L. **Chemiluminescence of Organic Peroxides.** In: *PATAI's Chemistry of Functional Groups.* ; 2009.

32 Rauhut, M. M. **Chemiluminescence from Concerted Peroxide Decomposition Reactions.** *Accounts of Chemical Research.* 1969;2:80-87.

33 Bollyky, L. J.; Whitman, R. H.; Roberts, B. G.; Rauhut, M. M. **Chemiluminescence from Reactions of Oxalic Anhydrides with Hydrogen Peroxide in the Presence of Fluorescent Compounds.** *Journal of the American Chemical Society.* 1967;89:6523-6526.

34 Catherall, C. L. R.; Palmer, T. F.; Cundall, R. B. **Chemiluminescence from Reactions of Bis(pentachlorophenyl)oxalate, Hydrogen Peroxide and Fluorescent Compounds.** *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2.* 1984;80:823-834.

35 Alvarez, F. J.; Parekh, N. J.; Matuszewski, B.; Givens, R. S.; Higuchi, T.; Schowen, R. L. **Multiple Intermediates Generate Fluorophore-Derived Light in the Oxalate/Peroxide Chemiluminescence System.** *Journal of the American Chemical Society.* 1986;108:6435-6437.

36 Orlović, M.; Schowen, R. L.; Givens, R. S.; Alvarez, F.; Matuszewski, B.; Parekh, N. **A Simplified Model for the Dynamics of Chemiluminescence in the Oxalate-Hydrogen Peroxide System: Toward a Reaction Mechanism.** *Journal of Organic Chemistry.* 1989;54:3606-3610.

37 Orosz, G. **The role of diaryl oxalates in peroxyoxalate chemiluminescence.** *Tetrahedron.* 1989;45:3493-3506.

38 Orosz, G.; Givens, R. S.; Schowen, R. L. **Chemiluminescence arising from the interaction of rubrene with intermediates derived from hydrogen peroxide and bis(2,4-dinitrophenyl) oxalate (DNPO): quantum yield and carbondioxide yield.** *Analytica Chimica Acta.* 1992;266:219-223.

39 Neuvonen, H. **Kinetics of the decomposition of a chemiluminescent reagent bis(2,4-dinitrophenyl) oxalate in aqueous acetonitrile.** *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2.* 1994:89-95.

40 Neuvonen, H. **Neutral hydrolysis and imidazole-catalysed decomposition of bis(4-nitrophenyl) oxalate. 1,1'-oxalyldiimidazole as an intermediate.** *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2.* 1995:945-949.

41 Hadd, A. G.; Birks, J. W. **Kinetics and mechanism of the nucleophilic substitution reaction of imidazole with bis(2,4,6-trichlorophenyl) oxalate and bis(2,4-dinitrophenyl) oxalate.** *Journal of Organic Chemistry.* 1996;61:2657-2663.

42 Stevani, C. V.; Lima, D. F.; Toscano, V. G.; Baader, W. J. **Kinetic studies on the peroxyoxalate chemiluminescent reaction: Imidazole as a nucleophilic catalyst.** *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 2.* 1996;5:989-995.

43 Stevani, C. V.; Baader, W. J. **Kinetic studies on the chemiluminescent decomposition of an isolated intermediate in the peroxyoxalate reaction.** *Journal of Physical Organic Chemistry.* 1997;10:593-599.

44 Hohman, J. R.; Givens, R. S.; Carlson, R. G.; Orosz, G. **Synthesis and chemiluminescence of a protected peroxyoxalate.** *Tetrahedron Letters.* 1996;37:8273-8276.

45 Silva, S. M.; Casallanovo, F.; Oyamaguchi, K. H.; Ciscato, L. F. L. M.; Stevani, C. V.; Baader, W. J. **Kinetic studies on the peroxyoxalate chemiluminescence reaction: Determination of the cyclization rate constant.** *Luminescence.* 2002;17:313-320.

46 Koike, R.; Motoyoshiya, J.; Takaguchi, Y.; Aoyama, H. **The key intermediates that interact with the fluorophores in the peroxyoxalate chemiluminescence reaction of 2,4,6-trichlorophenyl N-aryl-N-tosylloxamates.** *Chemical Communications.* 2003;3:794-795.

