

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E CATALÍTICAS DE MICELAS
MISTAS DE DODECANOATO DE SÓDIO/n-BUTANOL

MARIA DE FÁTIMA CARVALHO COSTA

ORIENTADOR: PROF. DR. DINO ZANETTE

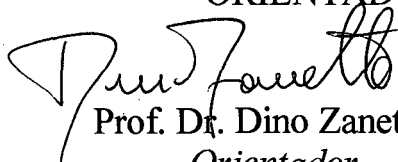
FLORIANÓPOLIS - SC


1997

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E CATALÍTICAS DE MICELAS
MISTAS DE DOCECANOATO DE SÓDIO/n-BUTANOL

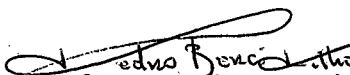
MARIA DE FÁTIMA CARVALHO COSTA

ESTA TESE FOI JULGADA APROVADA NA SUA FORMA FINAL PELO
ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

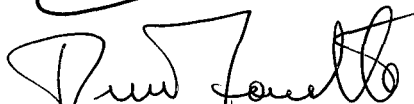

Prof. Dr. Dino Zanette
Orientador

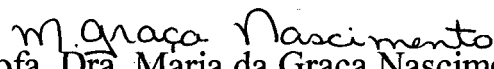

Prof. Dr. Valdir Soldi
Coordenador

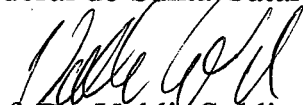
Banca Examinadora:


Prof. Dr. Pedro Berci Filho
Universidade de São Paulo - USP (São Carlos)


Prof. Dr. Mário José Politi
Universidade de São Paulo - USP


Prof. Dr. Dino Zanette
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC


Prof. Dra. Maria da Graça Nascimento
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC


Prof. Dr. Valdir Soldi
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Objetivos	1
1.2 - Surfactantes - Classificação	3
1.3 - Formação de micelas, concentração micelar crítica (CMC) e grau de ionização micelar (α).....	4
1.4 - Número de agregação micelar médio, \bar{N}	8
1.5 - Sondas Luminescentes	12
1.6 - Solubilidade do n-butanol em Soluções Micelares - Coeficiente de Partição ou de Distribuição (K).....	17
1.7 - Efeito da adição de álcoois sobre as propriedades físico-químicas (CMC, α , \bar{N} e pH) dos surfactantes iônicos.....	19
1.8 - Indicadores espectrofotométricos de pH.....	27
1.9 - Catálise Micelar.....	29
CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
2.1 - MATERIAIS	34
2.2 - MÉTODOS	34
2.2.1 - Preparação de soluções SDOD/n-butanol.....	34
2.2.2 - Preparação de soluções SDS/n-butanol.....	35
2.2.3 - Purificação do pireno	35

2.2.4 - Determinação da razão (I_3 / I_1) e da concentração micelar crítica (CMC).....	36
2.2.5 - Medidas de CMC por condutividade	36
2.2.6 - Medidas de (I_3 / I_1) e CMC por fluorimetria	36
2.2.7 - Determinação do número de agregação micelar médio (\bar{N}) do SDOD e de misturas SDOD/n-butanol.	37
2.2.8 - Determinação do pH aparente (pH_{ap}).....	38
2.2.9 - Obtenção dos dados cinéticos	39
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
3.1 - Caracterização físico-química do sistema micelar misto formado por SDOD/n-butanol e SDS/n-butanol.....	40
3.1.1 - Concentração micelar crítica e grau de dissociação micelar	40
3.1.2 - Número de agregação micelar médio (\bar{N}) de micelas de SDOD/n-butanol.....	50
3.1.3 - Razão de (I_3 / I_1) do pireno monomérico.....	56
3.1.4 - Medidas de pH aparente (pH_{ap}) em misturas de SDOD/n-butanol e SDS/n-butanol.....	64
3.1.5 - Composição de Micelas mistas SDOD/n-butanol	69
3.2 - Estudo Cinético	71
3.2.1 - Reações de hidrólise básica do Bz ₂ O em presença de misturas SDOD/n-butanol	74

3.2.2 - Reações de hidrólise básica do Bz ₂ O em presença de misturas SDS/n-butanol	78
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
APÊNDICES	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01 - Estruturas moleculares de surfactantes.....	3
Figura 02 - Representação esquemática do processo de formação de micelas.....	6
Figura 03 - Representação dos vários modelos de estrutura micelar.....	11
Figura 04 - Efeito do solvente sobre as intensidades das bandas vibracionais do pireno monomérico à temperatura ambiente. Concentração do pireno usada foi $2,0 \times 10^{-6}$ M e $\lambda_{ex} = 310$ nm (31).....	14
Figura 05 - Representação esquemática de uma parte da micela mista mostrando no alto uma representação planar da superfície micelar.....	26
Figura 06 - Curvas de titulação condutimétrica de soluções 0,08 M de SDOD, em borato de sódio 0,01 M, pH 9,10, na ausência (F') e na presença de n-butanol: 0,10 M (E'); 0,30 M (D'); 0,50 M (C'); 0,70 M (B') e 0,90 M (A').....	42
Figura 07 - Curvas de titulação condutimétrica de soluções 0,02 M de SDS, em borato de sódio 0,01 M, pH 9,10, na ausência(G) e na presença de n-butanol: 0,10 M (F); 0,20 M (E); 0,30 M (D); 0,50 M (C); 0,60 M (B) e 0,80 M (A).....	43

- Figura 08 - Efeito da adição de n-butanol sobre a concentração micelar crítica dos surfactantes SDOD (\square) $n=2$ e SDS (O) $n=3$, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10..... 48
- Figura 09 - Efeito do n-butanol sobre o grau de ionização micelar do SDOD (\square) e do SDS (o), em tampão borato 0,01 M, pH 9,10..... 49
- Figura 10 - Efeito da concentração do 9-metilantraceno sobre a intensidade luminescente do Ru (bipy) $_3^{2+}$ em concentrações de SDOD: 0,06 M (\blacktriangledown); 0,05 M (\blacktriangle); 0,04 M (\bullet); 0,03 M (\blacksquare), em n-butanol 0,05 M, em tampão borato 0,01 M e pH 9,10..... 53
- Figura 11 - Efeito da concentração do n-butanol sobre o número de agregação micelar médio (\bar{N}) de soluções de SDOD (1,2 - 4,0 CMC) (\square) em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e soluções 0,05 M de SDS (o) para efeito de comparação (11)..... 55
- Figura 12 - Variação da relação (I_3 / I_1) de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função do log [SDOD] na ausência (F') e na presença de n-butanol: 0,10 M (E'); 0,30 M (D'); 0,50 M (C'); 0,70 M (B') e 0,90 M (A'), em tampão borato 0,01M, pH 9,10 e a 25,0° C. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5mm, respectivamente..... 60

- Figura 13 - Variação da relação (I_3 / I_1) de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função do log [SDS] na ausência (G) e em presença de n-butanol: 0,10 M (F); 0,20 M (E); 0,30 M (D) ; 0,40 M (C); 0,50 M (B) e 0,60M (A), em tampão borato 0,01M, pH 9,10 e a 25,0 °C. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente..... 61
- Figura 14 - Variação da relação (I_3 / I_1) de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função do log [SDS] (O) e do log [SDOD] (□) em presença de n-butanol 0,50 M, em tampão borato 0,01M e pH 9,10 e a 25,0 °C. As larguras das fendas de emissão e de excitação foram 2 e 20 mm, respectivamente..... 62
- Figura 15 - Efeito da concentração do n-butanol nos valores do pH_{ap} do DPA em presença de micelas de SDS (■) e SDOD (●)..... 68
- Figura 16 - Efeito da concentração do n-butanol sobre a constante de velocidade observada, K_{obs} , da reação de hidrólise do Bz_2O em presença de SDOD 0,10 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,05 e a 25,0 °C..... 76
- Figura 17 - Efeito da fração molar do n-butanol na pseudofase micelar sobre a constante de velocidade observada, K_{obs} , da reação de hidrólise do Bz_2O em presença de SDOD 0,10 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,05 e a 25,0 °C... 77

Figura 18 - Efeito da adição de n-butanol sobre os valores de constante de velocidade observada (K_{obs}) para a reação de hidrólise básica do Bz_2O em presença de SDS 0,10 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,15 e a 25,0 °C..... 80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01 - Valores da relação (I_1 / I_3) do pireno monomérico em soluções micelares aquosas (31).....	15
Tabela 02 - Valores de CMC e de α para o SDOD na ausência e na presença de n-butanol em tampão borato 0,01 M , pH 9,10 e a 25,0 °C.....	44
Tabela 03 - Valores de CMC e de α para o SDS na ausência e na presença de n-butanol, em tampão borato 0,01 M , pH 9,10 e a 25,0 °C.....	45
Tabela 04 - Valores de \bar{N} para micelas de SDOD em função da concentração de n-butanol, em tampão borato 0,01 M e pH 9,10, e para o SDS (11), em solução aquosa.....	54
Tabela 05 - Valores de I_3 / I_1 em 0,02 M de SDS e 0,04 M de SDOD na ausência e na presença de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.....	63
Tabela 06 - Valores de pH_{ap} em soluções 0,10 M de SDOD, na ausência e na presença de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.....	66
Tabela 07 - Valores de pH_{ap} em soluções 0,10 M de SDS, na ausência e na presença de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25 °C	67
Tabela 08 - Composição de Micelas mistas SDOD/n-butanol calculada em 0,10 M de SDOD.....	70

- Tabela 09 - Efeito do n-butanol sobre as constantes de velocidade observada, K_{obs} , para a reação de hidrólise básica do anidrido benzóico em soluções aquosas 0,10 M de SDOD, em tampão borato 0,01 M, pH 9,05 e a 25,0 °C..... 75**
- Tabela 10 - Efeito do n-butanol sobre as constantes de velocidade observada, K_{obs} , para a reação de hidrólise básica do anidrido benzóico em soluções aquosas 0,10 M de SDS, em tampão borato 0,01 M, pH 9,15 e a 25,0 °C..... 79**
- Tabela 11 - Efeito do n-butanol sobre os valores teóricos de constante de ligação do Bz_2O em soluções 0,10 M de SDS, em tampão borato 0,01 M, pH 9,15 e a 25 °C..... 82**

ÍNDICE DE APÊNDICES

- Apêndice 01 - Valores das inclinações das curvas de condutividade em função da concentração do SDS, acima (S_2) e abaixo (S_1) da CMC, na ausência e na presença de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25, °C.....94
- Apêndice 02 - Valores das inclinações das curvas de condutividade em função da concentração do SDOD, acima (S_2) e abaixo (S_1) da CMC, na ausência e na presença de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.....94
- Apêndice 03 - Luminescência do $Ru(bipy)_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, na presença de 0,10 M de SDOD, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C..... 95
- Apêndice 04 - Luminescência do $Ru(bipy)_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, na presença de 0,07 M de SDOD, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C..... 95
- Apêndice 05 - Luminescência do $Ru(bipy)_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, na presença de 0,03 M de SDOD e 0,05 M de n-butanol, em tampão borato 0,01M, pH 9,10 e a 25,0 °C..... 96
- Apêndice06 - Luminescência do $Ru(bipy)_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, na presença de 0,04 M de SDOD e 0,05 M de n-butanol, em tampão borato 0,01M, pH 9,10 e a 25,0 °C..... 96

Apêndice 07 - Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, na presença de 0,05 M de SDOD e 0,05 M de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.....	97
Apêndice 08 - Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, na presença de 0,06 M de SDOD e 0,05 M de n-butanol, em tampão borato 0,01M, pH 9,10 e a 25,0 °C.....	97
Apêndice 09 - Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, na presença de 0,06 M de SDOD e 0,10 M de n-butanol, em tampão borato 0,01M, pH 9,10 e a 25,0 °C.....	98
Apêndice 10 - Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, na presença de 0,05M de SDOD e 0,10 M de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.....	98
Apêndice 11 - Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, na presença de 0,04 M de SDOD e 0,10 M de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.....	99
Apêndice 12 - Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, na presença de 0,06 M de SDOD e 0,30 M de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.....	99

Apêndice 13 - Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, na presença de 0,05 M de SDOD e 0,30 M de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.....	100
Apêndice 14 - Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, na presença de 0,04 M de SDOD e 0,30 M de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.....	100
Apêndice 15 - Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, na presença de 0,06 M de SDOD e 0,50 M de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.....	101
Apêndice 16 - Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, na presença de 0,05 M de SDOD e 0,50 M de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.....	101
Apêndice 17 - Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, na presença de 0,04 M de SDOD e 0,50 M de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.....	102
Apêndice 18 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de $\log [\text{SDS}]$, na ausência de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente.....	103

- Apêndice 19 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de \log [SDS], na presença de n-butanol 0,10 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente..... 104
- Apêndice 20 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de \log [SDS], na presença de n-butanol 0,20 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente..... 105
- Apêndice 21 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de \log [SDS], na presença de n-butanol 0,30 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente..... 106
- Apêndice 22 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de \log [SDS], na presença de n-butanol 0,40 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente..... 107
- Apêndice 23 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função

- de log [SDS], na presença de n-butanol 0,50 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente..... 108
- Apêndice 24- Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de log [SDS], na presença de n-butanol 0,60 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente..... 109**
- Apêndice 25 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de log [SDOD], na ausência de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente..... 110**
- Apêndice 26 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de log [SDOD], na presença de n-butanol 0,10 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente..... 110**
- Apêndice 27 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de log [SDOD], na presença de n-butanol 0,30 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C. As larguras**

- das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente..... 111
- Apêndice 28 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de \log [SDOD], na presença de n-butanol 0,50 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente..... 112
- Apêndice 29 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de \log [SDOD], na presença de n-butanol 0,70 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente..... 113
- Apêndice 30 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de \log [SDOD], na presença de n-butanol 0,90 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente..... 114
- Apêndice 31 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de \log [SDS], na presença de n-butanol 0,50 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 2 e 20 mm, respectivamente..... 115

Apêndice 32 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de $\log [SDOD]$, na presença de n-butanol 0,50 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 2 e 20 mm, respectivamente..... 116

RESUMO

Os efeitos do n-butanol sobre propriedades micelares, estruturais e catalíticas do dodecilsulfato de sódio (SDS) e dodecanoato de sódio (SDOD) foram investigados e comparados com respeito à influência do grupo cabeça dos surfactantes. Através de medidas de condutividade, a 25,0 °C, foram determinados os valores de CMC e de α destes detergentes, em soluções aquosas na ausência e em presença de n-butanol. A CMC diminui em baixas concentrações do álcool, enquanto o valor de α aumenta continuamente com a adição de n-butanol. Os valores de α na presença de n-butanol são maiores quando o monômero do detergente é $R_{12}OSO_3^-$ do que $R_{11}CO_2^-$. Esse comportamento é atribuído ao efeito estérico do grupo OH do álcool intercalado entre os grupos cabeça do surfactante que provoca um maior decréscimo na densidade de carga na interface micela-solução no SDS.

Foram determinados os valores de pH aparente (pH_{ap}) e de polaridade para misturas de surfactante/n-butanol, como uma função da concentração do detergente e do álcool. Os valores de pH_{ap} e de polaridade foram calculados usando o brometo de 1-dodecilpiridinium-4-aldoxima como um indicador e a relação das intensidades das bandas III e I (I_3/I_1) do pireno monomérico, respectivamente, e cujos parâmetros aumentam com a concentração do álcool.

O número de agregação micelar médio (\bar{N}) do SDOD e o de micelas mistas SDOD/n-butanol foram determinados usando o método de Turro, e avaliados em concentrações de SDOD de 1,2 - 4,0 x CMC. Os valores de \bar{N} diminuem de 53 para 15 em 0,50 M de n-butanol.

Os efeitos da adição de n-butanol nas propriedades catalíticas de soluções aquosas 0,10 M de SDS (pH 9,15) e 0,10 M de SDOD (pH 9,05), a 25,0 °C foram estudados através de medidas de constante de velocidade observada (K_{obs}) para a reação de hidrólise de anidrido benzóico. Os dados cinéticos podem ser explicados considerando que :

i) Para o SDS os valores de K_{obs} aumentam e atingem um máximo em aproximadamente 0,40 M de álcool, depois do qual permanece constante. Tal comportamento pode ser explicado em termos do decréscimo da constante de incorporação (K_S) do substrato na pseudofase micelar, provocado pela adição de n-butanol.

ii) Para o SDOD os decréscimos da constante de velocidade observada são consequência da redução da densidade de carga negativa na camada de Stern e do decréscimo da concentração dos íons carboxilatos na interface micela-solução.

ABSTRACT

The effects of n-butanol on the structural and catalytic properties of sodium dodecyl sulfate, SDS, and sodium dodecanoate, SDOD, have been investigated and compared to the influence of the surfactant head groups. By using conductivity techniques at 25.0 °C values of CMC and α were determined in aqueous solutions in the absence and in the presence of n-butanol. The CMC decreases at low concentrations of alcohol, and α value increases with addition of n-butanol. The α values in presence of n-butanol are greater when the detergent monomer is $R_{12}OSO_3^-$ than those with $R_{11}CO_2^-$. This behaviour is attributed to the steric effect of the OH groups from the alcohol intercalated in the head groups which provoke a high decreasing on the density charge surface of the SDS.

The apparent pH (pH_{ap}) and polarity values were determined for mixtures of surfactant/n-butanol as a concentration function of both detergent and alcohol. The values of pH_{ap} and polarity were calculated using 1-dodecylpyridinium -4-aldoxime bromide as probe and the ratio of the intensities of the third over the first peak (I_3/I_1) of the monomeric pyrene fluorescence emission spectrum, respectively which parameters increase with the alcohol concentration.

The SDOD surfactant aggregation number micelle (\bar{N}) and for mixed micelles of SDOD/n-butanol were determined using Turro's method and evaluated in concentrations of SDOD of 1,2 - 4,0xCMC. The \bar{N} values decrease from 53 to 15 in 0.50 M of n-butanol.

The effects of n-butanol addition in the catalytic properties of SDS 0.10 M (pH 9.15) and SDOD 0.10 M (pH 9.05) in aqueous media at 25.0 °C were studied through the measure of observed rate constant in the alkaline hydrolysis of the benzoic anhydride (Bz_2O). The kinetics data may be reasonable taking into account:

i) To the SDS, the K_{obs} values increase reaching its maximum at about 0.40 M of alcohol, afterwards remaining constant. This behaviour can be explained in terms of the decrease in the incorporation constant (K_S) of benzoic anhydride (Bz_2O) in the micellar phase due to the addition of n-butanol.

ii) To the SDOD, the decreasing in the observed rate constants in such concentration SDOD 0.10 M are a consequence of reduction in negative charge density of Stern layer and the lower concentration of carboxylate ions in the micelle-solution interface.

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

[]	- concentração molar
CMC	- concentração micelar crítica
α	- grau de dissociação micelar
β	- grau de associação micelar
S_1 e S_2	- coeficientes angulares das curvas de condutividade em função da concentração molar do surfactante, abaixo e acima da CMC, respectivamente
SDS	- dodecilsulfato de sódio
SDOD	- dodecanoato de sódio
$[D]_T$	- concentração molar total do surfactante
$[D_n]$	- concentração molar total do surfactante micelizado
D^-	- monômero surfactante com carga negativa
X^+	- contra-íon com carga positiva
$(D_n X_m)^{(n-m)-}$	- micela monodispersa com carga $(n-m)$ -
\bar{N}	- número de agregação micelar médio
$[M]$	- concentração molar da micela
Q	- supressor luminescente
I	- intensidade luminescente
I^0	- intensidade luminescente na ausência do supressor
MA	- 9-metilantraceno
$Ru(bipy)_3^{2+}$	- (2,2-bipiridil) rutênio II
λ_{ex}	- comprimento de onda de excitação
λ_{em}	- comprimento de onda de emissão

V_M	- volume molar da micela e/ou da camada de Stern
I_1	- intensidade de emissão da banda I do pireno monomérico
I_3	- intensidade de emissão da banda III do pireno monomérico
f_{em}	- comprimento da fenda de emissão
f_{ex}	- comprimento da fenda de excitação
Bz_2O	- anidrido benzóico
DPA	- brometo de 1-dodecil-4-piridinoaldoxima
DPA^-	- forma deprotonada do DPA
pH_{ap}	- pH aparente na superfície micelar
K	- coeficiente de partição ou de distribuição de álcoois em micelas
K'	- coeficiente de partição ou de distribuição de álcoois em micelas em unidades M^{-1}
$C(H_2O)$	- concentração molar da água
R	- fator de diluição do n-butanol em micelas
K_{obs}	- constante de velocidade observada experimentalmente
$[BU]_T$	- concentração molar total de n-butanol
$[BU]_w$	- concentração molar do n-butanol na fase aquosa
$[BU]_m$	- concentração molar do n-butanol na fase micelar
X_{BU}^m	- fração molar do n-butanol na fase micelar
k_w^t	- constante de velocidade de primeira ordem na fase aquosa e na fase aquosa contendo n-butanol.
k_m^t	- constante de velocidade de primeira ordem na fase micelar
K_S	- constante de incorporação de um composto na fase micelar

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - Objetivo

O principal objetivo deste trabalho é estudar o efeito do n-butanol, um álcool moderadamente hidrofóbico, sobre propriedades físico-químicas e catalíticas do dodecanoato de sódio (SDOD), em tampão borato de sódio 0,01M (pH 9,10). Como extensão do trabalho foi utilizado o surfactante aniônico dodecilsulfato de sódio (SDS), cujos resultados obtidos foram utilizados para efeitos comparativos. As alterações micelares provocadas por este álcool foram estudadas utilizando condutimetria para determinar a concentração micelar crítica (CMC) e grau de ionização micelar (α). Para avaliar as mudanças de polaridade e da CMC provocadas pela adição de quantidades crescentes de n-butanol, serão utilizadas medidas de luminescência estimando a relação das intensidades das bandas I e III do pireno monomérico. A escolha desta técnica para avaliar a CMC deve-se ao fato de que tanto esta grandeza como α , torná-se difícil de determinar em altas concentrações de álcool, impossibilitando assim o uso de técnicas como potenciometria ou condutimetria. O método de tensão superficial é também descartado porque a técnica é insensível à identificação da concentração micelar crítica devido à saturação da interface solução-ar provocada por grandes concentrações de álcool.

