

Cláudio M. R. Almeida

**Estudo das interacções entre a porfirina 5,10,15,20-  
tetrakis(*N*-metilpiridinium-4-il) tetraiodo e  
surfactantes aniónicos**

Mestrado em Química

Departamento de Química

FCTUC

Julho de 2013



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Cláudio Manuel Rodrigues de Almeida

Estudo das interacções entre a porfirina 5,10,15,20-tetrakis(*N*-metilpiridinium-4-il) tetraiodo e surfactantes aniónicos

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química,  
área de especialização Controlo da Qualidade e Ambiente**

Orientador: Dr. Artur J. M. Valente

Julho de 2013



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



# Agradecimentos

Ao longo do tempo em que estive envolvido na realização deste trabalho tive a oportunidade de contar com o apoio de diversas pessoas que directa ou indirectamente contribuíram para a realização do mesmo. A todos eles o meu sincero obrigado.

Em primeiro lugar quero dirigir os meus agradecimentos ao meu orientador, Doutor Artur José Monteiro Valente pela contribuição na minha formação profissional e pessoal com todo o seu conhecimento. Pela sua ajuda e disponibilidade ao longo da realização deste projecto.

À Doutora Dina Maria Bairrada Murtinho pela colaboração, simpatia e conhecimento transmitido na síntese de novos surfactantes.

À Doutora Marta Piñeiro Gomez e ao Bruno Nascimento pela síntese da porfirina usada neste estudo.

Obrigado a todos os colegas de laboratório pela simpatia, disponibilidade e atenção. Agradeço em especial ao Rui todo o tempo disponibilizado e conhecimento transmitido.

Aos meus amigos, que de uma forma ou de outra contribuíram para o meu sucesso ao longo deste percurso tão importante da minha vida.

À minha família, em especial os meus pais por todo o apoio transmitido ao longo desta caminhada, pois sem eles nada disto era possível.

Por fim, quero deixar um especial agradecimento à minha namorada Arona, pelos sorrisos, os desabafos os conselhos e por todos os momentos passados juntos, que sem dúvida foram determinantes para ultrapassar todas as dificuldades.

Muito obrigado.....



## Índice

1.....	1
Introdução.....	1
1.1 Porfirinas.....	2
1.1.1 Aspectos gerais.....	2
1.1.2 Estrutura e nomenclatura.....	2
1.1.2 Propriedades electrónicas das porfirinas.....	3
1.1.3 Aplicações.....	4
1.2 Surfactantes.....	7
1.2.1 Estrutura e propriedades em solução.....	8
1.2.2 Termodinâmica do processo de micelização.....	10
1.2.3 Surfactantes aniónicos.....	15
1.2.4 Surfactantes do tipo bola.....	16
1.2 Interacções porfirina/surfactante.....	17
2.....	20
Materiais e Métodos.....	20
2.1 Reagentes e preparação de soluções.....	21
2.2 Síntese do surfactante do tipo bola e da porfirina.....	21
2.2.1 Síntese do dodecil-1,12-bis(sulfato de sódio).....	21
2.2.2 Síntese da porfirina 5,10,15,20-tetrakis( <i>N</i> -metilpiridinium-4-il) tetraiodo.....	22
2.3 Condutibilidade eléctrica.....	23
2.4 Potenciometria.....	25
2.5 Espectrofotometria molecular Ultravioleta/Visível.....	25
2.6 Turbidimetria.....	29
2.7 Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformadas de Fourier.....	29
2.8 Termogravimetria.....	31
3.....	33

Resultados e Discussão .....	33
3.1 Sistema Porfirina + SDS .....	34
3.1.1 Condutibilidade .....	34
3.1.2 Estudo das interacções TMePyP/SDS por espectrofotometria molecular .....	44
3.1.3 Turbidimetria e formação de uma nova fase .....	49
3.1.4 Potenciometria .....	51
3.2 Sistema porfirina + bisSDS .....	53
3.2.1 Condutibilidade eléctrica .....	54
3.2.2 Estudo das interacções TMePyP/bisSDS por espectrofotometria molecular .....	57
3.2.3 Turbidimetria e formação de uma nova fase .....	58
3.2.4 Potenciometria .....	59
4 .....	63
Caracterização térmica e espectroscópica dos produtos da interacção. ....	63
4.1 Preparação e recolha dos produtos da interacção .....	64
4.2 Caracterização espectroscópica .....	64
4.2.1 Produto da interacção do sistema TMePyP + SDS .....	64
4.2.2 Produto da interacção do sistema TMePyP + bisSDS .....	65
4.3 Caracterização térmica .....	67
4.3.2 Produto da interacção do sistema TMePyP + SDS .....	67
4.3.2 Produto da interacção do sistema TMePyP + bisSDS .....	68
5 .....	70
Conclusões .....	70
5.1 Conclusões gerais .....	71
5.2 Perspectivas futuras .....	73



## Resumo

O conhecimento do mecanismo e das diferentes propriedades envolvidas nas interacções entre porfirinas catiónicas e surfactantes aniónicos é fundamental nas áreas que utilizam estas espécies, possibilitando uma optimização dos processos existentes ou mesmo novas aplicações.

Neste trabalho é estudado o efeito de diferentes surfactantes aniónicos no comportamento da porfirina tetracatiónica, 5,10,15,20-tetrakis(*N*-metilpiridinium-4-il) tetraiodo (TMePyP) em solução aquosa. Foram utilizados sistemas envolvendo dois tipos de surfactantes aniónicos: um sulfato (dodecil sulfato de sódio (SDS)) e um surfactante dianiónico do tipo bola, (1,12-bis (dodecil sulfato de sódio) (bisSDS)). Os sistemas foram estudados recorrendo a diferentes técnicas experimentais, tais como: condutibilidade eléctrica, potenciometria (pH), turbidimetria e espectrofotometria molecular. Os complexos sólidos resultantes da interacção foram caracterizados através de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e termogravimetria (TG).

Nos sistemas com o dodecil sulfato de sódio (SDS), é realizado um estudo termodinâmico do processo de micelização, de forma a aferir qual o efeito da TMePyP na micelização do SDS em solução aquosa.

Com este estudo espera-se poder contribuir para um maior conhecimentos dos factores que estão envolvidos na interacção entre a porfirina TMePyP e surfactantes aniónicos.



## Abstract

The knowledge on the mechanisms and on the different properties involved in the interactions between cationic porphyrins and anionic surfactants is fundamental for areas using these two species, such as catalysis and detergency, respectively, and can contribute for process optimization or even lead to new applications.

In this work, we have studied the effect of different anionic surfactants on the behavior of tetracationic 5,10,15,20-tetrakis(*N*-methylpyridinium-4-yl) porphyrin tetraiodide (TMePyP) in aqueous solution. Two different types of anionic surfactants were used: a sulfate (sodium dodecyl sulfate (SDS)), and a dianionic bolaform surfactant, (1,12-bis(sodium dodecyl sulfate) (bisSDS)). The systems were studied using different experimental techniques, such as electrical conductivity, potentiometry (pH), turbidity and molecular spectrophotometry. As a consequence of surfactant-porphyrin interaction a solid complex is formed; this one characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetry analysis (TGA).