- 47 Maruyama, T.; Narita, S.; Motoyoshiya, J. **The Hammett correlation between distyrylbenzene substituents and chemiluminescence efficiency providing various p-values for peroxyoxalate chemiluminescence of several oxalates.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 2013;252:222-231.
- 48 Orosz, G.; Dudar, E. **Unexpected decomposition in the reaction of bis(2,4-dinitrophenyl) oxalate with water.** *Analytica Chimica Acta.* 1991;247:141-147.
- 49 Souza, G. A.; Peixoto, M. M. M.; Santos, A. P. F.; Baader, W. J. **General Acid and Base Catalysis by Phosphate in Peroxyoxalate Chemiluminescence.** *ChemistrySelect.* 2016;1:2307-2315.
- 50 Cabello, M. C.; El Seoud, O. A. A.; Baader, W. J. **Effect of ionic liquids on the kinetics and quantum efficiency of peroxyoxalate chemiluminescence in aqueous media.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 2018;367:471-478.
- 51 Souza, S. P.; Khalid, M.; Augusto, F. A.; Baader, W. J. **Peroxyoxalate chemiluminescence efficiency in polar medium is moderately enhanced by solvent viscosity.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 2016;321:143-150.
- 52 Augusto, F. A.; Bartoloni, F. H.; Cabello, M. C.; dos Santos, A. P. F.; Baader, W. J. **Kinetic studies on 2,6-lutidine catalyzed peroxyoxalate chemiluminescence in organic and aqueous medium: Evidence for general base catalysis.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 2019;382:111967.
- 53 Cabello, M. C.; Souza, G. A.; Bello, L. V.; Baader, W. J. **Mechanistic Studies on the Salicylate-Catalyzed Peroxyoxalate Chemiluminescence in Aqueous Medium.** *Photochemistry and Photobiology.* 2020;96:28-36.
- 54 Augusto, F. A.; Bartoloni, F. H.; Pagano, A. P. E.; Baader, W. J. **Mechanistic Study of the Peroxyoxalate System in Completely Aqueous Carbonate Buffer.** *Photochemistry and Photobiology.* 2021;97:309-316.
- 55 Cabello, M. C.; Bello, L. V.; Baader, W. J. **Use of coumarin derivatives as activators in the peroxyoxalate system in organic and aqueous media.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 2021;408:113076.
- 56 Edwards, J. O.; Pearson, R. G. **The Factors Determining Nucleophilic Reactivities.** *Journal of the American Chemical Society.* 1962;84:16-24.
- 57 Khalid, M.; Souza, S. P.; Ciscato, L. F. M. L.; Bartoloni, F. H.; Baader, W. J. **Solvent viscosity influence on the chemiexcitation efficiency of inter and intramolecular chemiluminescence systems.** *Photochemical and Photobiological Sciences.* 2015;14:1296-1305.
- 58 Khalid, M.; de Souza, S. P.; Bartoloni, F. H.; Augusto, F. A.; Baader, W. J. **Chemiexcitation Efficiency of Intermolecular Electron-transfer Catalyzed Peroxide Decomposition Shows Low Sensitivity to Solvent-cavity Effects.** *Photochemistry and Photobiology.* 2016:537-545.
- 59 Khalid, M.; Oliveira, M. A.; Souza, S. P.; Ciscato, L. F. M. L.; Bartoloni, F. H.; Baader, W. J. **Efficiency of intermolecular chemiluminescence systems lacks significant solvent cavity effect in binary toluene/diphenylmethane mixtures.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 2015;312:81-87.
- 60 Bastos, E. L.; Da Silva, S. M.; Baader, W. J. **Solvent cage effects: Basis of a general mechanism for efficient chemiluminescence.** *Journal of Organic Chemistry.* 2013;78:4432-4439.
- 61 Cabello, M. C.; Baader, W. J. **Water Effect on Peroxyoxalate Kinetics and Mechanism for Oxalic Esters with Distinct Reactivities.** *Photochemistry and Photobiology.* 2021;97:1023-1031.
- 62 Ciscato, L. F. M. L.; Bartoloni, F. H.; Bastos, E. L.; Baader, W. J. **Direct kinetic observation of the chemiexcitation step in peroxyoxalate chemiluminescence.** *Journal of Organic Chemistry.* 2009;74:8974-8979.
- 63 Silva, S. M.; Wagner, K.; Weiss, D.; Beckert, R.; Stevani, C. V.; Baader, W. J. **Studies on the chemiexcitation step in peroxyoxalate chemiluminescence using steroid-substituted activators.** *Luminescence.* 2002;17:362-369.
- 64 Delafresnaye, L.; Hooker, J. P.; Schmitt, C. W.; Barner, L.; Barner-Kowollik, C. **Chemiluminescent Read-Out of Degradable Fluorescent Polymer Particles.** *Macromolecules.* 2020;53:5826-5832.
- 65 Jin, Y.; Sun, L.; Hao, D.; Yu, R.; Qian, Z.; Zhu, C. **Peroxyoxalate chemiluminescence based on fluorescent conjugated polymer for the determination of triton X-100.** *Chinese Journal of Chemistry.* 2011;29:575-580.
- 66 Koike, R.; Katayose, Y.; Ohta, A.; Motoyoshiya, J.; Nishii, Y.; Aoyama, H. **Poly(benzyl ether)**

