

JORGE ALBERTO PEDRO

**ESTUDO DE PROCESSOS FOTOFÍSICOS DE SONDAS  
FLUORESCENTES EM MEIO AQUOSO E MICELAR COM  
SURFACTANTES DIPOLARES IÔNICOS**

Dissertação submetida ao  
Programa de pós graduação em  
química da Universidade Federal  
de Santa Catarina para a obtenção  
do Grau de Mestre em Química  
analítica.

Orientador: Prof. Dra. Haidi D. Fiedler  
Coorientador: Prof. Dr. Faruk Nome

Florianópolis  
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Pedro, Jorge Alberto  
ESTUDO DE PROCESSOS FOTOFÍSICOS DE SONDAS FLUORESCENTES  
EM MEIO AQUOSO E MICELAR COM SURFACTANTES DIPOLARES IÔNICOS  
[dissertação] / Jorge Alberto Pedro ; orientadora, Haidi D  
Fiedler ; co-orientadora, Faruk Nome. - Florianópolis, SC,  
2013.  
88 p. ; 21cm

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

Inclui referências

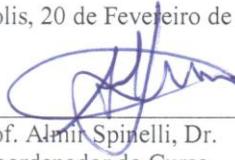
1. Química. 2. sufobetaínas. 3. 2-naftol. 4.  
fluorescência. 5. micelas. I. Fiedler, Haidi D. II. Nome,  
Faruk. III. Universidade Federal de Santa Catarina.  
Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Jorge Alberto Pedro

**ESTUDO DE PROCESSOS FOTOFÍSICOS DE SONDAS  
FLUORESCENTES EM MEIO AQUOSO E MICELAR COM  
SURFACTANTES DIPOLARES IÔNICOS**

Esta dissertação foi julgada e aprovada para obtenção do título de **Mestre em Química** no **Programa de pós-graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 20 de Fevereiro de 2013.



Prof. Almir Spinelli, Dr.  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**



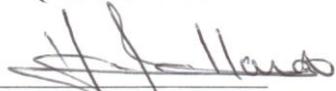
Prof.ª Haide D. Fiedler, Dr.ª  
Orientadora  
QMC/CFM/UFSC



Prof. Faruk J. Nome Aguilera, Dr.  
Coorientador  
QMC/CFM/UFSC



Prof. Rodrigo Bairy Leal, Dr  
BQA/CCB/UFSC



Prof. Hugo A. Gallardo Olmedo, Dr  
QMC/CFM/UFSC



Prof. Almir Spinelli, Dr.  
QMC/CFM/UFSC



**A minha esposa Mariele Katherine Jungles**



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus que me deu forças para que pudesse seguir meus estudos.

A professora Dra. Haidi Fiedler Nome, pela orientação, carinho, amizade e por acreditar em mim.

Ao professor Dr. Faruk Nome, pela co-orientação, amizade e compreensão.

Ao professor Gustavo Micke e seu aluno Daniel Spudeit por me permitirem e ajudarem com os experimentos na eletroforese capilar.

Aos professores membros da Banca professor Rodrigo Bainy, professor Hugo Gallardo e Professor Almir Spinelli.

Aos amigos do Lacfi – Laboratório de Catalise e fenômenos interfaciais: Aline, Beatriz, Claudia, Guilherme, Idrees, Juliana amigos do Lab 312, e SXRf pelo apoio recebido.

Aos secretários da pós-graduação em química, Jadir Carminatti e Maria da Graça Pereira Hoeller, pela grande ajuda e auxílio durante o curso.

A minha esposa Mariele Katherine Jungles, que sem ela não conseguiria seguir com tanta madurez, me apoiando sempre com meus estudos e tornando minha vida mais feliz.

Ao meu pai Raul Roberto Pedro e a minha mãe Vera Lúcia Pedro, que incentivaram meus estudos e aos meus irmãos Danielle Cristine Pedro e in memória Carlos Vitor Pedro.

Aos meus queridos sogros José Evelásio Jungles e Vera Lúcia Jungles pelo carinho com o qual me receberam e por acreditarem no meu esforço.

Aos meus amigos de Florianópolis, em especial o Janh Rodrigues, Rafael Tezza e Nancy pescadeira, Lucas Molessani, Daniel Spudeit, Leandro Espíndola que estiveram comigo em vários os momentos de minha vida durante os últimos oito anos.

Aos meus amigos do Rugby, em especial o Juiz, Kراسي, os Longo, Saulo, Tiago (irmão do juiz), Fao, Nihad, Caloi, Marcos, Baka, Elis, Edu, Leticia entre outros, por muitos momentos divertidos e de alta adrenalina.

A todos os professores, funcionários e alunos do departamento de química.

À UFSC, CNPq, Capes/Proex e ao INCT-Catálise.



“Se minhas teorias tivessem resultado falsas, os estadunidenses diriam que eu era um físico suíço; os suíços, que era um cientista alemão; e os alemães que era um astrônomo judeu” (EINSTEIN, ALBERT).



## RESUMO

As características espectrais e intensidades de fluorescência de sondas determinadas em estado estacionário e resolvidas no tempo vêm sendo utilizadas para caracterizar sistemas micelares, poliméricos e biológicos. Neste trabalho o 2-naftol (2NOH) foi utilizado como sonda fluorescente em água e em soluções aquosas de SB3-14, na presença de sais orgânicos. Esta sonda mostra, entre pH 3 e 9, a presença de um patamar das formas não dissociada (2NOH\*) e da forma aniônica (2NO<sup>-</sup>\*) do 2-naftol excitado. Esta faixa de pH foi utilizada durante o trabalho para estudar a transferência de prótons do 2NOH\* para água e diversos ânions. Em meio aquoso foi possível avaliar, com a sonda fluorescente, a interação de sais como formiato de sódio, acetato de sódio e fluoracetato de sódio. As reações de transferência de prótons, entre a sonda 2NOH\* e os diversos ânions, mostraram que as constantes de velocidade decrescem em função da diminuição do pKa do ácido conjugado do sal utilizado. Em meio micelar, os mesmos sais apresentam a reação de transferência de próton, porém com um comportamento diferente daquele observado em meio aquoso, devido à incorporação dos ânions na micela. Ainda, em meio micelar, a interação da sonda com sal trifluoracetato de sódio teve um efeito inverso daquele observado com os sais anteriores. Este efeito, provavelmente está relacionado com a hidrofobicidade do sal, que facilita a incorporação na micela e, este efeito foi observado por eletroforese capilar determinando-se a variação do potencial zeta da micela. Também, foi determinada a concentração micelar crítica (cmc) de surfactantes dipolares iônicos (SB3-10, SB3-12 e SB3-14) por fluorescência, com o auxílio desta mesma sonda fluorescente na presença de perclorato de sódio, o qual reduz a cmc consideravelmente.

Palavras chaves: sufobetaínas, 2-naftol, fluorescência, micelas, surfactantes.



## ABSTRACT

The spectral properties and fluorescence intensity of probes, measured by steady state and/or time resolved fluorescence spectroscopy have been used to characterize micellar, polymeric and biological systems. In this work, 2-naphthol (2NOH) has been used as a fluorescent probe, in water and in aqueous micelle solutions of SB3-14, in the presence of inorganic salts. The probe between pH 3 and 9, shows the presence of a plateau of the non-dissociated (2NOH\*) and dissociated (2NO<sup>-\*</sup>) forms of 2-naphthol in the excited state. This pH region was selected to study the proton transfer reaction from 2NOH\* to water and several anions. In aqueous media was possible to study the interaction of salts such as sodium formate, sodium acetate and sodium fluoroacetate with the fluorescent probe. The proton transfer reactions between the probe 2NOH\* and the selected anions, showed that the rate constant decrease as a function of the decrease in pKa of the conjugated acid of the selected salts. In micellar media, the same salts also show a proton transfer reaction, but with a behavior different from that observed in aqueous media. Furthermore, in micellar media, the interaction of the probe with sodium trifluoroacetate showed an effect which is the opposite of that observed with the other salts, probably because the incorporation of anions in the micelle. The observed effect is probably related with the hydrophobicity of the salt, which facilitates incorporation into the micelle and, this effect was observed by capillary electrophoresis, measuring the variation of zeta potential of the micelle. Were also measure the critical micelle concentration (cmc) of dipolar ionic surfactants (SB3-10, SB3-12 and SB3-14) by fluorescence, with the same fluorescent probe, in the presence of sodium perchlorate, which was shown to reduce considerably the cmc.

Keywords: sulfobetaines, 2-naphthol, fluorescence, micelles, surfactant.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Perrin-Jablonski (Hernández e Pérez, 2002). ...	30
Figura 2. Sondas fluorescentes (Skoog <i>et al</i> , 2000). .....	32
Figura 3. Molécula de 8-hidroxiquinolina livre e complexada com $Zn^{2+}$ (Sapelli <i>et al.</i> , 2007). .....	32
Figura 4. Diagrama de Jabłoński para meios radiantes e não radiantes (Lakowicz, 2006). .....	33
Figura 5. Na esquerda representação de supressão colisional, e a direita as equações.....	34
Figura 6. Na esquerda representação de supressão estática e a direita equação.....	35
Figura 7. Na esquerda representação dos dois tipos de supressão em uma situação experimental e a direita equação. ....	36
Figura 8. Representação esquemática da transferência de energia eletrônica de uma molécula $D^*$ para outra A (adaptado Lakowicz, 2006). .....	37
Figura 9. Esquema de uma reação de transferência de carga (adaptado Lakowicz, 2006).....	38
Figura 10. Diagrama energético geral de um foto ácido (adaptado Cheatum <i>et al.</i> , 2001). .....	40
Figura 11. Ciclo de Förster para uma espécie AH (adaptado Valeur, 2001). .....	40
Figura 12. Estrutura do surfactante SDS. Parte longa hidrofóbica e parte curta hidrofílica. ....	43
Figura 13. (A) Representação de uma micela típica, (B) micela reversa e (C) um agregado em forma de bicamada (Pileni, 2003).....	44
Figura 14. Formação de um agregado micelar (Maniasso, 2001). .....	44
Figura 15. Variação de algumas propriedades físico-químicas em função da concentração do tensoativo: 1) Detergência; 2) Pressão osmótica; 3) Condutividade equivalente; 4) Tensão superficial. A área hachurada corresponde a cmc (Adaptado Maniasso, 2001).....	45
Figura 16. Representação do efeito camaleão (Drinkel <i>et al.</i> , 2013). ...	46
Figura 17. Estrutura da sonda fluorescente 2NOH.....	47
Figura 18. Estrutura do surfactantes SB3-14.....	49
Figura 19. Soluções utilizadas para titulações da sonda.....	51
Figura 20. Representação do procedimento da etapa 2 das titulações da sonda. ....	52
Figura 21. Fluxograma do procedimento experimental de transferência de prótons. ....	53

Figura 22. Fluxograma do procedimento experimental da determinação da cmc por fluorescência.....	54
Figura 23. Espectros de emissão da sonda 2NOH em função do pH em meio aquoso com excitação em 280 nm. ....	55
Figura 24. Reação de mudança de espécie fluorescente. ....	56
Figura 25. Titulação fluorimétrica da sonda 2NOH em meio aquoso, acompanhando a emissão em 420 nm.....	56
Figura 26. Espectros de emissão da sonda 2NOH em função do pH em meio micelar ( $5 \times 10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup> de SB3-14) com excitação em 280 nm. .	57
Figura 27. Titulação fluorimétrica da sonda 2NOH em presença de 0,05 M SB3-14, acompanhando a emissão em 420 nm. ....	58
Figura 28. Espectros de emissão de fluorescência da sonda 2NOH em meio aquoso em função da adição de acetato de sódio em pH 7,0, com excitação em 280 nm. ....	59
Figura 29. Reação de transferência de próton da sonda 2NOH para o ânion acetato. ....	59
Figura 30. Espectros de fluorescência resolvida no tempo da sonda 2NOH em meio aquoso em função da adição de acetato de sódio em pH 7,0, com LED de 280 nm e filtro em 420 nm. ....	60
Figura 31. Constantes de velocidade ( $k_{1obs}$ ) em função da concentração de acetato de sódio em meio aquoso em pH 7,0. ....	61
Figura 32. Espectros de emissão de fluorescência da sonda 2NOH em meio aquoso em função da adição de formiato de sódio em pH 7,0, com excitação em 280 nm. ....	62
Figura 33. Espectros de fluorescência resolvida no tempo da sonda 2NOH em meio aquoso em função da adição de formiato de sódio em pH 7,0, com LED de 280 nm e filtro em 420 nm.....	63
Figura 34. Constantes de velocidade ( $k_{1obs}$ ) em função da concentração de formiato de sódio em meio aquoso em pH 7,0.....	63
Figura 35. Espectros de emissão de fluorescência da sonda 2NOH em meio aquoso em função da adição de fluoroacetato de sódio em pH 7,0, com excitação em 280 nm.....	64
Figura 36. Espectros de Fluorescência resolvida no tempo da sonda 2NOH em meio aquoso em função da adição de fluoroacetato de sódio em pH 7,0, com LED de 280 nm e filtro em 420 nm.....	65
Figura 37. Constantes de velocidade ( $k_{1obs}$ ) em função da concentração de fluoroacetato de sódio em meio aquoso em pH 7,0.....	65
Figura 38. Espectros de emissão de fluorescência da sonda 2NOH em meio aquoso em função da adição de trifluoroacetato de sódio em pH 7,0, com excitação em 280 nm.....	66

Figura 39. Variação da constante de velocidade para a reação de transferência de prótons em função do pKa do ácido conjugado da base utilizada.....	67
Figura 40. Espectros de emissão de fluorescência da sonda 2NOH em meio micelar ( $5 \times 10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup> de SB3-14) em função da adição de acetato de sódio em pH 7,0, com excitação em 280 nm.....	68
Figura 41. Espectros de fluorescência resolvida no tempo da sonda 2NOH em meio micelar ( $5 \times 10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup> de SB3-14) em função da adição de acetato de sódio em pH 7,0, com LED de 280 nm e filtro em 420 nm.....	69
Figura 42. Constantes de velocidade ( $k_{1obs}$ ) em função da concentração de acetato de sódio em meio micelar de SB3-14 em pH 7,0.....	69
Figura 43. Espectros de emissão de fluorescência da sonda 2NOH em meio micelar ( $5 \times 10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup> de SB3-14) em função da adição de formiato de sódio em pH 7,0, com excitação em 280 nm.....	70
Figura 44. Intensidade de fluorescência resolvida no tempo da sonda 2NOH em meio micelar ( $5 \times 10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup> de SB3-14) em função da adição de formiato de sódio em pH 7,0, com LED de 280 nm e filtro em 420 nm.....	71
Figura 45. Constantes de velocidade ( $k_{1obs}$ ) em função da concentração de formiato de sódio em meio micelar de SB3-14 em pH 7,0.....	71
Figura 46. Espectros de emissão de fluorescência da sonda 2NOH em meio micelar ( $5 \times 10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup> de SB3-14) em função da adição de fluoroacetato de sódio em pH 7,0, com excitação em 280 nm.....	72
Figura 47. Intensidade de fluorescência resolvida no tempo da sonda 2NOH em meio micelar ( $5 \times 10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup> de SB3-14) em função da adição de fluoroacetato de sódio em pH 7,0, com LED de 280 nm e filtro em 420 nm.....	73
Figura 48. Constantes de velocidade ( $k_{1obs}$ ) em função da concentração de fluoroacetato de sódio em meio micelar de SB3-14 em pH 7,0.....	73
Figura 49. Espectros de emissão de fluorescência da sonda 2NOH em meio micelar ( $5 \times 10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup> de SB3-14) em função da adição de trifluoroacetato de sódio em pH 7,0, com excitação em 280 nm.....	74
Figura 50. Curva de constante de velocidade ( $k_1$ ) obtidas em meio micelar, em função dos valores de pKa dos ácidos conjugados das bases utilizadas.....	75
Figura 51. Potencial Zeta de $5 \times 10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup> de SB3-14, na presença de sais de sódio: (■) Perclorato, (●) Trifluoroacetato, (▲) Fluoroacetato e (▼) acetato, a 25.0 °C, pH 9.0.....	76

Figura 52. Espectro de emissão de 2NOH com 1 mol L <sup>-1</sup> de NaClO <sub>4</sub> variando a concentração de SB3-10 em pH 7,0, com excitação em 280 nm. ....	79
Figura 53. Curva de intensidade de fluorescência normalizadas (360 nm) em função da concentração dos surfactantes SB3-n, na presença de 1 mol L <sup>-1</sup> de NaClO <sub>4</sub> . ....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de pKa e pKa* obtidos experimentalmente e nas literaturas:.....	56
Tabela 2. Valores de pKa e pKa* obtidos experimentalmente: .....	58
Tabela 3. Constantes de velocidade ( $k_1$ ) e valores de pKa dos sais em meio aquoso: .....	67
Tabela 4. Constantes de velocidade ( $k_1$ ) e valores de pKa dos sais em meio micelar:.....	75
Tabela 5. Variações máximas nos potenciais zeta, constante de ligação do ânion na micela, energias livres de transferência e coeficientes de partição de ânions para a adição de sais de sódio de soluções 0,050 M de SB3-14: .....	77
Tabela 6. Valores da cmc dos surfactantes SB3-n em mol L <sup>-1</sup> .....	80