A thermodynamic study of the micellization process of sodium dodecyl sulfate in the presence of TMePyP was carried out in order to assess the effect of the latter on the micellization of SDS, in aqueous solution.

With this study it is expected to contribute for a better knowledge of parameters involved in the interaction between anionic surfactants and TMePyP.



**1.**

# **Introdução**

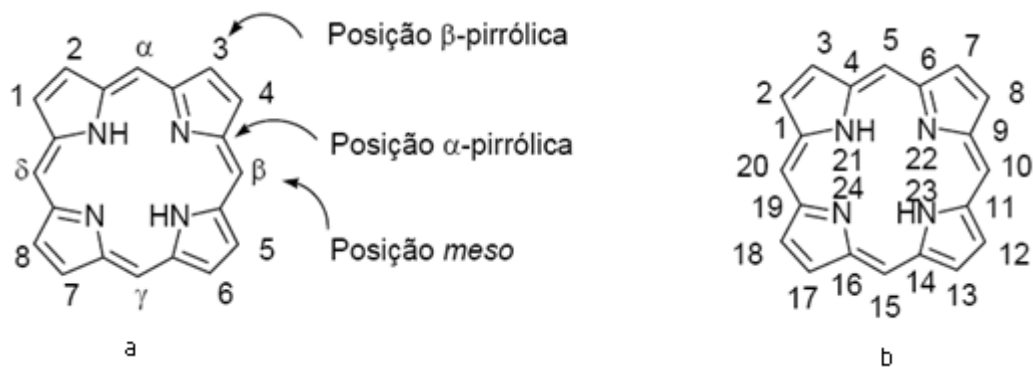
# 1.1 Porfirinas

## 1.1.1 Aspectos gerais

A palavra porfirina tem origem na antiga Grécia, onde era usada para descrever a cor púrpura, usada nas roupas da realeza e dos sacerdotes. Mesmo nos dias de hoje, a cor púrpura, ainda está associada a riqueza, poder e privilégio [1]. Também a natureza encontrou um papel de destaque para as porfirinas e derivadas metaloporfirinas. Muitas das funções biológicas, como a fotossíntese efectuada pela clorofila, o transporte de oxigénio feito pelo grupo heme da hemoglobina e o armazenamento do oxigénio feito pela mioglobina, têm como base porfirinas.

## 1.1.2 Estrutura e nomenclatura

Do ponto vista químico, as porfirinas são compostos macrocíclicos, aromáticos e altamente conjugados, que têm como base o anel tetrapirrólico (Figura 1.1). Existem vários sistemas de nomenclatura para o macrociclo porfirínico [3, 8]. Os dois mais importantes são: o de Fischer, que tem como base uma nomenclatura trivial, e o proposto pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) que tem em vista uma maior uniformização dos nomes destes macrociclos. Na Figura 1.1 (a), encontra-se descrita a numeração de um anel tetrapirrólico de acordo com o sistema de Fischer onde estão indicados três tipos de posições: as posições *meso* (carbonos interpirrólicos) que são representadas pelas letras gregas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ ; as posições  $\alpha$ -pirrólicas (carbonos pirrólicos adjacentes aos azotos) que não são numeradas; e as posições  $\beta$ -pirrólicas (carbonos pirrólicos não adjacentes aos azotos) numeradas de 1 a 8.



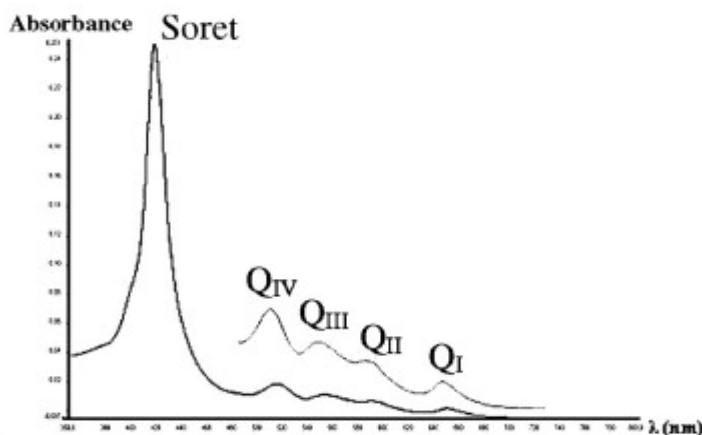
**Figura 1.1:** Estrutura do anel tetrapirrólico e nomenclatura dos carbonos segundo Fisher (a) e segundo a IUPAC (b). [1].

Com o surgimento de um número cada vez maior de porfirinas, tornou-se necessário implantar um novo sistema de numeração, que inclui-se todos os átomos do macrociclo. Assim, a IUPAC recomendou um sistema no qual todos os átomos, tanto de carbono como de azoto, são numerados, figura 1.1 (b). A denominação das diferentes porfirinas é baseada na posição onde se encontra o grupo substituinte no anel.

### 1.1.2 Propriedades electrónicas das porfirinas

A caracterização das porfirinas é geralmente efectuada por espectrofotometria molecular na região do UV-Visível devido à ocorrência e bandas características que estes compostos apresentam na região do ultravioleta próximo até a região do visível. O espectro electrónico de uma porfirina de base livre apresenta, normalmente, cinco bandas características. A banda mais intensa, denominada banda Soret, possui o máximo de absorvância entre os 380 e os 450 nm. Esta banda corresponde às transições permitidas devido dezoito electrões  $\pi$  deslocalizados, responsáveis pelo carácter aromático destes compostos e apresenta absorvidades molares na ordem dos  $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . As outras quatro bandas, denominadas bandas Q, apresentam máximos de absorção entre os 500 e os 650 nm. Estas bandas correspondem às transições quase permitidas e têm absorvidades molares cerca de dez

vezes menor que a banda Soret [1]. As cinco bandas correspondem a transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Na Figura 1.2 está representado um espectro característico de uma porfirina de base livre.



**Figura 1.2:** Espectro de absorção molecular típico de uma porfirina.

Os espectros de absorção das porfirinas são sensíveis à natureza destas e ao meio onde estão presentes. Logo, pela análise dos espectros, podem ser recolhidas informações importantes sobre o ambiente químico onde as porfirinas estão presentes e o papel que estas moléculas desempenham nas funções biológicas [2].