O número de monômeros de surfactante por unidade micelar, \bar{N} , das micelas de SDOD na ausência e na presença de n-butanol foi avaliado por luminescência utilizando o método proposto por Turro, usando o 9-metilantraceno como supressor e o (2,2-bipiridil) rutênio (II) como sonda. Os valores de α obtidos por condutividade foram calculados utilizando a equação simplificada de Lianos & Lang admitindo que as condutividades equivalentes dos íons surfactantes na fase aquosa e na fase micelar sejam iguais ($\Lambda_s = \Lambda_s'$).

Ainda, considerando que os sistemas micelares escolhidos para este estudo, SDS e o SDOD, possuem polaridades distintas, tanto em solução aquosa como em meio contendo n-butanol, podendo dessa forma alterar o potencial da superfície micelar, foi usado o indicador brometo de 1-dodecil-4-piridinoaldoxima (DPA) para avaliar variações do pH da superfície micelar, cujos valores poderão ser de grande valia para interpretação dos dados físico-químicos e cinéticos.

Para avaliar os efeitos catalíticos de micelas de SDOD e SDS em misturas com n-butanol, usaremos o substrato neutro anidrido benzóico. A razão desta escolha é porque este substrato já tem sido usado em nosso laboratório e, portanto, o comportamento cinético em soluções aquosas contendo SDOD e SDS já tem sido estudado. Os efeitos sobre a catálise ou inibição desses sistemas são observados acompanhando a reação de hidrólise básica deste substrato, possibilitando dessa forma avaliar quantitativamente, tanto a influência do grupo cabeça dos surfactantes, quanto a adição de quantidades crescente do aditivo sobre os valores das constantes de velocidade observada.

1.2 - Surfactantes - Classificação

Surfactantes são moléculas anfifílicas cuja estrutura molecular é constituída de duas regiões distintas, uma região hidrofóbica que consiste de uma cadeia de hidrocarboneto podendo conter desde 8 a 18 átomos de carbono e uma região hidrofílica formada por um grupo polar que pode ser neutro, catiônico, aniônico ou zwitteriônico (1,2). A figura 1 mostra exemplos de estruturas de diferentes tipos de anfifílicos classificados de acordo com o grupo polar.

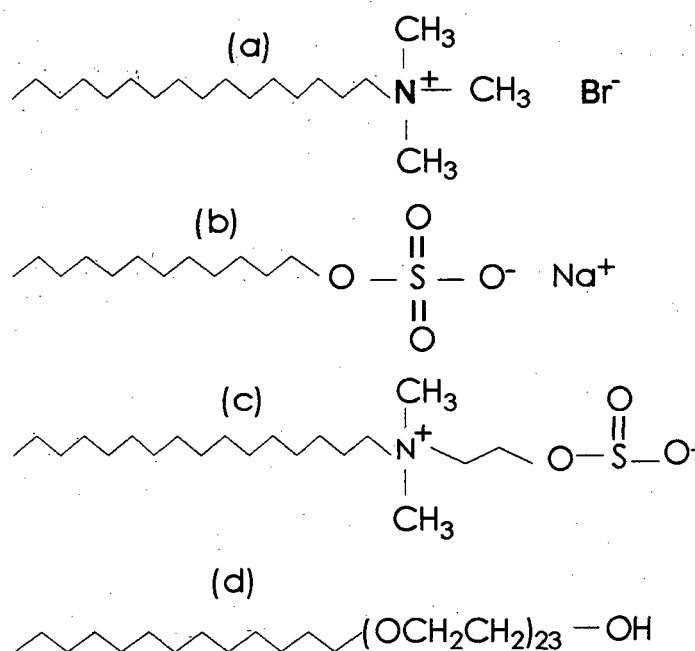
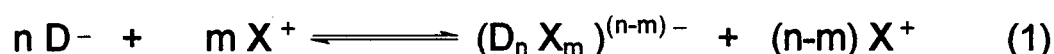


Figura 1. Estruturas moleculares de surfactantes (a) catiônico: brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB); (b) aniônico: dodecilsulfato de sódio (SDS); (c) zwitteriônico: N-hexadecil-N,N-dimetilamôniopropanosulfonato (sulfobetaina); (d) não iônico: polioxietileno (E23) dodecanol (Brij-35)

1.3 - Formação de micelas, concentração micelar crítica (CMC) e grau de ionização micelar (α)

Em soluções aquosas diluídas os surfactantes iônicos existem na forma de monômeros que atuam como eletrólitos fortes. Em determinadas faixas de concentração, esses monômeros agregam-se espontaneamente formando micelas. Há também evidências de agregação pré-micelar (2,4). O fenômeno de agregação micelar deve-se à ação do efeito hidrofóbico como consequência da alta organização das moléculas de água que promovem a associação das caudas hidrofóbicas dos monômeros(3,5,6). A figura 2 esquematiza o processo de micelização, o qual envolve o equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas.

Termodinamicamente, a formação de micelas é descrita por dois modelos, o de ação de massas e o de separação de fases (2,7). No primeiro modelo a associação dos monômeros ocorre por etapas sucessivas e as propriedades da solução mudam gradualmente na CMC, sendo consistente com o fato de que a atividade dos monômeros livres decresce acima da CMC (8), permitindo incluir os contra-íons ligados no equilíbrio. A equação 1 representa um equilíbrio formal do modelo de ação das massas, onde D^- corresponde ao surfactante monomérico



com carga negativa, X^+ é o contra-íon com carga positiva e $(D_n X_m)^{(n-m)-}$ corresponde às micelas monodispersas com carga negativa.

No modelo de separação de fases, também chamado modelo da pseudofase, a CMC corresponde ao limite máximo de solubilidade do monômero com formação de uma pseudofase coloidal constituída por agregados uniformemente distribuídos através da solução. Acima da CMC, a concentração de surfactante na pseudo-fase micelar, $[D_n]$, é obtida pela diferença entre a concentração analítica do surfactante, $[D]_T$, e a concentração de monômeros não associados que é considerada constante e igual à CMC, conforme equação (2). Considera-se ainda que a atividade das moléculas do surfactante não ligados à micela é constante acima da CMC e, por isso, é considerado termodinamicamente inválido (2,9).

$$[D_n] = [D]_T - \text{CMC} \quad (2)$$

A formação das micelas pode ser detectada através de variação de propriedades físicas e/ou químicas em função da concentração do surfactante (1). Acima da CMC, a adição de surfactante produz um aumento na concentração de micelas, pois assume-se que a concentração de monômeros livres permanece constante e igual ao valor de CMC (6).

O valor da CMC depende da hidrofobicidade da cadeia hidrocarbônica, da natureza do grupo polar, da natureza do contra-íon, de aditivos e da temperatura (3,10-13). A CMC diminui com o aumento do tamanho do grupo alquila, apresentando valores mais altos para micelas iônicas do que para as não iônicas ou zwitteriônicas (2,14). Os métodos mais utilizados para determinação da CMC são tensão superficial,

condutimetria, espalhamento de luz, solubilidade, potenciometria e luminescência (1,11-18).

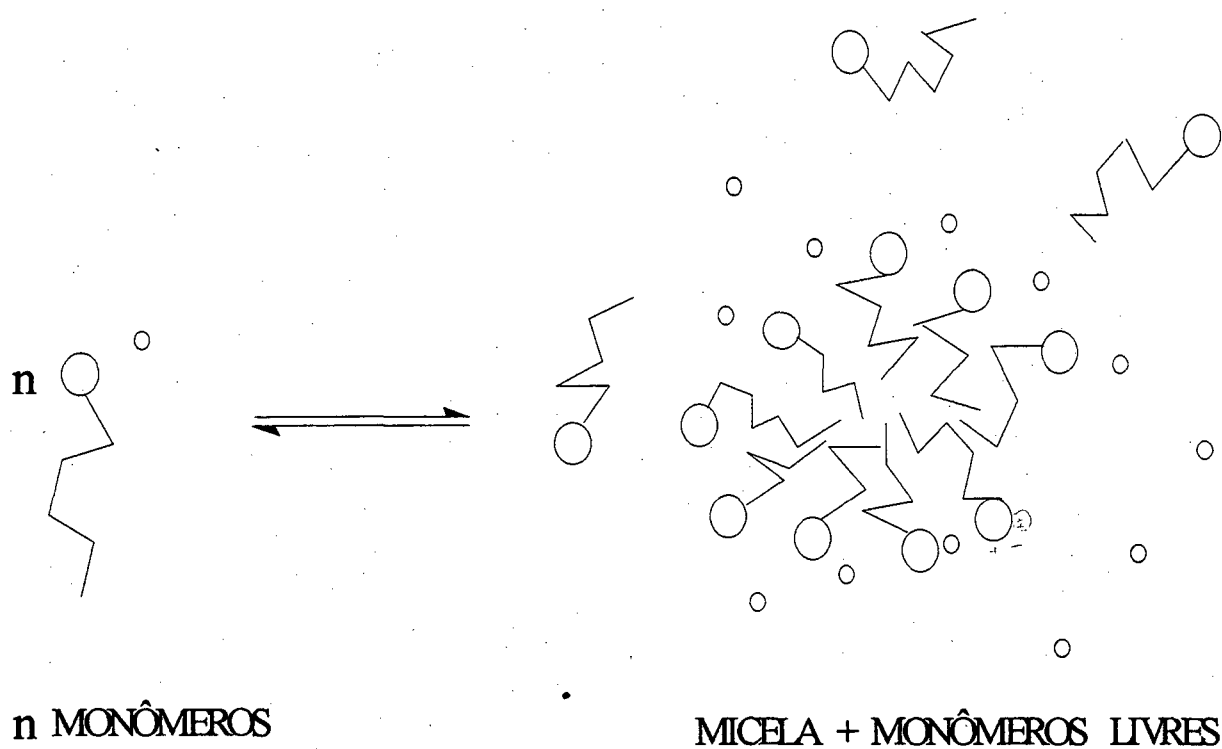


Figura 2- Representação esquemática do processo de formação de micelas

O grau de ionização micelar (α) de micelas iônicas descreve a distribuição dos contra-íons livres entre as fases aquosa e micelar e pode ser definido como :

$$\alpha = (\text{contra-íons livres} - \text{CMC}) / (\text{contra-íons total} - \text{CMC}).$$

A magnitude de α é fortemente dependente de interações eletrostáticas entre a superfície carregada da micela e os contra-íons localizados muito próximos da superfície, com suas camadas de solvatação em contato com a camada de solvatação da micela. Estas interações são determinadas essencialmente pela densidade de carga da superfície da micela a qual é muito afetada pela presença de aditivos (19). Podemos ainda definir o grau de associação micelar, β , como $(1-\alpha)$.

Os métodos mais utilizados para determinação de α são condutimetria (7,11-14), espalhamento de luz (16) e potenciometria (20). Os valores de α nos gráficos de uma titulação condutimétrica podem ser obtidos através da equação de Evans (7) que considera a contribuição dos íons livres e da micela na condutividade total, ou pela equação simplificada de Lianos & Lang (21), admitindo que as condutividades equivalentes dos monômeros na fase aquosa e na fase micelar sejam iguais ($\Lambda_S = \Lambda_{S'}$).

A presença de álcoois afeta os valores de CMC e de α , de modo que estas grandezas tomam-se difíceis de serem determinadas em altas concentrações porque as mudanças de inclinação da curva da força eletromotriz (f_{em}) e da condutividade em função da concentração do

surfactante são pequenas na CMC. O método de tensão superficial também é insensível à formação de micelas devido à saturação da interface solução-ar pelo álcool. Nesses casos recorre-se comumente ao uso de sondas luminescentes (15-17).

1.4 - Número de agregação micelar médio, \bar{N}

O tamanho da micela está geometricamente restrito ao fato de que deva ocorrer crescimento do agregado até o momento em que, simultaneamente, a área de contato hidrofóbico e a área de superfície por grupo cabeça sejam máximas (3,22). Assim, um aumento da concentração do surfactante conduz a um aumento do número de micelas, e não ao crescimento indefinido do agregado.

O número de monômeros de surfactante por unidade micelar é denominado de número de agregação micelar médio (\bar{N}), cujo valor varia de 50 a 150 monômeros (2). O valor de \bar{N} constitui um dado importante para a determinação do número de contra-íons e do volume da região reativa da micela (23). Quando desconhecido, pode ser determinado por velocidade de difusão e sedimentação, osmose, espalhamento de luz e pelo método proposto por Turro e Yekta (24). Esses autores propuseram um método baseado na supressão da intensidade luminescente de uma sonda por um supressor (Q) hidrofóbico. A distribuição da sonda e do supressor entre as micelas é dada pela distribuição estatística de Boltzmann (eq. 3), onde I^0 e I são as intensidades de luminescência na ausência e na presença de supressor, respectivamente; $[M]$ é a concentração molar de micela que é definida através da equação 3, onde

$[D_n]$ e $[D]_T$ são as concentrações de detergente micelizado e total, respectivamente.

$$(I/I^0) = \exp(-[Q]/[M]) \quad (3)$$

$$\begin{aligned} [M] &= ([D]_T - \text{CMC}) / \bar{N} \\ &= [D_n] / \bar{N} \end{aligned} \quad (4)$$

Combinando as equações 3 e 4 resulta a equação 5, que é usada para determinar \bar{N} .

$$\ln(I^0/I) = \bar{N} [Q] / [D_n] \quad (5)$$

A estrutura das micelas tem sido questionada por muitos pesquisadores. Vários são os modelos micelares propostos baseados em estudos realizados por uma variedade de técnicas como medidas de espalhamento de luz, raio X e neutrons, ressonância magnética nuclear, autodifusão por marcação radioativa e simulação de dinâmica molecular. Entre os modelos destacam-se o de forma esférica de Hartley, Stigter e Grueen (25-27), o de forma de cacho de uva de Menger (28), o de bloco de Fromhenz (29) e o de rede de Dill-Flory (30), cujas representações encontram-se esquematizadas na figura 3.

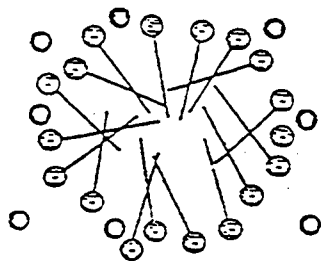
Medidas do coeficiente de autodifusão (D_m) de micelas de p-octilbenzenosulfonato de sódio (SOBS), empregando marcação radioativa fornece valores constantes até concentração do surfactante de $0,15 \text{ mol.Kg}^{-1}$, mostrando que as micelas são aproximadamente esféricas, com um raio correspondente ao comprimento da cadeia do anfifílico

estendida de 20 \AA (8). Outros dados experimentais descritos na literatura estão de acordo com um modelo aproximadamente esférico, quando em solução diluída de surfactante (1,6), com as seguintes características (6):

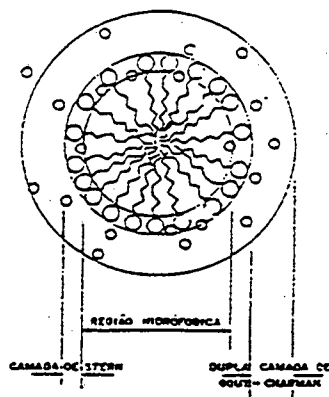
a) Um núcleo formado por cadeias parafínicas dispostas radialmente e com certo grau de desorganização.

b) Uma região denominada camada de Stern, que contém, além dos grupos polares do surfactante, alta concentração de contra-íons hidratados e água livre preenchendo os espaços remanescentes. Esta região atua como interface entre o meio aquoso e a porção interna hidrofóbica.

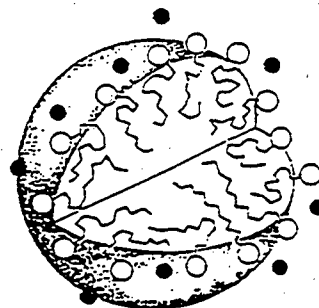
c) Uma camada elétrica difusa, chamada de camada de Gouy-Chapmann, que contém os contra-íons restantes e estende-se até a fase aquosa.



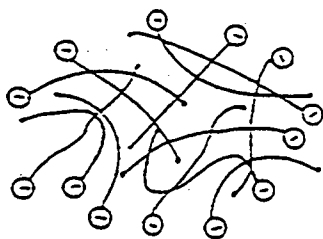
Hartley



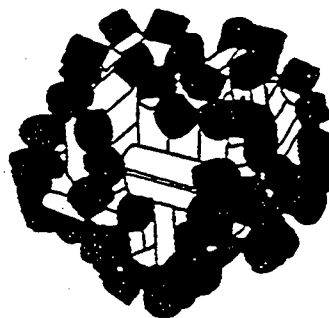
Stigter



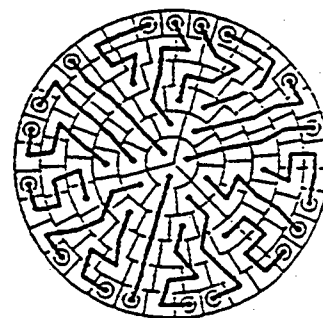
Gruen



Menger



Fromherz



Dill-Flory

Figura 3- Representação dos vários modelos de estrutura micelar

1.5- Sondas Luminescentes

Substâncias que possuem propriedades fluorescentes e cuja polaridade varia com a mudança do meio solvente podem ser usadas como sondas fluorescentes para determinação da CMC, do número de agregação micelar e para investigar microrregiões de polaridade variada, tais como soluções aquosas de proteínas, macromoléculas, membranas e micelas. Comumente a sonda selecionada deve ser altamente fluorescente em regiões de baixa polaridade e virtualmente não fluorescente em água, e não causar significantes perturbações nas regiões não polares sob investigação.

A literatura cita o uso de sondas fluorescentes como método para determinação da CMC para uma grande variedade de surfactantes (15,18). Em alguns procedimentos, a presença de uma sonda altamente solúvel em solução micelar pode deslocar a CMC para concentrações menores. Porém, o erro torna-se negligenciável quando se utilizam baixas concentrações da sonda, onde perturbações do sistema micelar são desprezíveis. Boas aproximações entre valores de CMC determinadas por medidas de tensão superficial e por fluorescência são uma boa evidência de que erros devidos a interações das micelas com a sonda podem ser negligenciados (15,18).

Uma sonda bastante utilizada na investigação de sistemas micelares é o pireno. Sua solubilidade em água é muito baixa (2-3 μM), e na presença de micelas e outros sistemas macromoleculares encontra-se solubilizado no interior hidrofóbico desses agregados. O espectro de fluorescência e de absorção do pireno mostra múltipla polarização ocasionada pelo acoplamento vibracional entre o primeiro (S_1) e o segundo (S_2) estados de singlete excitado. A primeira absorção singlete

($S_0 \rightarrow S_1$) é proibida e fraca. No efeito Ham as bandas vibracionais proibidas em transições eletrônicas fracas mostram um aumento pronunciado de intensidade sob a influência da polaridade do solvente (15,17,31), embora não sejam permitidas de acordo com as regras de seleção da mecânica quântica (32).

À temperatura ambiente o espectro de fluorescência da espécie monomérica do pireno apresenta 5 bandas vibracionais principais. A banda I localizada em 372 nm, mostra um aumento significativo de intensidade em solventes polares, enquanto que a banda III em 383 nm, mostra variações mínimas de intensidade. A relação da intensidade (I_1 / I_3) no espectro de fluorescência do pireno reflete a polaridade do microambiente da sonda e pode ser usada para detectar mudanças de polaridade do meio, determinar a concentração micelar crítica e a extensão de penetração da água em vários agregados micelares. A figura 4 mostra a dependência do solvente nas intensidades das bandas vibracionais na fluorescência do pireno monomérico à temperatura ambiente (31).

Valores de (I_1 / I_3) do pireno monomérico em diferentes sistemas micelares são completamente diferentes, dependendo mais da natureza do grupo cabeça do surfactante e, em menor extensão, do comprimento da cadeia hidrofóbica e da natureza do contra-íon (31). A tabela 1 fornece alguns valores de tal relação para diferentes surfactantes em solução aquosa, cujos valores para os primeiros três surfactantes indicam uma pequena penetração de água nestas micelas comparada a micelas com grupos cabeça grandes tais como CTAB e surfactantes não-iônicos, tal como Triton X-100.

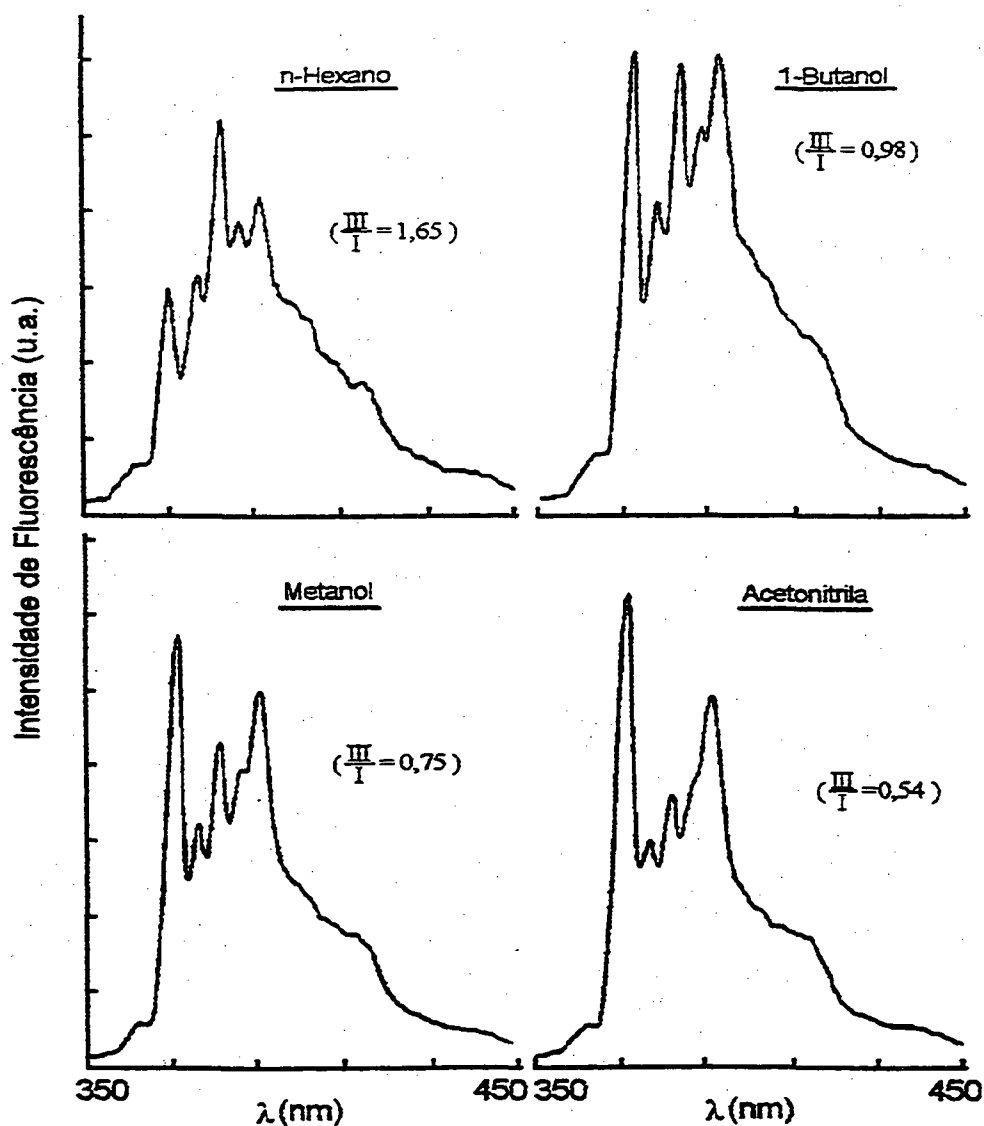


Figura 4 - Efeito do solvente sobre as intensidades das bandas vibracionais do pireno monomérico à temperatura ambiente. Concentração de pireno usada foi $2,0 \times 10^{-6}$ M e $\lambda_{ex} = 310$ nm (31).

