

7.1d Análise dos BCD na presença de sal (NaCl)

Nesta etapa foi realizada a análise dos espectros de BCD em tampão fosfato em função das concentrações de NaCl. Os gráficos de 31 a 40 mostram o comportamento dos espectros de BCD na presença de sal.

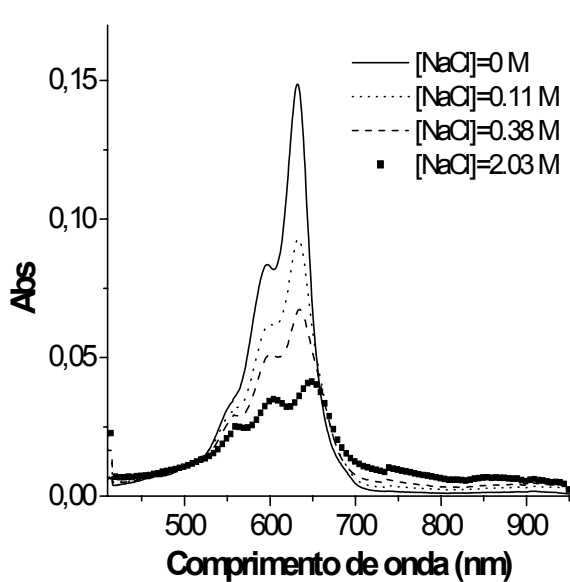


Gráfico 31 – Espectros de absorção ótica do $[BCD(180^\circ)] = 1,13 \mu\text{M}$ em função da $[NaCl]$

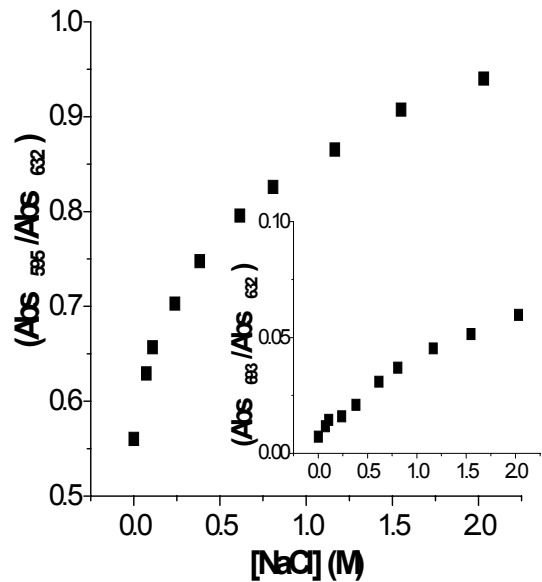


Gráfico 32 – Mudanças na absorvência do $[BCD(180^\circ)] = 1,13 \mu\text{M}$ em função da $[NaCl]$

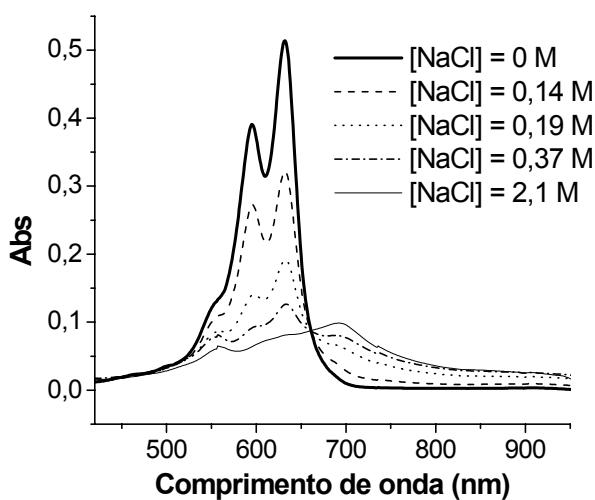


Gráfico 33 – Espectros de absorção ótica do $[BCD(180^\circ)] = 4,51 \mu\text{M}$ em função da $[NaCl]$.

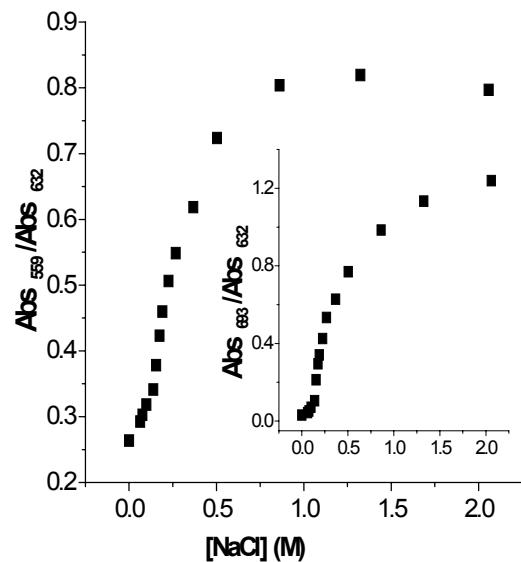


Gráfico 34 – Mudanças na absorvência do $[BCD(180^\circ)] = 4,51 \mu\text{M}$ em função da $[NaCl]$