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

UV	Ultravioleta
UV/Vis	Ultravioleta e visível
S <sub>0</sub>	Estado eletrônico singlete fundamental
S <sub>1</sub>	Primeiro estado eletrônico singlete excitado
S <sub>2</sub>	Segundo estado eletrônico singlete excitado
T <sub>1</sub>	Primeiro estado eletrônico triplete excitado
v <sub>n</sub>	Níveis de energia vibracional n
λ	Comprimento de onda
τ	Tempo de vida de fluorescência
Φ	Rendimento quântico
v	Frequência
h	Constante de Planck
Γ	Taxa emissiva
k <sub>nr</sub>	Taxa de decaimento não radiotivo
k <sub>f</sub>	Constante de fluorescência
k <sub>IC</sub>	Constante de conversão interna
k <sub>ISC</sub>	Constante de cruzamento inter-sistemas
k <sub>q</sub>	Constante de supressão
I <sub>a</sub>	Intensidade absorvida
*	Estado excitado
A	Fluoróro / espécie aceitadora de elétrons
Q	Supressor
τ <sub>0</sub>	Tempo de vida inicial
F <sub>0</sub>	Fluorescência inicial
F	Fluorescência
Ke	Constante de equilíbrio de formação de complexo
E	Energia
D	Espécie doadora de elétrons
RET	Transferência ressonante de energia
PI	Potencial de ionização
AE	Afinidade eletrônica
HA	Representação de um ácido com seu próton ionizável
A <sup>-</sup>	Representação de uma base conjugada do ácido HA
N <sub>A</sub>	Número de Avogadro
K	Equilíbrio
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs
ΔH	Variação de Entalpia
ΔS	Variação da Entropia

T	Temperatura
R	Constante dos gases
$pK_a$	Logaritmo da constante de acidez
$pK_a^*$	Logaritmo da constante de acidez no estado excitado
M	Concentração molar
mol	Unidade para quantidade de matéria ( $6,022 \times 10^{23}$ )
SDS	Dodecil sulfato de sódio
cmc	Concentração micelar crítica
CE	Eletroforese capilar
HPC	n-hexadecilfosforilcolina
2NOH	2-naftol
MΩ cm	Mega ohms centímetros - Unidade de resistividade
SB3-10	1-sulfonato-3-(decildimetilamônio)propano
SB3-12	1-sulfonato-3-(dodecildimetilamônio)propano
SB3-14	1-sulfonato-3-(tetradecildimetilamônio)propano
pH	Logaritmo da concentração hidrogeniônica
°C	Graus celcius
μm	micrometro(s)
kV	Kilo volts
μ	Mobilidade eletroforética
$L_{eff}$	Comprimento eficaz do capilar
E	Intensidade do campo elétrico aplicado
$t_{app}$	Tempo de migração da micela
$t_{eo}$	Tempo de migração do fluxo eletrosmótico
nm	Nanômetro(s)
2NOH <sup>-</sup>	Íon naftolato
2NO <sup>-</sup>	Espécie aniônica do naftol
$k_1$	Constante de velocidade de transferência de próton
$k_{-1}$	Constante de velocidade caminho inverso
$k_0$	Constante de velocidade da água
$t_{max}$	Tempo para alcançar a intensidade máxima de fluorescência
$I_{max}$	Intensidade máxima de fluorescência
$I_{(t)}$	Intensidade de fluorescência em função do tempo
$k_{1obs}$	Constante observada
ns	Nanôsegundo(s)
$\zeta_m$	Potencial zeta
$\eta$	Viscosidade no meio
$\epsilon_o$	Permissividade no vácuo
$\epsilon$	Permissividade relativa do solvente
$f(\kappa R_m)$	Função de Henry
$\kappa$	Parâmetro de blindagem de Debye-Hückel

$R_m$	Raio da micela
$\Delta \zeta_m$	Varição máxima do potencial zeta
$K_L$	Constante de ligação do ânion na micela
$P_{\text{ânion}}$	Coefficiente de partição do ânion
$z$	Carga elétrica do íon
$F$	Faraday



# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	29
1.1 Fluorescência.....	29
1.2 Características dos fluoróforos.....	31
1.2.1 Estrutura das sondas fluorescentes.....	31
1.2.2 Tempo de vida e rendimento quântico.....	32
1.3 Reatividade das espécies excitadas .....	34
1.3.1 Fenômenos de supressão .....	34
1.3.2. Formação de excímeros e exciplexos .....	36
1.3.3. Transferência de energia eletrônica .....	37
1.3.4. Processos de transferência eletrônica fotoinduzidos. 38	
1.3.5. Processos de transferência protônica fotoinduzidas . 39	
1.3.6. Aspectos energéticos da transferência protônica fotoinduzida.....	39
1.3.7. Ciclo de Förster .....	40
1.3.8. Tipos de transferência protônica fotoinduzida.....	42
1.4. Micelas, microemulsões e estruturas nanoorganizadas ...	43
1.5. Efeito Camaleão .....	45
2. OBJETIVOS.....	47
2.1 Objetivo geral .....	47
2.2 Objetivos específicos.....	47
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1 Sonda fluorescente, reagentes, soluções e materiais.....	49
3.2 Equipamentos .....	49
3.2.1 Espectrofotometria de fluorescência em estado estacionário .....	50
3.2.2 Espectrofotometria de fluorescência resolvida no tempo.....	50
3.2.3. Potenciometria.....	50

3.2.4. Eletroforese capilar.....	50
3.3 Tratamento de dados .....	50
3.4. Procedimentos experimentais.....	51
3.4.1. Titulações da sonda em meio aquoso e micelar .....	51
3.4.2. Transferência de próton no estado excitado .....	52
3.4.3. Incorporação de ânions na superfície micelar do surfactante .....	53
3.4.4. Determinação da cmc por fluorescência.....	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	55
4.1. Titulações das sondas em meio aquoso e micelar .....	55
4.1.1. Titulação em meio aquoso.....	55
4.1.2. Titulação em meio micelar .....	57
4.2. Transferência de prótons no estado excitado.....	58
4.2.1. Transferência de próton em meio aquoso.....	58
4.2.1.1. Acetato de sódio .....	58
4.2.1.2. Formiato de sódio.....	61
4.2.1.3. Fluoroacetato de sódio.....	64
4.2.1.4. Trifluoroacetato de sódio.....	66
4.2.1.5. Efeito do pKa na constante de velocidade.....	66
4.2.2. Transferência de próton em meio micelar .....	68
4.2.2.1. Acetato de sódio .....	68
4.2.2.2. Formiato de sódio.....	70
4.2.2.3. Fluoroacetato de sódio.....	72
4.2.2.4. Trifluoroacetato de sódio.....	74
4.2.2.5. Efeito do pKa na constante de velocidade.....	75
4.3. Incorporação de ânions na superfície micelar do surfactante .....	76
4.4. Determinação da concentração micelar crítica por fluorescência .....	78

4.4.1. Concentração micelar crítica do SB3-10, SB3-12 e SB3-14.....	79
5. CONCLUSÕES.....	81
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	83



## 1. INTRODUÇÃO

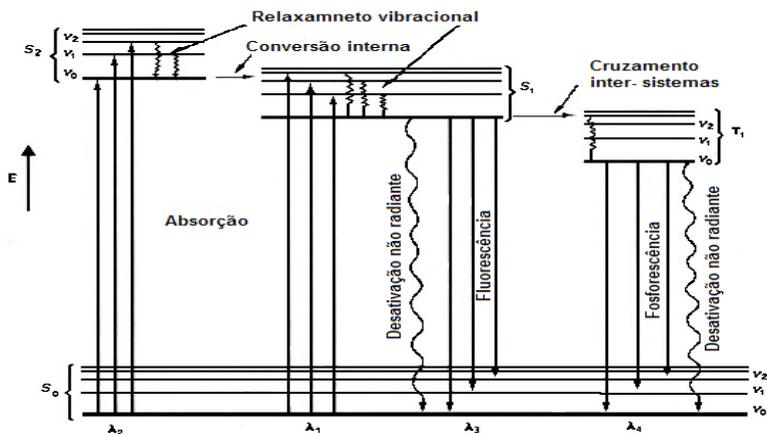
Certos compostos orgânicos e inorgânicos, puros ou em soluções, em estado líquido ou sólido, emitem luz quando se excitam mediante fótons na região do espectro visível ou UV. Este fenômeno, denominado fotoluminescência, é a origem da fluorimetria, uma técnica seletiva e sensível que permite numerosas determinações (Rouessac e Rouessac, 2003). Após os trabalhos pioneiros de Jablonski, Weber, Stokes, Förster e outros, a espectroscopia de fluorescência se converteu em uma técnica instrumental amplamente usada em muitos campos da ciência. Existem muitos livros que descrevem a teoria da espectroscopia de fluorescência e suas aplicações, por exemplo, as revisões realizadas por Lakowics (Lakowics, 1983; 1999; 2006) e outros autores como Turro (1991) e Valeur (2001), todos apresentando múltiplas aplicações práticas da fluorescência em análises de alimentos, de produtos farmacêuticos e em análises clínicas e etc.

As determinações de fluorescência de sondas em estado estacionário e resolvidas no tempo vem sendo utilizadas para caracterizar sistemas micelares, poliméricos, biológicos e tecnológicos (Pedro, Mora, Westphal *et al*, 2012). Vários parâmetros fotofísicos podem ser medidos, como a mudança do rendimento quântico de emissão, posição de picos de absorção e emissão, tempo de vida de fluorescência ou a formação de auto-agregados de sondas (Gehlen *et al.*, 2008).

### 1.1 Fluorescência

A sensibilidade na fluorescência é, frequentemente, de ordem de mil vezes superior do que se obtém na absorção UV-Vis. Porém, o uso correto destas técnicas exige um adequado conhecimento do fenômeno com objetivo de evitar possíveis fontes de erros (Rouessac e Rouessac, 2003).

Para ilustrar o fenômeno da fluorescência, pode-se utilizar o diagrama de Perrin-Jablonski (**Figura 1**), que mostra os diferentes níveis de energia para uma molécula fotoluminescente. O nível  $S_0$  representa o estado singlete fundamental, enquanto que  $S_1$  e  $S_2$  são estados singletes excitados, e  $T_1$  o estado tripleto. Por outro lado, sobrepostos a cada nível de energia eletrônico há uma série de níveis de energia vibracional, representados no diagrama de Perrin-Jablonski (**Figura 1**), por  $v_0$ ,  $v_1$  e  $v_2$  (Hernández e Pérez, 2002).



**Figura 1.** Diagrama de Perrin-Jablonski (Hernández e Pérez, 2002).

Quando uma molécula absorve radiação, se produz o salto do estado eletrônico e vibracional fundamental a um estado eletrônico excitado e a qualquer dos possíveis estados vibracionais excitados. Este processo de excitação ocorre em um tempo na ordem de  $10^{-15}$  segundos.

Em sistemas condensados, que é o caso de experimentos em solução, o excesso de energia vibracional se perde imediatamente, como consequência dos choques entre as moléculas excitadas e o solvente. Este processo recebe o nome de relaxamento vibracional. Além disso, pode ocorrer que alcance um estado eletrônico de mais baixa energia sem emissão de radiação ( $S_2 \rightarrow S_1$ ). Este processo, denominado conversão interna, se produz quando dois níveis de energia eletrônicos estão suficientemente próximos para que haja uma sobreposição dos níveis de energia vibracionais. Os processos de conversão interna e de relaxamento vibracional ocorrem em um tempo muito curto, na ordem de  $10^{-12}$  segundos (Valeur, 2001).

No momento que alcança o estado vibracional mais baixo do estado excitado  $S_1$ , os elétrons podem voltar ao estado fundamental  $S_0$ , emitindo ou não um fóton, ou pode mudar a multiplicidade de spin e passar para o estado tripleto  $T_1$ , este processo é denominado conversão inter-sistema e ocorre na ordem de  $10^{-9}$  segundos. Desde este nível  $T_1$  ocorre a emissão de um fóton para  $S_0$  ( $T_1 \rightarrow S_0$ ), mudando novamente a orientação do spin, esta emissão é conhecida como fosforescência. O retorno da multiplicidade de spin inicial pode ocorrer também sem a emissão por um novo processo de conversão inter-sistemas ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) seguido de relaxamento vibracional. A fosforescência é um processo

muito demorado, podendo ocorrer em tempos superiores a segundos (Turro, 1991).

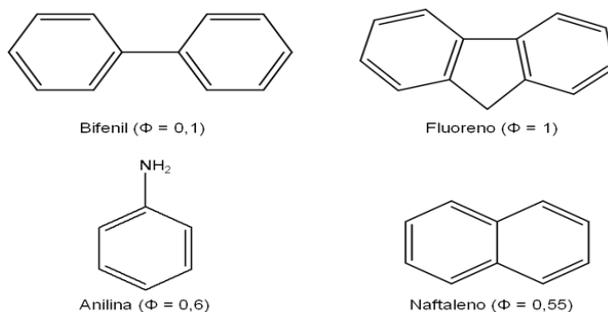
O processo de emissão de um fóton desde  $S_1 \rightarrow S_0$ , recebe o nome de fluorescência, e ocorre imediatamente depois da excitação ( $\approx 10^{-10}$  -  $10^{-7}$  segundos), razão pela qual não é possível perceber visualmente a emissão de fluorescência uma vez que seja eliminada a fonte de excitação. Por outro lado, devido à conversão interna e a processos de relaxamento vibracional, a emissão de fótons fluorescentes desde um estado eletrônico excitado superior (por exemplo  $S_2$ ) até o primeiro estado singlete é um processo muito pouco provável. Assim em relação ao diagrama de Perrin-Jablonski, a excitação por radiação no comprimento de onda  $\lambda_2$ , normalmente provoca fluorescência no comprimento de onda  $\lambda_3$  ou provoca fósforescência em  $\lambda_4$ , assim descartando a transição do estado excitado  $S_2$  ao estado fundamental  $S_0$  ( $S_2 \rightarrow S_0$ ), sendo que em raros casos também pode ocorrer fluorescência (Hernández e Pérez, 2002).

## 1.2 Características dos fluoróforos

O fenômeno de emissão pode ocorrer de vários modos. Entretanto, os principais modos de caracterizar a fluorescência são: i) a determinação do *tempo de vida* ( $\tau$ ); ii) do comprimento de onda máximo de emissão; e iii) do rendimento quântico de fluorescência ( $\phi$ ). Moléculas que podem emitir fluorescência são chamadas de *fluoróforos* e, de forma análoga aos cromóforos, sua estrutura é um fator decisivo no comportamento emissivo (Rohatgi-Mukherjee, 1992).

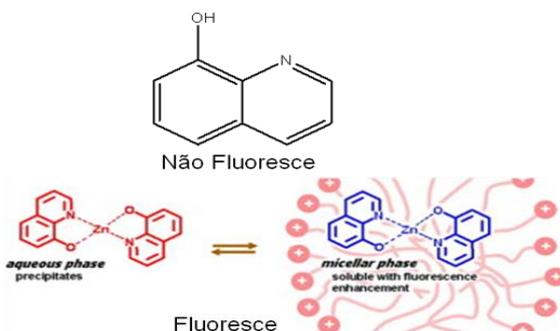
### 1.2.1 Estrutura das sondas fluorescentes

Apesar de todas as moléculas serem capazes de absorver luz, a fluorescência não é observada para a maioria dos compostos. A fluorescência é freqüentemente uma característica das moléculas cíclicas, rígidas e que possuem ligações  $\pi$  conjugadas. A fluorescência aumenta devido à presença de grupos doadores de elétrons e diminui com os grupos que aceitam elétrons (**Figura 2**), depende do pH e do tipo de solvente. Por outro lado, as moléculas não rígidas perdem facilmente a totalidade da energia absorvida por processos de conversão interna e relaxamento vibracional (Rouessac e Rouessac, 2003; Wayne, 2001).



**Figura 2.** Sondas fluorescentes (Skoog *et al*, 2000).

A influência da rigidez também explica o aumento da fluorescência de certos agentes quelantes orgânicos quando formam complexos com íons metálicos. Por exemplo, a intensidade de fluorescência da 8-hidroxiquinolina é muito maior quando forma um complexo com zinco (**Figura 3**) (Skoog *et al*, 2000; Sapelli *et al.*, 2007).



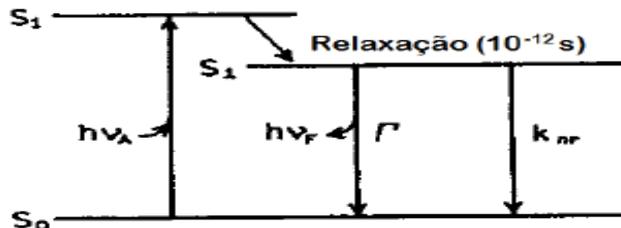
**Figura 3.** Molécula de 8-hidroxiquinolina livre e complexada com  $Zn^{2+}$  (Sapelli *et al.*, 2007).

### 1.2.2 Tempo de vida e rendimento quântico

O tempo de vida ( $\tau$ ) e o rendimento quântico ( $\phi$ ) são talvez as características mais importantes de um fluoróforo. O rendimento quântico é o número de fótons emitidos em relação ao número de fótons absorvidos. Substâncias com elevados rendimentos quânticos, se aproximando da unidade, como as rodaminas, exibem emissões mais intensas. O tempo de vida também é importante, já que: i) determina o

tempo disponível para o fluoróforo interagir com ou se difundir no meio, e ii) afeta a informação vista na emissão.

O rendimento quântico e do tempo de vida podem ser representados através de um diagrama de Jabłoński simplificado (**Figura 4**). No mesmo são representados apenas os processos responsáveis pelo retorno ao estado fundamental, a taxa emissiva ( $\Gamma$ ) e a taxa de decaimento não-radiativo ( $k_{nr}$ ).