Tabela 1. Valores da relação (I_1 / I_3) do pireno monomérico em soluções micelares aquosas (31).

Soluções micelares ^a	Relação (I_1 / I_3)
SDOD	1,04
DAC	1,05
SDS	1,14
Brij 35	1,18
Triton X-100	1,32
Igepal Co-630	1,30
DeTAB	1,28
CTAB	1,30
CTAC	1,35
DTAC	1,37

^a Abreviações usadas: SDOD: dodecanoato de sódio; DAC: cloreto de dodeciltrimetilamônio; SDS: dodecilsulfato de sódio; Brij 35: polioxietileno(23) dodecanol; Triton X-100: polioxietileno (9,5) p-1,1,3,3-tetrametilbutilfenol; Igepal Co-630: polioxietileno (9,0) p-nonilfenol ; DeTAB: brometo de deciltrimetilamônio; CTAB: brometo de hexadeciltrimetilamônio; CTAC: cloreto de hexadeciltrimetilamônio; DTAC: cloreto de dodeciltrimetilamônio.

Medidas de (I_1 / I_3) em 0,5M de SDS (33) na presença de 1,0M de vários álcoois, do n-butanol ao hexanol, mostram resultados que são praticamente independentes da natureza do álcool, mas cujos valores são bem menores do que na ausência de álcool. O decréscimo dessa relação com a adição de álcoois a soluções micelares tem sido atribuído a remoção de moléculas de água da camada de barreira da micela, onde o pireno é usualmente solubilizado, e sua substituição por moléculas de álcool menos polar cujos grupos OH estão provavelmente ancorados na superfície micelar. Já os valores do número de agregação mostraram ser fortemente dependentes do comprimento da cadeia do álcool e do isomerismo, estando relacionados com a solubilidade dos vários álcoois em água através do coeficiente de partição do álcool entre a pseudofase aquosa e micelar, como veremos posteriormente no item 1.6.

Uma análise do efeito da adição de quantidades crescentes de n-butanol (até 0,5M) a soluções 0,05M de SDS sobre a relação (I_1 / I_3) do pireno foi realizada por Marangoni e col. (34), cujos resultados mostram um decréscimo da relação de 1,26 para 1,05 em 0,5M de álcool, indicando uma redução na micropolaridade sentida pelo pireno. Medidas de relaxação empregando marcação radioativa NMR ^{13}C e ^2H sobre moléculas de surfactantes (35) para examinar a distribuição de moléculas de várias sondas aromáticas, em micelas catiônicas e aniônicas, indicam que as moléculas da sonda solubilizadas em SDS estão igualmente distribuídas por toda a micela. Quando um álcool de cadeia curta como o n-butanol é adicionado a micelas de SDS, esta distribuição não é alterada, inclusive a região próxima à superfície micelar, então o decréscimo da relação (I_1 / I_3) pode ser um indicativo de que o álcool bloqueia a penetração de água para o interior da micela.

Estudos realizados por Lianos e colaboradores (36) sobre o efeito de adição de cloreto de sódio a micelas de dodecilsulfato de sódio, utilizando a relação (I_1 / I_3) mostraram que a polaridade sentida pela sonda diminui com o aumento de quantidades crescentes de cloreto de sódio, fato este comprovado também pelo aumento do tempo de decaimento da sonda.

1.6 - Solubilidade do n-butanol em Soluções Micelares - Coeficiente de Partição ou de Distribuição (K).

O conhecimento da solubilidade dos vários n-álcoois em solução aquosa micelar constitui um dado importante para obter informação sobre o coeficiente de partição do álcool entre as micelas e os arredores da solução. Sabe-se que a solubilidade de n-álcoois em sistemas micelares diminui com o aumento do número de carbono do álcool. Para o n-butanol e n-pentanol, Muto e col. (37) observaram que a solubilidade aumenta linearmente com a concentração do surfactante dodecilsulfato de lítio (LiDS). Para o n-butanol o aumento apresentou-se linear até 0,1 M deste surfactante, em concordância com resultados obtidos em nosso laboratório (12) em presença de micelas de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTEAB), utilizando a mesma técnica cromatográfica. Zana e col. (16) observaram um comportamento semelhante para a curva de solubilidade do n-butanol em micelas de brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB), a qual mostrou-se linear até concentrações de 0,1 M do surfactante. Para álcoois mais hidrofóbicos como o pentanol e o hexanol, verificou-se um decréscimo de solubilidade em concentrações do anfifílico de 0,085 e 0,047 M, respectivamente.

Um estudo análogo foi realizado por Gettins e col. (38) sobre a solubilidade de vários n-álcoois (n-butanol ao n-hexanol) em solução de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), no intervalo de concentração de 0,01 a 0,1 M deste surfactante, cuja curva de solubilidade para o n-butanol mostrou-se linear até aproximadamente 0,1 M do CTAB.

O coeficiente de partição ou de distribuição (K) de álcoois entre as fases aquosa e micelar pode ser determinado por cromatografia gasosa, (12,37), medidas de solubilidade (11,16,38) e NMR (39). Quando determinado por medidas cromatográficas, o tratamento normalmente adotado é o de Muto e col. (37), que exprime este coeficiente em termos da relação entre a fração molar do álcool na fase micelar e na fase aquosa, de acordo com a equação 6. Na fase aquosa, a fração

$$K = \frac{\text{fração molar do álcool na fase micelar}}{\text{fração molar do álcool na fase aquosa}} \quad (6)$$

molar do álcool é proporcional a sua concentração molar e a condição de equilíbrio pode ser expressa na forma da equação (7), onde $[\text{álcool}]_T$ é a concentração total do álcool na solução do

$$[\text{álcool}]_T = \frac{K' [\text{álcool}]_w}{1 - K' [\text{álcool}]_w} [D_n] + [\text{álcool}]_w \quad (7)$$

surfactante, $[D_n]$ é a concentração do surfactante micelizado e $[\text{álcool}]_w$ é a concentração do álcool na fase aquosa, com K' sendo expresso pela equação 8. O valor de K para o n-butanol determinado para uma grande variedade de surfactantes é, aproximadamente 55 (11,12,16,37,38).

$$K' = \frac{K}{C(\text{H}_2\text{O})} \quad (8)$$

1.7 - Efeito da adição de álcoois sobre as propriedades físico-químicas (CMC, α , \bar{N} e pH) dos surfactantes iônicos.

O comportamento físico-químico de sistemas formados por micelas mistas (surfactante-álcool) depende da natureza do surfactante e do álcool e de suas respectivas concentrações. Para álcoois alifáticos, à medida que o número de carbono da cadeia hidrofóbica aumenta, o equilíbrio de distribuição desloca-se favoravelmente para a fase micelar. O n-butanol, considerado moderadamente hidrofóbico, quando em solução aquosa contendo micelas, encontra-se particionado entre o meio aquoso e o micelar de modo que, no equilíbrio, as moléculas do álcool trocam do meio aquoso para o micelar continuamente.

Com o objetivo de um melhor entendimento sobre a dinâmica do processo de troca micela-monômero, que possa ajudar na interpretação de fenômenos tais como interações entre micelas e entre microemulsões, velocidade e mecanismo de reações realizadas na presença de micelas, cinética de solubilização de compostos insolúveis na água, foram

realizados estudos de relaxação química em soluções micelares de detergentes iônicos. Esses estudos, desenvolvidos por Aniansson (40), prevêem dois tempos de relaxação relacionados com o equilíbrio micelar em solução, um rápido (μs) e um lento (ms), atribuídos, respectivamente, ao tempo de vida média do monômero na micela e à dissociação da micela em monômeros.

A presença de álcool afeta a dinâmica das soluções micelares, de modo que a teoria desenvolvida por Aniansson (40), quando aplicada às micelas mistas de surfactante e álcool, prevê três tempos de relaxação. Um processo lento que corresponde ao equilíbrio de formação e dissolução da micela e dois processos rápidos associados com a troca do álcool e do monômero entre as micelas e os arredores da solução.

Estudos envolvendo efeito de álcoois sobre os valores da CMC de surfactantes remontam à década de 40. Desde então, vários estudos têm sido realizados para explicar as diferenças de comportamento na CMC de micelas mistas surfactante-álcool. Como a maioria dos métodos físicos citados na literatura (16) possibilita a determinação simultânea dos valores da CMC e de α para surfactantes iônicos, estas duas grandezas são consideradas juntas para efeito de interpretação.

Estudos realizados por Zana e col. (16,19) sobre o efeito de álcoois (do etanol ao hexanol) em micelas de brometo de tetradeciltrimetil amônio (TTAB), nas propriedades micelares como CMC, α , \bar{N} e energia livre de micelização, mostram que a adição de álcool diminui a CMC e aumenta α . Para álcoois de cadeia curta (etanol e propanol), observaram um mínimo na CMC que não é refletido em mudanças de α , o qual parece ser relacionado essencialmente com a penetração do álcool nas micelas e não por mudanças estruturais da água.

Nenhuma explicação satisfatória é dada na literatura para esta diferença de comportamento, e a interpretação comumente proposta é de que o grau de ionização micelar reflete interações eletrostáticas entre a superfície carregada da micela e os contra-íons, podendo ser considerado como uma medida da fração de contra-íons localizados muito próximo da superfície da micela, com suas camadas de solvatação intactas em contato com a camada de solvatação da micela. Essas interações são determinadas essencialmente pela densidade de carga na superfície da micela, a qual é muito afetada pela solubilização superficial do álcool e não pela presença de álcool na solução intermicelar.

Tendências análogas de α e da CMC foram observadas em estudos realizados em nosso laboratório sobre o efeito do n-butanol em micelas aniônicas de dodecilsulfato de sódio (SDS) e micelas catiônicas de brometo e hidróxido de cetiltriethylamônio (CTEABr e CTEAOH) (11,12). Para estes sistemas a CMC diminui com a adição de álcool passando por um mínimo em 0,6 e 0,3 M para micelas aniônicas e catiônicas, respectivamente.

Um grande número de estudos têm sido realizados para obter informações sobre o tamanho e a forma de micelas em sistemas surfactante-álcool. Dependendo do método usado, o tamanho da micela pode ser expresso em termos do raio hidrodinâmico (R_H), peso molecular (M_w) ou número de agregação (\bar{N}) (16,24,41,42). Como a maioria dos métodos utilizados são sensíveis ao tamanho e à forma das micelas, e às interações intermicelares, é costume extrapolar a quantidade medida (espalhamento de luz ou coeficiente de difusão) na CMC para eliminar a contribuição de interações intermicelares, dessa forma, as medidas de R_H ou M_w são obtidas na CMC. Como o tamanho e a forma das micelas

formadas de misturas de surfactante - álcool são fortemente dependentes das concentrações do surfactante e do álcool, resultados obtidos em concentrações finitas são necessários. Dessa forma, o método que faz uso de sondas fluorescentes é o mais apropriado para o estudo do tamanho de micelas surfactante-álcool nas condições experimentais normalmente utilizadas, ou seja, em concentrações mais elevadas do surfactante e do álcool. O tamanho de (R_H) de micelas mistas surfactante-álcool depende das concentrações do surfactante e do álcool. Resultados da literatura (9,19) indicam comportamentos variados, com o tamanho da micela diminuindo, aumentando ou atingindo um mínimo, dependendo da natureza do álcool e do surfactante, de suas respectivas concentrações e da força iônica da solução.

Para álcoois completamente miscíveis em água, uma fração muito grande do álcool permanece na fase intermicelar e somente uma pequena fração é solubilizada nas micelas. Um decréscimo do número de agregação é observado quando a concentração do álcool aumenta, porém o raio da micela não é sempre reduzido, uma vez que a quantidade de álcool solubilizado na micela pode compensar a perda de volume devido à redução do número de agregação. Para esses álcoois de cadeia hidrofóbica curta (metanol ao propanol), o decréscimo do número de agregação tem lugar somente em altas concentrações do álcool porque o coeficiente de partição desses álcoois é pequeno (19). Assim, o número de agregação micelar de soluções 0,02 M de SDS permanece constante ($\bar{N} = 65$) até concentrações de etanol de 0,5 M (43).

Para álcoois que são parcialmente solúveis em água, uma fração relativamente grande do álcool é solubilizada nas micelas, e o efeito

principal do álcool é reduzir o número de agregação micelar que, nesse caso, ocorre em concentrações mais baixas (19).

Griesser (43) e Almgren e col. (44) estudaram o efeito do n-butanol sobre o número de agregação de micelas de dodecilsulfato de sódio, em diferentes concentrações do surfactante. Eles observaram que o número de agregação diminui em todo o intervalo de concentração do álcool estudado (até 1,2 M) e que a concentração de álcool necessária para provocar um mesmo decréscimo de \bar{N} aumenta com a concentração do surfactante. O aumento de \bar{N} com a concentração do surfactante é negligenciável até 0,1 M de SDS. É provável que, quando a concentração do surfactante for muito alta, as micelas de SDS não se dissolvam em presença de butanol, ou ainda, que as micelas inicialmente esféricas em baixas concentrações do detergente mudem de forma em altas concentrações.

Estudos realizados em nosso laboratório sobre o efeito do n-butanol em 0,05 M de SDS, mostraram que o número de agregação diminui de 65, em água, para 22 em 0,98 M de n-butanol (11). Mais recentemente, Varela e col. (45) fizeram um estudo sobre o efeito de vários álcoois (do n-butanol ao n-hexanol) sobre o número de agregação em 0,02 M de SDS, usando pireno como sonda e o íon cetilpiridinium como supressor. Os resultados mostram uma redução do número de agregação para as micelas mistas, embora a quantidade de álcool necessária para provocar um mesmo decréscimo seja maior para o n-butanol, cujo coeficiente de partição é menor. Para o n-butanol eles observaram uma redução de 69 em água para 22 em 0,98 M do álcool.

Muto e col. (37) determinaram o efeito do n-butanol sobre o número de agregação micelar em solução 0,1 M dodecilsulfato de lítio (LiDS),

utilizando pireno como sonda e o íon dodecilpiridinium como supressor. Obtiveram uma redução de 63 para 26 em butanol 0,8 M.

A redução do número de agregação micelar com a adição de quantidades crescentes de álcool provoca um decréscimo da densidade de carga superficial das micelas, ocasionando um aumento do volume molar parcial do grupo cabeça do anfifílico na superfície da micela. Para n-butanol e n-álcoois de cadeias maiores em soluções micelares de alquilcarboxilatos de sódio, Vikingstad e col. (46,47) observaram que o volume parcial molar (v_M) do álcool na fase micelar aumenta consideravelmente em relação ao da fase aquosa, enquanto que para o propanol, o v_M é quase o mesmo acima e abaixo da CMC. Este comportamento, como veremos posteriormente, está de acordo com o modelo de Zana (16).

Dois efeitos devem ser considerados para explicar os diferentes comportamentos nas propriedades físico-químicas de surfactantes pela adição de álcoois: (1) a solubilização parcial de álcoois na superfície da micela e (2) modificações na estrutura da água (16). De acordo com o modelo de Zana e col. (16), as moléculas de álcool estariam situadas na micela entre os grupos de cabeça do surfactante, numa região denominada de camada de barreira, constituída de água, grupos cabeça, alguns contra-íons e dois ou três grupos metilênicos de cada monômero constituinte da micela. A parte hidrofóbica das moléculas de álcool estariam direcionadas para o interior da micela, sendo que as mais longas alcançariam o centro hidrofóbico da micela, conforme representação esquemática da figura 5.

Considerando esta representação, o primeiro efeito das moléculas de álcool solubilizadas é estérico, sem alteração considerável da

geometria estrutural da micela. Assim, as moléculas de álcool intercaladas entre os íons surfactantes aumentam a distância entre os grupos iônicos de cabeça, resultando num decréscimo da densidade de carga de superfície e a ionização aumenta.

O segundo efeito a ser considerado é o decréscimo da polaridade e da constante dielétrica na camada de barreira, que aumentariam a repulsão entre os grupos iônicos de cabeça, desestabilizando a micela e levando a dissociação de um certo número de contra-íons para reduzir a repulsão. Com o decréscimo da repulsão eletrostática, a associação dos íons surfactante ocorre em uma concentração menor do que na ausência de álcool, resultando num decréscimo da CMC.

Zana considera que o efeito da “estrutura” do solvente é relevante apenas para explicar o aumento da CMC, verificado em altas concentrações de álcool (16). Vikingstad e Kvammen mostraram que, para o decanoato de sódio, o aumento da “estrutura da mistura solvente com o aumento da concentração de metanol, faz com que a CMC diminua, isto é, estabilize as micelas, mas a partir do momento em que a “estrutura” da mistura água-metanol é máxima, um aumento na concentração de metanol faz a “estrutura” diminuir e a CMC cresce (46).

O terceiro efeito é o aumento da desordem molecular na camada de barreira da micela mista. Este último fator embora contribua para a estabilização do monômero na micela, também pode concorrer para um provável colapso do agregado em altas concentrações de álcool (11,12,16).

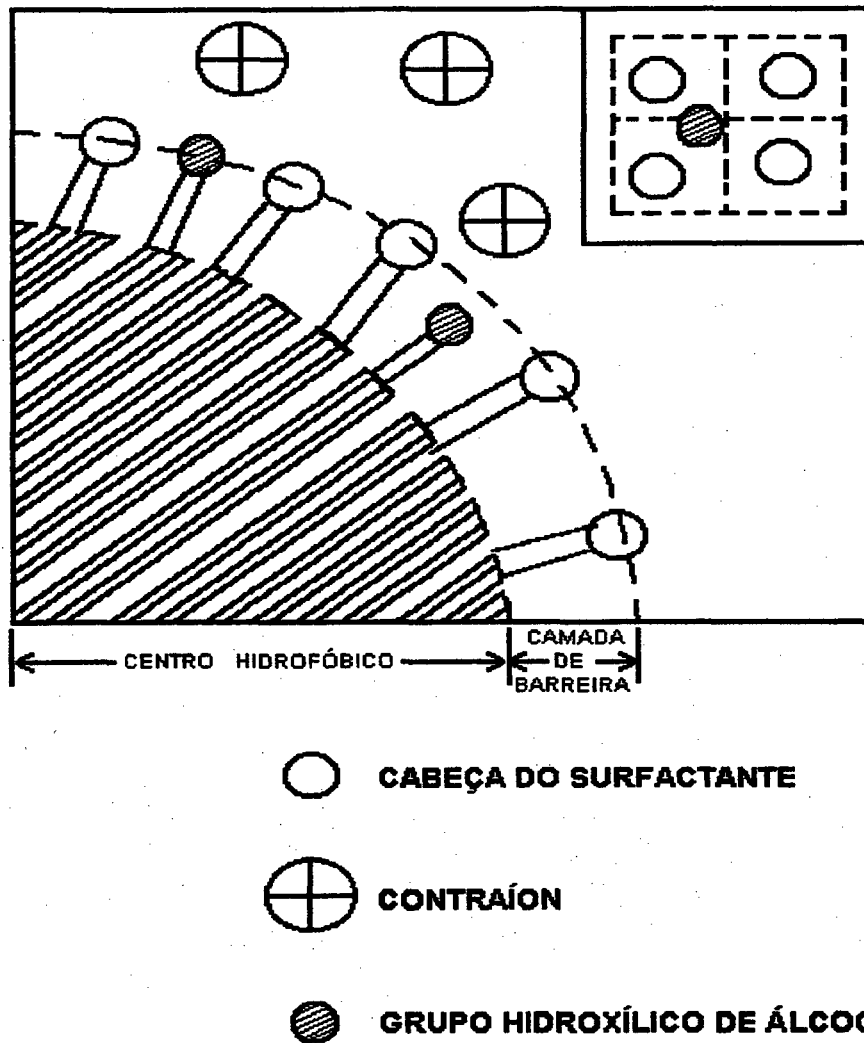


Figura 5 - Representação esquemática de uma parte da micela mista mostrando no alto uma representação planar da superfície micelar.

1.8 - Indicadores espectrofotométricos de pH

Da mesma forma que o n-butanol, que quando em solução aquosa contendo micelas se encontra particionado entre as pseudofase aquosa e micelar, compostos aromáticos com grandes cadeias alquílicas como os alquil-benzenos, os alquil-naftalenos contendo um grupo polar diretamente ligado ao anel, possuem a tendência de permanecerem na interface micela-água com o grupo polar orientado na direção interfacial da micela, enquanto que a parte apolar da molécula encontra-se orientada para o núcleo hidrofóbico.

A medida da acidez ou da basicidade na superfície micelar pode ser efetuada utilizando compostos aromáticos com as características estruturais acima mencionadas. O uso desses compostos remontam à década de 40 quando Hartley e Roy (48) desenvolveram um conjunto de regras para correlacionar a direção do deslocamento do pK_a de indicadores ocasionado por surfactantes iônicos. Eles consideraram que este efeito era devido a uma mudança da concentração local dos íons hidrogênio na superfície micelar causado pelo potencial eletrostático existente na superfície micelar. Estudos posteriores (49) mostraram que o equilíbrio de um indicador ácido-base em solução micelar é afetado não somente pelo efeito de potencial da superfície carregada, mas por uma mudança de polaridade das formas carregadas do indicador no meio de baixa polaridade da micela, cujo valor estaria embutido no deslocamento total do pH_a aparente, denominado de pK_a intrínseco.