- dendrimers with strongly fluorescent distyrylbenzene cores as the fluorophores for peroxyoxalate chemiluminescence: Insulating effect of dendritic structures on fluorescent sites. *Tetrahedron*. 2005;61:11020-11026.
- 67 Lee, D.; Erigala, V. R.; Dasari, M.; Yu, J.; Dickson, R. M.; Murthy, N. *Detection of Hydrogen Peroxide with Chemiluminescent Micelles*. Vol 3.; 2008.
- 68 Dasari, M.; Lee, D.; Erigala, V. R.; Murthy, N. **Chemiluminescent PEG-PCL micelles for imaging hydrogen peroxide**. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*. 2009;89:561-566.
- 69 Lee, I.; Hwang, O.; Yoo, D.; Khang, G.; Lee, D. **Detection of hydrogen peroxide in vitro and in vivo using peroxalate chemiluminescent micelles**. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2011;32:2187-2192.
- 70 Cho, S.; Hwang, O.; Lee, I.; Lee, G.; Yoo, D.; Khang, G.; Kang, P. M.; Lee, D. **Chemiluminescent and antioxidant micelles as theranostic agents for hydrogen peroxide associated-inflammatory diseases**. *Advanced Functional Materials*. 2012;22:4038-4043.
- 71 Lim, C. K.; Lee, Y. D.; Na, J.; Oh, J. M.; Her, S.; Kim, K.; Choi, K.; Kim, S.; Kwon, I. C. **Chemiluminescence-generating nanoreactor formulation for near-infrared imaging of hydrogen peroxide and glucose level in vivo**. *Advanced Functional Materials*. 2010;20:2644-2648.
- 72 Yari, A.; Karami, M. **Peroxyoxalate chemiluminescence of 1,4-dihydroxy-3-methylthioxanthone and quenching effect of β -cyclodextrin**. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 2012;73:287-293.
- 73 Dantoni, P.; Rodrigues, A. C. B.; Matsuda, M. M. N.; Coichev, N. **Effect of some surfactants on the chemiluminescent reactions of bis(2,4,6-trichlorophenyl)oxalate and bis(2-nitrophenyl)oxalate with hydrogen peroxide**. *Canadian Journal of Chemistry*. 2012;90:534-541.
- 74 Woolf, E. J.; Grayeski, M. L. **Effect of cyclodextrin solutions on aqueous peroxyoxalate chemiluminescence**. *Journal of Luminescence*. 1987;39:19-27.
- 75 Fan, W.; Li, L.; Yuan, J.; Ma, X.; Jia, J.; Zhang, X. **Aggregation-Induced Emission Effect within Peroxyoxalate-Loaded Mesoporous Silica Nanoparticles for Efficient Harvest of Chemiluminescence Energy in Aqueous Solutions**. *Analytical Chemistry*. 2021;93:17043-17050.
- 76 Liang, S. X.; Li, H.; Lin, J. M. **Reaction mechanism of surfactant-sensitized chemiluminescence of bis(2,4,6-trichlorophenyl) oxalate and hydrogen peroxide induced by gold nanoparticles**. *Luminescence*. 2008;23:381-385.
- 77 Li, L.; Lin, D.; Yang, F.; Xiao, Y.; Yang, L.; Yu, S.; Jiang, C. **Gold Nanoparticle-Based Peroxyoxalate Chemiluminescence System for Highly Sensitive and Rapid Detection of Thiram Pesticides**. *ACS Applied Nano Materials*. 2021;4:3932-3939.
- 78 Ding, Y.; Liu, W.; Wu, J.; Zheng, X.; Ge, J.; Ren, H.; Zhang, W.; Lee, C. S.; Wang, P. **Ultrasound-Enhanced Self-Exciting Photodynamic Therapy Based on Hypocrellin B**. *Chemistry - An Asian Journal*. 2021;16:1221-1224.
- 79 Cai, N.; Yang, D. Q.; Chen, F. N. **A novel chemiluminescence system based on bis(2,4,6-Trichlorophenyl) oxalate and hydrogen peroxide induced by CdTe QDs for determination of phloroglucinol**. *Microchemical Journal*. 2019;144:345-350.
- 80 Nakano, K.; Honda, T.; Yamasaki, K.; Tanaka, Y.; Taniguchi, K.; Ishimatsu, R.; Imato, T. **Carbon quantum dots as fluorescent component in peroxyoxalate chemiluminescence for hydrogen peroxide determination**. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 2018;91:1128-1130.
- 81 Yeganeh Faal, A.; Amini, M.; Bordbar, M. **Determination of hydrogen peroxide in river water based on catalytic effect of TiO₂ nano particle on peroxy oxalate chemiluminescence of triazin dye derivative**. *Global Nest Journal*. 2012;14:48-54.
- 82 Yang, M.; Huang, J.; Fan, J.; Du, J.; Pu, K.; Peng, X. **Chemiluminescence for bioimaging and therapeutics: Recent advances and challenges**. *Chemical Society Reviews*. 2020;49:6800-6815.
- 83 Hananya, N.; Green, O.; Blau, R.; Satchi-Fainaro, R.; Shabat, D. **A Highly Efficient Chemiluminescence Probe for the Detection of Singlet Oxygen in Living Cells**. *Angewandte Chemie - International Edition*. 2017;56:11793-11796.
- 84 Magalhães, C. M.; Esteves da Silva, J. C. G.; Pinto da Silva, L. **Chemiluminescence and Bioluminescence as an Excitation Source in the Photodynamic Therapy of Cancer: A Critical Review**. *ChemPhysChem*. 2016;17:2286-2294.
- 85 Berwin Singh, S. V.; Jung, E.; Noh, J.; Yoo, D.; Kang, C.; Hyeon, H.; Kim, G. W.; Khang, G.; Lee,