**Figura 4.** Diagrama de Jabłoński para meios radiantes e não radiantes (Lakowicz, 2006).

O rendimento quântico de fluorescência é a razão entre o número de fótons emitidos e absorvidos. Os processos governados pelas constantes  $\Gamma$  e  $k_{nr}$  diminuem a quantidade de fótons no estado excitado (Lakowicz, 1983; 1999; 2006), sendo que a fração de fluoróforos que decaem através de emissão determinam o rendimento quântico  $\phi$ , de acordo com as **equações 1 e 2**:

$$\phi = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}} \quad (1)$$

ou, mais especificamente no caso da fluorescência:

$$\phi = \frac{k_F}{k_F + k_{IC} + k_{ISC}} \quad (2)$$

onde  $k_F$ ,  $k_{IC}$  e  $k_{ISC}$  são, respectivamente, as taxas de emissão de fluorescência, de conversão interna e de cruzamento intersistemas (Klessinger e Michl, 1995).

O tempo de vida do estado excitado é definido pelo tempo médio que a molécula reside no estado excitado antes do retorno ao estado fundamental e, de acordo com o esquema da Figura 4, o tempo de vida é (**Equação 3**):

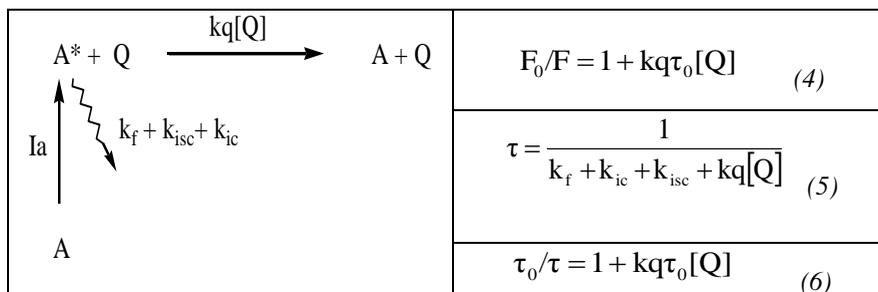
$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}} \quad (3)$$

### 1.3 Reatividade das espécies excitadas

A foto excitação provoca mudanças na distribuição eletrônica das moléculas. Essas mudanças fazem com que as moléculas tenham características físico-químicas diferentes em seu estado excitado e portanto, uma reatividade diferente. Isto se traduz em novos comportamentos redox, ácido-base ou de reatividade para a formação de complexos, para citar alguns exemplos.

#### 1.3.1 Fenômenos de supressão

Denomina-se supressor qualquer espécie capaz de suprimir a fluorescência de uma molécula e este fenômeno é denominado supressão. A supressão pode ocorrer por muitos mecanismos. A **supressão colisional** (ou dinâmica) ocorre quando a molécula em seu estado excitado é desativada ao entrar em contato com o supressor (**Figura 5**), Ia representa a intensidade de energia absorvida.



**Figura 5.** Na esquerda representação de supressão colisional, e a direita as equações.

Para este tipo de supressão, a diminuição de intensidade é determinada pela equação de Stern-Volmer (**Equação 4**), onde  $F_0$  e  $F$  representam a intensidade de fluorescência da sonda na ausência e na presença do supressor respectivamente,  $kq$  é a constante de supressão,

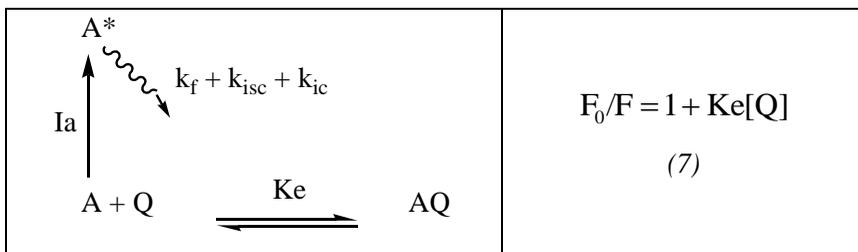
$\tau_0$  é o tempo de vida de fluorescência inicial e  $[Q]$  é a concentração do supressor.

Quando existe supressão colisional também se produz uma diminuição do tempo de vida já que a molécula tem um caminho adicional de desativação do estado excitado (**Equação 5**).

Se dividirmos o tempo de vida na ausência do supressor ( $\tau_0$ ) pelo tempo de vida determinado na presença do supressor colisional ( $\tau$ ) chegamos a uma expressão análoga a de Stern-Volmer (**Equação 6**).

Portanto, no caso de supressão colisional, a representação de Stern-Volmer ( $F_0/F$  vs  $[Q]$ ) e a representação de  $\tau_0/\tau$  vs  $[Q]$  devem ser iguais. Assim, para que ocorra a supressão colisional as moléculas têm que interagir, e a supressão colisional tem um valor máximo que é controlado pela difusão molecular no solvente (constante de velocidade de segunda ordem de  $10^{-10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  em soluções aquosas). Algumas moléculas que atuam como supressores são: oxigênio, halogenetos orgânicos e inorgânicos, aminas e moléculas deficientes de elétrons como acrilamida (Valeur, 2001).

Um segundo mecanismo de desativação é a **supressão estática**. Neste caso, o supressor reage com a molécula fluorescente no estado fundamental, e isso faz com que o tempo de contato entre o supressor e a sonda aumente significativamente, razão pela qual aumenta a probabilidade de desativação do estado excitado por isso a fluorescência diminui (**Figura 6**).

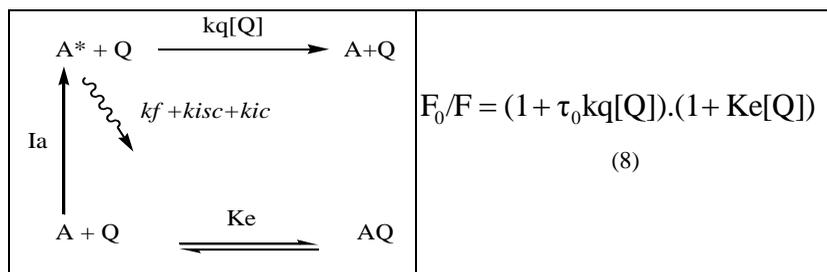


**Figura 6.** Na esquerda representação de supressão estática e a direita equação.

A diminuição da fluorescência correlaciona-se com a concentração de supressor por uma equação análoga à de Stern-Volmer, onde  $Ke$  é a constante de equilíbrio de formação de complexo (**Equação 7**). Para este tipo de supressão o tempo de vida permanece invariável, já que as moléculas no estado excitado não sofrem nenhum tipo de

desativação adicional. Este aspecto permite diferenciar a supressão colisional da estática, já que a espectroscopia convencional, seguindo apenas a diminuição de fluorescência, não permite diferenciar os dois mecanismos já que ambas equações que descrevem a diminuição da intensidade de fluorescência são análogas.

Também é possível que uma molécula seja desativada pelos dois mecanismos simultaneamente, **supressão colisional e estática**, e este tipo de situação experimental está representado na **Figura 7**.



**Figura 7.** Na esquerda representação dos dois tipos de supressão em uma situação experimental e a direita equação.

Neste caso, a equação que define a diminuição de fluorescência tem termos que descrevem cada um dos mecanismos presentes e a dependência em relação à concentração de supressor é de caráter quadrático (**Equação 8**) (Valeur, 2001).

### 1.3.2. Formação de excímeros e exciplexos

Existem muitas moléculas que não reagem em seu estado fundamental, mas quando são excitadas, formam complexos relativamente estáveis. Se as duas moléculas que formam o complexo são da mesma natureza o complexo é denominado de **excímero**, se são de natureza diferente são chamados de **exciplexo**. Tanto excímeros como exciplexos podem ter uma composição estequiométrica 1:1.

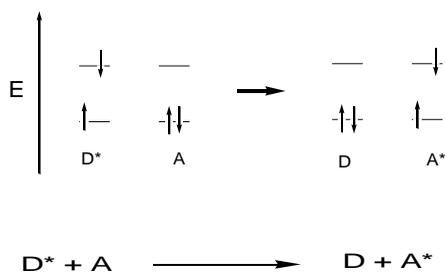
O resultado da formação de excímeros e exciplexos é uma diminuição da fluorescência da molécula (uma vez que a formação do complexo retira uma parte das moléculas excitadas) pela existência do fenômeno de quenching dinâmico. Em certas ocasiões também aparece uma nova banda de emissão em comprimentos de onda maiores. Esta

nova banda corresponde à fluorescência do excímero ou exciplexo. Aparece em comprimentos de onda maiores porque o complexo tem menor energia que as moléculas que o formam (se o complexo tivesse maior energia que as espécies que o formam, não se formaria espontaneamente).

A natureza da ligação nos excímeros e exciplexos são claramente dependentes da excitação. Parte da estabilização ocorre quando um elétron que esta em um orbital ocupado antiligante no estado fundamental, pode ser promovido a um orbital vazio ligante no estado excitado. Uma molécula que promove um elétron a um estado de energia superior se converte em um bom doador de carga, mas o orbital que deixou vazio pode ser ocupado por outro elétron (Klessinger e Michl, 1995).

### 1.3.3. Transferência de energia eletrônica

Outro processo importante que ocorre nos estados excitados é a transferência de energia eletrônica. Uma espécie excitada interage com outra no estado fundamental, doando energia e promovendo na molécula que aceita um elétron para o estado excitado. No processo, a molécula doadora de energia retorna ao estado fundamental (**Figura 8**).



**Figura 8.** Representação esquemática da transferência de energia eletrônica de uma molécula D\* para outra A (adaptado Lakowicz, 2006).

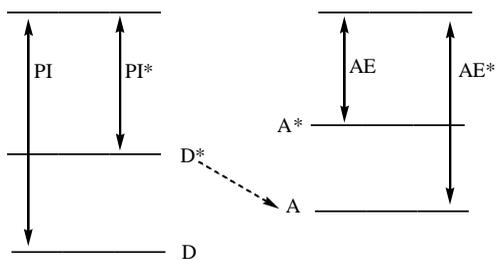
Este processo ocorre quando o espectro de emissão da espécie doadora se sobrepõe com o espectro de absorção da espécie que aceita. Quanto maior é a sobreposição, maior será a eficácia do processo. Porém, o processo de transferência energética não implica emissão nem absorção de fótons por parte do doador (D\*) e aceptor (A).

transferência de energia eletrônica é consequência da interação dos momentos dipolares de transição das espécies doadora e emissora. Devido a isto, este fenômeno se chama também transferência “ressonante” de energia (RET) (Klessinger e Michl, 1995).

#### 1.3.4. Processos de transferência eletrônica fotoinduzidos

Estes processos são de oxidação-redução na qual as espécies que doam e aquelas que aceitam o elétron, ou ambas, estão no estado excitado. Os processos de transferência eletrônica são controlados, em grande parte, pelo potencial de ionização (processos endotérmicos) da espécie doadora, e pela afinidade eletrônica (processo exotérmico) da espécie que aceita. Pode-se dizer que quando a soma de ambas é menor que zero, a transição eletrônica produz-se espontaneamente (deve-se ter em conta que intervêm outros fatores).

As moléculas ao promoverem um elétron a um estado excitado diminuem seu potencial de ionização (PI) e a energia para retirar o elétron é menor. Também a afinidade eletrônica (AE) aumenta o valor absoluto. Desta maneira a excitação favorece os processos de transferência eletrônica (**Figura 9**).



**Figura 9.** Esquema de uma reação de transferência de carga (adaptado Lakowicz, 2006).

Alguns exemplos de moléculas que experimentam processos de transferência de carga fotoinduzida são os complexos dos metais de transição cuja cor característica tem sua origem nestas transições eletrônicas. Algumas aminas também tendem a sofrer este tipo de processo.

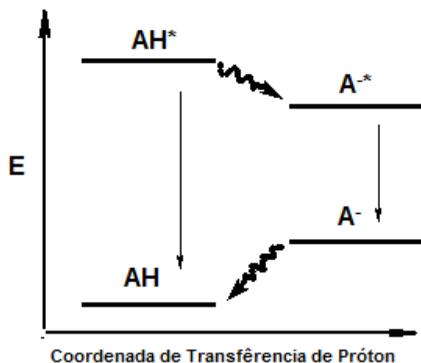
### 1.3.5. Processos de transferência protônica fotoinduzidas

A foto excitação pode aumentar o caráter ácido ou básico de grupos funcionais que já no estado fundamental apresentam propriedades ácidas ou básicas, respectivamente. O incremento da acidez ou basicidade pode ser avaliado mediante o ciclo de Förster.

Para que o processo de transferência protônica tenha lugar, tem-se que dar a circunstância de que o outro componente do par ácido-base esteja nas proximidades da molécula fotoexcitada, de modo que a transferência protônica aconteça durante o curto tempo de vida da molécula no estado excitado. Ou seja, existe uma competição entre os processos de emissão e/ou supressão e aquele de transferência protônica. Visto deste modo, o processo de transferência protônica retira parte das moléculas excitadas para transformá-las em sua forma protonada ou dissociada, se for o caso.

### 1.3.6. Aspectos energéticos da transferência protônica fotoinduzida

Para que a constante de acidez seja elevada e o processo seja eficaz, a energia da espécie dissociada ( $A^{-*}$ ) deve ser menor que a da espécie sem dissociar ( $AH^*$ ). Entretanto, a espécie  $A^{-*}$  tem uma energia superior a da  $AH$  (caso contrário,  $A^{-}$  será a espécie predominante no estado fundamental). Portanto, o espectro de emissão será de menor energia mostrando um deslocamento de Stokes elevado com respeito a absorção da espécie que se excita. O diagrama energético geral de um foto ácido se encontra na **figura 10**.



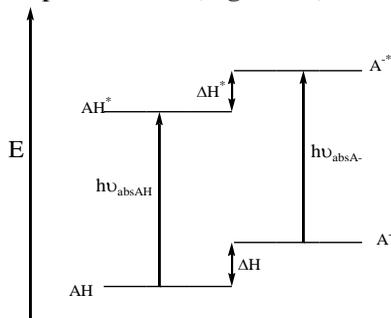
**Figura 10.** Diagrama energético geral de um foto ácido (adaptado Cheatum *et al.*, 2001).

### 1.3.7. Ciclo de Förster

Suponhamos uma espécie AH que experimenta um equilíbrio de dissociação no estado fundamental regulado por uma constante de equilíbrio  $K_a$ .



O ciclo de Förster relaciona as energias dos estados fundamental e excitado das espécies, AH e  $\text{A}^-$ , com os equilíbrios de dissociação de cada estado, descritos por  $K_a$  e  $K_a^*$  (**Figura 11**).



**Figura 11.** Ciclo de Förster para uma espécie AH (adaptado Valeur, 2001).

O esquema da **Figura 11**, permite propor as **equações 9 e 10**:

$$N_A h v_{absAH} + \Delta H^* = N_A h v_{absA} + \Delta H \quad (9)$$

$$\Delta H^* - \Delta H = N_A h (v_A - v_{AH}) \quad (10)$$

Onde  $N_A$  corresponde ao número de Avogadro.

Ainda, considerando-se a relação entre as constantes de equilíbrio e a energia livre de Gibbs (**Equação 11 e 12**):

$$K = \exp(-\Delta G^0/RT) \quad (11)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (12)$$

E, aplicando estas equações aos equilíbrios no estado fundamental e no estado excitado obtêm-se as **equações 13 e 14**.

$$\ln Ka = \frac{\Delta H^0 - T\Delta S^0}{RT} \quad (13)$$

$$\ln Ka^* = \frac{\Delta H^{*0} - T\Delta S^{*0}}{RT} \quad (14)$$

É razoável supor que  $\Delta S^0$  é aproximadamente igual a  $\Delta S^{0*}$  o que permite combinar a **equação 14** com a **equação 13** e, depois de reordenar chega-se na **equação 15**.

$$(\Delta H^0)^* - \Delta H^0 = RT \ln (Ka / Ka^*) \quad (15)$$

Feita a aproximação  $\Delta H^0 \simeq \Delta H$  pode-se igualar as **equações 15 e 10** chegando na **equação 16**.

$$RT \ln (Ka / Ka^*) = N_A h (v_A - v_{AH}) \quad (16)$$

Considerando que  $\ln(a) = 2.303 \log(a)$ , a **equação 16** transforma-se na **equação 17**.

$$2.303 \log (K_a / K_a^*) = \frac{N_A h}{RT} (\nu_A - \nu_{AH}) \quad (17)$$

Por último, reescrevendo  $\log (K_a/K_a^*)$  como  $\Delta pK_a$  e tendo em conta que  $\nu = \frac{c}{\lambda}$  chega-se na expressão geral da equação de Förster **(equação 18)**:

$$\Delta pK_a = pK_a^* - pK_a = \frac{N_A h c}{2.303 RT} \left[ \frac{1}{\lambda_A} - \frac{1}{\lambda_{AH}} \right] \quad (18)$$

Da equação 18 se deduz que :

- i) Quando  $\Delta pK_a < 0 \rightarrow$  o composto é um foto ácido.
- ii) Quando  $\Delta pK_a > 0 \rightarrow$  o composto é um foto base.
- iii) Quando  $\Delta pK_a = 0 \rightarrow$  é uma espécie que não modifica suas propriedades ácido-base ao passar ao estado excitado.

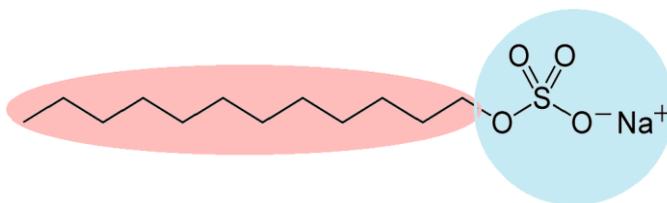
Necessita-se levar em conta, que para a dedução da equação foram feitas duas aproximações. A primeira,  $\Delta S^{0*} \approx \Delta S^*$ , só se cumpre quando a geometria do estado excitado é praticamente igual a do estado fundamental e a segunda,  $\Delta H \approx \Delta H^0$ , só se cumpre em soluções suficientemente diluídas. Finalmente, é importante salientar que não é sempre fácil identificar a transição 0-0. Nestes casos, o erro no cálculo de  $\Delta pK_a$  é significativo e o valor calculado possui apenas caráter qualitativo (Rohatgi-Mukerjee, 1992).