Zanette e col. (50), estudando o efeito do CTAB no equilíbrio de protonação do grupo hidroximino do composto ácido 10-fenil-10 (hidroximino) decanóico, encontraram um valor da constante de

basicidade intrínseca (K_b na micela) de 2,5 vezes ao correspondente valor em água. Conseguiram ajustar os dados experimentais obtidos na ausência e na presença de sais, utilizando um único valor da constante de basicidade intrínseca.

Estudos realizados em nosso laboratório (4,14), utilizando o indicador ácido-base brometo de 1-dodecil-4-piridinoaldoxima (DPA), para verificar o efeito catalítico dos íons carboxilato do SDOD em micelas mistas formadas por misturas de SDS-SDOD, sulfobetainas (SB3-n)-SDOD sobre reações de hidrólise básica, mostraram que nos dois casos micelas de SDOD repelem mais íons hidróxido de sua superfície que micelas de dodecilsulfato de sódio e sulfobetainas. Para este propósito, algumas considerações foram admitidas: i) o pK_a do indicador na micela foi considerado igual ao pK_a em solução aquosa, e ii) não foram consideradas quaisquer tipo de interação entre as formas do indicador e a micela que possam afetar a constante de acidez intrínseca do indicador, ou o produto iônico da água. É importante salientar que independente da validade dos valores absolutos de pK_a , a tendência de deslocamento observada é válida.

1.9 - CATÁLISE MICELAR

O primeiro estudo quantitativo de reações orgânicas efetuadas na presença de surfactantes foi realizado por Kolthoff e Johnson em 1951(48). Eles estudaram a reação da acetona com iodo catalisada pelo ácido dodecilsulfônico. Embora essa reação seja efetuada na presença de bases, o efeito catalítico foi observado somente na presença de micelas. Esses autores definiram a constante de velocidade para os íons hidrogênio sobre a micela em termos da concentração analítica e não da concentração local. Desde então um grande número de reações tem sido analisadas em presença de surfactantes com o intuito de quantificar o efeito catalítico e o mecanismo destas reações, procurando explicar os fatores que podem alterar a velocidade (2,6,51,52). A variação na concentração local dos reagentes na pseudofase micelar, a variação da polaridade do microambiente onde as espécies reagem, efeitos pré-orientacionais dos reagentes em uma posição específica que possam estabilizar os estados de transição ou fundamental no curso da reação são fatores que englobam interações eletrostáticas e hidrofóbicas e que devem ser considerados no estudo cinético destas reações.

O efeito da concentração local é atribuído ao aumento da concentração dos reagentes no pequeno volume da pseudofase micelar onde substratos hidrofóbicos são solubilizados. A maior microviscosidade e menor polaridade do interior da micela e da interface micelar quando o substrato passa do meio aquoso para o micelar, são também efeitos que englobam mudanças de reatividade química.

Vários estudos foram desenvolvidos com o intuito de quantificar os efeitos de catálise e/ou inibição provocados por sistemas micelares,

dentre estes destacam-se os de Menger e Portnoy (53), Bunton (54,55), Berezin, Martinek e col. (56,57), Romsted (58), Quina e Chaimovich (59).

Os trabalhos iniciais de Menger e Portnoy sobre catálise micelar foram propostos considerando que micelas pudessem funcionar como modelos para enzimas (58). Embora considerassem a existência de uma pseudofase micelar, não levavam em consideração a partição favorável do substrato para o pequeno volume da pseudofase micelar, que pode produzir um grande aumento na concentração do substrato a nível microscópico, suficiente para produzir um grande aumento na velocidade observada, numa reação bimolecular (58).

Considerando este fato, Berezin e col. (56,57) determinaram a constante de velocidade na fase micelar para reações bimoleculares e encontraram valores da mesma ordem de magnitude da reação em água, sugerindo que a catálise micelar para estas reações é exclusivamente devida ao aumento da concentração dos reagentes na fase micelar do que a mudança de reatividade do substrato na micela. Consideraram que a velocidade total de uma reação bimolecular, entre quaisquer tipos de reagentes, poderia ser expressa pela equação 9, onde k_w e k_m representam as constantes de velocidade de segunda ordem nas pseudofases aquosa e micelar, respectivamente. Os colchetes

$$v = k_w [A]_w [B]_w + k_m [A]_m [B]_m \quad (9)$$

representam concentração em moles por litro da solução, e os símbolos w e m indicam as fases aquosa e micelar, respectivamente. Dessa forma, a velocidade total pode ser estimada com o conhecimento das

constantes de velocidade de segunda ordem e das concentrações analíticas e locais dos reagentes em cada fase. No entanto, esse modelo mostrou-se válido somente quando os dois reagentes eram neutros e falhava quando um deles era um íon hidrofílico (58).

Para explicar o efeito de íons hidrofílicos em reações micelares, Romsted desenvolveu o modelo de pseudofase de troca iônica (PIE), que foi depois ampliado para reações em meio tamponado por Quina e Chaimovich (59). Este modelo permite ainda uma análise de efeitos interfaciais sobre a velocidade de reações em sistemas que utilizam substratos iônicos de carga oposta à micela, efeitos salinos e da concentração do detergente, baseado na suposição de que o grau de ionização micelar, α , é constante e independente da concentração do detergente e da força iônica da solução. Porém, a suposição de α constante não pode ser aplicada a sistemas que utilizam reagentes que é o próprio contra-íon em altas concentrações e em caso que são muito hidrofílicos como OH^- , F^- e HCO_2^- , ou em presença de cosurfactantes como o n-butanol que afetam a ligação dos contra-íons na micela (6).

Estudos realizados em nosso laboratório sobre a reação de desidrocloração do DDT e de seus derivados (60-62), em presença de micelas catiônicas e de altas concentrações de base, ou na presença de um surfactante com contra-íon reativo hidrofílico como o CTAOH e CTAF (63), mostraram perfis de constante de velocidade observada em função da concentração do detergente que não são condizentes com a teoria PIE, ou seja, se a afirmação de α constante for verdadeira, este modelo prediz que, em concentrações do detergente suficientemente altas para que todo o substrato orgânico esteja incorporado, a constante de velocidade para essas reações alcançaria um valor constante,

independente da concentração do surfactante e da adição de qualquer sal que tenha um íon comum ao do detergente. No entanto estas previsões não são observadas experimentalmente. Em soluções de micelas catiônicas contendo contra-íons hidrofílicos, tais como hidróxido e fluoreto, a velocidade da reação continua a aumentar mesmo após todo o substrato ter sido incorporado na micela, e o valor de α determinado por condutividade diminui com a adição de contra-íons (63).

Outra aparente “falha” do modelo da pseudofase de troca iônica (PIE) foi verificado experimentalmente em nosso laboratório em estudos sobre o efeito de adição de álcoois moderadamente hidrofóbicos, como o n-butanol, na reação de substituição de ânions nucleofílicos com substratos não iônicos em micelas catiônicas de CTAB e CTAEB (64,65), e em reações de hidrólise ácida dos substratos acetato e octanoato de p-metóxi-benzaldoxima na presença de micelas aniônicas de SDS (11). Para estes sistemas, os dados experimentais foram ajustados introduzindo o conceito de α variável, além de um fator de correção devido à diluição da fase micelar provocada pela incorporação de álcool (11,64,65).

Assim, os perfis de constante de velocidade observada em função da concentração de surfactante para estes casos extremos foram interpretados em termos de uma contribuição adicional, ou seja, um caminho catalítico adicional à equação 9, proveniente da reação na interface micela-água, representada pelo terceiro termo na equação de velocidade, conforme equação 10, onde $k_{m/w}$ corresponde à constante de velocidade de segunda ordem para a reação na interface micela-água. (60,61).

$$v = k_w [A]_w [B]_w + k_m [A]_m [B]_m + k_{m/w} [A]_{m/w} [B]_{m/w} \quad (10)$$

Na presença de n-butanol β diminui e a solubilização do álcool na fase micelar promove aumento do volume da fase (11,12,64,65), o que implica diluição dos reagentes, que deve ser levado em consideração no tratamento matemático dos dados cinéticos. Para o n-butanol, o fator de diluição, R, que corrige a diluição dos reagentes na pseudofase micelar é dado pela equação 11, onde $[BU]_m$ é a concentração de n-butanol

$$R = [D_n] / ([D_n] + [BU]_m) \quad (11)$$

na micela, que pode ser determinada indiretamente pelo método de Muto e col.(37), descrito no tópico 1.6. Resultados experimentais obtidos em nosso laboratório (12) mostram que o valor de R diminui de 1 para 0,13 em 0,9 de butanol, aumentando assim a diluição dos reagentes na fase micelar. Assim, esse fator de diluição do álcool, R, deve ser incluído na expressão de velocidade da equação 9 que passa então a ser expressa pela equação 12.

$$v = k_w [A]_w [B]_w + k_m [A]_m [B]_m R \quad (12)$$

CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. MATERIAIS

O surfactante dodecilsulfato de sódio, SDS, e o ácido dodecanóico ambos com 99% de pureza e de procedência da Sigma, foram utilizados sem qualquer tratamento prévio. O ácido bórico (Sigma), n-butanol (Merck) e o hidróxido de sódio (Merck) eram de pureza analítica. O anidrido benzóico foi gentilmente cedido pelo aluno de pós-graduação da UFSC Jaime Nolasco Rodriguez Bascuñan. O brometo de 1-dodecil-4-piridinioaldoxima (DPA) foi sintetizado pelo Dr. Dino Zanette, Universidade Federal de Santa Catarina. O 9-metilantraceno e o cloreto de rutênio bipyridínio eram de procedência da Aldrich.

2.2 - MÉTODOS

2.2.1 - Preparação de soluções SDOD/ n-butanol

Soluções estoques de dodecanoato de sódio (0,08 M) contendo n-butanol (0,0 - 0,90 M) foram preparadas adicionando-se quantidades suficientes de ácido dodecanóico em uma solução aquosa de borato de sódio 0,01 M, usado como tampão. A neutralização foi realizada com hidróxido de sódio, sob aquecimento e agitação até se obter uma solução homogênea. Após neutralização, volumes apropriados de n-butanol eram adicionados. e o pH da solução resultante ajustado com

hidróxido de sódio. As soluções estoques SDOD/ n-butanol eram mantidas sob agitação durante 24 horas antes de efetuar as diluições, para permitir uma completa homogeneização. As diluições foram realizadas com borato de sódio 0,01 M contendo a mesma concentração de álcool e o mesmo pH da solução estoque.

2.2.2 - Preparação de soluções SDS / n-butanol

Soluções estoques de SDS (0,10 M) contendo n-butanol (0,0 - 0,80 M) foram preparadas adicionando-se volume apropriado do álcool a uma solução aquosa de SDS em tampão de borato de sódio 0,01 M. O pH da mistura era ajustado adicionando-se uma solução aquosa de hidróxido de sódio e medido a 25,0 °C usando um pH - metro Beckman modelo ϕ 71. Todas as soluções estoques de SDS/ n-butanol eram rotineiramente mantidas sob agitação durante 24 horas, antes de efetuar as diluições, para permitir uma completa homogeneização. As diluições eram realizadas com soluções de borato de sódio 0,01 M contendo a mesma concentração do álcool e o mesmo pH das soluções estoques originais.

2.2.3 - Purificação do pireno - O pireno (Aldrich) foi purificado por recristalização com álcool etílico Uvasol 95% em carvão ativo. Soluções estoque $1,0 \times 10^{-3}$ M eram preparadas utilizando como solvente álcool metílico Uvasol.

2.2.4 - Determinação da razão (I_3 / I_1) e da concentração micelar crítica (CMC).

Medidas de CMC de soluções de SDOD, SDS e de misturas de SDOD/n-butanol e de SDS/n-butanol, em 0,01 M de borato de sódio e pH 9,10 foram realizadas por condutimetria e fluorescência.

2.2.5 - Medidas de CMC por condutividade

Os valores de CMC foram realizadas a 25,0 °C, usando um condutímetro Analion C-701, acoplado a um computador através de uma interface A/D de 12 bits (Microquímica modelo MQ 12/8 PCC). As titulações eram efetuadas num recipiente de vidro previamente termostaticado a 25,0 °C contendo em seu interior 15 mL da solução aquosa 0,01 M de borato de sódio / n-butanol (0,0 - 0,90 M) em pH 9,10, por meio de uma bomba de fluxo contínuo, modelo 352 da Sage Instrumens, usando uma seringa de 25,0 mL, previamente calibrada, contendo a solução do surfactante ou mistura surfactante/álcool em pH 9,10.

Os coeficientes angulares das retas, obtidos através do gráfico de condutividade específica em função da concentração do surfactante, foram determinados por um programa de regressão linear. O ponto de interseção das duas retas corresponde à CMC.

2.2.6 - Medidas de (I_3 / I_1) e CMC por fluorimetria

As medidas de (I_3 / I_1) de soluções de SDOD e SDS e de misturas surfactante/álcool foram avaliadas utilizando um fluorímetro SLM - Aminco, modelo SPF - 500, através de medidas da relação das

intensidades das bandas de emissão I e III do pireno monomérico em função da concentração do surfactante a 25,0 °C. A sonda era excitada em 330 nm e as intensidades de emissão eram registradas em 373 e 385 nm para as bandas vibracionais I e III, respectivamente. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente.

Todas as medidas foram realizadas injetando-se 5 µL de uma solução metanólica $1,0 \times 10^{-3}$ M de pireno em uma cela de quartzo contendo 3 mL da mistura surfactante/álcool de modo que a concentração da sonda era $1,67 \times 10^{-6}$ M.

2.2.7- Determinação do número de agregação micelar médio (\bar{N}) do SDOD e de misturas SDOD/n-butanol

A determinação do número de agregação micelar médio do surfactante SDOD na ausência e na presença de n-butanol, em tampão borato pH 9,10, foi realizada usando o método de Turro (24). Esse método utiliza como sonda o rutênio bipyridineo, $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ e como supressor o 9-metilantraceno (MA). As medidas das intensidades luminescentes (I) de $1,0 \times 10^{-6}$ M da sonda entre 0,0 e $1,0 \times 10^{-3}$ M do supressor foram realizadas a partir de duas soluções estoques, denominadas de E_1 e E_2 . A solução E_1 era uma solução de SDOD contendo $1,0 \times 10^{-6}$ M da sonda dissolvida na mistura água/n-butanol, enquanto que a solução E_2 era constituída de $1,0 \times 10^{-3}$ M de MA dissolvido em E_1 . As intensidades de fluorescência na ausência (I^0) e na presença do supressor (I) foram obtidas em 613 nm usando o comprimento de onda de excitação em 454 nm. As larguras das fendas de emissão e excitação usadas foram 20 e 5 mm, respectivamente.

2.2.8 - Determinação do pH aparente (pH_{ap})

O pH aparente de soluções de SDOD, SDS e de misturas SDOD/n-butanol e de SDS/n-butanol em 0,01 M de borato, pH 9,10, foi avaliado utilizando a sonda 1-dodecil-4-piridinoaldoxima (DPA), cujo pK_a é 8,33, a 25,0 °C (69).

A determinação do pH_{ap} foi realizada mantendo constante a concentração do surfactante em 0,10 M e variando a concentração de álcool até 0,90 M. A estas soluções eram adicionados 5,0 µL de uma solução metanólica 0,01 M de DPA.

As leituras de absorvância foram realizadas mediante registro dos espectros de absorção das formas protonada (DPA) e desprotonada (DPA⁻) do indicador em solução aquosa de HCl 0,1 M e NaOH 0,1 M, respectivamente, na faixa espectral de 220 a 380 nm.

O pH aparente foi estimado através da equação 13 medindo-se a absorvância do sistema micelar no comprimento de onda máximo da forma deprotonada em 340 nm. Nesta equação A_{DPA⁻} e A_{DPA}

$$\text{pH}_{\text{ap}} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{A_{\text{DPA}^-} - A_{(\text{DPA} \leftrightarrow \text{DPA}^-)}}{A_{(\text{DPA} \leftrightarrow \text{DPA}^-)} - A_{\text{DPA}}} \right) \quad (13)$$

referem-se aos valores de absorvância das formas desprotonada e protonada, respectivamente, e (A_{DPA} ↔ A_{DPA⁻}) é a absorvância de soluções contendo misturas de ambas as formas do indicador.

2.2.9 - Obtenção dos dados cinéticos

O anidrido benzóico (Bz_2O) foi usado como substrato em todas as medidas cinéticas realizadas em soluções de SDOD, SDS e misturas surfactante/n-butanol. A reação de hidrólise básica foi realizada a 25,0 °C, em condições cinéticas de primeira ordem ($1,0 \times 10^{-5}$ M de substrato), acompanhando o desaparecimento do anidrido benzóico em 244 nm através de um espectrofotômetro do tipo HP UV 8452-A, acoplado a um computador IBM -PC. As medidas foram realizadas mantendo a concentração do surfactante constante e variando a concentração do álcool.

Os valores de absorvância obtidos em função do tempo eram coletados num computador e os valores das constantes de velocidade de primeira ordem foram calculados através de um programa de regressão linear iterativo.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 - Caracterização físico-química dos sistemas micelares formados por SDOD/n-butanol e SDS/n-butanol

3.1.1 - Concentração micelar crítica e grau de dissociação

A determinação da CMC e α de soluções 0,08 M de SDOD e de soluções 0,02 M de SDS em presença e ausência de n-butanol foram realizadas em tampão borato 0,01 M, pH 9,10, por condutimetria. O grau de ionização micelar foi calculado usando a equação simplificada de Lianos & Lang (21), equação 14, onde S_1 e S_2 são os coeficientes angulares das retas obtidas através do gráfico de condutividade em função da concentração do surfactante, antes e após a CMC, respectivamente, admitindo que as condutividades equivalentes dos íons surfactantes na fase aquosa e na fase micelar sejam iguais ($\Lambda_S = \Lambda_{S'}$).

$$\alpha = S_2 / S_1 \quad (14)$$

As figuras 6 e 7 mostram as curvas de titulação condutimétrica de soluções de SDOD e de SDS, respectivamente, onde as setas indicam a CMC, cujos valores estão contidos nas tabelas 2 e 3, juntamente com os valores de α . Os valores de CMC do SDS e do SDOD, obtidos na ausência de n-butanol, foram $6,75 \times 10^{-3}$ M e

$2,48 \times 10^{-2}$ M respectivamente, estimados como correspondente à concentração do surfactante na qual inicia o desvio da linearidade, em concentrações de SDS e SDOD equivalente a aproximadamente $1,5 \times \text{CMC}$. Os valores da CMC são fortemente dependentes da hidrofobicidade da cadeia hidrocarbonada, carga do surfactante, natureza do grupo cabeça e do contra-íon, e da presença de solutos adicionados (1,66). Por exemplo, eletrólitos adicionados como tampão para manter a força iônica do meio constante, como no caso em estudo, diminuem a CMC, e isto explica o valor mais baixo obtido para a CMC do SDS, comparado com valores da literatura (11,67-69), obtidos em solução aquosa e na ausência de sal, pelo método condutimétrico ($\text{CMC} = 8,0 \times 10^{-3}$ M). Para o SDOD o valor da CMC concorda com valores da literatura (4,70), obtidos em condições semelhantes, 10 mM de Na^+ e $\text{pH} \cong 9,10$.

O valor da CMC do SDS, na ausência de álcool, é cerca de 3,5 vezes menor que a do SDOD, devido ao maior decréscimo da energia livre interfacial durante o processo de micellização do SDS, desde que a CMC de micelas iônicas depende, principalmente, do comprimento da cadeia alifática, diminuindo logaritmicamente quando o comprimento da cadeia aumenta em uma série homóloga. Cálculos termodinâmicos (69) prevêem uma maior distância de separação entre o núcleo hidrofóbico e a superfície onde as cargas estão localizadas no SDS, cujo valor é de 2,3 Å contra 1,0 Å para o SDOD.

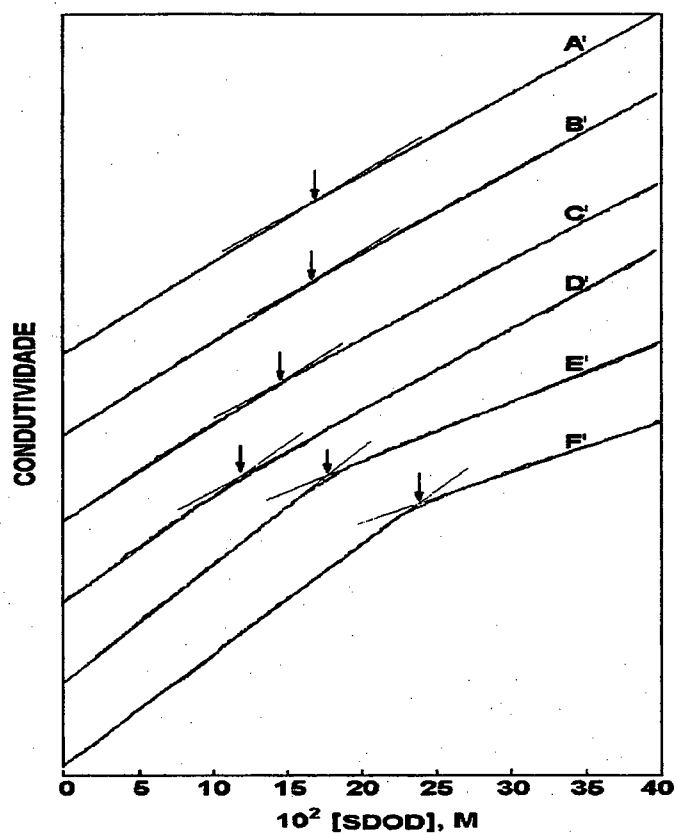


Figura 6 - Curvas de titulação condutimétrica de soluções 0,08M de SDOD, em borato de sódio 0,01M, pH 9,10, a 25 °C na ausência (F') e na presença de n-butanol 0,10 M (E'); 0,30 M (D'); 0,50 M (C'); 0,70 M (B') e 0,90 M (A').