- D. **Hydrogen peroxide-activatable polymeric prodrug of curcumin for ultrasound imaging and therapy of acute liver failure.** *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine.* 2019;16:45-55.
- 86 Sadeghi Mohammadi, S.; Vaezi, Z.; Shojaedin-Givi, B.; Naderi-Manesh, H. **Chemiluminescent liposomes as a theranostic carrier for detection of tumor cells under oxidative stress.** *Analytica Chimica Acta.* 2019;1059:113-123.
- 87 Delafresnaye, L.; Bloesser, F. R.; Kockler, K. B.; Schmitt, C. W.; Irshadeen, I. M.; Barner-Kowollik, C. **All Eyes on Visible-Light Peroxyoxalate Chemiluminescence Read-Out Systems.** *Chemistry - A European Journal.* 2020;26:114-127.
- 88 Cabello, M. C. **Estudos sobre o Mecanismo de Geração de Estados Eletronicamente Excitados em Diferentes Meios Aquosos.** Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.
- 89 La Sorella, G.; Strukul, G.; Scarso, A. **Recent advances in catalysis in micellar media.** *Green Chemistry.* 2015;17:644-683.
- 90 Baretz, B. B.; Trzaskos, W. J.; Elliott, L.; Dauplaise, D. L.; Hautala, R. R. *Investigation of Chemiluminescent Systems.*; 1984.
- 91 Dan, N.; Lau, M. L.; Grayeski, M. L. **Micellar-Enhanced Aqueous Peroxyoxalate Chemiluminescence.** *Analytical Chemistry.* 1991;63:1766-1771.
- 92 Wada, M.; Abe, K.; Ikeda, R.; Harada, S.; Kuroda, N.; Nakashima, K. **Enhancement of peroxyoxalate chemiluminescence intensity by surfactants and its application to detect detergent.** *Talanta.* 2010;81:1133-1136.
- 93 Motoyoshiya, J.; Takigawa, S. **Peroxyoxalate chemiluminescence enhanced by oligophenylenevinylene fluorophores in the presence of various surfactants.** *Luminescence.* 2014;29:772-778.
- 94 Romanyuk, A. V.; Grozdova, I. D.; Ezhov, A. A.; Melik-Nubarov, N. S. **Peroxyoxalate Chemiluminescent Reaction as a Tool for Elimination of Tumour Cells under Oxidative Stress.** *Scientific Reports.* 2017;7:1-13.
- 95 Romanyuk, A. V.; Melik-Nubarov, N. S. **Micelles of amphiphilic copolymers as a medium for peroxyoxalate chemiluminescent reaction in water environment.** *Polymer Science - Series B.* 2015;57:360-369.
- 96 Lee, D.; Erigala, V. R.; Dasari, M.; Yu, J.; Dickson, R. M.; Murthy, N. **Detection of hydrogen peroxide with chemiluminescent micelles.** *International Journal of Nanomedicine.* 2008;3:471-476.
- 97 Zhang, C.; Jin, J.; Liu, K.; Ma, X.; Zhang, X. **Carbon dots-peroxyoxalate micelle as a highly luminous chemiluminescence system under physiological conditions.** *Chinese Chemical Letters.* 2021;32:3931-3935.
- 98 Dib, N.; Lépori, C. M. O.; Correa, N. M.; Silber, J. J.; Falcone, R. D.; García-Río, L. **Biocompatible solvents and ionic liquid-based surfactants as sustainable components to formulate environmentally friendly organized systems.** *Polymers.* 2021;13.
- 99 Galgano, P. D.; El Seoud, O. A. **Surface active ionic liquids: Study of the micellar properties of 1-(1-alkyl)-3-methylimidazolium chlorides and comparison with structurally related surfactants.** *Journal of Colloid and Interface Science.* 2011;361:186-194.
- 100 El Seoud, O. A.; Pires, P. A. R.; Abdel-Moghny, T.; Bastos, E. L. **Synthesis and micellar properties of surface-active ionic liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium chlorides.** *Journal of Colloid and Interface Science.* 2007;313:296-304.
- 101 Cambrea, L. R.; Davis, M. C.; Groshens, T. J.; Meylemans, H. A. **A soluble, halogen-free oxalate from methyl salicylate for chemiluminescence demonstrations.** *Journal of Chemical Education.* 2013;90:1253-1254.
- 102 Keppeler, N.; Galgano, P. D.; da Silva Santos, S.; Malek, N. I.; El Seoud, O. A. **On the effects of head-group volume on the adsorption and aggregation of 1-(n-hexadecyl)-3-Cm-imidazolium bromide and chloride surfactants in aqueous solutions.** *Journal of Molecular Liquids.* 2021;328:115478.
- 103 Brannon, J. H.; Magde, D. **Absolute quantum yield determination by thermal blooming. Fluorescein.** *Journal of Physical Chemistry.* 1978;82:705-709.
- 104 Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy.*; 2006.
- 105 Lee, J.; Wesley, A. S.; Ferguson, J. F.; Seliger, H. H. **The use of luminol as a standard of photon emission.** *Bioluminescence in Progress.* 2015:35-43.
- 106 Kirsch, J. F.; Jencks, W. P. **Nonlinear Structure-Reactivity Correlations. The Imidazole-Catalyzed Hydrolysis of Esters.** *Journal of the American Chemical Society.* 1964;86:837-846.
- 107 Kirsch, J. F.; Jencks, W. P. **Base Catalysis of Imidazole Catalysis of Ester Hydrolysis.**