### 1.3.8. Tipos de transferência protônica fotoinduzida

Para moléculas mono funcionais, com um único grupo susceptível de experimentar processos ácido-base sob excitação, a única interação possível será um processo intermolecular entre ela e as moléculas do solvente ou outra molécula em solução. A análise se complica com moléculas bifuncionais onde um dos grupos transforma-se em muito básico e o outro em muito ácido. (Bardez *et al.*, 1997).

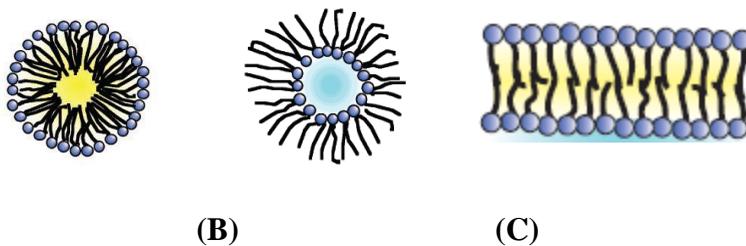
#### 1.4. Micelas, microemulsões e estruturas nanoorganizadas

Surfactantes são moléculas anfífilas que possuem em sua estrutura um grupo (cabeça) hidrofílico e uma cadeia de hidrocarbonetos (cauda) de natureza hidrofóbica (Pool *et al.*, 2005) conforme representado esquematicamente na **Figura 12**. Moléculas com este tipo de estrutura podem associar-se espontaneamente em solução aquosa diluída ( $10^{-1}$  -  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) gerando agregados de vários tipos, formas e tamanhos (**Figura 13**) tais como pequenas micelas globulares, grandes micelas cilíndricas ou vesículas esféricas, sendo que as características dos agregados formados são determinadas pela estrutura molecular do surfactante (Nagarajan,1986; Bunton *et al.*, 1991).



**Figura 12.** Estrutura do surfactante SDS. Parte longa hidrofóbica e parte curta hidrofílica.

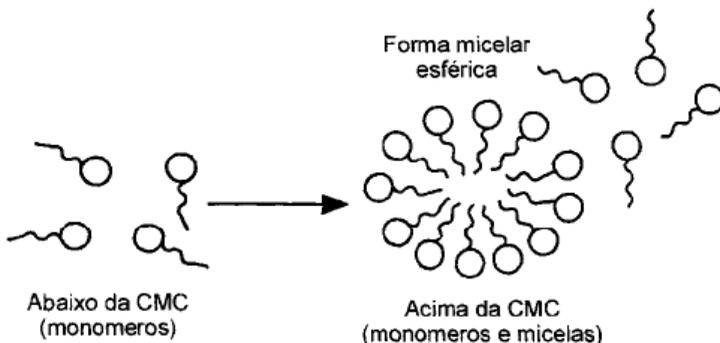
Essas associações ocorrem de modo a minimizar o contato da cauda com as moléculas de água, buscando o decréscimo da energia livre do sistema, o que resulta na formação de diversos agregados (Evans *et al.*, 1986). Se a água fosse capaz de solubilizar da mesma forma tanto a cabeça polar quanto a cadeia alquílica do surfactante, não aconteceria a formação de estruturas organizadas (Pileni, 2003).



**Figura 13.** (A) Representação de uma micela típica, (B) micela reversa e (C) um agregado em forma de bicamada (Pileni, 2003).

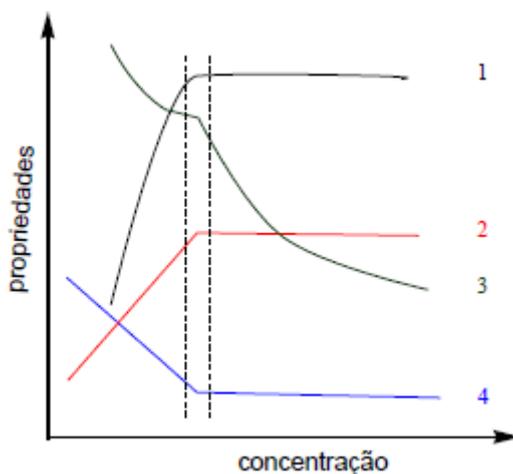
A auto-associação desses anfifílicos é governada por duas forças opostas. A força hidrofóbica, que favorece a expulsão da cauda do surfactante do meio aquoso formando gotículas de fluido orgânico que constituem o interior da micela, e a força repulsiva das cabeças polares que se estendem do interior do agregado para a fase aquosa e limitam a auto-associação em agregados relativamente pequenos (Tanford, 1974).

Agregados micelares associam-se dinamicamente em solução aquosa a partir de certa concentração micelar crítica (cmc). Abaixo da cmc o tensoativo está predominantemente na forma de monômeros, quando a concentração de surfactante está acima da cmc existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas. Em concentrações acima da cmc as micelas possuem um diâmetro entre 3-6 nm com um número de agregação médio de 30-200 monômeros. A cmc depende da estrutura do tensoativo e das condições experimentais como força iônica, contra-íons, temperatura, etc. (**Figura 14**) (Maniasso, 2001).



**Figura 14.** Formação de um agregado micelar (Maniasso, 2001).

O processo de formação dos agregados ocorre num intervalo pequeno de concentrações e pode ser detectado pela variação brusca produzida em propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do tensoativo. Exemplos de propriedades são a tensão superficial, detergentência, pressão osmótica e condutividade (só para tensoativos iônicos), como pode ser visto na **Figura 15** (Maniasso, 2001).

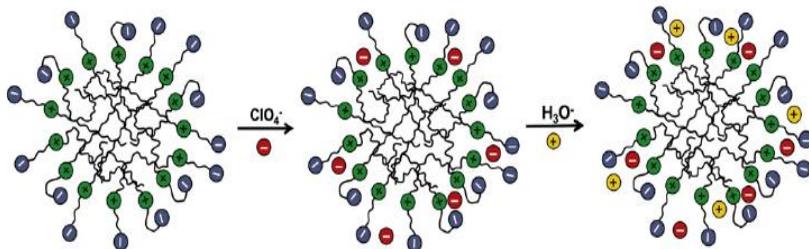


**Figura 15.** Variação de algumas propriedades físico-químicas em função da concentração do tensoativo: 1) Detergentência; 2) Pressão osmótica; 3) Condutividade equivalente; 4) Tensão superficial. A área hachurada corresponde a cmc (Adaptado Maniasso, 2001).

### 1.5. Efeito Camaleão

Micelas dipolares iônicas são formalmente neutras, mas promovem a incorporação específica de ânions, tornando a superfície aniônica e aumentando a concentração de íons de hidrogênio na pseudofase micelar. (Tondo *et al.*, 2007; Priebe *et al.*, 2008; Priebe *et al.*, 2012). Este efeito é chamado de efeito camaleão (**Figura 16**) e pode ser monitorizado por eletroforese capilar (CE), e outros métodos físicos que mostram o aparecimento de cargas negativas na superfície micelar. A ligação de ânions às micelas de sulfobetáínas segue a série de Hofmeister e, aumenta para ânions menos fortemente hidratados. (Tondo *et al.*, 2007; Marte *et al.*, 2007; Priebe *et al.*, 2008; Priebe *et al.*,

2012). Esta ordem de ligação depende da concentração e natureza dos sais adicionados e, tipicamente, satura com menos de 30% de ânions por grupo de cabeça do surfactante. (Marte *et al*, 2007; Farrukh *et al*, 2008; Priebe *et al*, 2010).



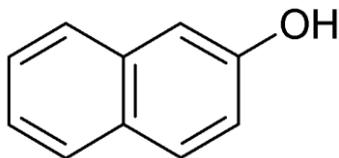
**Figura 16.** Representação do efeito camaleão (Drinkel *et al.*, 2013).

Ânions perclorato em micelas dipolares iônicas competem fortemente com  $\text{OH}^-$ , diminuindo significativamente sua concentração na superfície. Adição de  $\text{NaClO}_4$  inibe fortemente as reações de íons hidróxido, como a hidrólise catalisada por base de anidrido benzóico em micelas de 1-sulfonato-3-(tetradecildimetilamônio)propano (SB3-14). O caráter aniônico promovido pela adição de sal em micelas dipolares iônicas permite concentrar íons hidrônio o que facilita, por exemplo, a catálise ácida específica da reação de hidrólise de 2-(p-heptyloxiphenyl)-1,3-dioxolano (HPC), bem como desloca o equilíbrio de protonação do ácido 1-hidroxi-2-naftóico. Este tipo de efeito conhecido como camaleão foi recentemente examinado detalhadamente em relação a natureza dos surfactantes, dos sais adicionados, do tipo de solvente e do tipo de micelas formadas (Drinkel *et al.*, 2013)

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Estudar a interação da sonda fluorescente 2-Naftol (estrutura representada na **Figura 17**) com surfactantes dipolares iônicos tipo sulfobetaínas na presença de ânions.



**Figura 17.** Estrutura da sonda fluorescente 2NOH.

### 2.2 Objetivos específicos

- Estudar o efeito de sais nas propriedades fotofísicas da sonda fluorescente.
- Descrever o efeito da presença ou não de surfactantes no rendimento quântico e na dissociação da mesma, no estado excitado.
- Determinar a concentração micelar crítica (cmc) dos surfactantes por fluorescência.

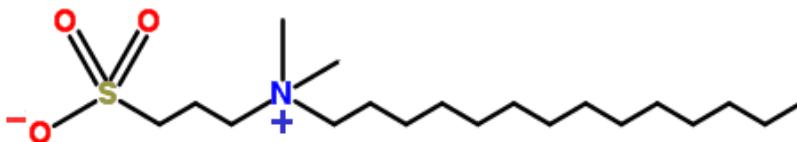


### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Sonda fluorescente, reagentes, soluções e materiais

Em geral, todos os compostos utilizados foram livres de impurezas como: 2-Naftol (específicos para a aplicação em estudos fluorimétricos), acetato de sódio, formiato de sódio, fluoroacetato de sódio e trifluoroacetato de sódio e hidróxido de sódio. O ácido clorídrico utilizado foi do tipo Merck-SUPRAPUR. A água desionizada possui resistividade  $> 17,9 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ , obtida do desionizador NANOpure modelo D4744.

Os surfactantes utilizados foram 1-sulfonato-3-(tetradecildimetilamônio)propano (SB3-14, mostrado na **Figura 18**), 1-sulfonato-3-(dodecildimetilamônio)propano (SB3-12), 1-sulfonato-3-(decildimetilamônio)propano (SB3-10).



**Figura 18.** Estrutura do surfactantes SB3-14.

#### 3.2 Equipamentos

Além de materiais permanentes, nos laboratórios onde foi realizado o trabalho existe uma série de equipamentos que incluem: tensiômetro digital, densímetro digital, refratômetro, viscosímetro cromatógrafo iônico, espectrofluorímetro, espectrofotômetro UV-Vis, titulador, potenciômetro e condutivímetro e pequenos equipamentos que incluem computadores, banhos termostatizados, bombas de vácuo, agitadores, evaporadores, etc.

As determinações espectroscópicas foram realizadas no Lab-203 que possui uma câmara limpa (TROX série 2061, modelo FLV-CLIB2; fluxo laminar) que funciona utilizando sistemas de ventiladores de insuflamento e exaustão, além de filtros especiais, visando obter uma atmosfera com um número de partículas em suspensão controlada. O laboratório possui controle para partículas de  $0,3 - 0,5 \mu\text{m}$ . A contagem do número de partículas é realizada pelo Núcleo de Manutenção da UFSC, o qual está credenciado pelo IMETRO, e utiliza um aparelho de

contagem de partículas tipo: MEI-ONE 277-B, calibrado pela Instrutécnica (São Paulo).

A cubeta utilizada no trabalho é de quartzo, com um caminho óptico de 1 cm, com um volume máximo de 3,9 mL.

### 3.2.1 Espectrofotometria de fluorescência em estado estacionário

Os espectros de emissão de fluorescência foram registrados em um espectrofluorímetro Varian modelo Cary Eclipse. Este equipamento utiliza como fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio de 450 W e permite ajustar tamanhos de fenda e voltagens.

### 3.2.2 Espectrofotometria de fluorescência resolvida no tempo

Para as determinações de tempos de vida foi utilizado um equipamento EasyLife, equipado com LEDs de 280, 370, 445, 505 ou 525 nm como fontes de excitação.

### 3.2.3. Potenciometria

Para realizar a titulação fluorimétrica foi determinado o pH da solução utilizando um potenciômetro Metrohm modelo 713.

### 3.2.4. Eletroforese capilar

A eletroforese capilar foi monitorizada num sistema Agilent CE com detector de arranjo de diodos, em 25 °C. Tampão borato, pH 9,0, foi usado para evitar os efeitos do pH sobre o fluxo eletrosmótico, já que em pH mais elevado a carga dos grupos Si-O afeta o potencial zeta e o fluxo. As amostras foram introduzidas por injeção hidrodinâmica a 50 mbar / 5 s. A análise foi realizada em um capilar de sílica fundida (Polymicro Technologies) comprimento total de 60,0 cm e eficaz de 51,5 cm, com 50 µm de diâmetro interno.

## 3.3 Tratamento de dados

Para a análise dos resultados experimentais foi empregado o programa comercial Origin versão 8.0. Este programa realiza os ajustes

a partir de funções que proporcionam um melhor ajuste dos resultados experimentais, obtendo valores estimados daqueles parâmetros que não podem ser obtidos por meio de medidas diretas.

### 3.4. Procedimentos experimentais

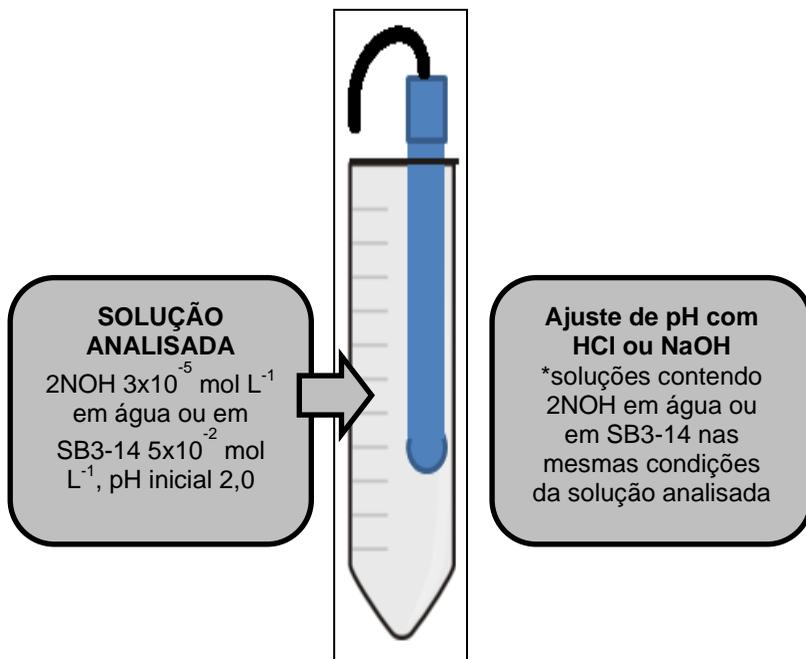
#### 3.4.1. Titulações da sonda em meio aquoso e micelar

Foram realizadas as titulações fluorimétricas, primeiramente em meio aquoso e posteriormente em meio micelar, utilizando o surfactante dipolar iônico SB3-14. A sonda foi titulada em duas etapas, ou seja, do pH 0,0 a 2,0 e de 2,0 a 12,0. Para os valores de pH < 2,0, foram feitas 3 soluções da sonda (A, B e C), conforme descrito no fluxograma da **Figura 19**. Logo 2 mL da solução A foram colocadas na cubeta e então foi realizada a primeira medida em pH 2, na sequência foram adicionadas sucessivas alíquotas da solução B até pH 1,0. Por último o mesmo procedimento foi adotado com a solução C até próximo a pH 0.

SOLUÇÃO A	SOLUÇÃO B	SOLUÇÃO C
$2\text{NOH } 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em água ou em SB3- $14,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$	$2\text{NOH } 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em água ou em SB3- $14,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,65 \text{ mol L}^{-1}$	$2\text{NOH } 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em água ou em SB3- $14,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$

**Figura 19.** Soluções utilizadas para titulações da sonda.

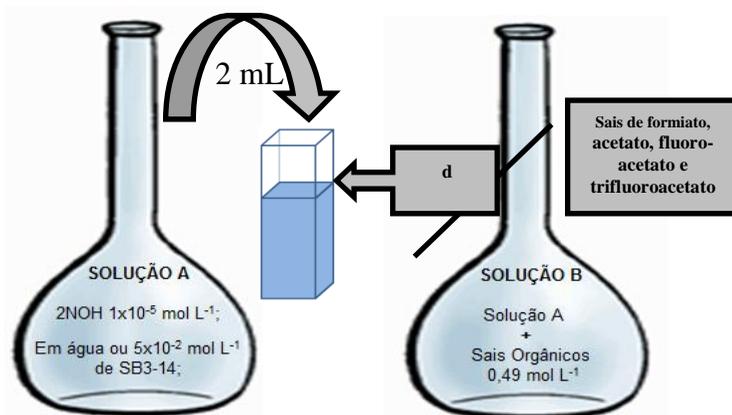
A segunda etapa foi feita em uma solução de 10 mL com a sonda a pH 2,0, utilizando um pHmetro e um tubo Falcon (**Figura 20**). Logo uma alíquota de 2 mL era colocada na cubeta e feita a medida de fluorescência, sendo esta alíquota devolvida para o tubo e variando o pH até 12,0 sempre fazendo medidas sucessivas de emissão de fluorescência.