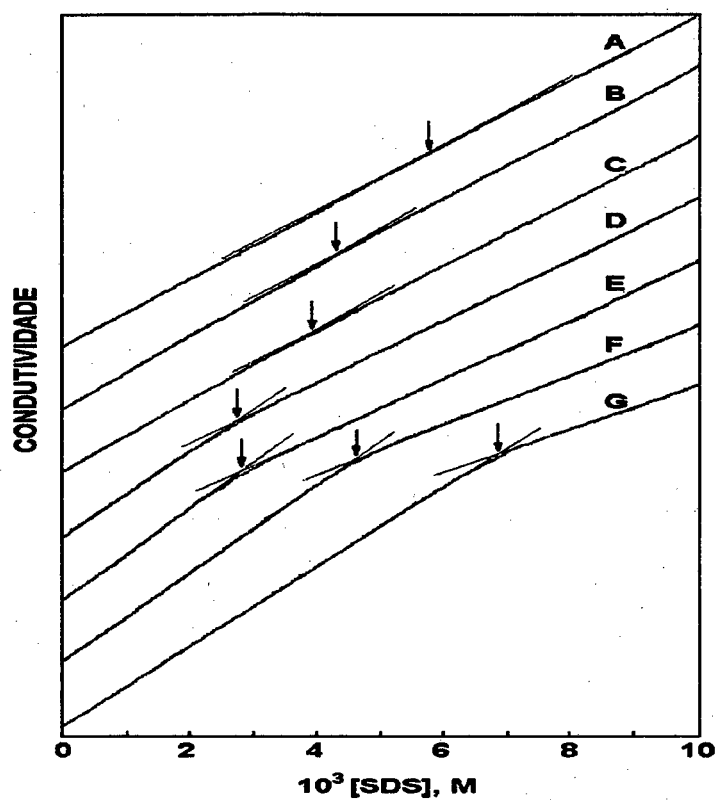


Figura 7 - Curvas de titulação condutimétrica de soluções 0,02M de SDS, em borato de sódio 0,01 M, pH 9,10, a 25 °C na ausência (G) e na presença de n-butanol: 0,10 M (F); 0,20 M (E); 0,30 M (D); 0,50 M (C); 0,60 M (B) e 0,80 M (A).

Tabela 2 - Valores de CMC e de α para o SDOD na ausência e na presença de n-butanol em tampão borato 0,01 M , pH 9,10 e a 25,0 °C.

[n-butanol]	10^2 CMC	α
(M)	(M)	(S_2/S_1)
0,00	2,48	0,43
0,05	1,99	0,46
0,10	1,78	0,51
0,20	1,32	0,56
0,30	1,28	0,65
0,50	1,49	0,83
0,70	1,75	0,85
0,90	1,74	0,90

Tabela 3 - Valores de CMC e de α para o SDS na ausência e na presença de n-butanol, em tampão borato 0,01M, pH 9,10 e a 25,0 °C.

[n-butanol]	10^3 CMC	α
(M)	(M)	(S_2/S_1)
0,00	6,75	0,40
0,10	4,67	0,57
0,20	2,90	0,64
0,30	2,70	0,73
0,40	2,67	0,80
0,50	4,00	0,90
0,60	4,30	0,93
0,80	6,00	0,98

As figuras 8 e 9 mostram o efeito da concentração do n-butanol sobre os valores da CMC e de α , respectivamente para o SDOD e SDS, onde se pode visualizar as mudanças que ocorrem nos respectivos sistemas micelares, e cujos valores foram retirados dos apêndices 1 e 2. Observa-se que a CMC diminui inicialmente, passa por um mínimo em aproximadamente 0,4 M de n-butanol para o SDS e de 0,3 M para o SDOD e depois aumenta, enquanto que os valores do grau de ionização aumentam com a adição de quantidades crescentes de álcool. Esse comportamento foi observado para surfactantes catiônicos (12, 16, 19) e explicado por Zana e col. (19) em termos de uma redução no potencial da superfície micelar devido à penetração de moléculas de álcool para o interior dos agregados micelares.

O aumento dos valores de α com a adição de quantidades crescentes de n-butanol foi comprovado experimentalmente de resultados de RMN (12), os quais mostram uma diminuição da largura do pico a meia altura (LPMA) de $\text{Br}^{\delta 1}$ em micelas de CTAB na presença de n-butanol, o que indica uma redução da concentração de Br^- ligado à superfície micelar.

Os valores de α na presença de n-butanol são maiores quando o monômero do detergente é $\text{R}_{12}\text{OSO}_3^-$ do que $\text{R}_{11}\text{CO}_2^-$. Este fato é atribuído ao efeito estérico do grupo OH do álcool intercalados entre os grupos cabeça do surfactante (69,71), que provoca um maior decréscimo da densidade de carga sobre a interface micela-água no SDS. Esse comportamento tem sido também observado para surfactantes catiônicos do tipo trialquilamônio (12,60,72).

Ambos os surfactantes são aniônicos, tendo a propriedade de concentrar prótons e outros íons positivos na superfície micelar, embora este efeito seja mais pronunciado em micelas de SDOD na presença de n-butanol, como veremos posteriormente na determinação do pH_{ap} da superfície desses sistemas micelares (tópico 3.1.4), refletindo em valores β maiores.

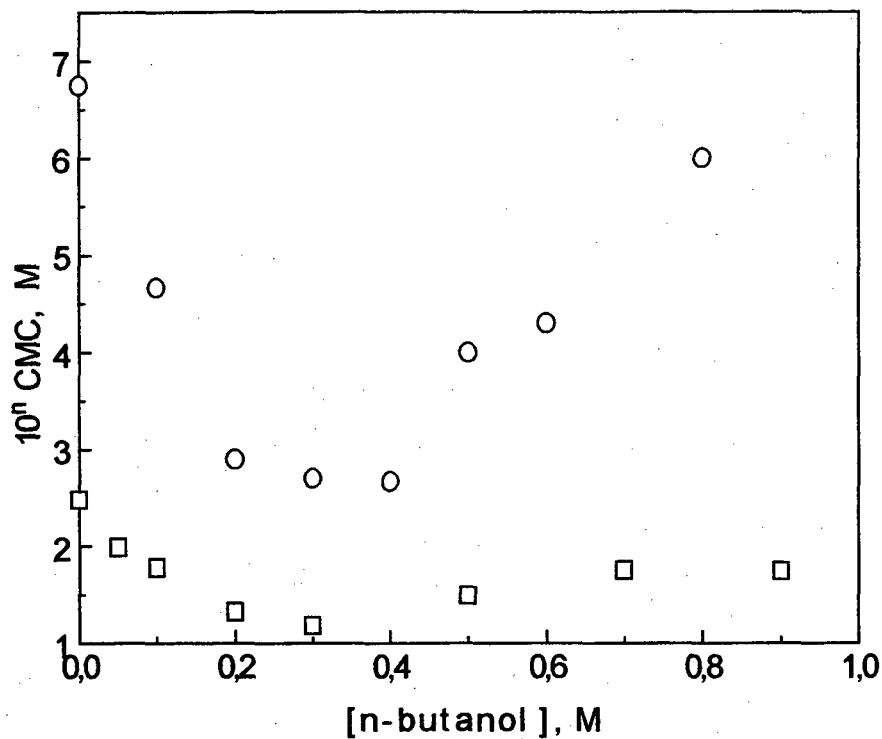


Figura 8 - Efeito da adição de n-butanol sobre a concentração micelar crítica dos surfactantes SDOD (\square) $n = 2$ e SDS (\circ) $n = 3$, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10.

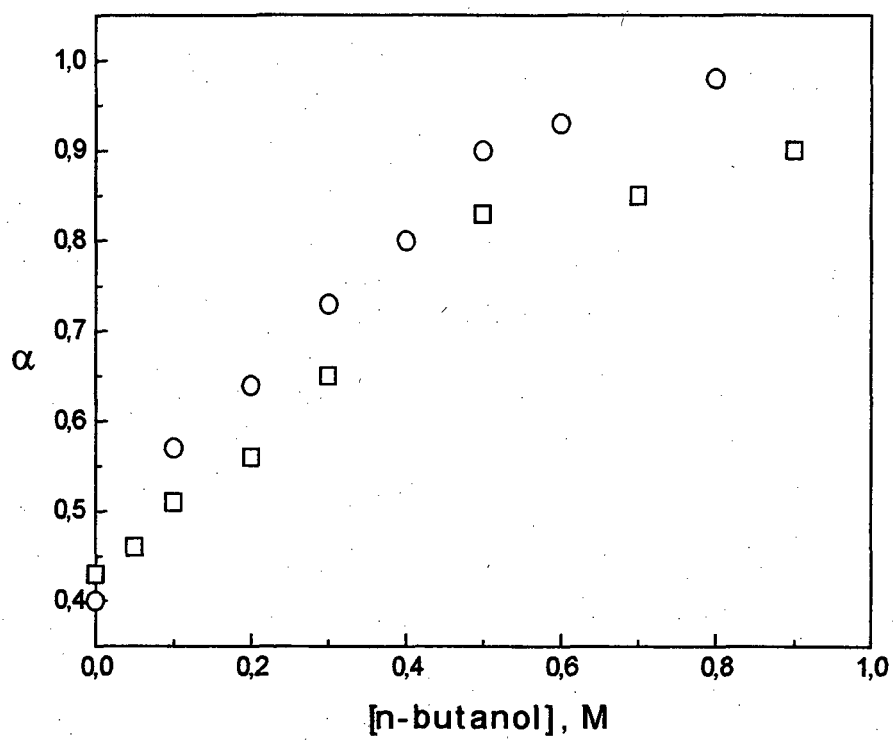


Figura 9 - Efeito do n-butanol sobre o grau de ionização micelar do SDOD (□) e do SDS (○), em tampão borato 0,01M, pH 9,10.

3.1.2 - Número de agregação micelar médio (\bar{N}) de micelas de SDOD e SDOD/ n-butanol.

Os valores de \bar{N} foram determinados em concentrações de SDOD entre 1,2 a 4,0 x CMC, na ausência e na presença de n-butanol e calculados utilizando os valores da CMC da tabela 2 (tópico 3.1.1) e os dados extraídos dos apêndices 3 -17. Para um determinado conteúdo de álcool, observou-se que os valores de \bar{N} permanecem constantes, nos intervalos de concentração do detergente estudados. Esse comportamento foi observado em sistemas SDS/butanol, onde o número de agregação micelar médio permanece praticamente constante em um grande intervalo de concentração do surfactante (da CMC até 100xCMC) (44).

A figura 10 ilustra a variação de $\ln(I^0 / I)$ em função da concentração do supressor, o 9-metilantraceno ([MA]), obtidos em diferentes concentrações de SDOD e em 0,05 M de n-butanol. A tabela 4 e a figura 11 mostram a variação do valor de \bar{N} em função da concentração do butanol para o SDOD e para efeito de comparação, para o SDS(11). O valor de \bar{N} para o SDOD na ausência do álcool é 52, o qual está de acordo com a literatura (75) ($\bar{N} = 53$) e diminui para 15 em 0,5 M de n-butanol.

Em geral o fator que determina \bar{N} é o comprimento da cadeia alifática do surfactante, enquanto que o grupo cabeça tem somente um menor efeito. Isto é particularmente verdadeiro em concentrações de surfactante próximas da CMC, enquanto que, em altas concentrações, interações intermicelares modificam os valores de \bar{N} (73).

O decréscimo de \bar{N} com a adição de quantidades crescentes de n-butanol tem sido verificado para uma grande variedade de surfactantes iônicos, em concentrações próximas à CMC (11,16,19,45).

A solubilização do álcool na micela provoca um efeito estérico na superfície da micela, tendo como consequência um aumento da distância média entre os grupos iônicos do surfactante situados na camada de Stern, ocasionando um decréscimo da densidade de carga superficial e o grau de dissociação aumenta. A adição de álcool também provoca mudanças da constante dielétrica da superfície micelar (D) cujo valor (40 - 50) diminui devido ao deslocamento de água provocado pelo álcool. O efeito paralelo de mudança de polaridade na camada superficial da micela com a adição de quantidades crescentes de n-butanol será verificado posteriormente (tópico 3.1.3) pelo estudo da emissão fluorescente do pireno monomérico solubilizado em micelas, uma vez que o espectro de emissão desta sonda é fortemente sensível à polaridade do meio (15,21,33,36,37).

Considerando que a constante de distribuição do n-butanol entre as fases aquosa e micelar são semelhantes para os dois surfactantes estudados (11,12,16,37,38), e que a polaridade da superfície micelar para estes detergentes é diferente na ausência e na presença de n-butanol, o decréscimo maior dos valores de \bar{N} observados para o SDOD com a adição do álcool deve-se provavelmente a menor penetração de água no interior micelar do SDOD, como veremos posteriormente no tópico 3.1.3. De forma contrária, o fator que determina a magnitude de α é a densidade de carga sobre a interface micela-água, e cujos valores aumentam

quando a densidade de carga é reduzida. A densidade de carga pode ser calculada através da relação de \bar{N} sobre a superfície da micela, e pode ser estimada utilizando o modelo geométrico micelar, conhecendo-se os valores de \bar{N} e do número de átomos de carbono da cadeia hidrofóbica do surfactante. Para o SDOD este parâmetro é de aproximadamente 61 \AA^2 /unidade de carga (73), e para o SDS é de $59,2 \text{ \AA}^2$ /unidade de carga (44), assim, na ausência de n-butanol, e baseando-se neste modelo, os valores de α para ambos os detergentes devem ser similares, estando de acordo com os resultados experimentais (figura 9). A presença do álcool corrobora para o aumento do parâmetro α para os detergentes, sendo que os valores de α são menores para o SDOD na presença de n-butanol, comparados àqueles do SDS nas mesmas condições experimentais, o que implica um maior gradiente de íons Na^+ na superfície micelar do dodecanoato de sódio, como poderemos verificar posteriormente através de medidas do pH aparente (tópico 3.1.4).

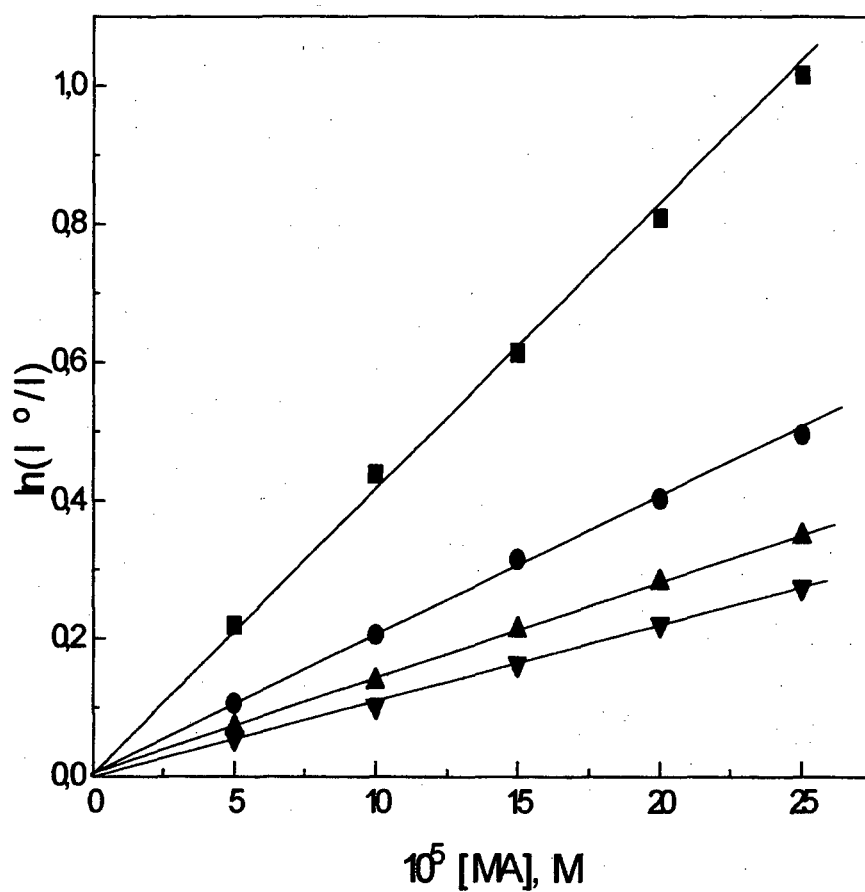


Figura 10 - Efeito da concentração do 9-metilantraceno sobre a intensidade luminescente do $Ru(bipy)_3^{2+}$ em concentrações de SDOD 0,06 M (\blacktriangledown); 0,05 M (\blacktriangle); 0,04 M (\bullet) e 0,03 M (\blacksquare), em n-butanol 0,05 M, tampão borato 0,01M e pH 9,10.

Tabela 4 - Valores de \bar{N} para micelas de SDOD em função da concentração de n-butanol, em tampão borato 0,01M e pH 9,10, e para o SDS (11), em solução aquosa.

[n-butanol]	\bar{N}	$\bar{N}^{(b)}$
(M)	(SDOD)	(SDS)
0,00	52	65
0,05	40	56
0,10	28	50
0,30	20	33
0,50	15	24

^(b) Obtidos da referência 11, em 0,05 M de SDS

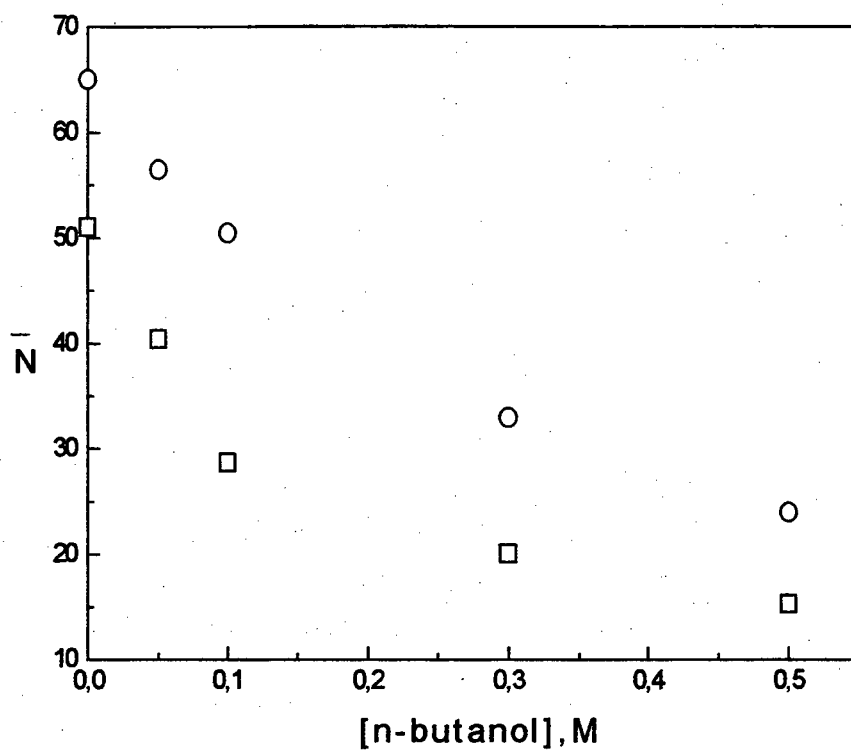


Figura 11 - Efeito da concentração do n-butanol sobre o número de agregação micelar médio (\bar{N}) de soluções de SDOD (□), em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e soluções 0,05 M de SDS (○) para efeito de comparação (11).

3.1.3 - Razão (I_3 / I_1) do pireno monomérico

Neste estudo, a polaridade de soluções aquosas de SDS e SDOD foram avaliadas usando a relação das intensidades da primeira e terceira banda vibracional do pireno monomérico. As medidas de (I_3 / I_1) foram efetuadas a 25,0 °C, em soluções aquosas micelares dos detergentes, na ausência e na presença de quantidades crescentes de n-butanol, em borato de sódio 0,01 M, pH 9,10. O registro foi realizado variando a concentração do surfactante, de até 0,02 M para o SDS e 0,04 M para o SDOD, mantendo fixas as larguras das fendas de emissão e excitação em 4 e 5 mm respectivamente, enquanto que a concentração do pireno foi mantida constante em $1,67 \times 10^{-6}$ M. Nestas condições o valor da relação (I_3 / I_1) para n-butanol puro foi de 1,18, enquanto que a literatura fornece um valor de 0,98 (31).

As figuras 12 e 13 mostram várias isotermas indicadas por letras para o SDOD (A' - F') e para o SDS (A - G), obtidas das relações (I_3 / I_1) do pireno em função do log [SDOD] e do log [SDS], na ausência e na presença de quantidades crescentes de n-butanol, retiradas dos apêndices 18-30. As setas sobre as isotermas indicam os valores da CMC obtidos através do método condutimétrico. Em ausência de surfactante, os valores de (I_3 / I_1) aumentam de 0,63 para 0,70 em 0,9 M de álcool. Quando o pireno é incorporado a soluções micelares de surfactantes iônicos, tais valores apresentam mudanças espectrais bruscas em uma faixa relativamente estreita de concentração do surfactante, na ausência de n-butanol, indicando a formação de uma nova fase, a pseudofase micelar, menos polar e constituída de uma região mais interna e hidrofóbica formada pela

cadeia de hidrocarboneto do anfífilico, uma região superficial denominada camada de Stern formada por grupos cabeça, água, alguns contra-íons e dois a três grupos metilênicos e a camada de Gouy-Chapmann que contém os contra-íons restantes e estende-se até a fase aquosa.

O método de determinação da concentração micelar crítica de surfactantes utilizando a relação (I_3 / I_1) do pireno é muito sensível em registrar mudanças espectrais súbitas no microambiente em torno da sonda (15). Dessa forma, na ausência de n-butanol, os valores de CMC para o SDS e SDOD obtidos em nossas condições experimentais coincidem com aqueles obtidos pelo método condutimétrico, como podemos verificar através setas indicativas das isotermas F' e G das figuras 12 e 13. Uma análise dessas isotermas mostram que abaixo da CMC não existem micelas e a fluorescência do pireno corresponde àquela da água com um valor de (I_3 / I_1) de aproximadamente 0,63, quando a concentração do detergente aumenta acima da CMC o pireno é solubilizado no interior hidrofóbico como podemos verificar pelo aumento da relação (I_3 / I_1) para os dois surfactantes.

A adição de quantidades crescentes de n-butanol às soluções aquosas destes surfactantes faz com que o aumento da relação (I_3 / I_1) seja menos gradual numa faixa de concentração do surfactante relativamente larga conduzindo a um alargamento das isotermas, e que se torna mais acentuado em altas concentrações de álcool. Neste caso o método torna-se inadequado para determinação exata da CMC. O efeito principal do álcool é reduzir a concentração do surfactante onde se observa a presença de agregados pré e/ou micelares. O n-butanol na presença de micelas encontra-se particionado entre as fases aquosa e micelar, com os grupos OH intercalados entre os

grupos cabeça do surfactante, na camada de Stem, e o efeito inicial de reduzir a CMC está relacionado com o decréscimo na polaridade na camada de barreira da micela.