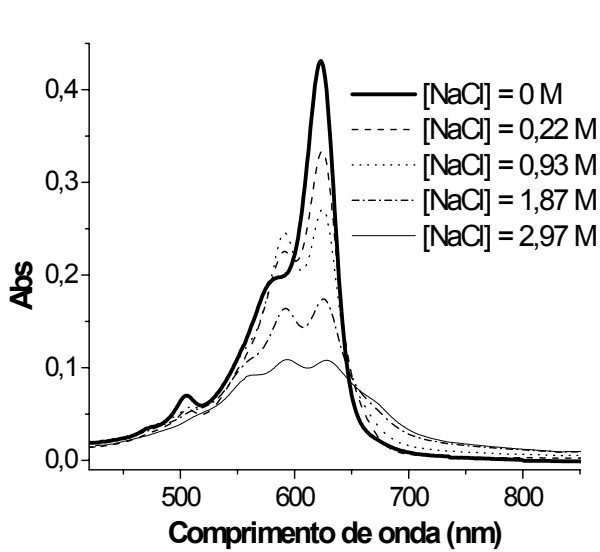


Gráfico 35 - Espectros de absorção óptica do [BCD(150°)] = 3,11 μM, em função da [NaCl]

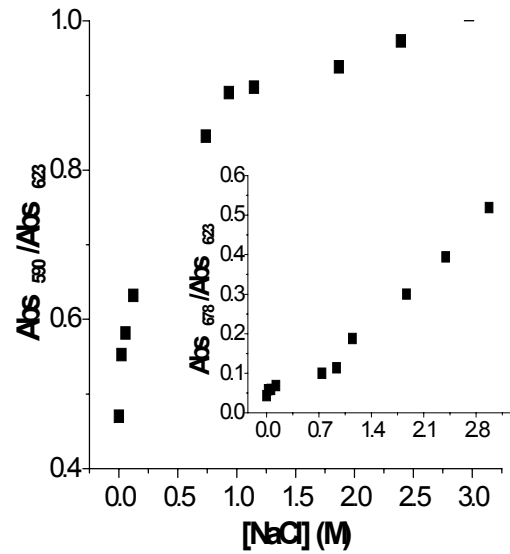


Gráfico 36 - Mudanças na absorvência do [BCD(150°)] = 3,11 μM em função da [NaCl]

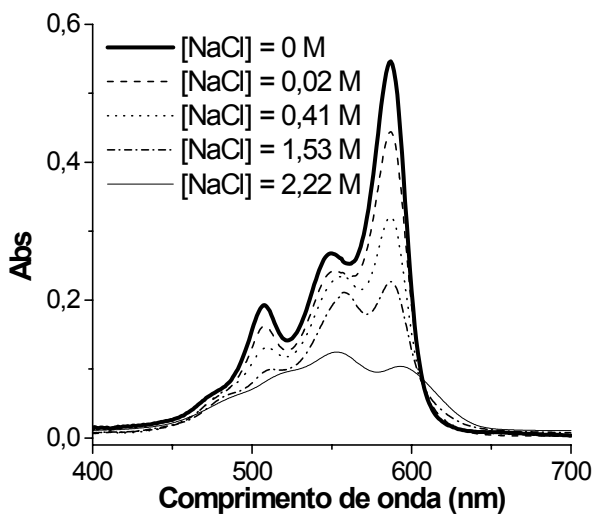


Gráfico 37 - Espectros de absorção óptica do [BCD(120°)] = 8,17 μM em função da [NaCl]

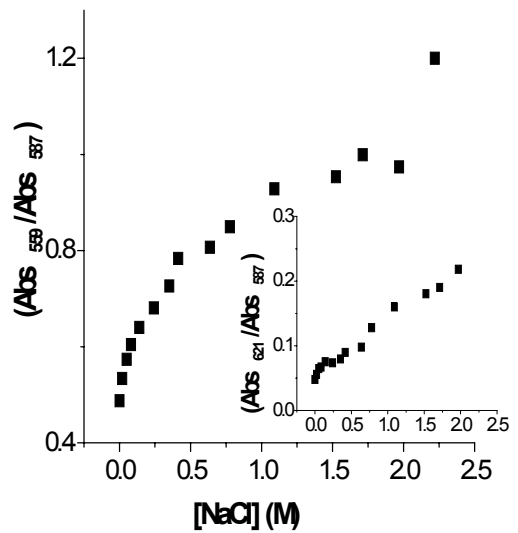


Gráfico 38 - Mudanças na absorvência do [BCD(120°)] = 8,17 μM em função da [NaCl]