- Journal of the American Chemical Society*. 1964;86:833-837.
- 108 Boaro, A.; Bartoloni, F. H. **Peroxyoxalate High-Energy Intermediate is Efficiently Decomposed by the Catalyst Imidazole**. *Photochemistry and Photobiology*. 2016;92:546-551.
- 109 Soares, A. R.; Reis, R. A.; Melo, D. U.; Boaro, A.; Bartoloni, F. H. **Better late than never! Transition state character involved in the neutral solvolysis of an oxalic ester determined by the ionizing power of ethanol/water and methanol/water mixtures**. *Journal of Molecular Liquids*. 2020;316:113800.
- 110 Blackman, G. E.; Parke, M. H.; Garton, G. **The physiological activity of substituted phenols. II. Relationships between physical properties and physiological activity**. *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 1955;54:55-71.
- 111 Scully, F.E., Jr.; Hoigne, J. **Rate constants for reactions of singlet oxygen with phenols and other compounds in water**. *Chemosphere*. 1987;16:681-694.
- 112 Khan, M. N. *Micellar Catalysis*.; 2006.
- 113 Berezin, I. V.; Martinek, K.; Yatsimirskii, A. K. **Physicochemical Foundations of Micellar Catalysis**. *Russian Chemical Reviews*. 1973;42:787-802.
- 114 Seoud, O. A. E. I.; Ruasse, M. F.; Possidonio, S. **pH-independent hydrolysis of 4-nitrophenyl 2,2-dichloropropionate in aqueous micellar solutions: Relative contributions of hydrophobic and electrostatic interactions**. *Journal of Physical Organic Chemistry*. 2001;14:526-532.
- 115 Possidonio, S.; El Seoud, O. A. **Effects of charge and structure of surfactants on kinetics of water reactions: The pH-independent hydrolysis of bis (2,4-dinitrophenyl) carbonate**. *Journal of Molecular Liquids*. 1999;80:231-251.
- 116 Verma, S. K.; Ghosh, K. K. **Effect of cationic surfactants on the enzymatic activity of α -chymotrypsin**. *Kinetics and Catalysis*. 2011;52:6-10.
- 117 Samiey, B.; Dalvand, Z. **Kinetics of methyl green fading in the presence of TX-100, DTAB and SDS**. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2013;34:1145-1152.