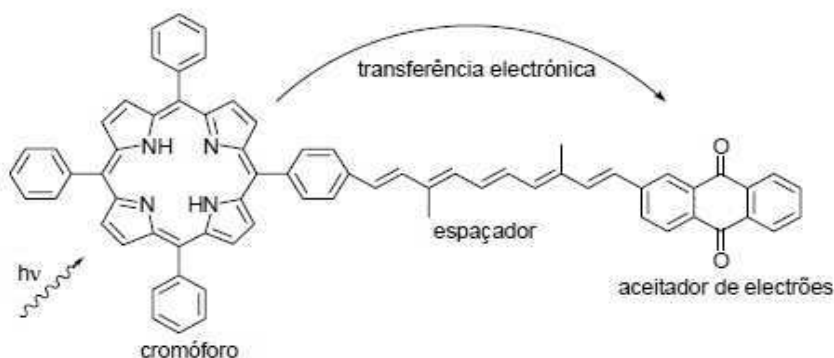
### 1.1.3 Aplicações

Nos últimos anos muitos estudos têm sido feitos para compreender a estrutura e a função deste tipo de compostos. Uma grande quantidade de porfirina e derivadas metaloporfirinas têm sido sintetizadas para estudar os sistemas naturais baseados em porfirinas. O potencial destes compostos para aplicações em áreas tão diversas como a catálise [9, 10], química supramolecular [11], materiais [12], sensores e na medicina [13], tem-se mostrado muito importante. A síntese de compostos porfirínicos e seus derivados, a funcionalização e modificação destes macrociclos previamente sintetizados de forma a ir ao encontro das propriedades requeridas para as diferentes aplicações têm sido amplamente estudadas.



No campo da biomédica, a localização preferencial de certas porfirinas, juntamente com a sua capacidade de agir como fotossensibilizadores na produção de oxigénio singlete, tem sido usada em terapia fotodinâmica (PDT), como um novo método de tratamento de tecidos malignos [31, 32]. A PDT é uma técnica que combina luz, oxigénio e um fotossensibilizador para induzir fotoquimicamente a destruição de tecidos biológicos. O processo terapêutico é iniciado com a administração do fotossensibilizador e com a sua localização no tecido que se pretende tratar. O tecido é irradiado com uma dose apropriada de um feixe de luz de comprimento de onda adequado, visando a activação *in situ* do fotossensibilizador, que leva à formação de espécies citotóxicas que irão provocar danos celulares, levando ao efeito terapêutico pretendido. Na área da medicina, a PDT também está a ser aplicada na eliminação ou na inactivação de microrganismos. Estudos realizados, mostraram que bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, são inactivadas através de porfirinas catiónicas [33].

Energia fotoinduzida e transferência de electrões são processos chave na fotossíntese. A criação de sistemas fotossintéticos artificiais, como interruptores moleculares, fios para sistemas fotónicos [37] ou células fotovoltaicas, são algumas das aplicações [3]. A presença de porfirinas nos sistemas fotossintéticos naturais, faz destes compostos dominantes como doadores de electrões. A título de exemplo, o sistema porfirina-quinina (Figura. 1.3), é muito semelhante ao sistema natural clorofila-quinona [47].



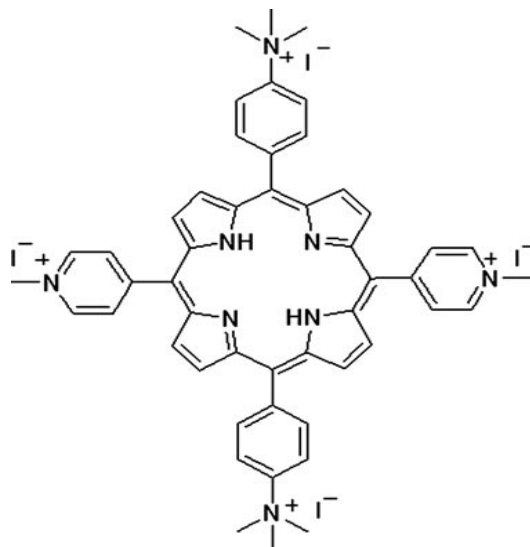
**Figura 1.3:** Sistema supramolecular porfirina-quinona.

No entanto, devido às suas características, as ftalocianinas estão a aumentar a sua presença nestes sistemas. Estruturas conjugadas de porfirinas e ftalocianinas possuem uma larga gama de absorção na região do visível, logo, são óptimas para construir células fotovoltaicas [3].

Oligonucleótidos “antisense”, têm sido usados com sucesso, em sistemas *in vitro* e *in vivo*, como inibidores da expressão genética. A terapia “antisense”, consiste na introdução no interior da célula de um fragmento de ADN ou ARN, capaz de se ligar à sequencia complementar de mRNA localizada no citoplasma e/ou no núcleo, inibindo a sua tradução em linguagem proteica. Várias estratégias têm sido usadas para melhorar a entrega de oligonucleótidos no interior da célula. Um dos métodos mais usados e bem sucedidos, consiste na complexação de oligonucleótidos com lípidos catiónicos, o que aumenta a sua absorção celular e a sua actividade. No entanto, estas estratégias têm limitações. Algumas dessas limitações têm a ver com o facto de os lípidos possuírem baixa estabilidade no soro, e podem mesmo ser tóxicos. Outra limitação é os parâmetros farmacocinéticos *in vivo* não serem ideais. Uma abordagem diferente para ultrapassar algumas destas limitações, consiste em usar porfirinas catiónicas. Estas, são capazes de formar complexos estáveis com os oligonucleótidos, entrega-los no interior celular e promover actividade específica, mais eficiente que no caso dos lípidos catiónicos [4].

Doenças neurodegenerativas causadas por proteínas prião, são doenças fatais associadas com a acumulação da forma maligna (PrP<sup>Sc</sup>), da proteína prião celular (PrP<sup>C</sup>). A PrP<sup>C</sup> é uma proteína sensível à enzima protainase K, enquanto a PrP<sup>Sc</sup> é resistente a esta. O problema central na patogénese de doenças do prião, é a conversão de PrP<sup>C</sup> em PrP<sup>Sc</sup>. Os dados disponíveis sugerem que a proteína PrP<sup>Sc</sup> actua tanto como um molde para a conversão de PrP<sup>C</sup> em PrP<sup>Sc</sup>, como um agente neurotóxico causando disfunção neural e morte celular. Várias pesquisas baseadas em porfirina também relataram que as porfirinas possuem propriedades antiprião, especialmente alguns porfirinas catiónicas [48, 49]. Normalmente, a maioria dos compostos que foram identificados como antipriões, foram através dos sistemas experimentais de modelos animais e baseadas em modelos celulares, mas os mecanismos de acção destes compostos antiprião ainda não foram totalmente desvendadas [50]. O estudo dos modelos de interacção entre os compostos antiprião e a proteína prião é muito importante para o desenvolvimento de agentes terapêuticos eficazes.

Alguns estudos mostram que a porfirina 5, 15-Di (N-metilpiridiniumil) - 10, 20- (4-trimetilaminofenil) -porfirina tetraiodo tem boa afinidade com  $rPr^C$ , no entanto, tem uma forte dependência do pH [26]. Na figura 1.4 está representada a estrutura dessa porfirina.