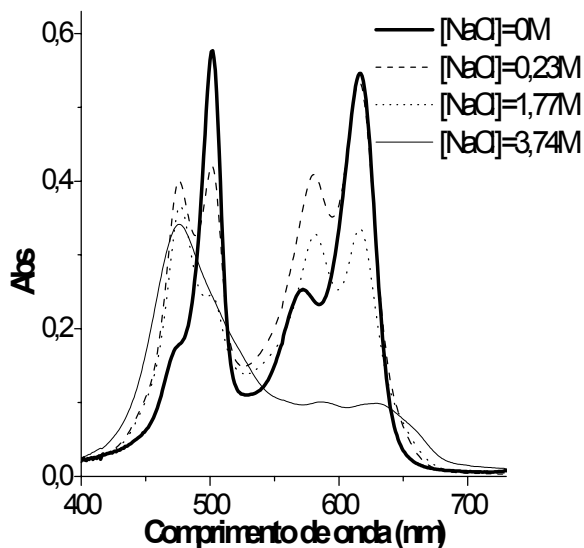


Gráfico 39 – Espectros de absorção ótica do $[BCD(90^\circ)] = 6,26 \mu M$ em função da $[NaCl]$

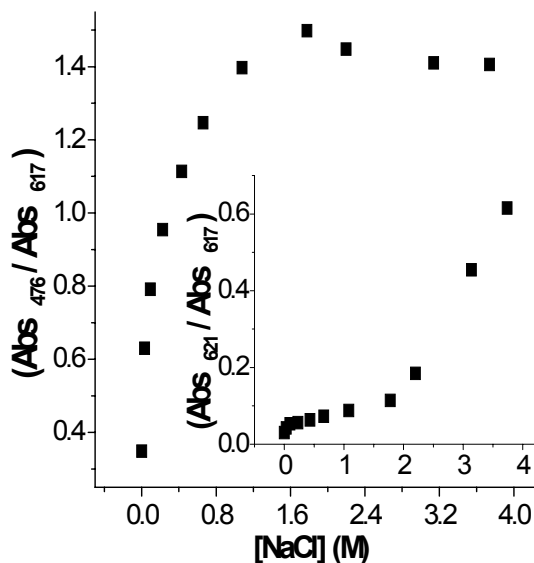


Gráfico 40 – Mudanças na absorvência do $[BCD(90^\circ)] = 6,26 \mu M$ em função da $[NaCl]$

Com o aumento da concentração de NaCl (aumento da força iônica) nas soluções ocorre, para os quatro corantes, a diminuição da intensidade da banda principal de absorção. Paralelamente observa-se o aumento relativo das absorções nas regiões deslocadas para comprimentos de onda menores (azul) e maiores (vermelha) em relação à posição do pico principal. Esses aumentos são relacionados com a formação de dois tipos de agregados: **tipo H**, caracterizado pela absorção na região azul, e **tipo J** pela banda deslocada para região vermelha.

Para o BCD com 180° entre os cromóforos em alta concentração (Gráfico 29), no começo, $[NaCl] = 0M$, já existe a formação de agregados tipo H na solução, caracterizada pelo aumento da banda em 595nm. Com a adição de sal, aparece uma banda em 693nm pela formação de agregados do tipo J. Ambas as bandas aumentam sua intensidade com a concentração de sal até atingir um ponto de saturação onde não ocorrem mais mudanças.

Para os outros BCD, a banda referente aos agregados **tipo J** aparece em menor intensidade, proporcional ao ângulo dos BCD: $180^\circ > 150^\circ \geq 120^\circ \geq 90^\circ$.

No caso do BCD com 90° entre os cromóforos, com a adição de sal, a formação de agregados do tipo H é mais efetiva do que do tipo J.

Essa diferença acontece, provavelmente, por fatores geométricos das moléculas que fazem a agregação tipo J menos favorável com a diminuição do ângulo entre os cromóforos. O BCD com 180° forma preferencialmente os agregados tipo J, sendo que para o BCD com 90° entre os cromóforos os agregados tipo H são mais estáveis, desfavorecendo a formação de agregados J no aumento dos íons na solução.

A agregação das moléculas de BCD pela influência do sal pode ser devido à diminuição da repulsão eletrostática entre as moléculas dos corantes que acontece pela formação de uma “nuvem” de contra íons ao redor da molécula do corante diminuindo assim a repulsão eletrostática entre elas. Esta diminuição permite que as moléculas de BCD se aproximem mais facilmente facilitando a formação de agregados através de interações atrativas como de dispersão, formação de π complexos, etc.