**Figura 20.** Representação do procedimento da etapa 2 das titulações da sonda.

#### 3.4.2. Transferência de próton no estado excitado

Os experimentos para transferência de próton no estado excitado foram realizados utilizando duas soluções A e B, onde foi feito 5 mL destas soluções e suas composições são descritas no fluxograma da **Figura 21**. Ambas as soluções foram ajustadas em pH 6,5 - 7,0 e então foi retirada da solução A uma alíquota de 2 mL e colocada na cubeta e assim foi realizada a primeira medida de emissão e tempo de vida de fluorescência, em seguida foram adicionadas a cubeta sucessivas alíquotas da solução B e por sua vez cada uma delas fazendo novas medidas até concentrações de sais aproximadamente  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 21.** Fluxograma do procedimento experimental de transferência de prótons.

### 3.4.3. Incorporação de ânions na superfície micelar do surfactante

A incorporação de ânions na superfície micelar foi realizada por eletroforese capilar no laboratório de Eletroforese Capilar no departamento de química da UFSC, sob a coordenação do professor Gustavo A. Mücke e com auxílio do doutorando Daniel Spudeit.

O sistema foi operado sob polaridade normal e 30 kV. O capilar foi condicionado por ondas de 1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH (5 min), água desionizada (5 min) e uma solução de eletrólito (10 min). Entre experiências, o capilar foi recondicionado por uma lavagem com pressão de eletrólito contendo 3 mmol L<sup>-1</sup> de borato de sódio (2 min). A mobilidade micelar foi acompanhada pela migração do pireno ligado à micela (1 μ mol L<sup>-1</sup>) e acetona (0,1%) foi utilizada como marcadora do fluxo eletrosmótico. (Marte *et al*, 2007)

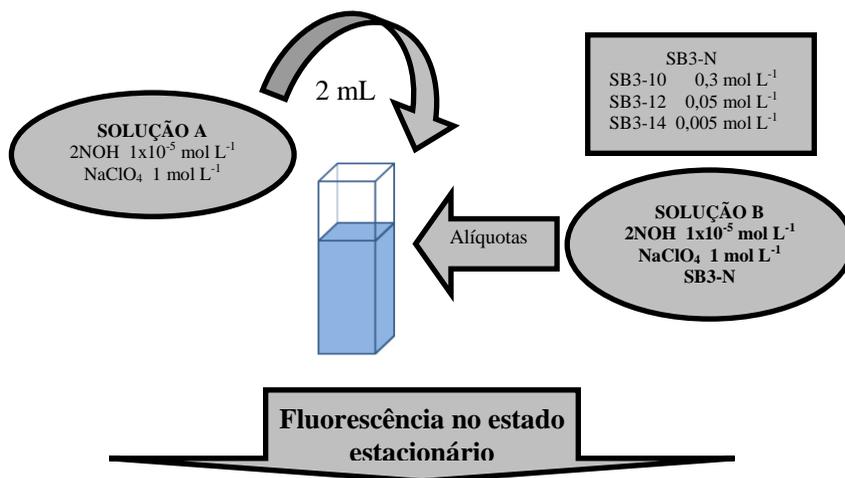
As distribuições dos ânions entre a pseudofase aquosa e micelar medida pela mobilidade eletroforética (μ m<sup>2</sup>, V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) em micelas dipolares iônicas são dadas pela **equação 19**:

$$\mu = \frac{L_{eff}}{E} \left( \frac{1}{t_{app}} - \frac{1}{t_{eo}} \right) \quad (19)$$

onde E é a intensidade do campo elétrico aplicado (V m<sup>-1</sup>), L<sub>eff</sub> é o comprimento eficaz do capilar e t<sub>app</sub> e t<sub>eo</sub> são os tempos de migração da micela e o fluxo electrosmótico, respectivamente.

### 3.4.4. Determinação da cmc por fluorescência

Para realizar a determinação da cmc por fluorescência foram preparadas duas soluções de acordo com o fluxograma da **Figura 22**. Em uma cubeta foi colocado 2 mL da solução A e, em seguida, foi realizada a medida de fluorescência no estado estacionário. Nesta solução foram adicionadas alíquotas da solução B, contendo concentrações diferentes de SB3-n e em seguida foram realizadas as medidas de fluorescência no estado estacionário.



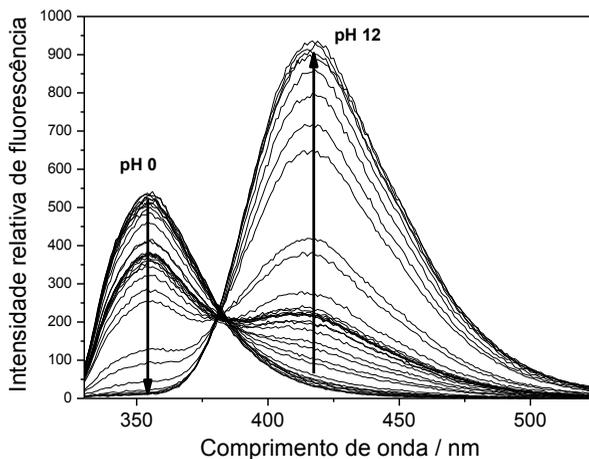
**Figura 22.** Fluxograma do procedimento experimental da determinação da cmc por fluorescência.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Títulações das sondas em meio aquoso e micelar

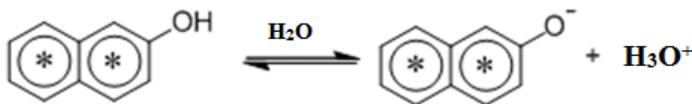
#### 4.1.1. Titulação em meio aquoso

A sonda 2-naftol (2NOH) já teve suas propriedades fotoquímicas bastante estudadas (Forster, 1950; Weller, 1958; Rosemberg e Brinn, 1972; Silva, 2012). Nos espectros de emissão da **Figura 23**, pode ser observada a variação de intensidade nas bandas em 360 nm e 420 nm, que ocorre a medida que vai sendo variado o pH do meio, ou seja, aumentando o pH, vai aumentando a intensidade em 420 nm e diminuindo em 360 nm.



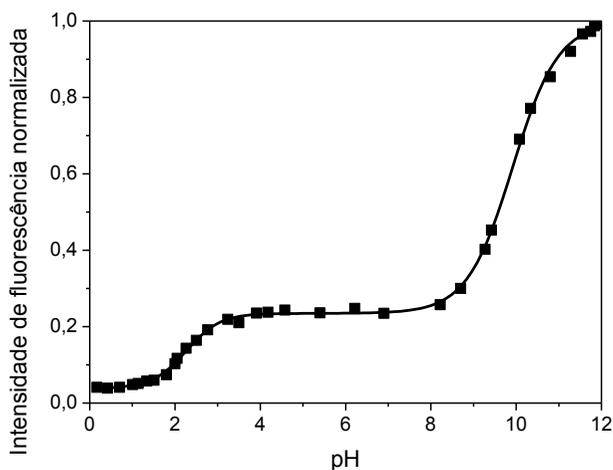
**Figura 23.** Espectros de emissão da sonda 2NOH em função do pH em meio aquoso com excitação em 280 nm.

Na **figura 23** formou-se um ponto isobéstico, no qual indica que ocorre uma mudança na espécie fluorescente indicada na **figura 24**, que muda a medida que é mudado o pH do meio.  $H_3O^+$



**Figura 24.** Reação de mudança de espécie fluorescente.

Com os resultados obtidos nos espectros da **figura 23** é possível plotar um gráfico de intensidade de fluorescência em 420 nm, com a variação de pH, que é apresentado na **Figura 25**. Com este gráfico é possível obter os pKa da sonda 2NOH no estado excitado.



**Figura 25.** Titulação fluorimétrica da sonda 2NOH em meio aquoso, acompanhando a emissão em 420 nm.

Entre o primeiro e o segundo patamares obtém-se o  $pK_a^*$  do estado excitado e entre o segundo e o terceiro patamares obtém-se o  $pK_a$  do estado fundamental. Portanto os valores obtidos experimentalmente estão apresentados na **Tabela 1**, juntamente com valores da literatura.

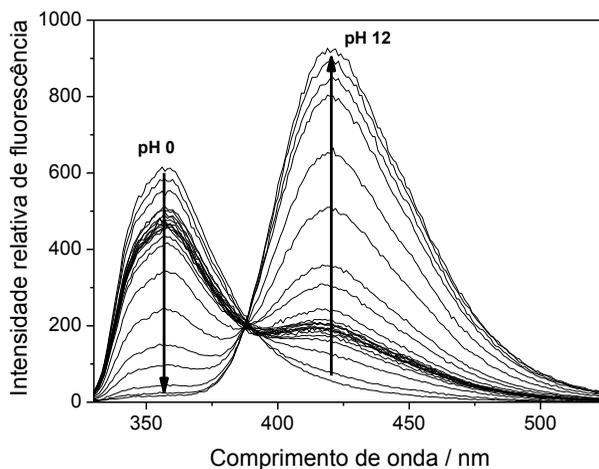
**Tabela 1.** Valores de  $pK_a$  e  $pK_a^*$  obtidos experimentalmente e nas literaturas:

	$pK_a^*$	$pK_a$
Experimental	$2,80 \pm 0,19$	$9,51 \pm 0,05$
Literatura	$2,8^{a,c}, 2,78^d$	$9,45^{a,b}$ e $9,3^d$

a-Rosenberg e Brin, b-Selinger e Weller, c-Willian e Ludwing, d-Selinger e Harris

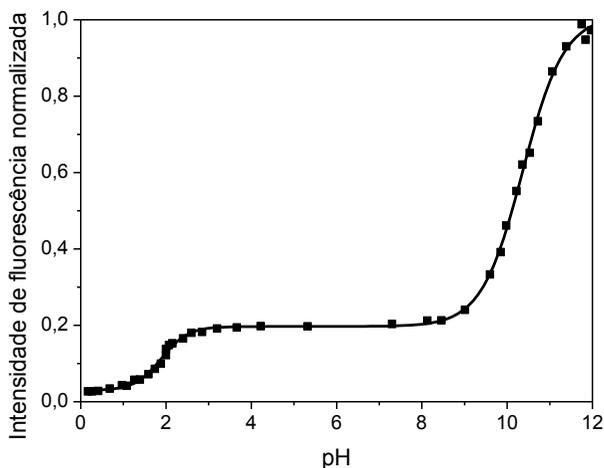
#### 4.1.2. Titulação em meio micelar

A mudança de pH em meio micelar dipolar iônico de SB3-14 na presença da sonda 2NOH, faz com que os espectros também mudem, similarmente ao o observado em meio aquoso (**Figura 26**). Silva (2012), observou também que a intensidade de fluorescência aumenta em função da concentração de SB3-14, isto é um indício de que na incorporação de 2NOH na micela aumenta o rendimento quântico da sonda.



**Figura 26.** Espectros de emissão da sonda 2NOH em função do pH em meio micelar ( $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de SB3-14) com excitação em 280 nm.

A titulação de 2NOH em micelas de SB3-14 mostra um patamar entre os pHs 3 e 9, que corresponde ao íon naftolato excitado,  $2\text{NOH}^*$ , representado na **Figura 27**.



**Figura 27.** Titulação fluorimétrica da sonda 2NOH em presença de 0,05 M SB3-14, acompanhando a emissão em 420 nm.

Da mesma forma que se obteve os valores de  $pK_a$  da sonda em meio aquoso foi feito para se obter em meio micelar e os resultados são apresentados na **Tabela 2**, onde é possível observar que há uma variação considerável dos valores de  $pK_a$ , mesmo no estado fundamental como no estado excitado.

**Tabela 2.** Valores de  $pK_a$  e  $pK_a^*$  obtidos experimentalmente:

	$pK_a^*$	$pK_a$
Experimental	$1,89 \pm 0,04$	$10,36 \pm 0,02$

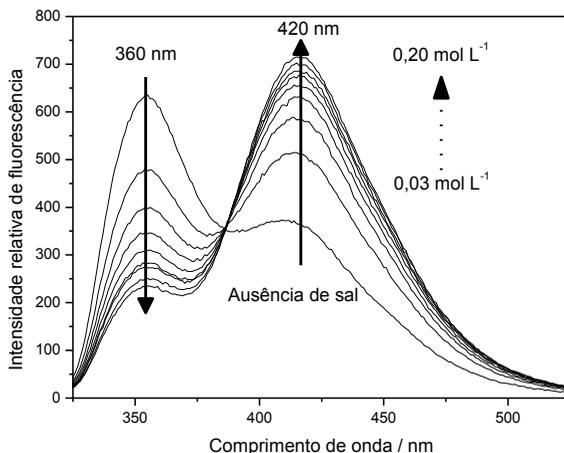
## 4.2. Transferência de prótons no estado excitado

### 4.2.1. Transferência de próton em meio aquoso

#### 4.2.1.1. Acetato de sódio

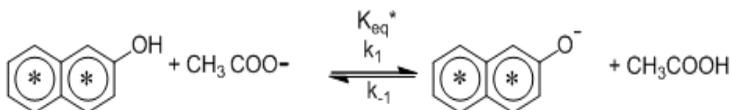
A **Figura 28** mostra os espectros de emissão de fluorescência obtidos quando acetato de sódio é adicionado em uma solução de 2NOH em meio aquoso. Pode ser observado o aumento da intensidade de emissão da espécie aniônica ( $2NO^*$ ) no comprimento de onda de 420

nm e a diminuição da intensidade de emissão da espécie neutra ( $2\text{NOH}^*$ ) em 360 nm.



**Figura 28.** Espectros de emissão de fluorescência da sonda 2NOH em meio aquoso em função da adição de acetato de sódio em pH 7,0, com excitação em 280 nm.

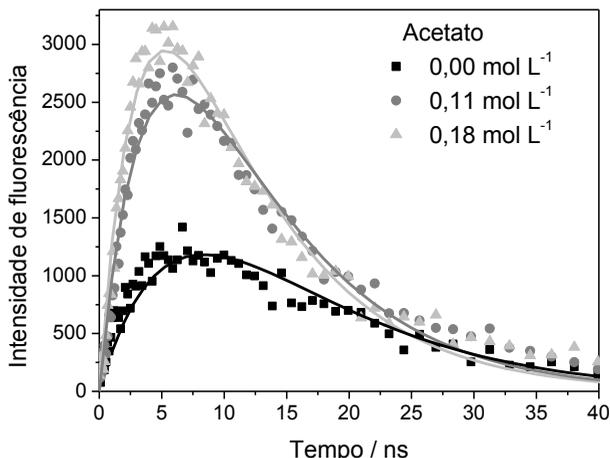
O efeito observado na reação é ocasionado pela transferência de próton da sonda 2NOH no estado excitado para o íon acetato, como pode ser visto na **Figura 29**.



**Figura 29.** Reação de transferência de próton da sonda 2NOH para o ânion acetato.

A constante de velocidade ( $k_1$ ) da reação do 2NOH (**Figura 29**) pôde ser obtida utilizando os espectros de fluorescência resolvida no tempo que estão representados na **Figura 30**. Nestas medidas foi utilizado um filtro de 420 nm, para que fosse possível somente visualizar as espécies acima desse comprimento de onda. Esta

providência experimental garante que seja vista somente o aparecimento e desaparecimento da espécie aniônica  $2\text{NO}^{*-}$ .



**Figura 30.** Espectros de fluorescência resolvida no tempo da sonda  $2\text{NOH}$  em meio aquoso em função da adição de acetato de sódio em pH 7,0, com LED de 280 nm e filtro em 420 nm.

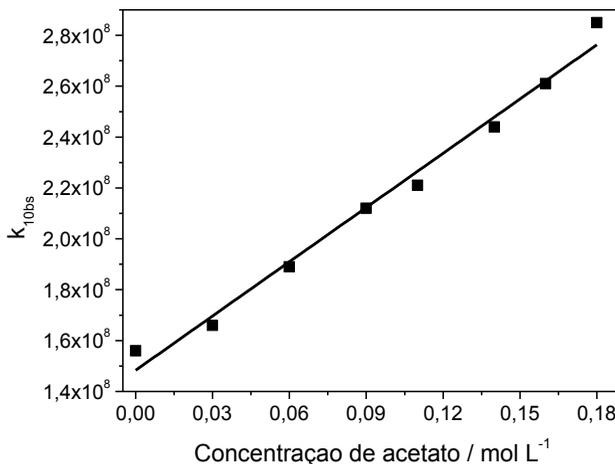
As constantes de velocidade para a transferência de próton ( $k_1$ ) a reação de  $2\text{NOH}^*$  com acetato ou com água ( $k_0$ ) e para o decaimento da fluorescência de  $2\text{NO}^{*-}$  ( $k_f$ ), foram calculados utilizando as **equações 20 a 22**.

$$t_{\max} = \ln(k_f/k_{1\text{obs}})/(k_f - k_{1\text{obs}}) \quad (20)$$

$$I_{(t)} = [(k_{1\text{obs}} \times I_{\max}) / (k_f - k_{1\text{obs}})] [\exp(-k_{1\text{obs}} t) - \exp(-k_f t)] \quad (21)$$

$$k_{1\text{obs}} = k_0 + k_1 [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (22)$$

onde,  $t_{\max}$  representa o tempo necessário para alcançar a intensidade máxima da fluorescência ( $I_{\max}$ ) e  $I_{(t)}$  representa a intensidade de fluorescência como uma função do tempo. As constantes de velocidade para a transferência de próton ( $k_{1\text{obs}}$ ) em função da concentração de acetato de sódio são mostradas na **Figura 31**. O coeficiente angular da reta corresponde ao valor da constante de velocidade da transferência de próton ( $k_1$ ) que foi de  $9,58 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

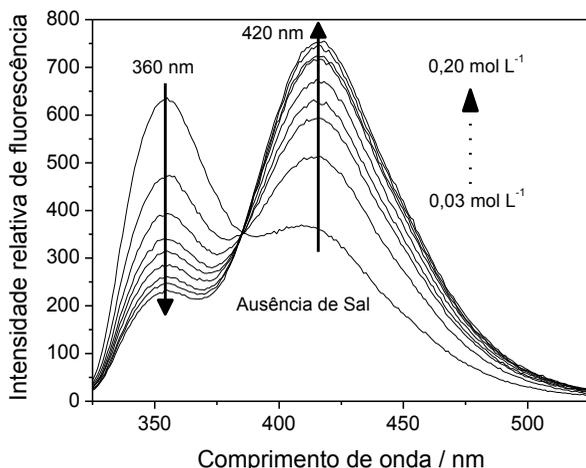


**Figura 31.** Constantes de velocidade ( $k_{10bs}$ ) em função da concentração de acetato de sódio em meio aquoso em pH 7,0.