**Figura 1.4:** Estrutura molecular da 5, 15-di (N-metilpiridiniumil) - 10, 20- (4-trimetilaminofenil) -porfirina tetraiodo.

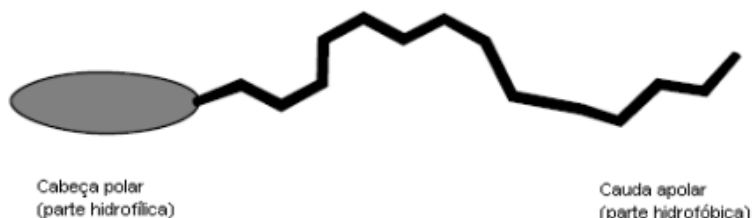
## 1.2 Surfactantes

Os surfactantes, do inglês (*surface active agents*), são um tipo de moléculas de elevada importância devido às suas diversas aplicações. Existem evidências históricas da utilização destas moléculas, como a presença de pigmentos coloidais em pinturas rupestres encontradas nas cavernas *Lascaux* em França e em escrituras dos faraós egípcios [6]. Os surfactantes fazem parte do nosso quotidiano, sendo a base de diversas formulações industriais e de diversos mecanismos biológicos inerentes à vida animal. Estas moléculas são utilizadas em larga escala na indústria química, participando, por exemplo, na produção de detergentes, tintas, corantes, cosméticos, produtos farmacêuticos, plásticos e processamento de alimentos [7]. Além disso desempenham um importante papel na

indústria petrolífera e na protecção ambiental facilitando, por exemplo, a dispersão de manchas de óleo [7].

### 1.2.1 Estrutura e propriedades em solução

Os surfactantes são moléculas anfifílicas, tendo a sua estrutura duas partes distintas: uma parte insolúvel em água, isto é, hidrofóbica (apolar), e uma parte solúvel em água, parte hidrofílica (polar), Figura 1.4.

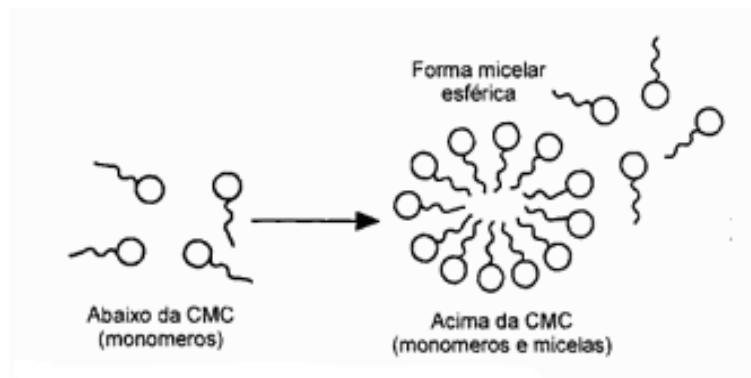


**Figura 1.4:** Representação esquemática de um surfactante.

Estas moléculas são também denominadas de tensioactivos, já que são capazes de reduzir a energia interfacial, chamada tensão superficial.

O grupo hidrofóbico, denominado “cauda”, é composto por uma ou mais cadeias hidrocarbonadas, podendo estas variar consideravelmente no seu tamanho. Em geral, este grupo contém um número de átomos de carbono que varia entre os 6 e os 18, e pode ser alifático, aromático ou uma mistura de ambos. Já o grupo hidrofílico é usualmente designado como “cabeça” do surfactante. Dependendo da natureza deste grupo, os surfactantes podem ser divididos em quatro principais grupos: catiónicos, aniónicos, não-iónicos e zwitteriónicos.

Quando as moléculas de surfactante se encontram em solução aquosa, podem estar no estado livre (unímeros) ou formar estruturas organizadas (micelas). Este processo de auto agregação chama-se micelização (Figura 1.5).



**Figura 1.5:** Representação esquemática do processo de micelização.

O efeito hidrofóbico é o principal factor responsável pelo processo de agregação do surfactante na água, estando por isso na origem do processo de agregação. Neste caso, e visto que o processo ocorre espontaneamente, a variação de energia livre total é negativa. Numa primeira abordagem seria de esperar uma diminuição da entropia, fruto do processo de agregação. Contudo, a variação da entalpia é comparativamente pequena ou até mesmo positiva [34, 35], sendo o processo associativo atribuído a um importante aumento da entropia. De facto, o ganho entrópico resulta da necessária reorganização das moléculas de água, na sequência do fenómeno de desidratação das cadeias hidrofóbicas [36]. A estabilidade da rede de ligações de hidrogénio da água torna difícil a dissolução de compostos hidrofóbicos no solvente aquoso, o que origina uma diminuição de entropia e também uma diminuição da estabilidade de todo o sistema. O efeito hidrofóbico que promove a agregação é assim controlado entropicamente. De uma forma resumida podemos dizer que a micelização reflecte a forma de eliminação das interacções não favoráveis entre a parte hidrofóbica do surfactante e o solvente, reduzindo assim a energia livre do sistema através essencialmente do factor entrópico.

Para além das forças que promovem a agregação, existem também forças que contrariam este processo, como o caso da repulsão entre os grupos hidrofílicos. Dependendo da natureza destes grupos, existem dois tipos de repulsão. No caso dos surfactantes iónicos, a repulsão tem natureza electrostática, enquanto no caso dos grupos não iónicos, a repulsão é por impedimento estérico.

Um factor importante é a concentração à qual ocorre a micelização, denominada concentração micelar crítica (*cmc*). Existem vários factores que influenciam a *cmc* tais como: estrutura química dos surfactantes, temperatura e a presença de electrólitos [5]. Outra característica dos surfactantes, é a temperatura à qual a solubilidade coincide com a *cmc*. Esta temperatura é chamada de temperatura de Kraftt, ( $T_K$ ). Para valores inferiores a este ponto, as moléculas de surfactante precipitam como cristais hidratados. Uma forma de diminuir a temperatura de Kraftt, consiste na introdução de uma ligação dupla ou de uma ramificação na cadeia alquílica, de maneira a diminuir a compactação. Como a formação de micelas provoca variações drásticas nas propriedades físico-químicas das soluções, essas alterações possibilitam a utilização de várias técnicas para a determinação da *cmc*, tais como a pressão osmótica, turbidez, solubilidade, tensão superficial, condutibilidade eléctrica, fluorescência ou espectroscopia de ressonância magnética nuclear [5].