As larguras das fendas de emissão e excitação influenciam os valores de (I_3 / I_1) , de modo que, nas condições utilizadas em nosso trabalho, as medidas desta relação para o SDS e SDOD não coincidem com os valores citados na literatura (31). Esta observação foi posteriormente confirmada realizando as medidas em soluções de SDS e SDOD contendo 0,50 M de n-butanol, onde foram utilizadas fendas de emissão e excitação de 2 e 20 mm respectivamente, e cujas isotermas são mostradas na figura 14, e cujos valores foram retirados dos apêndices 31 e 32. Assim, o efeito da adição do n-butanol sobre o decréscimo da polaridade é observado independentemente das larguras das fendas usadas.

A tabela 5 mostra os valores de (I_3 / I_1) para o SDS e SDOD, em função da concentração do álcool. Para o SDS os valores de (I_3 / I_1) aumentam de 0,96 para 1,22 em 0,60 M de n-butanol, depois do qual permanecem constantes até 0,80 M de álcool. Para o SDOD a variação é de 1,16 para 1,27 em 0,70 M de n-butanol. Este comportamento reflete o fato de que o efeito inicial da adição de álcool é sempre de aumentar (I_3 / I_1) , significando um decréscimo na polaridade sentida pelo pireno em seu sítio de solubilização, na camada de barreira. A presença de agregados pré e/ou micelares reflete em um aumento da relação (I_3 / I_1) , cujos valores são maiores do que aqueles obtidos na ausência de agregados em todo intervalo de concentração da mistura água - álcool. Isto pode ser devido à substituição de algumas moléculas surfactante-água na camada de

barreira por moléculas de surfactante-álcool e/ou a penetração do pireno no interior hidrofóbico da micela.

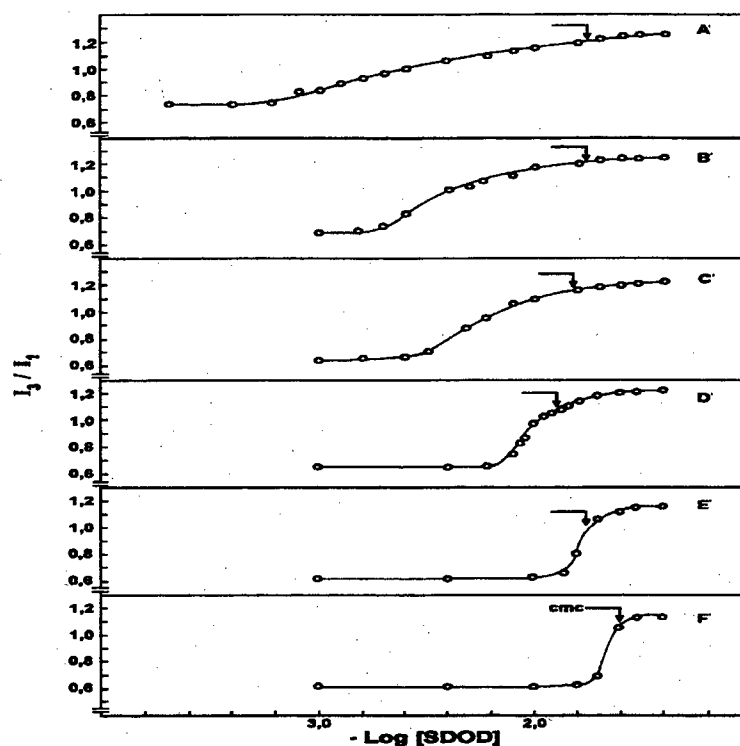


Figura 12 - Variação da relação (I_3 / I_1) de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função do $\log [SDOD]$ na ausência (F') e em presença de n-butanol: 0,10 M (E'); 0,30 M (D'); 0,50 M (C'); 0,70 M (B') e 0,90 M (A'), em tampão borato 0,01M e pH 9,10 e a $25,0^\circ\text{C}$. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente.

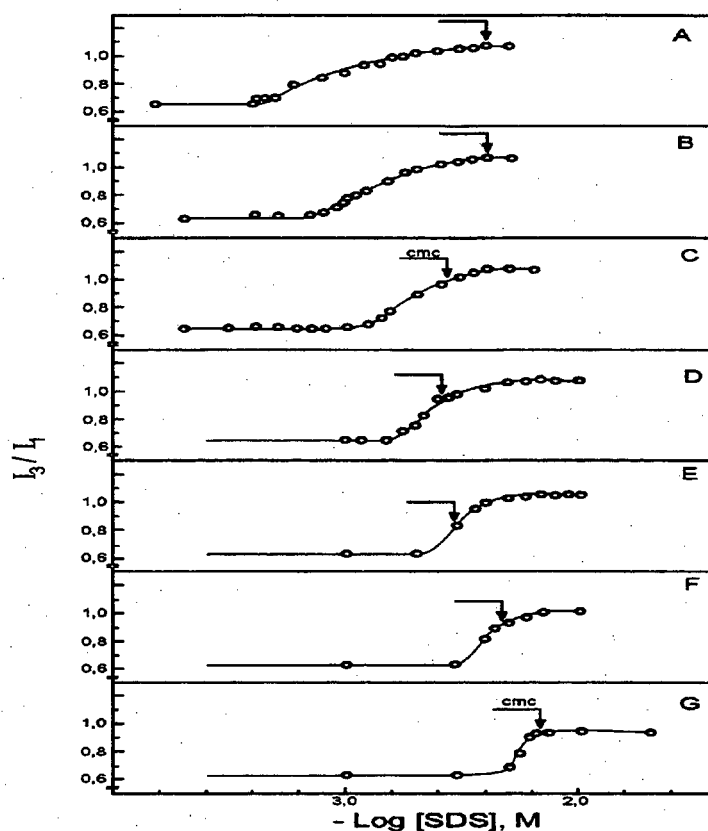


Figura 13 - Variação da relação (I_3 / I_1) de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função do $\log [SDS]$, na ausência (G) e em presença de n - butanol 0,10 M (F); 0,20 M (E); 0,30 M (D); 0,40 M (C); 0,50 M (B) e 0,60 M (A), em tampão borato 0,01M e pH 9,10 e a $25,0^\circ\text{C}$. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente.

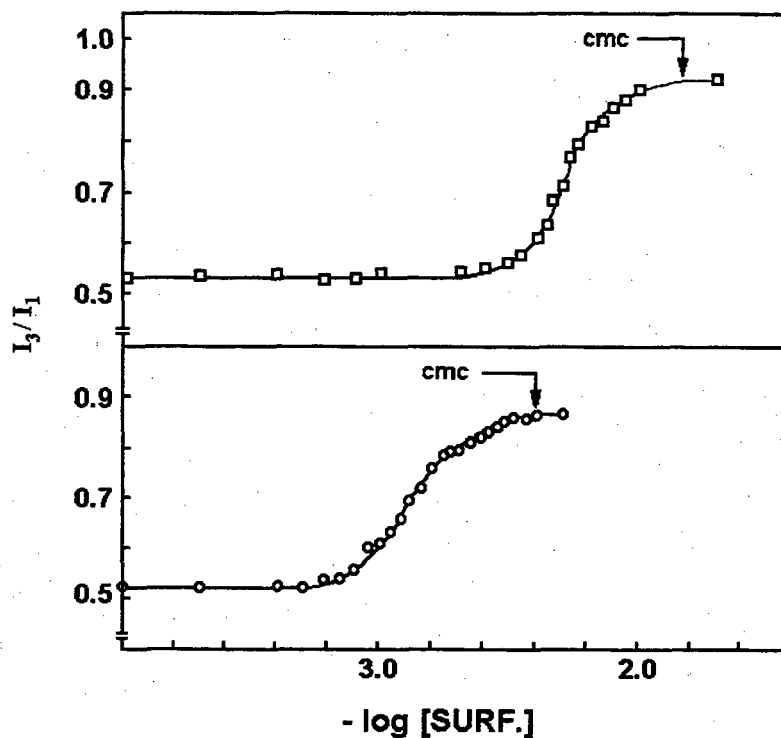


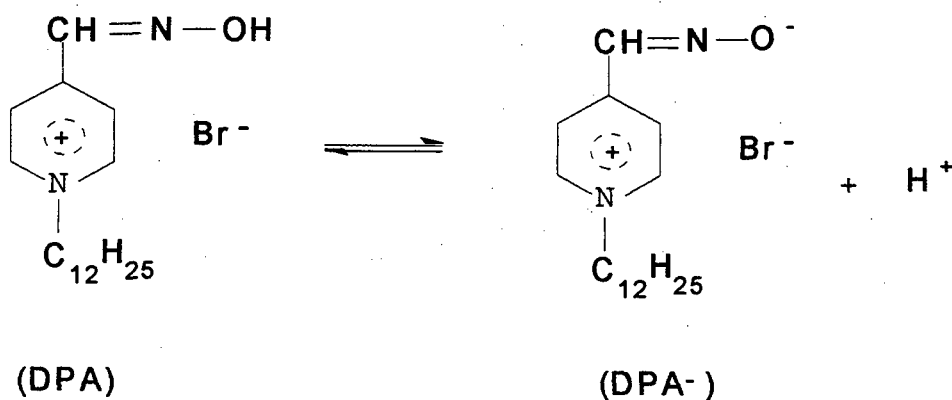
Figura 14 - Variação da relação (I_3 / I_1) de $1,67 \times 10^{-6}$ M de pireno monomérico em função do $\log [\text{SDS}]$ (\circ) e $\log [\text{SDOD}]$ (\square) em presença de n-butanol 0,50 M, em tampão borato 0,01M e pH 9,10 e a $25,0^\circ\text{C}$. As larguras das fendas de emissão e de excitação foram 2 e 20 nm, respectivamente

Tabela 5 - Valores de (I_3 / I_1) em 0,04 M de SDOD e 0,02 M de SDS na ausência e na presença de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.

[n-butanol], M	(I_3 / I_1)	
	SDS	SDOD
0,00	0,95	1,16
0,10	1,02	1,17
0,20	1,05	-
0,30	1,08	1,23
0,40	1,19	-
0,50	1,19	1,25
0,60	1,22	-
0,70	-	1,27
0,80	1,21	-
0,90	-	1,27

3.1.4 - Medidas de pH aparente (pH_{ap}) em soluções micelares de SDOD/ n-butanol e de SDS/ n-butanol

A distribuição de íons OH^- em interfaces de micelas mistas surfactante/álcool foi estimada utilizando-se o indicador de pH brometo de 1-dodecil-4-piridínio aldoxima, DPA, assumindo-se que o indicador encontra-se totalmente incorporado na micela. A variação do grau de ionização micelar verificado pela adição de n-butanol em sistemas micelares pode produzir gradientes de concentração de íons na superfície micelar entre as formas protonada e desprotonada desta sonda deslocando o equilíbrio ácido-base, $\text{DPA} \rightleftharpoons \text{DPA}^-$, representado pela equação 15. A desprotonação do DPA foi seguida em 340 nm através de medidas de absorvância de soluções de SDS e de SDOD, na ausência e na presença de n-butanol, em pH 9,10.



Equação (15)

Os valores do pH_{ap} na superfície de micelas de SDOD e SDS e misturas surfactante/álcool foram calculados utilizando a equação 13, com um valor de 8,33 para o pK_a do DPA, determinado na ausência de surfactante, a 25,0 °C (70). As tabelas 6 e 7 e a figura 15 mostram o

efeito da concentração do álcool nos valores do pH aparente para os dois detergentes, e cujos parâmetros aumentam linearmente com a concentração de n-butanol, ocasionando uma variação de cerca de uma unidade do pK_a do indicador. Os resultados mostram que a superfície micelar formada por SDS tem um valor de cerca de 0,30 unidades de pH maior que a superfície de micelas de SDOD, indicando que micelas normais e mistas de SDS são mais efetivas em concentrar íons hidróxidos em sua superfície. Esta observação está de acordo com os valores de α obtidos em soluções micelares de SDOD e SDS, na presença de n-butanol (tabelas 2 e 3), e poderá ser de grande valia na interpretação dos dados cinéticos.

Tabela 6 - Valores de pH_{ap} em soluções 0,10 M de SDOD, na ausência e na presença de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.

[n-butanol], M	pH_{ap}
0,00	7,30
0,08	7,45
0,24	7,65
0,40	7,94
0,48	8,06
0,64	8,27
0,80	8,51

Tabela 7 - Valores de pH_{ap} em soluções 0,10 M de SDS, na ausência e na presença de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.

[n-butanol], M	pH_{ap}
0,00	7,62
0,10	7,66
0,20	7,79
0,30	8,02
0,50	8,42
0,70	8,56

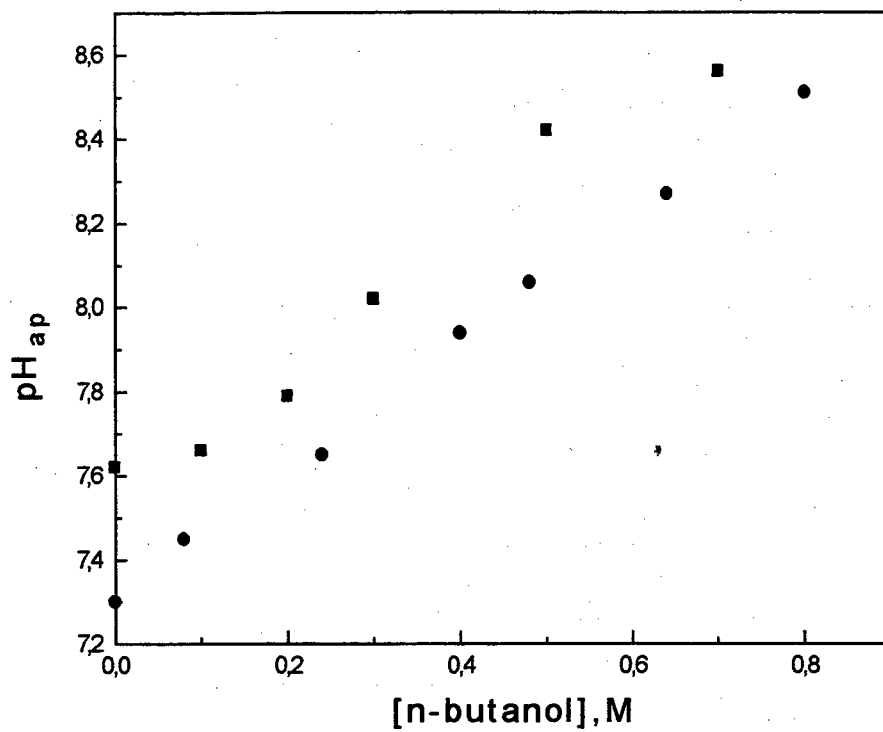


Figura 15 - Efeito da concentração do n-butanol sobre o pH_{ap} do DPA em presença de micelas de SDOD (●) e de SDS (■)

3.1.5 - Composição de micelas mistas SDOD/n-butanol

Dados da literatura sobre a solubilidade do n-butanol em soluções aquosas de uma grande variedade de surfactantes iônicos fornecem valores de aproximadamente 55 para o coeficiente de partição ou distribuição (K) deste álcool entre as fases aquosa e micelar (11,12,16,37,38). Com base neste valor e utilizando a equação 7 (Tópico 1.6), é possível calcular as concentrações do n-butanol nas fases aquosa, $[BU]_w$, e micelar, $[BU]_m$. A fração molar do álcool na pseudofase micelar, X_{BU}^m , pode ser determinada por meio da equação 16 (37).

$$X_{BU}^m = \frac{[BU]_m}{[D_n] + [BU]_m} \quad (16)$$

A tabela 8 fornece a composição de micelas mistas SDOD/n-butanol, calculada em soluções 0,10 M do detergente, e o fator de diluição, (R), que corrige a diluição dos reagentes na pseudofase micelar, obtido por intermédio da equação 11 (Tópico 1.9), cujo valor diminui de 1 para 0,29 em 0,90 M do álcool.

Tabela 8 - Composição de micelas mistas SDOD/n-butanol, calculada em 0,10 M de SDOD.

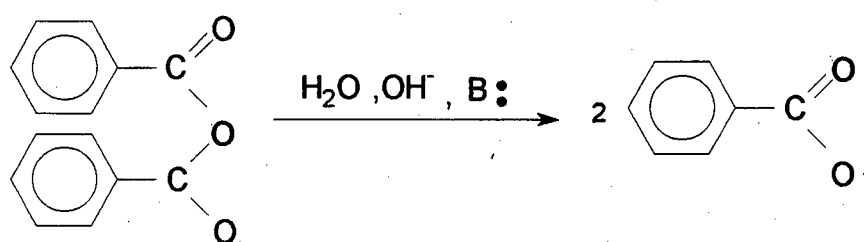
$[BU]_T, M$	$[BU]_w, M$	$[BU]_m, M$	$[D_n] \times 10^2, M$	X_{BU}^m	R
0,00	0,00	0,00	7,52	0,00	1,0
0,10	0,091	0,009	8,22	0,099	0,90
0,20	0,181	0,019	8,68	0,180	0,82
0,30	0,268	0,032	8,72	0,269	0,73
0,40	0,352	0,048	8,80	0,353	0,65
0,50	0,435	0,065	8,51	0,433	0,57
0,60	0,510	0,090	8,40	0,517	0,48
0,80	0,648	0,152	8,30	0,647	0,35
0,90	-	-	-	-	0,29

3.2- ESTUDO CINÉTICO

A avaliação dos efeitos catalítico e/ou inibitório de micelas formadas por dodecanoato de sódio/n-butanol e de dodecilsulfato sódio/n-butanol foi realizada utilizando o anidrido benzóico (Bz_2O). A razão desta escolha é porque este substrato já tem sido usado em nosso laboratório, e, portanto, o comportamento cinético em soluções aquosas contendo SDS, SDOD e misturas destes dois surfactantes já foi bem delineado (4, 74).

O efeito dos surfactantes SDOD e SDS sobre as reações de hidrólise básica do anidrido benzóico mostra que, em soluções com pH maior que 9,00, a reação é fortemente inibida na presença de micelas de SDS, enquanto que para o SDOD a inibição é observada em pH maiores que 9,5, sendo que para valores menores observa-se catálise quando a concentração do surfactante é maior que a concentração micelar crítica (4,74). Foi então comprovado que o efeito catalítico observado para o dodecanoato de sódio era devido à presença dos grupos nucleófilos carboxilatos localizados na superfície micelar.

Dando continuidade a esses estudos, pretende-se alterar propositalmente as superfícies micelares de SDOD e SDS através da adição de um álcool moderadamente hidrofóbico, o n-butanol. O sistema em estudo é a reação de hidrólise básica do anidrido benzóico em meio de micelas aniônicas de SDOD e de SDS modificados por n-butanol, conforme equação 17 e cujo perfil de pH em meio aquoso já está bem delineado, exibindo um efeito catalítico acentuado, causado pelos íons hidróxidos, em valores de pH acima de 7 (4,74).



Equação (17)

Diferentes efeitos têm sido considerados para explicar o aumento ou a inibição da velocidade de diferentes reações realizadas em soluções micelares formadas por surfactantes contendo diferentes grupos hidrofílicos em sua cabeça polar. A extensão do efeito catalítico e inibitório depende da concentração e natureza do grupo cabeça do surfactante, do pH e da força iônica do meio, de solutos adicionados, da hidrofobicidade do substrato e da distribuição e orientação de todos os reagentes no meio reacional. O efeito catalítico observado em muitas reações bimoleculares envolvendo surfactantes quimicamente inertes é uma consequência do aumento de concentração dos reagentes na pseudofase micelar, enquanto que o efeito inibitório deve-se à incorporação de um dos reagentes na fase micelar e exclusão do outro. Dessa forma, micelas aniônicas inibem a reação de substratos não-iônicos com ânions, enquanto que micelas catiônicas aumentam a velocidade de reações nucleofílicas entre um substrato não-iônico e o contra-íon do surfactante (6).

Como vimos anteriormente, o dodecanoato de sódio pode formar micelas funcionais e agir como catalisador na hidrólise do anidrido benzóico, através dos seus grupos carboxilatos, atuando de forma análoga à de um surfactante funcional. Esses surfactantes

possuem grupos reativos, nucleófilos ou básicos próximos ao grupo polar, cujos grupos funcionais são comumente aqueles existentes nos sítios ativos das enzimas, podendo servir como modelo para mimetizar proteínas globulares e no estudo de catálise enzimática. Micelas funcionais contendo grupos reativos tais como imidazol, oximato, amino, hidróxido, tiol ou carboxilato, ligados quimicamente ao grupo polar de surfactantes catiônicos têm sido extensamente estudados como reagentes em reações de desfosforilação (75,76), desacetilação (77,78), substituição e adição nucleofílica (79,80).

O efeito de adição de álcoois moderadamente hidrofóbicos em reações de substituição nucleofílicas com substratos não iônicos tem sido estudados em presença de micelas catiônicas de CTAB e CTAEB (12, 64,65), e aniônicas de SDS (11), e em baixos pH. Nos dois casos o álcool diminui a velocidade da reação em parte devido à menor incorporação do substrato na pseudofase micelar e ao decréscimo da concentração de íons na superfície micelar, porque solutos orgânicos aumentam α (11, 12, 64, 65).

Em altos valores de pH, um álcool co-surfactante, em uma microemulsão ou em uma solução micelar, pode produzir íon alcóxido que reage nucleofílicamente na desfosforilação (82) e na substituição aromática do 2,4-dinitrohalobenzeno (83).

3.2.1 - Reações de hidrólise básica do Bz₂O em presença de misturas SDOD / n-butanol

Em ausência de n-butanol, em pH menor que 9,50 e em concentração de SDOD maior que a CMC, verificou-se experimentalmente a ocorrência de catálise nas reações de hidrólise básica do Bz₂O e inibição quando em concentrações menores que a CMC (74). Dando continuidade aos estudos pretende-se alterar a micela de SDOD através da adição do n-butanol.

A tabela 9 e a figura 16 mostram o efeito do n-butanol sobre a constante de velocidade observada, (K_{obs}), para a reação de hidrólise básica do Bz₂O, em tampão borato 0,01 M e pH 9,05 e a 25,0 °C. O efeito inibitório do n-butanol sobre a reação de hidrólise do Bz₂O em meio micelar, pode ser melhor analisado a partir do estudo da constante de velocidade observada em função da fração molar do n-butanol na pseudofase micelar, X_{BU}^m , conforme figura 17, onde os valores de K_{obs} são funções lineares de X_{BU}^m , e estão de acordo com a equação 18, onde $(K_{obs})_{[BU]=0}$ e $(K_{obs})_{[BU]>0}$ são as constantes de velocidade na ausência e presença de n-butanol, respectivamente cujos valores correspondem a $(6,80 \times 10^{-3}) s^{-1}$ e $(6,34 \times 10^{-3}) s^{-1}$, respectivamente com um coeficiente de correlação de 0,996. Dessa

$$K_{obs} = (K_{obs})_{[BU]=0} - (K_{obs})_{[BU]>0} X_{BU}^m \quad (18)$$

forma, os resultados obtidos na presença de micelas mistas SDOD/n-butanol, mostram que o decréscimo de K_{obs} é devido a diluição dos íons carboxilatos do SDOD que estão localizados na superfície destas micelas, promovido pelo n-butanol.