Durante os experimentos também foi acompanhado o pH da solução, o qual se manteve constante durante o processo. E este é um dado importante para que se possa afirmar que de fato neste sistema ocorre uma reação de transferência de próton no estado excitado.

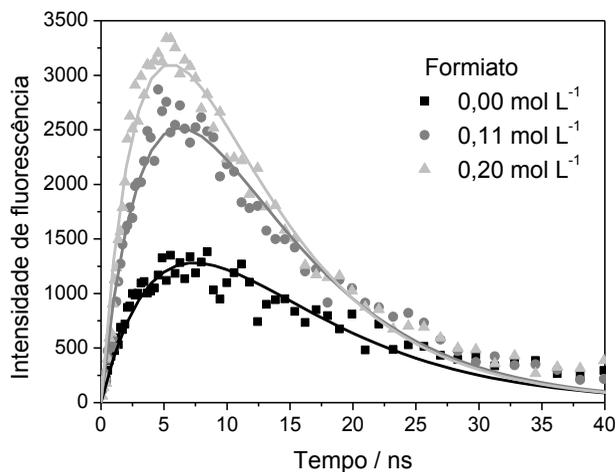
#### 4.2.1.2. Formiato de sódio

Para o caso do formiato de sódio em meio aquoso, o efeito é semelhante daquele observado no estado estacionário com acetato de sódio. Ocorre um aumento da banda em 420 nm e a diminuição em 360 nm a medida que é adicionado formiato de sódio na solução (**Figura 32**).

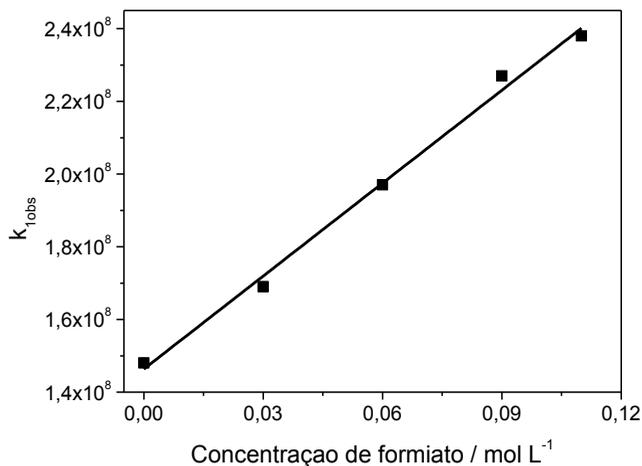


**Figura 32.** Espectros de emissão de fluorescência da sonda 2NOH em meio aquoso em função da adição de formiato de sódio em pH 7,0, com excitação em 280 nm.

A constante de velocidade ( $k_1$ ), também podem ser obtidas dos espectros de fluorescência resolvida no tempo (**Figura 33**), tratando os dados de acordo com as **equações 20-22**, conforme mostrado na **Figura 34**. O valor de constante de velocidade de transferência de próton ( $k_1$ ) obtido foi de  $8,52 \times 10^{-8} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , um valor menor do que aquele obtido com acetato de sódio. Assim, pode-se observar que houve uma diminuição de constante de velocidade que segue a diminuição dos pKas da forma ácida conjugada dos sais estudados (  $\text{pKa} = 4,74$  para ácido acético e  $3,58$  do ácido fórmico), o que nos indica que a constate de velocidade de transferência de próton pode estar relacionada com os pKas do aceptor de próton.



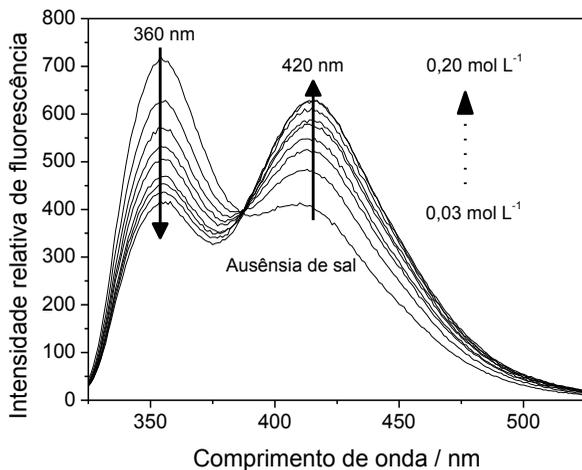
**Figura 33.** Espectros de fluorescência resolvida no tempo da sonda 2NOH em meio aquoso em função da adição de formiato de sódio em pH 7,0, com LED de 280 nm e filtro em 420 nm.



**Figura 34.** Constantes de velocidade ( $k_{1\text{obs}}$ ) em função da concentração de formiato de sódio em meio aquoso em pH 7,0.

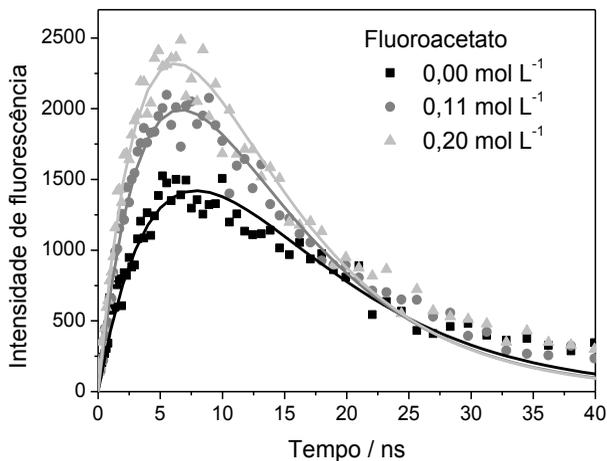
#### 4.2.1.3. Fluoroacetato de sódio

Nas medidas com fluoroacetato de sódio, foi possível observar que os espectros de fluorescência no estado estacionário (**Figura 35**) tiveram uma variação muito menor na banda de 420 nm, comparadas com os sais estudados anteriormente. Este resultado indica que a transferência de próton é mais lenta.

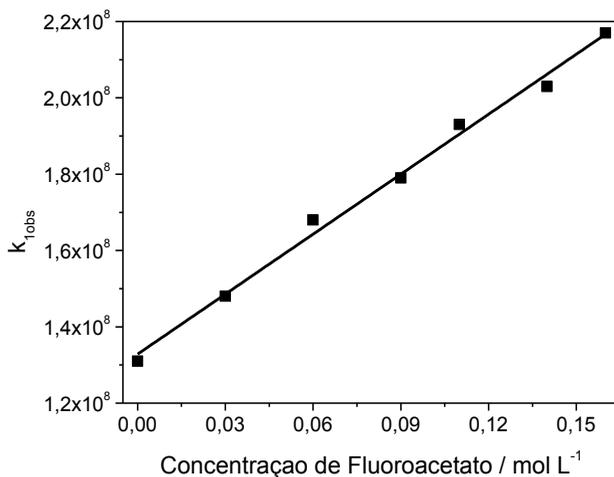


**Figura 35.** Espectros de emissão de fluorescência da sonda 2NOH em meio aquoso em função da adição de fluoroacetato de sódio em pH 7,0, com excitação em 280 nm.

Na **Figura 36** é possível observar que também ocorre uma variação menor na intensidade da fluorescência resolvida no tempo e, logo na **Figura 37**, pode-se verificar que a constante de velocidade de transferência de próton é consideravelmente menor ( $k_1 = 5,24 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), o qual pode ter sido provocado pelo baixo pKa (2,60) do ácido fluoroacético que está próximo ao pKa da sonda 2NOH\* (Pedro, Mora, Silva *et al*, 2012).



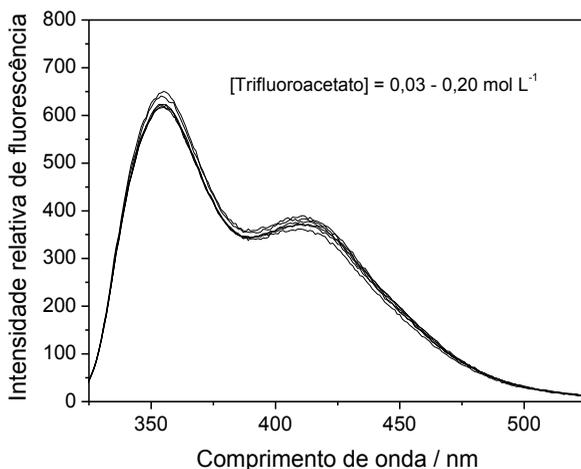
**Figura 36.** Espectros de Fluorescência resolvida no tempo da sonda 2NOH em meio aquoso em função da adição de fluoroacetato de sódio em pH 7,0, com LED de 280 nm e filtro em 420 nm..



**Figura 37.** Constantes de velocidade ( $k_{1\text{obs}}$ ) em função da concentração de fluoroacetato de sódio em meio aquoso em pH 7,0.

#### 4.2.1.4. Trifluoroacetato de sódio

No caso do trifluoroacetato de sódio, pode-se observar na **Figura 38**, com a adição deste sal na solução da sonda 2NOH, não ocorreu nenhuma variação considerável, portanto é um indicativo que neste caso não ocorreu nenhuma reação com este sal. Isso pode ser explicado pelo pKa do ácido trifluoroacético, que bastante inferior ao pKa da sonda 2NOH\* e próximo zero (0,26) e com isso sendo uma molécula que não possui basicidade suficiente para retirar o próton do 2NOH\*.



**Figura 38.** Espectros de emissão de fluorescência da sonda 2NOH em meio aquoso em função da adição de trifluoroacetato de sódio em pH 7,0, com excitação em 280 nm.

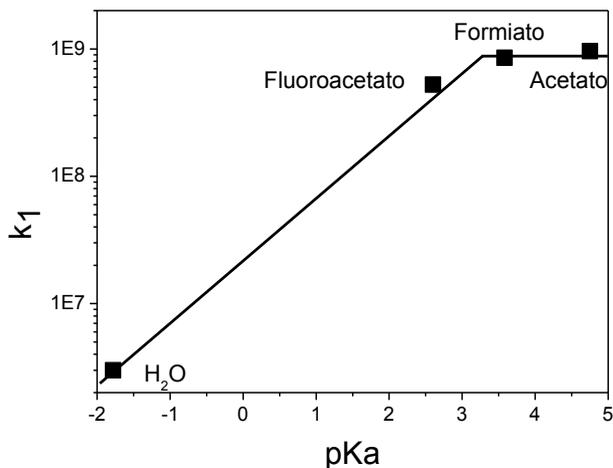
#### 4.2.1.5. Efeito do pKa na constante de velocidade

O conjunto de constantes de velocidade calculadas nos itens mostrados anteriormente está apresentado na **Tabela 3**.

**Tabela 3.** Constantes de velocidade ( $k_1$ ) e valores de pKa dos sais em meio aquoso:

Ânions	pKa	$k_1, M^{-1}s^{-1}$
Acetato	4,74	$(9,59 \pm 0,33) \times 10^8$
Formiato	3,58	$(8,52 \pm 0,36) \times 10^8$
Fluoroacetato	2,60	$(5,24 \pm 0,19) \times 10^8$
Trifluoroacetato	0,25	Não observado
Água	-1,78	$(0,03) \times 10^8$

Logo com os dados da **Tabela 3** é possível gerar um gráfico de pKa versus a constante de velocidade de transferência de próton ( $k_1$ ), o qual é mostrado na **Figura 39**, onde observa-se que a constante de velocidade tende a atingir um valor constante para sais derivadas de ácidos com um maior valor de pKa. Os valores das constantes estão bem próximos a limite controlado por difusão que é em torno de  $10^{-10} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

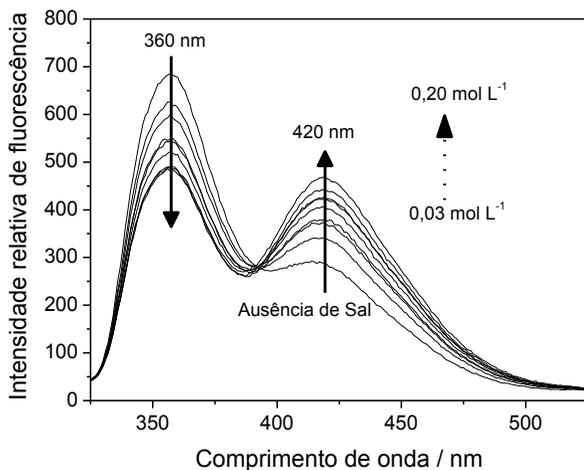


**Figura 39.** Variação da constante de velocidade para a reação de transferência de prótons em função do pKa do ácido conjugado da base utilizada.

## 4.2.2. Transferência de próton em meio micelar

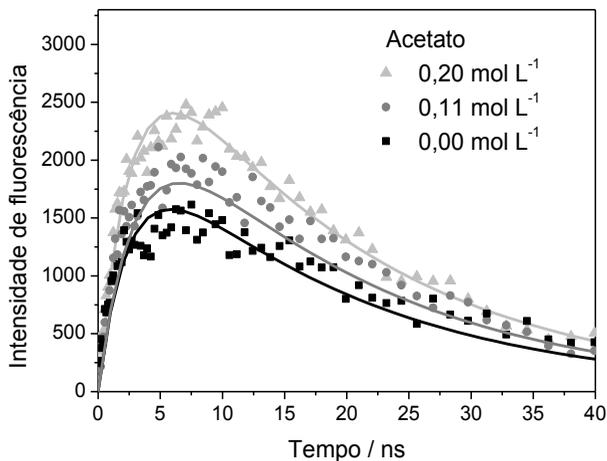
### 4.2.2.1. Acetato de sódio

No estudo da reação de transferência de prótons em meio micelar de SB3-14 entre diversos ânions e a sonda 2NOH, é possível observar que na adição de acetato de sódio ocorre a transferência de próton, porém o efeito é nitidamente inferior ao observado quando o mesmo sal é adicionado em meio aquoso, **Figura 40**.

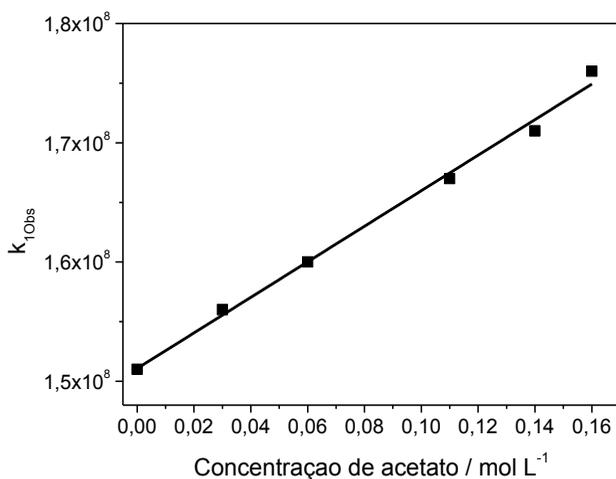


**Figura 40.** Espectros de emissão de fluorescência da sonda 2NOH em meio micelar ( $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de SB3-14) em função da adição de acetato de sódio em pH 7,0, com excitação em 280 nm.

No espectro de fluorescência resolvida no tempo (**Figura 41**), também pode-se constatar que ocorreu uma diminuição na intensidade de fluorescência, isso indica a diminuição da constante de velocidade (**Figura 42**) que foi de  $1,49 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , a qual é aproximadamente 6 vezes menor daquela obtida em meio aquoso ( $9,59 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Este resultado pode estar relacionado com uma menor incorporação do acetato na micela, permanecendo na pseudo-fase aquosa.



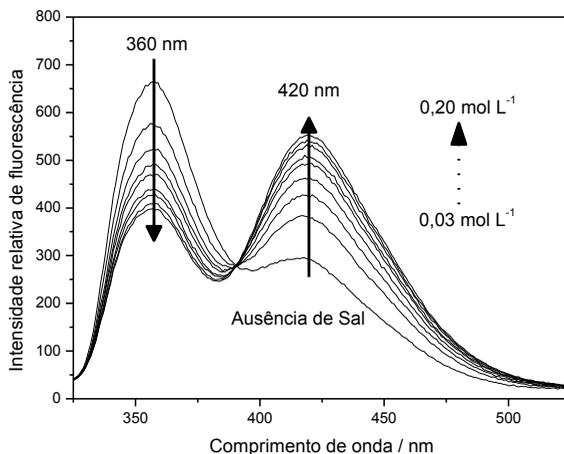
**Figura 41.** Espectros de fluorescência resolvida no tempo da sonda 2NOH em meio micelar ( $5 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> de SB3-14) em função da adição de acetato de sódio em pH 7,0, com LED de 280 nm e filtro em 420 nm.