### **1.2.2 Termodinâmica do processo de micelização**

Como foi referido na secção anterior, o processo de micelização é dominado por dois importantes factores: o efeito hidrofóbico, que controla a associação, e as repulsões entre os grupos polares ou iónicos. Para a determinação dos diferentes parâmetros termodinâmicos relativos a este processo são normalmente utilizados dois modelos: o modelo da “pseudo-separação de fases” e o modelo da “acção de massas” [7]. O modelo da “pseudo-separação de fases” é construído com base na analogia existente entre o início da formação da micela (devido ao efeito hidrofóbico) e o processo de separação de fases. Esta analogia torna-se notória considerando a elevada cooperatividade da micelização, já que a incorporação de um unímero num grupo de  $N$  moléculas agregadas torna-se mais favorável

com o aumento de  $N$ . Assumindo a coexistência entre unímeros e micelas, e sendo a concentração dos unímeros igual à  $cmc$ , o potencial químico do surfactante na forma de unímeros,  $\mu_u$ , é descrito como:

$$\mu_u = \mu_u^0 + RT \ln(cmc) \quad (1.1)$$

onde  $\mu_u^0$  é o potencial químico padrão do unímero,  $R$  é a constante dos gases ideais e  $T$  a temperatura em graus Kelvin. Neste modelo as micelas são consideradas como uma fase diferente (condensada), logo o potencial químico nas micelas,  $\mu_m$ , é igual ao potencial químico padrão nas micelas,  $\mu_m^0$ , i.e.:

$$\mu_m = \mu_m^0 \quad (1.2)$$

Na situação de equilíbrio, podemos escrever:

$$\mu_m = \mu_u \quad (1.3)$$

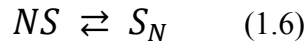
Das equações 1.1 a 1.3, resulta a equação:

$$\mu_m^0 = \mu_u^0 + RT \ln(cmc) \quad (1.4)$$

A energia de Gibbs padrão de micelização,  $\Delta G_m^0$ , representa a diferença entre a energia de Gibbs do surfactante na micela e o seu potencial químico padrão a diluição infinita, e pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta G_m^0 = \mu_m^0 - \mu_u^0 = RT \ln(cmc) \quad (1.5)$$

O outro modelo utilizado, o modelo da “acção de massas”, tem como parâmetro fundamental o número de agregação. Neste caso,  $N$  unímeros de surfactante,  $S$ , formam um agregado,  $S_N$  de acordo com o equilíbrio:



que corresponde uma constante de equilíbrio,  $K_N$ ,

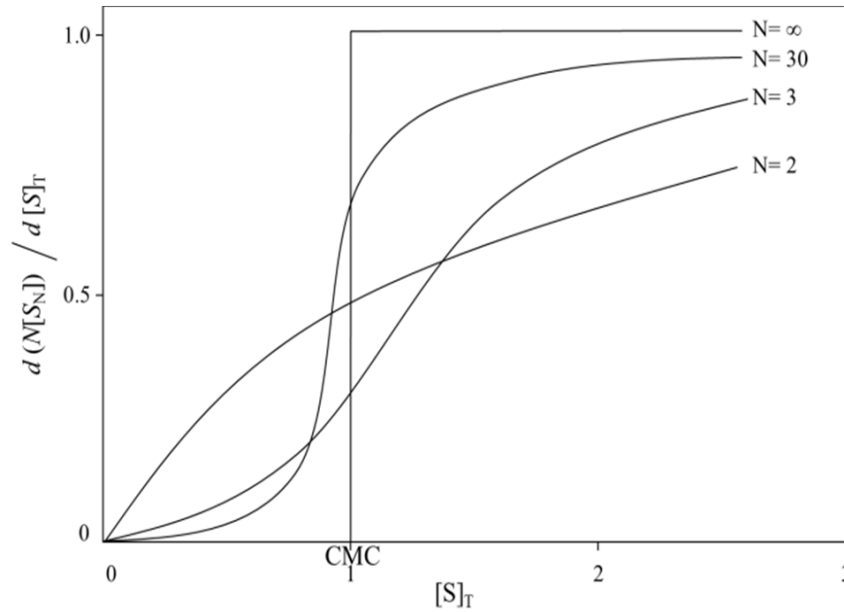
$$K_N = \frac{[S_N]}{[S]^N} \quad (1.7)$$

Por simplicidade de expressão, e na gama de concentrações estudada, considerou-se a razão das actividades semelhante à razão das concentrações. Tendo apenas unímeros e  $N$ -agregados, a concentração total de surfactante expressa em moles de unímero, é:

$$[S]_T = N[S]_N + [S] = NK_N[S]^N + [S] \quad (1.8)$$

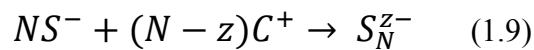
A fracção de surfactante adicionado que incorpora a micela é definida através de  $d(N[S_N])/d([S]_T)$ , e poderá ser quantificada através da resolução das equações anteriores. O efeito da concentração total de surfactante em  $d(N[S_N])/d([S]_T)$ , para diferentes valores de  $N$ , encontra-se exemplificado na Figura 1.2. Podemos ver que quando  $N$  aumenta, o valor de  $d(N[S_N])/d([S]_T)$  sofre uma variação drástica desde zero até um. Quando  $N$  tende para infinito, obtemos o resultado do modelo de “separação de fases, com uma descontinuidade de  $d(N[S_N])/d([S]_T)$  para  $[S]_T = cmc$ . Para valores finitos de  $N$  o processo de agregação é gradual e, por definição, a  $cmc$  será obtida no ponto onde  $d(N[S_N])/d([S]_T) = 0.5$ . Por outras palavras, a  $cmc$  representa a concentração onde temos igual probabilidade de um unímero adicionado ficar em solução ou incorporar a micela.





**Figura 1.2:** Fracção de surfactante que incorpora a micela,  $d(N[S_N])/d([S]_T$ , *versus* a concentração de surfactante total,  $[S]_T$ . Figura adaptada da referência [7].

A determinação dos parâmetros termodinâmicos para os surfactantes não-iônicos, partindo da determinação da *cmc*, é menos complexa quando comparada com o caso dos surfactantes iônicos. Neste caso, a presença de contra-íões na micela terá de ser levada em conta. Por exemplo para o caso de surfactantes aniônicos, as Equações 1.6 e 1.7 terão de ser reescritas considerando o equilíbrio entre os unímeros de surfactante,  $S^-$ , os contra-íões,  $C^+$ , e as micelas,  $S_N$ , como:



Ao qual corresponde a constante de equilíbrio,

$$K_N = \frac{[S_N^{z-}]}{[S^-]^N [C^+]^{N-z}} \quad (1.10)$$

onde:  $z$  é a carga da micela. Aquando da adição de  $N$  moléculas de surfactante, a micela conterá  $(N-z)$  contra-íões e o grau de dissociação dos contra-íões na micela ( $\alpha$ ) será obtido através de:

$$\alpha = \frac{z}{N} \quad (1.11)$$

Assim, a energia de Gibbs de micelização será dada por:

$$\Delta G_m^0 = \frac{\Delta G^0}{N} = -\frac{RT}{N} \ln[S_N^{z-}] + RT \ln[S^-] + RT(1 - \alpha) \ln [C^+] \quad (1.12)$$