Tabela 9 - Efeito do n-butanol sobre a constante de velocidade observada, K_{obs} , para a reação de hidrólise básica do anidrido benzóico em soluções aquosas 0,10 M de SDOD em tampão borato 0,01 M, pH 9,05 e a 25,0 °C.

[n-butanol], M	$10^3 K_{obs}, (s)^{-1}$
0,00	6,62
0,10	6,23
0,20	5,70
0,30	5,20
0,40	4,58
0,50	4,24
0,60	3,46
0,70	3,12
0,80	2,57
0,90	2,27

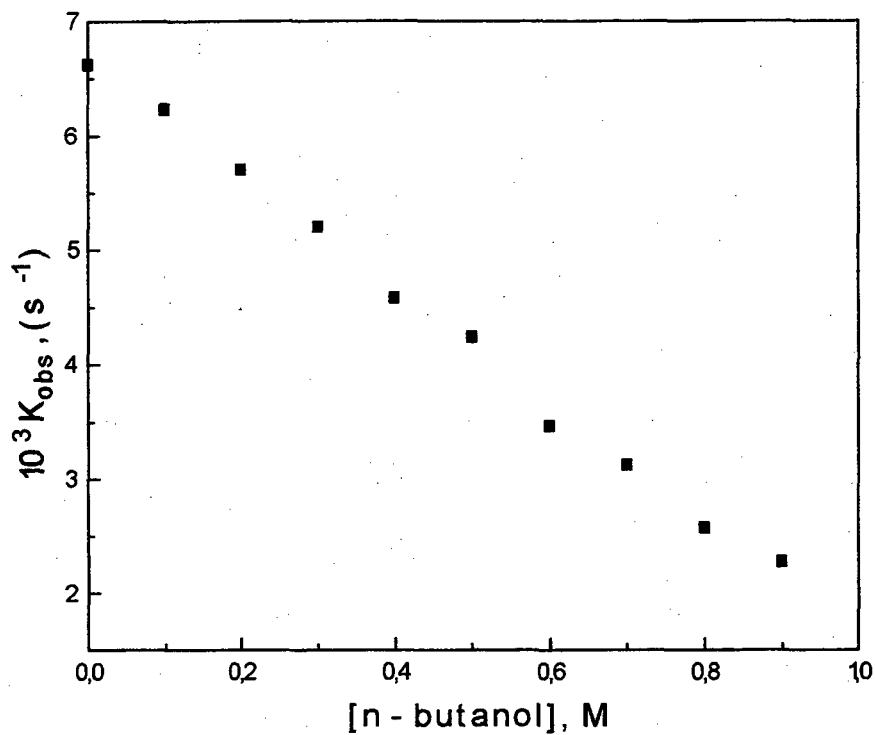


Figura 16 - Efeito da concentração do n-butanol sobre a constante de velocidade observada, K_{obs} , da reação de hidrólise do Bz_2O em presença de SDOD 0,10 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,05 e a 25,0 °C.

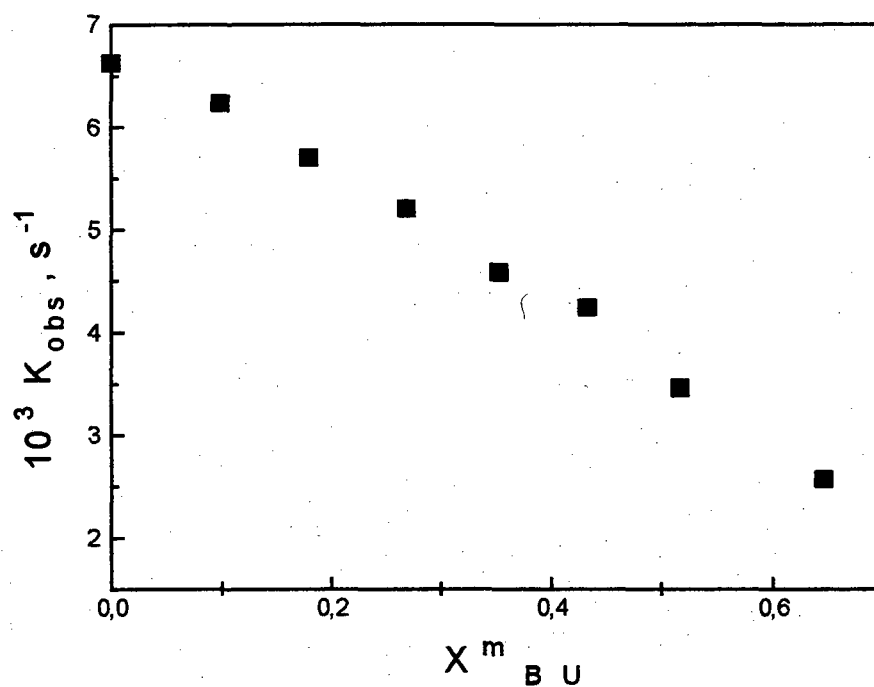


Figura 17 - Efeito da fração molar do n-butanol na pseudofase micelar sobre a constante de velocidade observada, K_{obs} , da reação de hidrólise do Bz_2O em presença de SDOD 0,10 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,05 e a 25,0 °C.

3.2.2 - Reações de hidrólise básica do Bz₂O em presença de misturas SDS / n-butanol

A micela de SDS, quando em presença de n-butanol, apresenta-se como uma micela mista SDS/n-butanol, onde o álcool coloca-se na camada de barreira estendendo a cauda hidrofóbica em direção ao centro da micela e o grupo OH, entre os grupos iônicos dos monômeros (16). Dessa forma, o álcool presente no agregado micelar altera as propriedades físico-químicas, aumentando o pH aparente e diminuindo a polaridade da superfície micelar, o número de agregação, a concentração micelar crítica e o grau de associação micelar, enquanto a fase micelar torna-se mais diluída, influenciando assim a velocidade das reações.

Vale ressaltar que no pH em estudo (pH 9,15), não há contribuição dos íons alcóxidos do n-butanol sobre a reação de hidrólise básica do Bz₂O, em meio aquoso e micelar de SDS, desde que os valores de constante de velocidade de primeira ordem na fase aquosa/alcoólica, k'_w , permanece constante e igual a $1,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ e os valores da concentração de íons hidróxidos na pseudofase aquosa, $[\text{OH}^-]_w$, são maiores ou da mesma ordem de magnitude que a concentração local de íons hidróxidos na fase micelar, $[\overline{\text{OH}^-}]_m$, considerando um volume de reação de $0,20 \text{ M}^{-1}$.

A tabela 10 e a figura 18 mostram o efeito do n-butanol sobre as constantes de velocidade observada, para a reação de hidrólise básica do anidrido benzóico em SDS 0,10 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,15 e a 25,0 °C.

Tabela 10 - Efeito do n-butanol sobre as constantes de velocidade observada, K_{obs} , para a reação de hidrólise básica do anidrido benzóico em soluções aquosas 0,10 M de SDS, em tampão borato 0,01 M, pH 9,15 e a 25,0 °C.

[n-butanol], M	$10^4 K_{obs}$, (s) ⁻¹
0,00	0,99
0,10	1,42
0,20	1,79
0,30	1,90
0,40	2,25
0,50	2,24
0,60	2,20
0,70	2,30
0,80	2,22

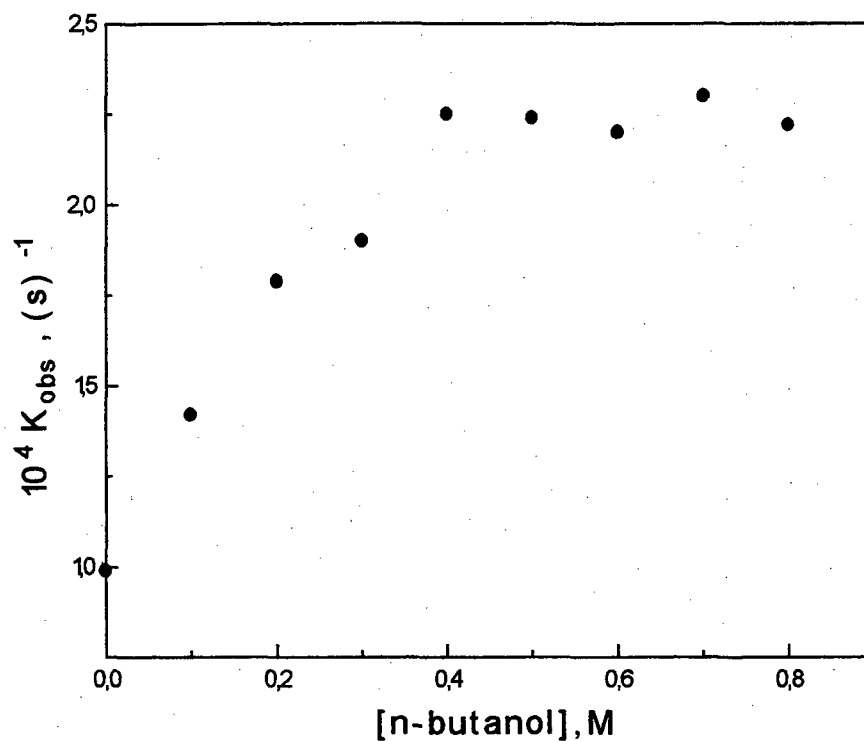


Figura 18 - Efeito da adiç3o de n-butanol sobre os valores de constante de velocidade observada (K_{obs}) para a reaç3o de hidr3lise b3sica do Bz_2O em presenç3a de SDS 0,10 M, em tamp3o borato 0,01 M, pH 9,15 e a 25,0 °C.

A equação proposta para o ajuste teórico dos dados da constante de velocidade observada, K_{obs} , da figura 18 obtidos experimentalmente para a hidrólise do Bz₂O em meio de SDS/n-butanol, é dada pela equação 19, onde k'_w e k'_m são os valores de constantes de velocidade de primeira ordem na fase aquosa /alcoólica e micelar, respectivamente, K_S é a constante de incorporação do substrato, e cujo valor representa o grau de preferência deste substrato pela pseudo fase micelar ou fase aquosa, $[SDS_m]$ é a concentração de surfactante micelizado, sendo dado pela diferença $[SDS_T] - CMC$, ou seja a concentração total de surfactante menos o valor da concentração micelar crítica, e R é o fator de diluição do álcool na fase micelar, cujo valor diminui de 1 para 0,36 em 0,80 M de n-butanol.

$$K_{obs} = \frac{k'_w + k'_m K_S [SDS_m] R}{1 + K_S [SDS_m]} \quad (19)$$

Como $k'_w \gg k'_m$, então a equação 19 passa a ser expressa pela equação 20.

$$K_{obs} = \frac{k'_w}{1 + K_S [SDS_m]} \quad (20)$$

Utilizando os parâmetros acima descritos foi possível calcular os valores de K_S da equação 20, que mais se ajustam com os dados

experimentais da figura 18, e cujos valores diminuem de $1071,92 \text{ M}^{-1}$ para $446,50 \text{ M}^{-1}$ em presença de $0,40 \text{ M}$ de n-butanol, depois do qual permanece constante até $0,80 \text{ M}$ de álcool, conforme tabela 11.

Tabela 11 - Efeito do n-butanol sobre os valores teóricos de constante de ligação do Bz_2O , K_S , em soluções $0,10 \text{ M}$ de SDS, em tampão borato $0,01 \text{ M}$, pH 9,15 e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

[n-butanol], M	K_S , M^{-1}
0,00	1071,92
0,10	728,46
0,20	565,05
0,30	530,64
0,40	446,50
0,50	454,61
0,60	464,52
0,80	468,56

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

1- A adição de n-butanol a micelas normais SDS e micelas funcionais de SDOD modifica as propriedades físico-químicas, diminuindo a concentração micelar crítica, o número de agregação micelar, o grau de associação micelar e a polaridade, aumentando o pH aparente.

2 - Ambos os surfactantes são aniônicos, tendo a propriedade de concentrar prótons e outros íons positivos na superfície micelar mas, esse efeito é mais pronunciado em micelas de SDOD na presença de n-butanol refletindo em valores menores de pH aparente e do grau de associação micelar (β).

3 - A adição do álcool cosurfactante modifica a reatividade de micelas normais de SDS aumentando a velocidade da reação de hidrólise básica do anidrido benzóico de aproximadamente três vezes em 0,50 M de n-butanol, depois do qual permanece aproximadamente constante.

4 - O efeito catalítico dos íons carboxilatos observado para as reações de hidrólise básica do anidrido benzóico em meio de micelas de SDOD, na ausência de n-butanol, diminui cerca de 2,5 vezes em 0,80 M de n-butanol, em consequência da redução da concentração dos íons carboxilatos nucleófilos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Fendler, J. H., Membrane Mimetic Chemistry. New York, Willey - Interscience, **1982**.
- (2) Fendler, J. H. and Fendler, E. J., Catalisys in Micellar and Macromolecular Systems. Academic Press, New York, **1975**.
- (3) Tanford, C. The Hydrophobic Effect: formation of micelles and biological membranes. New York, John Willey and Sons, **1979**.
- (4) Marconi, D. M. O. Efeito de Micelas Aniônicas Funcionais e Inertes e de Pré-Agregados Micelares Sobre as Reações de Hidrólise do Anidrido Benzóico e de Alcanoatos de 2,4-Dinitrofenila. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. **1995**.
- (5) Eisenberg, D and Kauzmann, W. The struture and properties of water. London, Clarendon Press, **1969**.
- (6) Bunton, C. A. ; Nome, F. ; Quina, F. ; Romsted, L. Ion binding and reactivity at charged aqueous interfaces. Account of Chemical Research, 24, 12, 358, **1991**.
- (7) Evans, H. C. Alkyl sulphates. Part I. Critical micelle concentration of the sodium salts. J, Chem. Soc., 579-586, **1956**.
- (8) Lindman, B. and coll. Micelle formation of ionic surfactant. Tracer self-diffusion studies and theoretical calculations for sodium p-octyl benzene sulfonate. J. Phys. Chem., 86, 1702, **1982**.
- (9) Shinoda, K. and Hutchison, E. Pseudo-phase separation model for thermodynamic calculations on micellar solutions. J. Phys. Chem., 66, 577-582, **1962**.
- (10) Zielinski, R. et al. Effect of temperature on micelle formation in

aqueous solutions of alkyltrimethylammonium bromides. *J. Coll. Int. Sci.* ; 129, 175, **1989**.

(11) Rubio, D. A. R. Efeitos Estruturais e Catalíticos sobre Micelas de Dodecilsulfato de Sódio (SDS), por Adição de n-Butanol. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. **1994**.

(12) Bertoncini, C. R. A. Efeito de Aditivos em Micelas Catiônicas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. **1989**.

(13) Neves, M. F. S. Propriedades Físico-Químicas de Detergentes Catiônicos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, **1987**.

(14) Frescura, V. L. A. Estudo da Reação de Hidrólise de Ésteres Arílicos e Anidrido Benzóico em Presença de Dodecanoato de Sódio e Sulfobetainas. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **1995**.

(15) Kaiyanasundaram, K. and Thomas, J. K. ; Envirommental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems. *J. Am. Chem. Soc.* , 99, 2039, **1977**.

(16) Zana, R.; Yiv, S. ; Strazielle, C. and Lianos, P. Effect of alcohol on the properties of micellar systems. *J. Coll. Int. Sci.*; 80, 208, **1981**.

(17) Zana, R. Surfactant Solutions. New Methods of Investigation. New York, Marcel Dekker Inc.; Vol. 22, Cap. 5, pg. 241, **1987**.

(18) Mast, R. C. and Haynes, V. The use of the fluorescent probes perylene and magnesium 8- anilinophthalene - 1 - sulfonate to determine the critical micelle concentration of surfactants in aqueous solution. *J. Coll. Int. Sci.* ; 53, 35, **1975**.

- (19) Zana, R. Aqueous Surfactant - Alcohol Systems : A Review. *Adv. Coll. Int. Sci.* , 57, 1-64, **1995**.
- (20) Shedlovsky, L.; Jakob, C. W. and Epstein, M. B. Study of pNa of aqueous solutions of sodium decyl, dodecyl, and tetradecylsulfates by EMF measurements. *J. Phys. Chem.*, 67, 2075, **1963**.
- (21) Lianos, P. and Lang, J. ; Static and Dynamic Properties of Sodimm p - (1 - Propylonyl)benzenesulfonate Micelles. *J. Coll. Int. Sci.* , 96, 222, **1983**.
- (22) Leibner, J. E. and Jacob, J. Charged micelle shape and size. *J. Phys. Chem.*, 81, 130, **1977**.
- (23) Mukerjee, P. The nature of the binding of counterions on charged colloids and macromolecules. *J. Phys. Chem.*, 66, 943, **1962**.
- (24) Turro, J. N. and Yekta, A. Luminescent probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles. *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 5951, **1978**
- (25) Hartley, G. S. The application of the Debye-Huckel. Theory to colloid electrolytes. *Trans. Faraday Soc.*; 31, 30, **1935**.
- (26) Stigter, D. Micelle formation by ionic surfactants. Part I. *J. Coll. Interf. Sci.*; 47, 473-481, **1974**.
- (27) Gruen, D. W. R. The standard picture of ionic micelles. *Prog. Coll. and Polymer Sci.* ; 70, 6, **1985**.
- (28) Menger, F. M. and Doll, D. On the structure of micelles. *J. Am. Chem. Soc.*; 106, 1109-1113, **1984**.
- (29) Fromhertz, F. Micelle Structure: A surfactant block model. *Chem. Phys. Lett.* , 77, 3, 460-466, **1981**.
- (30) Dill, K. and Flory, P. Molecular organization in micelles and vesicles. *Proc. Natl. Acad. Sci. Usa.*, 78, 678-680, **1981**.

- (31) Kalyanasundaram, K. Photochemistry in Microheterogeneous Systems. New York, Academic Press. Inc., Cap.2, p.36, **1987**.
- (32) Wells, C. H. J. Introduction to Molecular Photochemistry. New York, John Wiley, **1972**.
- (33) Lianos, P., Lang, J. and Zana, R. ; Fluorescence Probe Study of Oil-in-Water Microemulsions. "Effect of the Nature of Alcohol, Oil, and Surfactant on the Surfactant Aggregation Number in the Aggregates. J.Phys.Chem. 86, 4809 - 4814, **1982**.
- (34) Marangoni, D. G. and coll. ; Mixed Surfactant Systems. Interaction of Alcohols and Ethoxylated Alcohols with Anionic and Cationic Micelles. Ed. Paul M. Holland and Down N. Rubingh, Cap.11, p. 195 - 209, **1991**.
- (35) Wasylshen, R. E. and coll.; NMR studies of hydrocarbons solubilized in aqueous micellar solutions. Can. J. Chem. 69, 822-833, **1991**.
- (36) Lianos, P. and Zana, R. Use of Pyrene Excimer Formation to Study the Effect of NaCl on the Structure of Sodium Dodecyl Sulfate Micelles. J. Phys. Chem., 84, 3339-3341, **1980**.
- (37) Muto, Yasushi and coll. ; The Effect of Alcohols on the Properties of Aqueous Solutions of Hydrocarbon and Fluorocarbon Surfactants. J. Coll. Int. Sci., 130, 165 - 175, **1989**.
- (38) Gettins, J. and coll. Thermodynamic and kinetic parameters associated with the exchange process involving alcohols and micelles. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 74, 1957, **1978**.
- (39) Stilbs, P. ; Fourier Transform NMR Pulsed - Gradient Spin-Echo (FT-PGSE) Self-Diffusion Measurements of Solubilization Equilibria in SDS Solutions. J. Coll. Int. Sci.; 87, 385, **1982**).

- (40) Aniansson, E. A. G. and coll. Theory of the Kinetics of micellar equilibria and quantitative interpretation of chemical relaxation studies of micellar solutions of ionic surfactants. *J. Phys. Chem.*, 80, 905, **1976**.
- (41) Bird, K. S. and coll. The effect of additives on the micellar systems as studied by membrane osmometry. *J. Coll. int. Sci.* , 66, 118, **1978**.
- (42) Candau, S. and Zana, R. Effect of alcohols on the properties of micellar systems III. Elastic and quasielasticc light scattering study. *J. Coll. Int. Sci.* , 84, 206, **1981**.
- (43) Grieser, F. Nitrite quenching of terbium luminescence in sodium dodecyl sulfate solutions. *J. Phys. Chem.*, 85, 928, **1981**.
- (44) Almgren, M. and Swarup, S. Size of sodium dodecyl sulfate micelles in the presence of additives. *J. Coll. Int. Sci.*, 91, 256, **1983**.
- (45) Varela, A. S. and coll. The size of sodium dodecyl sulfate micelles in the presence of n-alcohols as determined by fluorescence quenching measurements. *Polym. Sci.*, 273, 876-880, **1995**.
- (46) Vikingstad, E. ; Kvammen, O. The effect of alcohols on the change in partial molal volumes and compressibilities at micelle formation of sodium decanoate at 25°C. *J. Coll. Int. Sci.* ; 74, 16 - 25, **1980**.
- (47) Vikingstad, E. Partial molal volumes and compressibilities of n-alcohols in micellar solutions of sodium alkylcarboxylates. *J. Coll. Int. Sci.*; 72, 75 - 80, **1979**.
- (48) Chaimovich, H.; Aleixo, R. M. ; Cuccovla, I. ; Zanette, D. and Quina, F. The quantitative analysis of micellar effects on chemical reactivity and equilibria: An evolutionary overview in Mittal Fendler, *Solution Behavior of surfactants, Part V*, Plenum Press, New York, pg. 950-973, **1982**.