**Figura 42.** Constantes de velocidade ( $k_{1\text{obs}}$ ) em função da concentração de acetato de sódio em meio micelar de SB3-14 em pH 7,0.

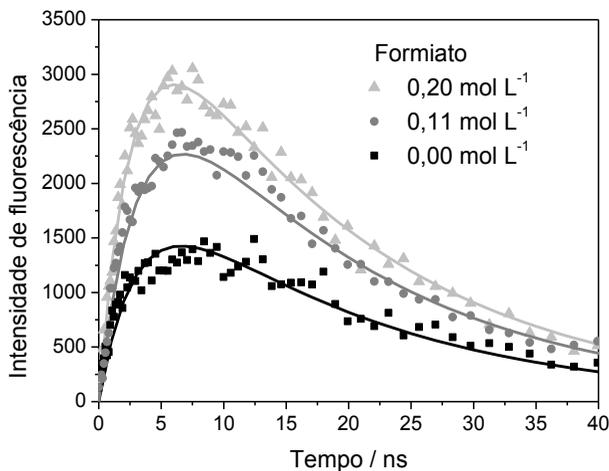
#### 4.2.2.2. Formiato de sódio

Na presença de formiato de sódio, em micelas de SB3-14, é possível observar no espectro de fluorescência no estado estacionário da **Figura 41**, que a transferência de próton também é reduzida tomando como referência o mesmo sal em meio aquoso.

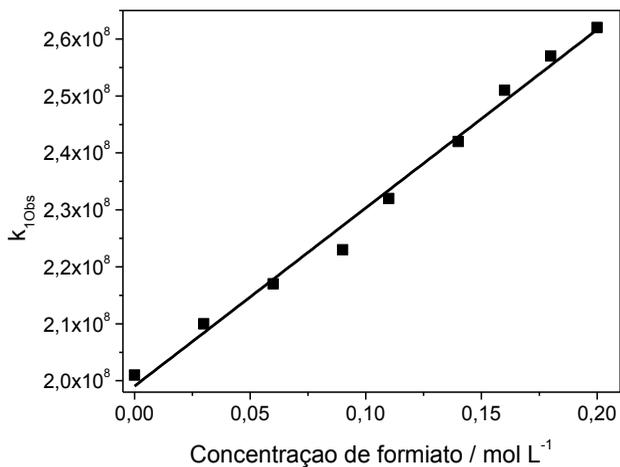


**Figura 43.** Espectros de emissão de fluorescência da sonda 2NOH em meio micelar ( $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de SB3-14) em função da adição de formiato de sódio em pH 7,0, com excitação em 280 nm.

No gráfico da intensidade de fluorescência resolvida no tempo mostrado na **Figura 44**, bem como nas constantes de velocidade mostradas na **Figura 45** pode-se observar que a constante de velocidade ( $3,13 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) chega a ter uma redução de 3 vezes em comparação com o resultado obtido em água ( $8,52 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), na ausência de agentes tensoativos.



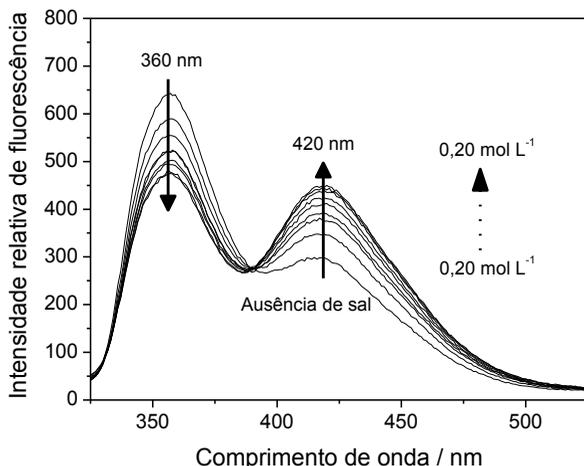
**Figura 44.** Intensidade de fluorescência resolvida no tempo da sonda 2NOH em meio micelar ( $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de SB3-14) em função da adição de formiato de sódio em pH 7,0, com LED de 280 nm e filtro em 420 nm.



**Figura 45.** Constantes de velocidade ( $k_{1,obs}$ ) em função da concentração de formiato de sódio em meio micelar de SB3-14 em pH 7,0.

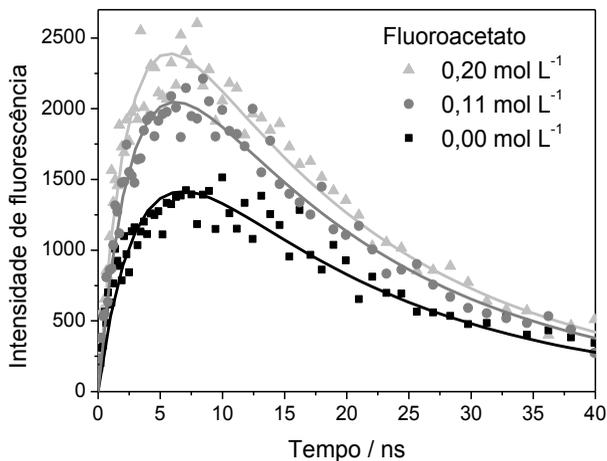
#### 4.2.2.3. Fluoroacetato de sódio

A **Figura 46** mostra que a adição de fluoroacetato de sódio na solução de 2NOH, resulta em espectros de fluorescência no estado estacionário, que indicam uma leve diminuição das intensidades de fluorescência em meio micelar, tomando como referência os resultados obtidos em meio aquoso.

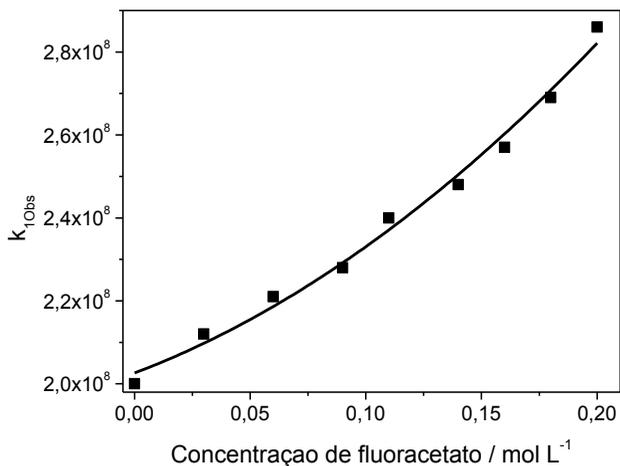


**Figura 46.** Espectros de emissão de fluorescência da sonda 2NOH em meio micelar ( $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de SB3-14) em função da adição de fluoroacetato de sódio em pH 7,0, com excitação em 280 nm.

Os dados da intensidade de fluorescência resolvida no tempo (**Figura 47**) mostram resultados semelhantes daqueles obtidos em meio aquoso. Isto foi confirmado com as medidas de constantes de velocidade (**Figura 48**), onde pode-se observar que há um aumento de 2 vezes no seu valor ( $9,32 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), quando comparado com os resultados obtidos em meio aquoso ( $5,24 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), na ausência de SB3-14. Neste caso para obter a constante de velocidade foi feito um ajuste parabólico, o que pode indicar que ocorre um efeito maior de incorporação do ânion na micela.



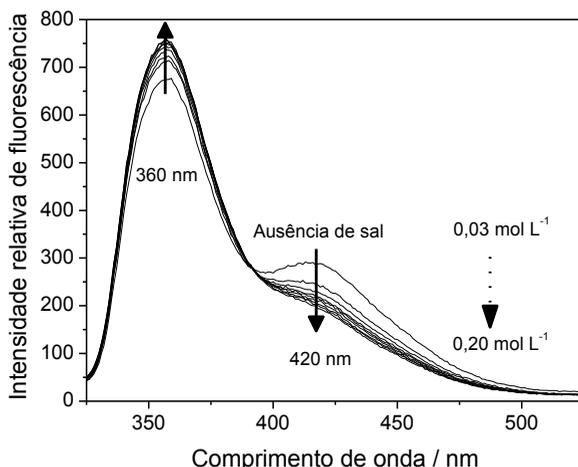
**Figura 47.** Intensidade de fluorescência resolvida no tempo da sonda 2NOH em meio micelar ( $5 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> de SB3-14) em função da adição de fluoroacetato de sódio em pH 7,0, com LED de 280 nm e filtro em 420 nm.



**Figura 48.** Constantes de velocidade ( $k_{1,obs}$ ) em função da concentração de fluoroacetato de sódio em meio micelar de SB3-14 em pH 7,0.

#### 4.2.2.4. Trifluoroacetato de sódio

Em meio micelar, a adição de trifluoroacetato de sódio na solução de 2NOH, demonstrou mudanças nos espectros de fluorescência no estado estacionário (**Figura 49**), que são inversas daquilo observado nos sais já vistos anteriormente. Neste caso, ocorre uma diminuição de intensidade de fluorescência no comprimento de onda de 420 nm e um aumento em 360 nm.



**Figura 49.** Espectros de emissão de fluorescência da sonda 2NOH em meio micelar ( $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de SB3-14) em função da adição de trifluoroacetato de sódio em pH 7,0, com excitação em 280 nm.

A observação de um efeito inverso, indica que em meio micelar, o sal trifluoroacetato não promove a transferência de próton. O resultado é consistente com o deslocamento do equilíbrio para faixa de pH menor que 3. Isto pode ser explicado pelo fato que este sal tem um caráter hidrofóbico (Braumann *et al*, 1983), ou seja, favorece a incorporação do mesmo na micela e assim torna a micela negativa, permitindo concentrar os íons  $\text{H}^+$  na fase micelar, conforme descrito por Marte *et al* (2007), favorecendo a diminuição do pH da sonda, e este fato é consistente com as mudanças espectrais observadas.

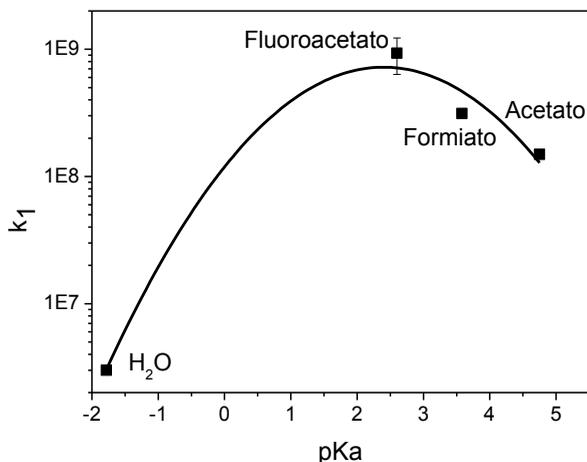
#### 4.2.2.5. Efeito do pKa na constante de velocidade

Com os resultados obtidos nos itens anteriores foram calculadas as constantes de velocidade apresentadas na **Tabela 4**.

**Tabela 4.** Constantes de velocidade ( $k_1$ ) e valores de pKa dos sais em meio micelar:

Ânions	pKa	$k_1, M^{-1}s^{-1}$
Acetato	4,74	$(1,49 \pm 0,05) \times 10^8$
Formiato	3,58	$(3,13 \pm 0,11) \times 10^8$
Fluoracetato	2,60	$(9,32 \pm 2,98) \times 10^8$
Trifluoracetato	0,25	Efeito Inverso
Água	-1,78	$(0,03) \times 10^8$

Utilizando os dados da **Tabela 4** foi possível gerar um gráfico de pKa versus a constante de velocidade de transferência de próton ( $k_1$ ) que é mostrado na **Figura 50**. Observa-se que a constante de velocidade tem uma dependência parabólica em relação ao pKa dos ácidos conjugados dos ânions utilizados. Este resultado indica um efeito complexo que depende da acidez e, provavelmente, de constantes de incorporação dos ânions.



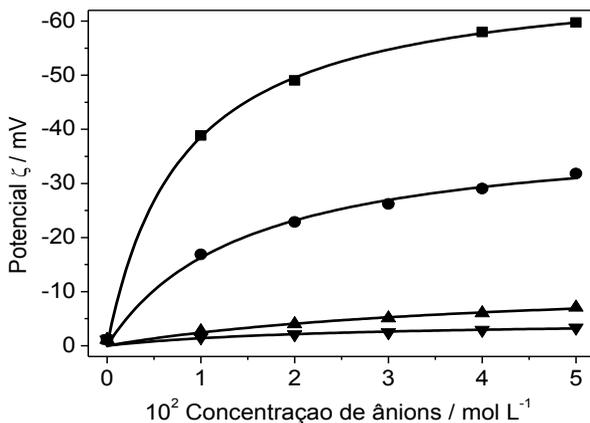
**Figura 50.** Curva de constante de velocidade ( $k_1$ ) obtidas em meio micelar, em função dos valores de pKa dos ácidos conjugados das bases utilizadas.

### 4.3. Incorporação de ânions na superfície micelar do surfactante

As distribuições de ânions entre pseudo-fases aquosa e micelar foram monitoradas através de eletroforese capilar, uma vez que, quando o potencial zeta ( $\zeta_m$ ) é baixo, segue a equação de Henry (**equação 23**), que relaciona o potencial zeta da micela com sua mobilidade eletroforética.

$$\zeta_m = \mu \eta / \varepsilon_0 \varepsilon f(\kappa R_m) \quad (23)$$

Onde  $\eta$  é a viscosidade do meio,  $f(\kappa R_m)$  corresponde à função de Henry,  $\kappa$  é o parâmetro de blindagem de Debye-Hückel ( $m^{-1}$ ),  $R_m$  o raio da micela de SB3-14 que é de aproximadamente  $26 \text{ \AA}$  (Marte *et al.*, 2007), e  $\varepsilon_0$  e  $\varepsilon$ , que correspondem a permissividade do vácuo e a permissividade relativa do solvente. Forças iônicas de eletrólito 1:1 entre 0,002-0,04 M, mostram valores de  $\kappa$  variando entre  $1,5 \times 10^8$  e  $6,6 \times 10^8 m^{-1}$ , respectivamente. Assim, para micelas de SB3-14, o valor da função do Henry  $f(\kappa R_m)$ , em  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl, é 0,71 (Marte *et al.*, 2007). Utilizando estes parâmetros, a dependência da mobilidade micelar ou potencial zeta em função da concentração de sal, **Figura 51**, permite a estimativa dos parâmetros de ligação aniônica.



**Figura 51.** Potencial Zeta de  $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de SB3-14, na presença de sais de sódio: (■) Perclorato, (●) Trifluoroacetato, (▲) Fluoroacetato e (▼) acetato, a  $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH 9.0.

Em todos os casos, o aumento de potencial zeta parte próximo de zero, em tampão borato, para um valor negativo significativamente elevado com a adição de ânions que se incorporam na micela dipolar iônica. A ordem de ligação dos ânions em micelas de SB3-14 é: perclorato > trifluoroacetato > fluoroacetato > acetato mostrando que a incorporação dos ânions na pseudofase é maior para ânions mais volumosos e pouco hidratados, portanto os ânions mais hidrofílicos são menos incorporados (Marte *et al*, 2007). Empiricamente, o aumento na magnitude do potencial zeta observado ( $\zeta_{m,obs}$ ) pode ser descrito com a **equação 24**:

$$\zeta_{m,obs} = \frac{\Delta\zeta_{max} K_L [Sal]}{1 + K_L [Sal]} \quad (24)$$

onde  $\Delta\zeta_{max}$  é a variação máxima do potencial zeta observado para um dado ânion e  $K_L$  é a constante de ligação do ânion, adicionado à micela SB3-14 e, como esperado, descreve a dependência da diminuição do potencial zeta com a concentração de sal adicionado. A concentração crítica de micelas do SB3-14 ( $2,2 \times 10^{-4}$  M) é muito menor do que a concentração SB3-14 nas soluções, e, por conseguinte, os efeitos de sal na cmc são negligenciados. Os valores de  $K_L$  e  $\Delta\zeta_{max}$  para interações entre os sais e a micela SB3-14 estão na **Tabela 5**:

**Tabela 5.** Variações máximas nos potenciais zeta, constante de ligação do ânion na micela, energias livres de transferência e coeficientes de partição de ânions para a adição de sais de sódio de soluções 0,050 M de SB3-14:

Anion	$\Delta\zeta_{max}$ , mV	$K_L$ , M <sup>-1</sup>	$\Delta G_{tr}^\circ$ , kJ mol <sup>-1</sup>	$P_{anion}$
Perclorato	69,3	126	-6,68	14,8
Trifluoroacetato	40,0	68	-3,86	4,75
Fluoroacetato	12,7	24	-1,22	1,64
Acetato	4,8		-0,46	1,20

Em geral, não é possível estimar valores confiáveis de  $K_L$  de íons muito hidrofílicos, principalmente porque as mudanças são pequenas. Desta forma, os valores descritos para acetato e fluoroacetato correspondem ao valor experimentalmente detectado na presença de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  do sal correspondente e são valores apenas aproximados para esses ânions. No entanto, mudanças nos potenciais zeta ( $\Delta\zeta_{\text{max}}$ ) seguem a incorporação de ânions em micelas dipolares iônicas de SB3-14 e permitem o cálculo de energias livres para a transferência de ânions ( $\Delta G_{\text{tr}}^\circ$ ) a partir de meio aquoso para a fase micelar (**equação 25**),

$$\Delta G_{\text{tr}}^\circ = -z F \Delta\zeta_{\text{max}} \quad (25)$$

onde  $z$  é a carga do ânion e  $F$  é a constante de Faraday. As energias livres de transferência dos ânions da pseudo-fase aquosa para a micela dipolar iônica são também apresentados na **Tabela 5**, assim como os coeficientes de partição de ânions correspondentes ( $P_{\text{ânion}}$ ), calculados a partir das energias livres de transferência, utilizando a equação 26:

$$P_{\text{ânion}} = e^{-\Delta G_{\text{tr}}^\circ/RT} \quad (26)$$

Os valores das energias livres de transferência de água a micelas dipolares iônicas correlacionam razoavelmente bem com as mudanças nas energias livres de hidratação dos ânions, indicando que o efeito está relacionado com a natureza da hidratação iônicos (Marte *et al*, 2007).