Quando o valor de  $N$  se encontra entre 50-100 (valor mais comum para o caso de micelas esféricas), a parcela  $\ln([S_N^{z-}])/N$  torna-se negligenciável. Além disso, se não ocorrer a adição de sal,  $[S^-]$  e  $[C^+]$  poderão ser substituídos pela  $cmc$ , e a equação é simplificada para:

$$\Delta G_m^0 = (2 - \alpha)RT \ln(cmc) \quad (1.13)$$

A contribuição relativa da entalpia possibilita uma avaliação da dependência da  $cmc$  da temperatura. Combinando as expressões anteriores para a energia de Gibbs com a equação de Gibbs-Helmholtz, podemos obter uma equação que permite o cálculo da entalpia do processo de micelização ( $\Delta H_m^0$ ) para surfactantes iónicos:

$$\Delta H_m^0 = -RT^2 \left[ (2 - \alpha) \frac{d \ln(\text{cmc})}{dT} + \ln \text{cmc} \frac{d(1-\alpha)}{dT} \right] \quad (1.14)$$

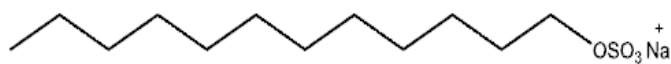
Usando a equação de Gibbs, podemos calcular a entropia de micelização ( $\Delta S_m^0$ ):

$$\Delta S_m^0 = \frac{\Delta H_m^0 - \Delta G_m^0}{T} \quad (1.15)$$

Assim, é possível determinar os parâmetros termodinâmicos de micelização de um surfactante iônico. Os valores obtidos para estes parâmetros, quando o surfactante se encontra em solução aquosa ou na presença de porfirina, permite avaliarem o efeito na termodinâmica de micelização [7, 27].

### 1.2.3 Surfactantes aniônicos

Os surfactantes aniônicos são a classe de surfactantes mais utilizados em aplicações industriais. Uma das principais razões para a elevada utilização destes surfactantes está relacionada com a facilidade e baixo custo de produção [7]. Os surfactantes aniônicos são muito utilizados em várias formulações de detergentes, para os quais se observa uma maior eficácia de detergência quando o surfactante possui entre doze e dezoito carbonos na sua cadeia alquílica [7]. Existem vários grupos iônicos que caracterizam os surfactantes aniônicos: sulfato, carboxilato, sulfonato e fosfato. Dentro destes, os surfactante aniônico mais utilizados são os sulfatos, em particular o dodecil sulfato de sódio (SDS) (Figura 1.6).



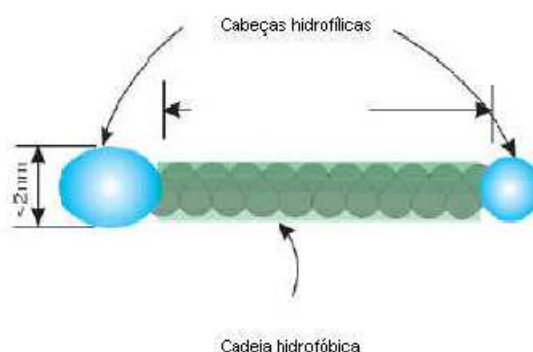
**Figura 1.6:** Representação esquemática da estrutura do SDS.

O SDS é normalmente sintetizado a partir da reacção do n-dodecanol com o ácido sulfúrico, e neutralizado com hidróxido de sódio. Logo, é um sal do correspondente ácido forte. À temperatura ambiente (25 °C), é bastante solúvel em água e apresenta uma baixa viscosidade para uma solução aquosa 30% (m/m). A sua concentração micelar crítica, a 25 °C, é de 8.3 mM. A temperatura de Krafft deste surfactante é aproximadamente 10 °C [7].

### 1.2.4 Surfactantes do tipo bola

Novas moléculas de surfactante estão continuamente a ser sintetizadas, de modo a aumentar a performance destas moléculas. Essas pesquisas incidem, em grande parte, na alteração das propriedades de modo a reduzir a quantidade de surfactante utilizado num determinado sistema [46].

Uma nova classe de surfactantes, que tem atraído grande atenção desde alguns anos, por apresentarem um conjunto de características superiores à dos surfactantes convencionais, são os surfactantes di-iónicos. Surfactantes do tipo bola pertencem a este tipo de surfactantes e são moléculas que possuem dois grupos polares ligados por uma cadeia hidrofóbica (Figura. 1.7) [38, 39].



**Figura1.7:** Representação esquemática de um surfactante do tipo bola.

Este tipo de surfactantes mostra características bem diferentes dos surfactantes comuns. A CMC deste tipo de surfactantes é mais elevada e o tamanho das micelas é menor [40, 41]. Estas propriedades, entre outras, abrem a porta para novas aplicações usando este tipo de surfactantes. A característica dimérica destas moléculas pode ser usada para revestir superfícies lisas de vários materiais, onde um grupo polar se liga à superfície de eléctrodos, polielectrólitos ou nanopartículas, enquanto o outro grupo polar é usado para solubilizar em água ou para interagir com solutos [42].

Outras aplicações dos surfactantes bola incluem a remoção de metais, agindo como uma âncora ou por extracção micelar. Além disso, os surfactantes do tipo bola também são relevantes para as aplicações em bioquímica e na indústria farmacêutica, para modelos de membranas lipídicas e encapsulação de drogas [21, 43-45]. Devido à sua aplicação em catálise, ciências dos materiais, biologia, entre outras, o desenvolvimento de processos para tornar nano partículas inorgânicas dispersas e estáveis em água, tem recebido grande importância nas últimas décadas [15]. A modificação química da superfície das nanopartículas (NPs) é uma das estratégias usadas, onde se enquadra a adsorção de tensoactivos na superfície das NPs. O recurso a surfactantes do tipo bola, em vez dos habituais, torna este processo simples e NPs mais estáveis em água [15].

## 1.2 Interacções porfirina/surfactante

As porfirinas têm um grande papel na natureza, como foi descrito na secção 1.1.1. Ligar porfirinas a modelos básicos de membranas (micelas de surfactantes) tem tido grande interesse, devido à possibilidade de compreender melhor estes processos biológicos [14, 20]. Sabe-se que porfirinas aniónicas formam agregados em solução aquosa. No entanto, porfirinas catiónicas, dificilmente formam agregados, principalmente as porfirinas *meso*-substituídas. A carga positiva dos grupos piridil causa elevada repulsão e impede a agregação.