Súmula Curricular

Dados Pessoais

Nome: Marcos Paulo Oliveira Lemos

Local e data de nascimento: Rio de Janeiro, 10 de maio de 1997

Educação

Bacharel em Química com ênfase Tecnológica pelo Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal Fluminense (ICEX-UFF), Volta Redonda, Rio de Janeiro (2015-2019).

Produção científica:

Pôster em congresso:

Lemos, M. P. O., Moraes, A. R. A., Rufino, A. R. **Síntese de Ésteres de Ácido Salicílico Aplicando Aquecimento por Banho Ultrassom.** *XVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - Rio de Janeiro*, Rio de Janeiro, 2017.

Moraes, A. R. A., Lemos, M. P. O Rufino, A. R. **Avaliação da Seletividade na Obtenção de Mono-oleato de Xilitol.** *I Congress on Science, Biodiversity and Sustainability*, Belo Horizonte, 2019

Moraes, A. R. A., Lemos, M. P. O Rufino, A. R. **Estudo de Reutilização da Enzima Novozym 435 na Catálise de Reações de Monoesterificação de Oleatos de Xilitol com Aquecimento por Micro-ondas.** *60º Congresso Brasileiro de Química*, Realização Remota, 2021.

Apresentação oral com publicação de resumo em anais:

Lemos, M. P. O Rufino, A. R. **Obtenção de Salicilato de Etila Empregando Reator de Micro-ondas.** *1º Seminário de Meio Ambiente – Tecnologia, Ética e Sociedade*, Volta Redonda, 2017.

Lemos, M. P. O., Moraes, A. R. A., Rufino, A. R. **Aplicação da Química Verde à Síntese de Salicilatos de Metila e Etila: Otimização do Processo em Busca de Sustentabilidade Ambiental e Econômica.** *VI Congresso Ibero-Americano de Empreendedorismo, Energia, Ambiente e Tecnologia, Realização Remota, 2020.*