#### 4.4. Determinação da concentração micelar crítica por fluorescência

Uma das propriedades físicas dos surfactantes mais importante é a concentração micelar crítica (cmc). Para se obter esse valor existem diversos métodos, dentre os mais comuns, podem ser citados a detergência, pressão osmótica, condutividade equivalente e tensão superficial que já foram apresentados na **Figura 15**.

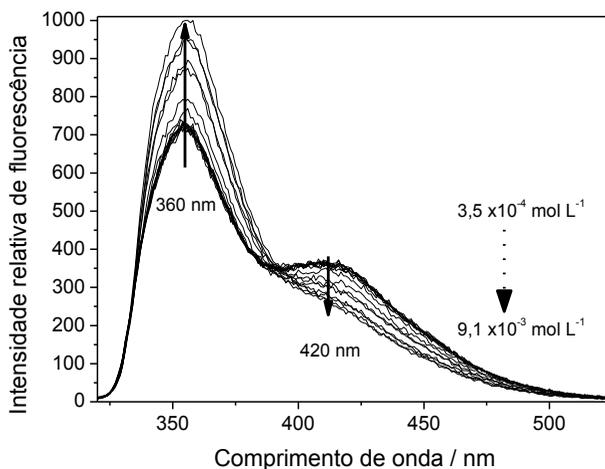
A obtenção da cmc por fluorescência vem sendo muito utilizada nos últimos anos (Bakshi *et al*, 2005; Ray *et al*, 2006; Wilk *et al*, 2011; Mondal e Ghosh, 2012; Mitsionis e Vaimakis, 2012). A obtenção é feita pela interação de uma sonda fluorescente e um supressor nos quais vem ocorrer uma mudança de seus comportamentos com a adição de um

surfactante, no qual um dos reagentes passa a interagir com o surfactante de tal forma que faz com que ocorram mudanças nos espectros observados (Quina e Lissi, 2004).

Com base nisto, foram realizadas as determinações da cmc dos surfactantes dipolares iônicos SB3-10, SB3-12 e SB3-14, por fluorescência.

#### 4.4.1. Concentração micelar crítica do SB3-10, SB3-12 e SB3-14

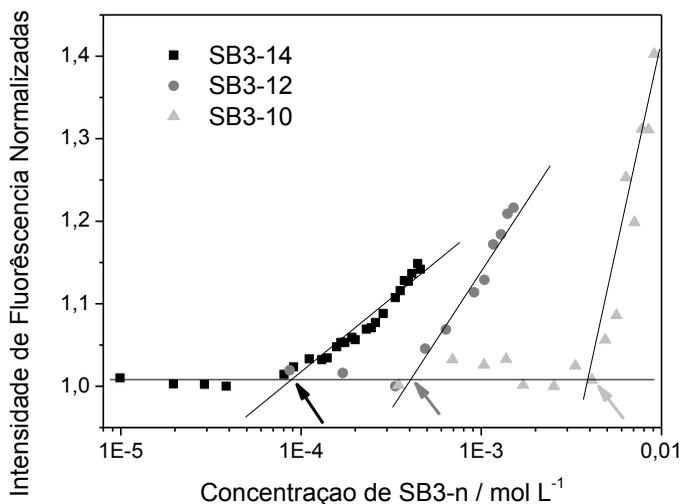
Foram feitos espectros de emissão no estado estacionário da sonda 2NOH com  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaClO}_4$  em função da concentração dos surfactantes SB3-n. Observa-se na **Figura 52** que ocorre um aumento da intensidade de fluorescência em 360 nm e a diminuição em 420 nm. O mesmo fenômeno foi observado para SB3-12 e SB3-14. Este efeito é similar ao da interação da sonda com o sal trifluoracetato de sódio, portanto, pode-se afirmar que realmente ocorre a incorporação do sal na micela.



**Figura 52.** Espectro de emissão de 2NOH com  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaClO}_4$  variando a concentração de SB3-10 em pH 7,0, com excitação em 280 nm.

Os valores obtidos para a intensidade de fluorescência em 360 nm em função da concentração dos três surfactantes, são ilustrados graficamente na **Figura 53**, onde pode ser identificada a cmc na região

indicada pelas setas e, os valores obtidos de cmc por fluorescência, utilizando 2NOH como indicador, estão apresentados na **Tabela 6**.



**Figura 53.** Curva de intensidade de fluorescência normalizadas (360 nm) em função da concentração dos surfactantes SB3-n, na presença de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaClO}_4$ .

**Tabela 6.** Valores da cmc dos surfactantes SB3-n em  $\text{mol L}^{-1}$ .

Método	SB3-10	SB3-12	SB3-14
Fluorescência, $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$	$3,8 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-4}$	$8,6 \times 10^{-5}$
Sem sal adicionado <sup>a</sup>	$1,3 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-4}$

a) Frescura et al, 1995

Na **Tabela 6** é possível observar que os valores obtidos por fluorescência na presença de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de perclorato de sódio são significativamente menores do que aqueles na ausência de sal (MIYAGISHI *et al*, 2001), pois com o auxílio do sal formam as micelas em concentrações menores de surfactante, ou seja, o sal promove uma diminuição da cmc.

## 5. CONCLUSÕES

Em relação as titulações fluorimétricas da sonda 2NOH em meio aquoso, é possível dizer que seus resultados de pKa estão coerentes com os da literatura e em meio micelar ocorre uma pequena variação comparada com as mesmas em meio aquoso.

Referente às transferências de prótons, foi possível concluir que em meio aquoso, as constantes de velocidade aumentam até atingir um patamar com bases formadas utilizando ácidos conjugados com um valor de pKa maior do que aquele do 2NOH\*. As constantes de velocidade em soluções aquosas são próximas do limite controlado por difusão.

Para a transferência de prótons em meio micelar, conclui-se que os sais acetato de sódio, formiato de sódio e fluoracetato de sódio também promovem a reação de transferência de próton com a sonda. Entretanto, as constantes de velocidade não estão claramente relacionadas com os valores dos pKas. Isto, é relacionado com a incorporação dos ânions na fase micelar.

O sal trifluoracetato de sódio, promove um efeito contrário daquele observado com os outros sais. Tratando-se de um sal mais hidrofóbico e de menor basicidade, promove o caráter aniônico na pseudo-fase micelar. Esta conclusão foi observada por eletroforese capilar, medindo-se o potencial zeta da micela e assim confirmando que este sal tem uma afinidade maior pela micela.

Na determinação das concentrações micelares críticas das sulfobetaínas, foi possível obter por fluorescência a cmc na presença de 1 mol L<sup>-1</sup> de perclorato de sódio, o qual diminui drasticamente a concentração micelar crítica.



## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAKSHI, M. S.; KAUR, G; KAURA, A. Effect of hydrophobicity of zwitterionic surfactants and triblock polymers on their mixed micelles: A fluorescence study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2005**, 269 (1-3), 72-79.

BARDEZ, E.; I. DEVOL; B. LARREY; B. VALEUR. Excited-State Processes in 8-Hydroxyquinoline: Photoinduced Tautomerization and Solvation Effects. *Journal of Physical Chemistry B*, **1997**, 101: 7786.

BRAUMANN, T.; WEBER, G.; GRIMME, L. H. Quantitative structure—activity relationships for herbicides : Reversed-phase liquid chromatographic retention parameter, log  $k_w$ , versus liquid-liquid partition coefficient as a model of the hydrophobicity of phenylureas, s-triazines and phenoxy-carbonic acid derivatives. *Journal of Chromatography A*, **1983**, 261, 329-343.

BUNTON, C. A.; NOME, F.; QUINA, F. H.; ROMSTED, L. S. Ion Binding and Reactivity at Charged Aqueous Interfaces. *Accounts of Chemical Research*, **1991**, 24 (12), 357-364.

CHEATUM, C. M.; HECKSCHER, M. M.; CRIM, F. F. Excited-state dynamics in 8-hydroxyquinoline dimmers. *Chemical Physics Letters*. **2001**, 349, 37–42.

DRINKEL, E.; SOUZA, F. D.; FIEDLER, H. D.; NOME, F. The charameleon effect in witterionic micelles: Binding of anions and cations and use as nanoparticle stabilising agents. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **2013**, 18, 26-34.

ESCABIPEREZ, J. R.; NOME, F.; FENDLER, J. H. Energy-Transfer in Micellar Systems - Steady-State and Time Resolved Luminescence of Aqueous Micelle Solubilized Naphthalene and Terbium Chloride. *Journal of the American Chemical Society*, **1977**, 99 (24), 7749-7754

EVANS, D. F; MITCHELL, D. J; NINHAM, B. W; Oil, Water and Surfactant: Properties and Conjectured Structure of Simple

Microemulsions. *Journal of Physical Chemistry*, **1986**, v. 90, 2817-2825.

FARRUKH, M. A.; BEBER, R. C.; PRIEBE, J. P.; SATNAMI, M. L.; MICKE, G. A.; COSTA, A. C. O.; FIEDLER, H. D.; BUNTON, C. A.; NOME, F. Reactivity and Models for Anion Distribution: Specific Iodide Binding to Sulfobetaine Micelles. *Langmuir* **2008**, 24 (22), 12995-13000.

FÖRSTER TH.; Die pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz von Naphthalinderivaten; *Z. Elektrochem.*, **1950**, 54, 531-535.

FRESCURA, V. L. A.; MARCONI, D. M. O.; ZANETTE, D.; NOME, F.; BLASKO, A.; BUNTON, C. A. Effects of Sulfobetaine-Sodium Dodecanoate Micelles on Deacylation and Indicator Equilibrium. *Journal of Physical Chemistry*, **1995**, 99, 11494-11500.

GEHLEN, M. H.; PEREIRA, R.V.; FERREIRA, A.P.G. Fluorescent probes with malononitrile side group in methyl methacrylate copolymers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2008**, 198, 69-74

HERNÁNDEZ, L.H.; PÉREZ, C.G. *Introducción al análisis instrumental*, Madrid: Ariel Ciencia, **2002**.

HETHERINGTON, W. M., MICHEELS R. H.; EISENTHAL K. B. Picosecond dynamics of double proton transfer in 7-azaindole dimers. *Chemical Physics Letters.*, **1979**, 66: 230.

ITOH, M.; T. ADACHI; K. TOKOMURA. Time-resolved fluorescence and absorption spectra and two-step laser excitation fluorescence of the excited-state proton transfer in the methanol solution of 7-hydroxyquinoline. *Journal of the American Chemical Society*, **1984**, 106: 850.

KLESSINGER, M.; MICHL, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*. New York : VCH Publishers, **1995**.

LAKOWICZ, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, New York: Plenum Press, 1 ed, **1983**; 2 ed, **1999**; 3 ed, **2006**.

MANIASSO, N; Ambientes Micelares em Química Analítica. *Química Nova*, **2001**, 24, 87-93.

MARTE, L.; BEBER, R. C.; FARRUKH, M. A.; MICKE, G. A.; COSTA, A. C. O.; GILLITT, N. D.; BUNTON, C. A.; DI PROFIO, P.; SAVELLI, G.; NOME, F. Specific anion binding to sulfobetaine micelles and kinetics of nucleophilic reactions. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111 (33), 9762-9769.

MIYAGISHI, S.; OKADA, K.; ASAKAWA, T. Salt Effect on Critical Micelle Concentrations of Nonionic Surfactants, N-Acyl-N-methylglucamides (MEGA-n). *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, 238(1), 91-95.

MITSIONIS, A. I.; VAIMAKIS, T. C. Estimation of AOT and SDS cmc in a methanol using conductometry, viscometry and pyrene fluorescence spectroscopy methods Original *Research Article Chemical Physics Letters* **2012**, 547, 110-113.

MONDAL, S; GHOSH S. Role of curcumin on the determination of the critical micellar concentration by absorbance, fluorescence and fluorescence anisotropy techniques. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **2012**, 115, 9-15.

NAGARAJAN, R. Molecular Theory for Mixed Micelles. *Langmuir*, **1985**, 1, 331-341.

NAKAGAWA, T.; KOHTANI, S.; ITOH, M. Picosecond Fluorescence and Two-Step LIF Studies , of the Excited-State Proton Transfer in Methanol Solutions of 7-Hydroxyquinoline and Methyl-Substituted 7-Hydroxyquinolines. *Journal of the American Chemical Society*, **1995**, 117(30), 7952-7957.

PEDRO, J. A. ; MORA, J. R. ; WESTPHAL, E. ; GALLARDO, H. ; FIEDLER, H. D. ; NOME, F. Photophysical study and theoretical calculations of an ionic liquid crystal bearing oxadiazole. *Journal of Molecular Structure* **2012**, v. 1016, p. 76-81.

PEDRO, J. A. ; MORA, J. R. ; SILVA, M. ; BUNTON, C. A. ; FIEDLER, H. D. ; NOME, F. Surface Charge of Zwitterionic Sulfobetaine Micelles with 2-Naphthol as Fluorescent Probe. *Langmuir* **2012**, 28 (51) 17623-17631.

PILENI, M.-P; The Role of Soft Colloidal Templates in Controlling the Size and Shape of Inorganic Nanocrystals. *Nature materials*, **2003**, 2, 145-150.

POOL, R; BOLHUIS, P. G; Accurate Free Energies of Micelle Formation. *Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109, 6650-6657.

PRIEBE, J. P.; SATNAMI, M. L.; TONDO, D. W.; SOUZA, B. S.; PRIEBE, J. M.; MICKE, G. A.; COSTA, A. C. O.; FIEDLER, H. D.; BUNTON, C. A.; NOME, F. The Chameleon-like Nature of Zwitterionic Micelles: The Intrinsic Relationship of Anion and Cation Binding in Sulfobetaine Micelles. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112 (46), 14373-14378.

PRIEBE, J. P.; SOUZA, B. S.; MICKE, G. A.; COSTA, A. C. O.; FIEDLER, H. D.; BUNTON, C. A.; NOME, F. Anion-Specific Binding to n-Hexadecyl Phosphorylcholine Micelles. *Langmuir* **2010**, 26 (2), 1008-1012.

PRIEBE, J. P.; SOUZA, F. D.; SILVA, M.; TONDO, D. W.; PRIEBE, J. M.; MICKE, G. A.; COSTA, A. C. O.; BUNTON, C. A.; QUINA, F. H.; FIEDLER, H. D.; NOME, F. The Chameleon-Like Nature of Zwitterionic Micelles: Effect of Cation Binding. *Langmuir* **2012**, 28 (3), 1758-1764.

QUINA, F. H. ; LISSI, E. A. . Photoprocesses in Microaggregates. *Accounts of Chemical Research* **2004**, 37 (9), 703-710.

RAY, G. B.; CHAKRABORTY, I.; MOULIK S. P. Pyrene absorption can be a convenient method for probing critical micellar concentration (cmc) and indexing micellar polarity. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2006**, 294 (1), 248–254.

ROHATGI-MUKHERJEE, K. K; *Fundamentals of Photochemistry*, New Delhi: New Age International, p.110, **1992**.

ROSENBERG J. L.; BRINN I; Excited State Dissociation in Naphthols, *Journal of Physical Chemistry*. **1972**, 76, 3558.

ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A. *Análisis químico: métodos y técnicas instrumentales modernas*, Madrid: Mc Graw Hill, **2003**.

SAPELLI, E.; BRANDAO, T. A. S.; FIEDLER, H. D.; NOME, F. Fluorescence of Zn(II) 8-hydroxyquinoline complex in the presence of aqueous micellar media: The special cetyltrimethylammonium bromide effect. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2007**, 314 (1), 214-222.

SELINGER B. K; WELLER A. B; Excited State Acid-Base Reactions in Micelles *Aust. J. Chem.*,**1977**, 30, 2377-2381.

SELINGER B. K.; HARRIS C. M.; Proton-Induced Fluorescence Quenching of 2-Naphthol. *Journal of Physical Chemistry*. **1980**, 84, 891-898.

SKOOG, D. A., HOLLER, NIEMAN, *Análisis Instrumental*. Madrid: Mc Graw Hill, **2000**.

SILVA, M. *Carga superficial de agregados nanoestructurados*. 2012, Tese – Departamento de Química, UFSC, Florianópolis, **2012**.

TANFORD, C; Theory of Micelle Formation in Aqueous Solutions, *Journal of Physical Chemistry*, **1974**, 78, 2469.

TONDO, D. W.; PRIEBE, J. M.; SOUZA, B. S.; PRIEBE, J. P.; BUNTON, C. A.; NOME, F. The chameleon-like nature of zwitterionic micelles. Control of anion and cation binding in sulfobetaine micelles. Effects on acid equilibria and rates. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111 (41), 11867-11869.

TURRO, N.J, *Modern molecular photochemistry*, USA: University Science Books, **1991**.

VALEUR, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Germany: Willey-VCH, **2002**.

VARGAS, L. V.; SAND, J.; BRANDAO, T. A. S.; FIEDLER, H. D.; QUINA, F. H.; NOME, F. Determination of environmentally important metal ions by fluorescence quenching in anionic micellar solution. *Analyst* **2005**, *130* (2), 242-246

WAYNE, R. P. *Photochemistry*, London: Oxford University Press, **1996**.

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

WILK, K. A.; LASKA, U.; ZIELIŃSKA, K.; OLSZOWSKI A. Fluorescence probe studies upon microenvironment characteristics and aggregation properties of gemini sugar surfactants in an aquatic environment. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2011**, *219* (2-3), 204-210.

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