Porfirinas em solução tendem a formarem complexos moleculares. Esses agregados macroscópicos, apresentam diferentes propriedades em relação aos monómeros das porfirinas em solução [22]. Entre os parâmetros que afectam a agregação das porfirinas estão o pH, temperatura, força iónica e o solvente [16]. As propriedades fotofísicas das porfirinas dependem do seu estado de agregação [17], logo, a agregação altera as propriedades de absorção das porfirinas. Nas últimas décadas algumas publicações têm discutido a natureza das interacções entre porfirinas e surfactantes. Alguns descrevem a interacção com micelas de surfactantes, enquanto outros estudam também a zona pré micelar [18] [19].

A questão da interacção entre surfactantes e porfirinas em sistemas micelares também tem sido descrita [14, 16]. Na maioria dos casos, as interacções levam à formação de agregados de porfirinas e/ou monómeros encapsulados nas micelas. Os estudos estruturais, cinéticos e espectroscópicos sobre agregados J e H, podem fornecer informações úteis para a compreensão da interacção molecular nos processos de agregação e de aplicação destes materiais em dispositivos moleculares e outras aplicações. Diferentes tipos de porfirinas solúveis em água, apresentam diferentes formas de interacção com surfactantes. Na presença de agentes tensioactivos iónicos, abaixo da sua concentração micelar crítica, *cmc*, as porfirinas formam agregados, enquanto acima da sua *cmc* são formados monómeros da porfirina incorporados na micela. A formação de agregados J no caso da porfirina tetrakis-(4-sulfonatofenil) ( $H_4TPPS^{2-}$ ) foi mais rápida e mais eficiente na presença de surfactantes catiónicos, e o tipo de agregação pode ser controlada variando a concentração do surfactante [22]. Porfirinas aniónicas existem como monómeros em micelas catiónicas e neutras, mas também se encontram presentes em micelas aniónicas. No entanto, porfirinas catiónicas apenas interagem com surfactantes aniónicos [14].

A interacção entre surfactantes iónicos e a porfirinas catiónicas tem sido relatada [16]. Os estudos sugerem ser possível observar três tipos de espécies: porfirina livre, agregados porfirina-surfactante na zona pré micelar e porfirina encapsulada nas micelas na zona pós micelar [16, 20]. No entanto, a natureza das espécies envolvidas e o mecanismo de agregação ainda não são claros. A interacção micelar das porfirinas tetracatiónicas é dominada por forças de Coulomb e não por factores hidrofóbicos, visto que, as cargas positivas deslocalizadas ao longo de todo o anel macrocíclico, reduziu a natureza

hidrofóbica da porfirina. As forças electrostáticas repulsivas entre as porfirinas tetracatiónicas, impede a autoagregação das porfirinas. As cargas positivas destas porfirinas podem afectar a distribuição de carga do anel da porfirina através apenas de efeitos indutivos. A interacção intermolecular entre estas moléculas catiónicas, em certos casos, pode ser superior à força de repulsão electrostática [22]. Da análise das interacções entre porfirinas catiónicas e surfactantes aniónicos, verifica-se, que na zona pré-micelar, a porfirina forma agregados J e H, induzidos pela associação com os monómeros do surfactante. Acima da *cmc*, existem monómeros micelizados. A posição da porfirina não está no núcleo da micela, mas sim intercalados entre as cadeias de SDS, o mais provável com o grupo piridínio que se estende para a região polar da micela [22].

**2.**

# **Materiais e Métodos**



## 2.1 Reagentes e preparação de soluções

Os surfactantes aniónicos utilizados: dodecil sulfato de sódio ( $\geq 98\%$ ), foi adquirido à Sigma, enquanto o 1,12-bis (sulfato de sódio) foi sintetizado no Grupo de Química Orgânica do Departamento de Química da Universidade de Coimbra.

A porfirina utilizada, 5, 10, 15, 20-Tetrakis-(N-metilpiridinium-4-il) tetraiodo, (TMePyP), foi sintetizada pelo Grupo de Química Orgânica do Departamento de Química da Universidade de Coimbra.

Todos os reagentes, surfactantes e porfirina, foram utilizados sem nenhuma purificação adicional, e todas as soluções foram preparadas utilizando água *Millipore-Q*. O pH das soluções preparadas não foi ajustado, sendo o seu valor correspondente ao pH natural das mesmas.

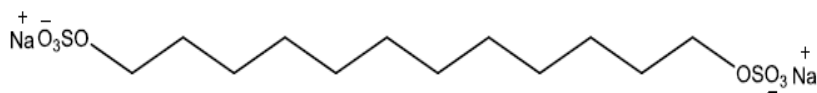
## 2.2 Síntese do surfactante do tipo bola e da porfirina

Alguns reagentes não foram adquiridos no mercado, mas sim sintetizados no nosso Departamento. A seguir é descrito o procedimento adoptado para a síntese do dodecil-1,12-bis(sulfato de sódio) e da porfirina 5,10,15,20-tetrakis-(N-metilpiridinium-4-il) tetraiodo.

### 2.2.1 Síntese do dodecil-1,12-bis(sulfato de sódio)

Para a síntese deste surfactante realizou-se o seguinte procedimento: a uma suspensão do dodecanodiol (10 mmol) em éter etílico (50 mL) foi adicionado ácido clorossulfónico (40 mmol) a temperatura inferior à 0 °C. Deixou-se reagir durante 1 hora à

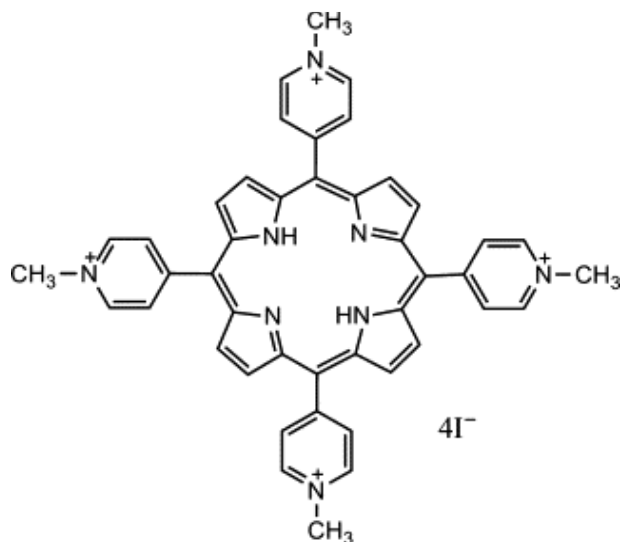
temperatura ambiente. A mistura reaccional foi neutralizada com uma solução etanólica de hidróxido de sódio 10% (m/v). O sólido resultante foi lavado primeiro com etanol quente e filtrado para a remoção de produtos secundários da reacção, e depois lavado com metanol. O metanol é evaporado, obtendo-se o produto final. O rendimento da síntese é de 69%.