- (49) Fernandez, M. S. and Fromherz, P. Lipoid pH indicators as probes of electrical potencial and polarity in micelles. *J. Phys. Chem.*, 81, 1755-1761, **1977**.
- (50) Nome, F.; Reed, N. ; Leite, M. R. and Zanette, D. Intrinsic basicity constant of 10-phenyl-10-(hydroxyimino) decanoate in aqueous solutions of hexadecyltrimethylammonium bromide. Effect of salts and detergent concentration. *J. Phys. Chem.*, 91, 8, 2100-2102, **1987**.
- (51) Bunton, C. A. and Savelli, G. Organic reactivity in aqueous micelles and similar assemblies in *Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol.22. London, Academic Press, p.214-309, **1986**.
- (52) Romsted, L. S. Micellar effects on reaction rates and equilibrio in Mittal, K. L., and Lindman, B., *Surfactants in Solution*. Vol.2, New York, Plenum Press, p. 1016-1068, **1984**.
- (53) Menger, F. M. and Portnoy, C. E. On the chemistry of reactions proceeding inside molecular aggregates. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 4698, **1967**.
- (54) Bunton, C. A.; Romsted, L. S.;Savelli, G. Test of the pseudophase model of micellar catalysis: Its partial failure. *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1253, **1979**.
- (55) Bunton, C. A. Reaction kinetics in aqueous surfactant solution. *Science*, 20, 1, 1-56, **1979**.
- (56) Berezin, I. V., Martinek, K., Yatsimirsku, A. R. Physicochemical foundations of micellar catalysis. *Russ. Chem. Rev.*, 42, 10, 787-802, **1973**.
- (57) Martinek, K.; Yatsimirsku, A. K.;Levashov, A. V.; Berezin, I. V. in Mittal, K. L. *Micellization, Solubilization and Microemulsions*. New York, Plenum Press, Vol. 2, p.489, **1977**.

- (58) Romsted, L. A general kinetic theory of rate enhancements for reactions between organic substrates and hydrophilic ions in micellar systems, in Mittal, K. L. *Micellization, Solubilization and Microemulsions*. New York, Plenum Press, p. 509, **1977**.
- (59) Quina, F. H. and Chaimovich, H. Ion exchange in micellar solutions. I- Conceptual framework for ion change in micellar solutions. *J. Phys. Chem.*, 83, 1844, **1979**.
- (60) Stadler, E.; Zanette, D. ; Rezende, M. C. ; Nome, F. Kinetic behavior of cetyltrimethylammonium hydroxide. The dehydrochlorination of 1,1,1-trichloro-2,2-bis (p-chlorophenyl) ethane and some of its derivatives. *J. Phys: Chem.* 88, 1892-1896, **1984**.
- (61) Nome, F. ; Rubira, A. F. ; Franco, C. ; Ionescu, L Limitations of pseudophase model of micellar catalysis. The dehydrochlorination of 1,1,1-trichloro- 2,2-bis (p-chlorophenyl) ethane and some its derivatives. *J. Phys. Chem.* 88, 10, 1881-1885, **1982**.
- (62) Ionescu, L. G. and Nome, F. On the validity of the pseudophase model for micellar catalysis. In: Mittal K. L. *Surfactants in Solution*. New York; Plenum Press, Vol.2, p. 1107, **1984**.
- (63) Neves, M. F. S. ; Zanette, D. ; Quina, F. ; Moretti, M. T. and Nome, F. Origin of the apparent breakdown of the pseudophase ion-exchange model for micellar catalysis with reactive counterion surfactants. *J. Phys. Chem.* 93, 4, 1503-1505, **1989**.
- (64) Bertocini, C.; Nome, F. ; Cerichelli, G. ; Bunton, C. A. Effect of 1-butanol upon S_N2 reactions in cationic micelles. A quantitative treatment. *J. Phys.Chem.* , 94, 15, 5875-5878, **1990**.

- (65) Bertoncini, C. R. A ; Neves, M. F. S. ; Nome, F.; Bunton, C. A. Effects of 1-butanol - modified micelles on S_N2 reactions in mixed - ion systems. *Langmuir*, 9, 5, 1274 - 1279, **1993**.
- (66) Buckingham, Scott A. and coll. Effect of Head-Group Size on Micellization and Phase Behavior in Quaternary Ammonium Surfactant Systems. *J. Phys. Chem.* , 97, 10236 -10244, **1993**.
- (67) Romsted, L.S. and Zanette, D. Quantitative Treatment of Indicator Equilibria in Micellar Solutions of Sodium Decyl Phosphate and Sodium Lauryl Sulfate. *J. Phys. Chem.* , 92, 4690 - 4698, **1988**
- (68) Mukerjee, P. and Mysels, K. J.; *Natl. Stand. Ref. Data Ser. (U.S: Natl. Bur. Stand.)* n° 36, **1971**.
- (69) Rao, I.V. and Ruckenstein, E.; Micellization Behavior in the Presence of Alcohols. *J. Coll. Int. Sci.*, 113, 375 -387, **1986**.
- (70) Frescura, V. L. A. ; Marconi, D. M. O. ; Zanette, D. and Nome, F. Effects of Sulfobetaine - Sodium Dodecanoate Micelles on Deacylation and Indicator Equilibrium. *J. Phys. Chem.* , 98, 12415 - 12419, **1994**.
- (71) Bacalogiu, R. and coll. , Micellar enhancements of rates of S_N2 reactions of halide ions. The effect of headgroup size. *J. Phys. Chem.* , 93, 1497 - 1502, **1989**.
- (72) Lianos, P. and Zana, R. Micellar properties of alkyltrimethylammonium hydroxides in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* , 87, 1289 - 1291, **1983**.
- (73) Malliaris, A. and Paleos, C. M.; Effect of Functionalization on Aggregational and Organizational Characteristics of the Sodium Salts of N-Dodecylsuccinamic and N-Dodecylmaleamic Acids. *J. Phys. Chem.* 91, 1149-1152, **1987**.
- (74) Marconi, D. M. O. , Frescura, V. L. A. , Zanette, D. and Nome, F. ; Nucleophilically Assisted Deacylation in Sodium Dodecanoate and

Dodecyl Sulfate Micelles. Quantitative Evidence on Premicellar Complexes. *J. Phys. Chem.* **98**, 12415 - 12419, **1994**.

(75) Bunton, C.; Gan, L. ; Savelli, G. Dephosphorylation and aromatic nucleophilic substitution in an alkoxide functionalized. *J. Phys. Chem.*, **87**, 5491-5498, **1983**.

(76) Bunton, C. A.; Brown, J.; Diaz, S.; Ihara, Y. Dephosphorylation in functional micelles. The role of the imidazole group. *J. Org. Chem.*; **45**, 21, 4169-4174, **1980**.

(77) Tonelatto, U. Functional Micellar Catalysis. Part 2. Ester hydrolysis promoted by micelles containing the imidazole ring and the hydroxy-group. *J. Chem. Soc. Perkin II*, 821-827, **1977**.

(78) Biresaw, G. and Bunton, C. A. Nucleophilic reactions in functional and nonfunctional micelles. Validity of the pseudophase ion-exchange model. *J. Org. Chem.*, **51**, 14, 2771, **1986**.

(79) Nome, F.; Franco, C.; Rubira, A.; Rezende, M. Effect of normal and functional micelles in elimination reactions of polyhalogenated pesticides. *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, 1075-1078, **1983**.

(80) Shiffman, R.; Rav -Acha, C.; Chevion, M.; Katzhendler, J.; Sarel, S. Dipolar micelles. 5. Micellar effects on the hydrolysis of neutral and charged esters. *J. Org. Chem.*; **42**, 20, 3279-3281, **1977**.

(81) Al-Lohedan, H.; Bunton, C. A. and Mhala, M. M. Micellar effects upon spontaneous hydrolyses and their relation to mechanis. *J. Am. Chem. Soc.*; **104**, 6654-6660, **1982**.

(82) Mackay, R. A. & Hermansky, C. Phosphate Ester - Nucleophile Reactions in Oil-in-Water Microemulsions. *J. Phys. Chem.*; **85**, 739-744, **1981**.

(83) Bunton, C. A., Buzzaccarini, F. & Hamed, F. H.; Nucleophilic Aromatic Substitution in Microemulsions of a Hydroxyethyl Surfactant. *J. Org. Chem.* ; 48, 2461-2465, 1983.

Apêndice 1 - Valores das inclinações das curvas de condutividade em função da concentração do SDS, acima (S_2) e abaixo (S_1) da CMC, na ausência e na presença de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.

[n-butanol], M	S_1	S_2
0,00	0,067	0,027
0,10	0,064	0,036
0,20	0,063	0,041
0,30	0,063	0,045
0,40	0,060	0,047
0,50	0,057	0,052
0,60	0,055	0,051
0,80	0,058	0,057

Apêndice 2 - Valores das inclinações das curvas de condutividade em função da concentração do SDOD, acima (S_2) e abaixo (S_1) da CMC, na ausência e na presença de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.

[n-butanol], M	S_1	S_2
0,00	0,070	0,030
0,05	0,069	0,032
0,10	0,069	0,035
0,20	0,068	0,038
0,30	0,066	0,043
0,50	0,060	0,050
0,70	0,065	0,055
0,90	0,066	0,060

Apêndice 3- Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,10 M de SDOD, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.

10^4 [MA], M	$\ln(I^0 / I)$
1,0	0,068
2,0	0,131
3,0	0,205
4,0	0,266
5,0	0,334
6,0	0,410
7,0	0,481
8,0	0,545
9,0	0,614
10,0	0,692

Apêndice 4 - Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,07 M de SDOD, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.

10^4 [MA], M	$\ln(I^0 / I)$
1,0	0,112
2,0	0,213
3,0	0,322
4,0	0,435
5,0	0,550

Apêndice 5 - Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,03 M de SDOD e 0,05 M de n-butanoi, em tampão borato 0,01M, pH 9,10 e a 25,0 °C.

$10^4 [\text{MA}], \text{M}$	$\ln (I^0 / I)$
0,5	0,219
1,0	0,438
1,5	0,614
2,0	0,809
2,5	1,015

Apêndice 6 - Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,04 M de SDOD e 0,05 M de n-butanol, em tampão borato 0,01M, pH 9,10 e a 25,0 °C.

$10^4 [\text{MA}], \text{M}$	$\ln (I^0 / I)$
0,5	0,107
1,0	0,206
1,5	0,315
2,0	0,403
2,5	0,496

Apêndice 7 - Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,05 M de SDOD e 0,05 M de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.

$10^4 [\text{MA}], \text{M}$	$\ln(I^0 / I)$
0,5	0,071
1,0	0,138
1,5	0,213
2,0	0,282
2,5	0,349

Apêndice 8 - Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,06 M de SDOD e 0,05 M de n-butanol, em tampão borato 0,01M, pH 9,10 e a 25,0 °C.

$10^4 [\text{MA}], \text{M}$	$\ln(I^0 / I)$
0,5	0,056
1,0	0,102
1,5	0,163
2,0	0,221
2,5	0,275

Apêndice 9 - Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,06 M de SDOD e 0,10 M de n-butanol, em tampão borato 0,01M, pH 9,10 e a 25,0 °C.

10^4 [MA], M	$\ln(I^0 / I)$
0,5	0,052
1,0	0,093
1,5	0,126
2,0	0,171
2,5	0,199
3,0	0,237
3,5	0,270
4,0	0,299
4,5	0,339
5,0	0,373

Apêndice 10 - Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,05M de SDOD e 0,10 M de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.

10^4 [MA], M	$\ln(I^0 / I)$
0,5	0,059
1,0	0,115
1,5	0,164
2,0	0,223
2,5	0,259
3,0	0,301
3,5	0,341
4,0	0,382
4,5	0,424
5,0	0,469

Apêndice 11 - Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,04 M de SDOD e 0,10 M de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.

$10^4 [\text{MA}], \text{M}$	$\ln(I^0 / I)$
0,5	0,081
1,0	0,154
1,5	0,225
2,0	0,297
2,5	0,371
3,0	0,430
3,5	0,487
4,0	0,543
4,5	0,597
5,0	0,639

Apêndice 12 - Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,06 M de SDOD e 0,30 M de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.

$10^4 [\text{MA}], \text{M}$	$\ln(I^0 / I)$
1,0	0,044
2,0	0,082
3,0	0,125
4,0	0,169
5,0	0,213
6,0	0,254
7,0	0,301
8,0	0,344
9,0	0,390
10,0	0,436

Apêndice 13 - Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,05 M de SDOD e 0,30 M de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.

10^4 [MA], M	$\ln(I^0 / I)$
1,0	0,057
2,0	0,108
3,0	0,159
4,0	0,212
5,0	0,271
6,0	0,325
7,0	0,383
8,0	0,440
9,0	0,495
10,0	0,552

Apêndice 14 - Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,04 M de SDOD e 0,30 M de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.

10^4 [MA], M	$\ln(I^0 / I)$
1,0	0,073
2,0	0,135
3,0	0,204
4,0	0,275
5,0	0,348
6,0	0,411
7,0	0,481
8,0	0,556
9,0	0,625
10,0	0,703

Apêndice 15 - Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,06 M de SDOD e 0,50 M de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.

$10^4 [\text{MA}], \text{M}$	$\ln(I^0 / I)$
1,0	0,039
2,0	0,065
3,0	0,096
4,0	0,127
5,0	0,153
6,0	0,189
7,0	0,216
8,0	0,247
9,0	0,278
10,0	0,307

Apêndice 16 - Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,05 M de SDOD e 0,50 M de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C.

$10^4 [\text{MA}], \text{M}$	$\ln(I^0 / I)$
1,0	0,036
2,0	0,085
3,0	0,125
4,0	0,161
5,0	0,204
6,0	0,248
7,0	0,285
8,0	0,324
9,0	0,354
10,0	0,390

Apêndice 17 - Luminescência do $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ em função da concentração do 9-metilantraceno, em presença de 0,04 M de SDOD e 0,50 M de n-butanol, em tampão borato 0,01M, pH 9,10 e a 25,0 °C.

$10^4 [\text{MA}], \text{M}$	$\ln(I^0 / I)$
1,0	0,061
2,0	0,115
3,0	0,178
4,0	0,234
5,0	0,298
6,0	0,352
7,0	0,413
8,0	0,477
9,0	0,533
10,0	0,601

Apêndice 18 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de $\log [\text{SDS}]$, na ausência de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente.

$-\log [\text{SDS}], \text{ M}$	(I_3 / I_1)
0,00	0,629
3,40	0,631
3,00	0,638
2,52	0,647
2,30	0,699
2,26	0,795
2,22	0,922
2,20	0,941
2,16	0,957
2,14	0,960
2,13	0,955
2,12	0,952
2,11	0,949
2,10	0,957
2,05	0,958
2,00	0,953
1,70	0,960

Apêndice 19 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de $\log [\text{SDS}]$, na presença de n-butanol 0,10 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a $25,0^\circ\text{C}$. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente.

$-\log [\text{SDS}], \text{ M}$	(I_3 / I_1)
0,00	0,637
3,40	0,630
3,00	0,639
2,52	0,654
2,40	0,824
2,36	0,905
2,30	0,944
2,22	0,983
2,16	1,016
2,10	1,021
2,05	1,021
2,00	1,022
1,70	1,020

Apêndice 20 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de $\log [\text{SDS}]$, na presença de n-butanol 0,20 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a $25,0^\circ\text{C}$. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente.

$-\log [\text{SDS}], \text{ M}$	(I_3 / I_1)
0,00	0,643
3,40	0,645
3,00	0,648
2,70	0,650
2,52	0,840
2,50	0,901
2,44	0,965
2,40	0,993
2,30	1,030
2,22	1,039
2,16	1,050
2,10	1,051
2,05	1,049
2,00	1,045
1,70	1,047

Apêndice 21 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de $\log [\text{SDS}]$, na presença de n-butanol 0,30 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a $25,0$ °C. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente.

$-\log [\text{SDS}], \text{ M}$	(I_3 / I_1)
0,00	0,650
3,40	0,658
3,00	0,664
2,92	0,657
2,82	0,660
2,75	0,730
2,66	0,832
2,60	0,953
2,55	0,960
2,52	0,981
2,40	1,022
2,30	1,057
2,22	1,068
2,16	1,070
2,10	1,078
2,05	1,075
2,00	1,076
1,70	1,077

Apêndice 22 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de $\log [\text{SDS}]$, na presença de n-butanol 0,40 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a $25,0^\circ\text{C}$. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente.

$-\log [\text{SDS}], \text{M}$	(I_3 / I_1)
0,00	0,657
3,70	0,649
3,52	0,664
3,40	0,670
3,30	0,662
3,22	0,649
3,16	0,654
3,10	0,665
3,05	0,654
3,00	0,661
2,92	0,682
2,85	0,745
2,82	0,785
2,70	0,905
2,60	0,971
2,52	1,019
2,46	1,045
2,40	1,081
2,30	1,077
2,20	1,189
1,70	1,189

Apêndice 23 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de $\log [\text{SDS}]$, na presença de n-butanol 0,50 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a $25,0^\circ\text{C}$. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente.

$-\log [\text{SDS}], \text{M}$	(I_3 / I_1)
0,00	0,660
3,70	0,661
3,52	0,671
3,40	0,670
3,30	0,660
3,22	0,660
3,16	0,670
3,10	0,690
3,05	0,721
3,02	0,753
3,00	0,780
2,96	0,812
2,92	0,840
2,89	0,851
2,85	0,885
2,82	0,910
2,75	0,970
2,72	0,982
2,70	0,990
2,62	1,001
2,60	1,030
2,52	1,050
2,46	1,060
2,40	1,079
2,30	1,077
2,00	1,190
1,70	1,233

Apêndice 24- Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de $\log [\text{SDS}]$, na presença de n-butanol 0,60 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a $25,0^\circ\text{C}$. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente.

$-\log [\text{SDS}], \text{M}$	(I_3 / I_1)
0,00	0,660
3,70	0,669
3,40	0,668
3,38	0,685
3,55	0,705
3,32	0,733
3,30	0,677
3,27	0,700
3,24	0,705
3,22	0,809
3,10	0,845
3,00	0,880
2,92	0,938
2,85	0,947
2,82	0,971
2,80	0,994
2,75	0,986
2,70	1,027
2,60	1,042
2,52	1,075
2,40	1,077
2,30	1,080
2,00	1,215
1,70	1,231

Apêndice 25 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de $\log [\text{SDOD}]$, na ausência de n-butanol, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a $25,0^\circ\text{C}$. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente.

$-\log [\text{SDOD}], \text{M}$	(I_3 / I_1)
0,00	0,628
3,70	0,632
3,00	0,625
2,40	0,640
2,00	0,635
1,80	0,663
1,70	0,720
1,60	1,072
1,52	1,160
1,40	1,159

Apêndice 26 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de $\log [\text{SDOD}]$, na presença de n-butanol 0,10 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a $25,0^\circ\text{C}$. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente.

$-\log [\text{SDOD}], \text{M}$	(I_3 / I_1)
0,00	0,640
3,00	0,643
2,40	0,645
2,00	0,663
1,85	0,682
1,80	0,830
1,76	0,946
1,70	1,080
1,60	1,134
1,52	1,157
1,40	1,170

Apêndice 27 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de $\log [\text{SDOD}]$, na presença de n-butanol 0,30 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a $25,0$ °C. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente.

$-\log [\text{SDOD}], \text{ M}$	(I_3 / I_1)
0,00	0,655
3,00	0,648
2,40	0,647
2,22	0,663
2,10	0,758
2,06	0,832
2,04	0,861
2,00	0,994
1,95	1,030
1,92	1,052
1,87	1,080
1,78	1,143
1,70	1,190
1,60	1,213
1,52	1,213
1,40	1,230

Apêndice 28 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de $\log [\text{SDOD}]$, na presença de n-butanol 0,50 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a $25,0^\circ\text{C}$. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente.

$-\log [\text{SDOD}], \text{M}$	(I_3 / I_1)
0,00	0,663
3,00	0,660
2,80	0,679
2,60	0,688
2,50	0,733
2,32	0,906
2,22	0,976
2,10	1,081
2,00	1,121
1,80	1,108
1,70	1,203
1,60	1,209
1,52	1,219
1,40	1,246

Apêndice 29 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de $\log [\text{SDOD}]$, na presença de n-butanol 0,70 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a $25,0$ °C. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente.

$-\log [\text{SDOD}], \text{ M}$	(I_3 / I_1)
0,00	0,670
3,00	0,699
2,82	0,722
2,70	0,735
2,60	0,842
2,40	1,020
2,30	1,047
2,24	1,072
2,10	1,127
2,00	1,194
1,80	1,201
1,70	1,235
1,60	1,241
1,52	1,247
1,40	1,265

Apêndice 30 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de $\log [\text{SDOD}]$, na presença de n-butanol 0,90 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a $25,0^\circ\text{C}$. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 4 e 5 mm, respectivamente.

$-\log [\text{SDOD}], \text{M}$	(I_3 / I_1)
0,00	0,703
3,70	0,750
3,40	0,747
3,22	0,763
3,10	0,821
3,00	0,843
2,90	0,904
2,80	0,942
2,70	0,969
2,60	1,014
2,42	1,066
2,22	1,106
2,10	1,135
2,00	1,161
1,80	1,202
1,70	1,235
1,60	1,255
1,52	1,260
1,40	1,271

Apêndice 31 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de $\log [\text{SDS}]$, na presença de n-butanol 0,50 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a 25,0 °C. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 2 e 20 mm, respectivamente.

$-\log [\text{SDS}], \text{ M}$	(I_3 / I_1)
0,00	0,529
4,00	0,519
3,70	0,518
3,40	0,530
3,30	0,520
3,22	0,536
3,16	0,544
3,10	0,558
3,05	0,608
3,00	0,605
2,96	0,634
2,92	0,664
2,89	0,695
2,85	0,726
2,82	0,716
2,80	0,761
2,77	0,774
2,75	0,781
2,72	0,787
2,70	0,794
2,66	0,806
2,62	0,822
2,59	0,825
2,55	0,845
2,52	0,856
2,50	0,856
2,44	0,856
2,42	0,871
2,40	0,867
2,30	0,870

Apêndice 32 - Relação das intensidades luminescentes das bandas III e I de $1,67 \times 10^{-6}$ M do pireno monomérico em função de $\log [\text{SDOD}]$, na presença de n-butanol 0,50 M, em tampão borato 0,01 M, pH 9,10 e a $25,0$ °C. As larguras das fendas de emissão e excitação foram 2 e 20 mm, respectivamente.

$-\log [\text{SDOD}], \text{ M}$	(I_3 / I_1)
0,00	0,530
4,00	0,510
3,70	0,534
3,40	0,535
3,22	0,532
3,10	0,533
3,00	0,534
2,82	0,554
2,70	0,544
2,60	0,551
2,52	0,555
2,46	0,584
2,40	0,608
2,36	0,641
2,34	0,689
2,32	0,685
2,30	0,712
2,27	0,766
2,24	0,785
2,22	0,784
2,19	0,827
2,17	0,838
2,10	0,858
2,05	0,878
2,00	0,898
1,70	0,933