**Figura2.1:** Estrutura química do 1,12-bis (sulfato de sódio).

### **2.2.2 Síntese da porfirina 5,10,15,20-tetrakis(*N*-metilpiridinium-4-il) tetraiodo**

Na síntese da porfirina foi usado o seguinte procedimento: a um excesso de iodometano (4 mL, 64.3 mmol) foi adicionado a uma suspensão da porfirina 5,10,15,20-tetrakis-(4-piridil) (100 mg, 162 mmol) em DMF (20 mL) seco. A mistura reaccional foi mantida em agitação durante cinco horas, a uma temperatura de quarenta graus (40°C) num balão fechado. Depois deste tempo, a mistura foi arrefecida, e o produto precipitado com éter dietílico. O precipitado foi filtrado e lavado com éter dietílico. O sólido foi recolhido numa mistura acetona/água (1:1) e recristalisado. O produto metilado foi filtrado, lavado com acetona e seco a vaco [28].



**Figura 2.2:** Representação da estrutura da porfirina 5,10,15,20-tetrakis-(*N*-metilpiridinium-4-il) tetraiodo.

## 2.3 Condutibilidade eléctrica

A condutibilidade eléctrica, é a capacidade dos materiais em conduzir corrente eléctrica. A condutibilidade das soluções depende de vários factores tais como: concentração dos iões em solução; mobilidade dos iões e da temperatura [23].

A condutividade eléctrica é medida através da imersão de dois eléctrodos de metal inerte na solução, aos quais é aplicada uma diferença de potencial capaz de fazer migrar os iões presentes na solução para os respectivos eléctrodos. Esta migração constitui um fluxo de corrente eléctrica [23]

A resistência eléctrica ( $R$ ), é a capacidade de um material resistir á passagem de corrente eléctrica. Esta é calculada através da lei de Ohm, (eq. 2.1).

$$R=V/I \quad (2.1)$$

onde: V é a diferença de potencial e I a intensidade de corrente.

A condutância (G) de uma dada solução é definida como o recíproco da resistência (R) (eq. 2.2):

$$G = 1/R \text{ (S)} \quad (2.2)$$

A condutibilidade (K) é obtida multiplicando a condutância (G) pela constante da célula (k) (eq. 2.3).

$$K = G * k \quad (2.3)$$

onde, k corresponde à razão entre a distancia entre os eléctrodos (d) e a área dos eléctrodos (a) (eq 2.4).

$$k = d/a \quad (2.4)$$

A resistência eléctrica das soluções em estudo foi medida através dum medidor automático LCR, modelo 4265 a 1 kHz, comercializado pela Wayne-Kerr, e uma célula de condutância de imersão com uma constante de 0.1178 cm<sup>-1</sup> e uma incerteza de 0.02 % [24]. O controlo da temperatura foi efectuado recorrendo a um banho termostático da Thermo Scientific, modelo Phoenix II B5, com uma incerteza de ±0.01 °C, e todas as soluções utilizadas na análise condutimétrica foram preparadas imediatamente antes da realização das medidas.

Numa experiência típica, 20 mL da solução da porfirina foram colocados na célula de condutibilidade; de seguida foram realizadas adições da solução de surfactante, recorrendo a uma micropipeta automática da Metrohm, modelo 765 Dosimate. A condutância específica das soluções foi medida após cada adição de surfactante e o valor obtido corresponde à média de três condutâncias iónicas (com uma incerteza inferior a 0.2%), determinadas recorrendo a um *software* desenvolvido no departamento de química da universidade de Coimbra.

## 2.4 Potenciometria

Ao longo do trabalho foram realizadas mediadas de pH das soluções de porfirina na ausência e na presença de várias alíquotas de SDS. Todas as experiências foram realizadas recorrendo a um *pH Meter Radiometer PHM 240*. Numa experiência típica, foram adicionadas alíquotas da solução de surfactante a 20 mL de uma solução 0,5 mM de porfirina. O potencial de eléctrodo foi registado após estabilização do sinal. Todas as medidas foram efectuadas à temperatura ambiente. As medidas de pH foram realizadas utilizando um eléctrodo conjugado Ingold U457-K7 e as soluções utilizadas nestas experiências foram preparadas imediatamente antes da medição. Previamente a cada conjunto de experiências, procedeu-se à calibração do eléctrodo, utilizando tampões pH 4 e 10 (WTW).

## 2.5 Espectrofotometria molecular Ultravioleta/Visível

A espectrofotometria molecular ultravioleta/visível é dos métodos analíticos mais usados em laboratórios químicos e clínicos, nas mais diferentes áreas. Esta técnica permite a determinação quantitativa de uma grande variedade de espécies orgânicas e inorgânicas.

A simplicidade e rapidez com que se obtêm resultados precisos e exactos, bem como o baixo custo do equipamento, são outras das vantagens que fazem desta técnica uma ferramenta poderosa na quantificação de espécies.

A espectrofotometria molecular, baseia-se na medida da transmitância,  $T$ , ou absorvância  $A$ , de soluções contidas em células transparentes, com um determinado caminho óptico. De modo geral, a concentração  $c$  de um analito, está directamente relacionada com a absorvância, segundo a lei de Beer-Lambert:

$$A = \log (I_0/ I) = \epsilon cl \quad (2.5)$$

onde  $\epsilon$  é o coeficiente de extinção molar,  $l$  é a espessura da amostra percorrida pela luz e  $I$  e  $I_0$  são a intensidade de luz transmitida e incidente, respectivamente.

No caso dos compostos inorgânicos, a absorção das espécies está associada a transições “d-d”, relativas ao metal em questão. No caso dos compostos orgânicos, os que possuem ligações duplas, absorvem na zona do ultravioleta de vácuo, ou seja, para comprimentos de onda inferiores a 200 nm. Os que possuem ligações duplas conjugadas, já absorvem em comprimentos de onda superiores a 200 nm, podendo mesmo chegar à região do visível [25].

São frequentemente encontrados desvios à proporcionalidade entre a absorvância medida e a concentração (equação 2.5). Alguns destes desvios representam limitações reais à lei de Beer-Lambert, outros são consequência da forma como as medidas das absorvâncias são feitas ou como mudanças químicas que resultam na variação das concentrações. Desta forma resultam dois tipos de desvios: instrumentais e químicos.

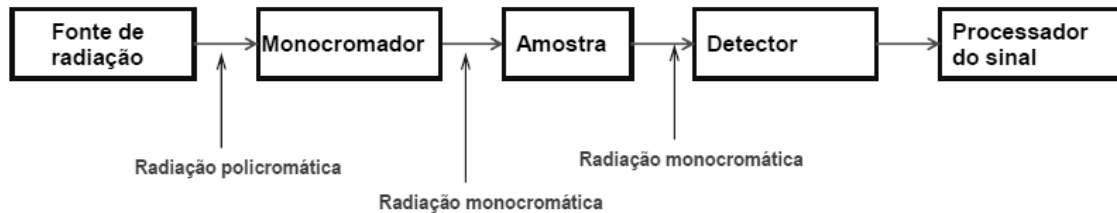
A (equação 2.5) só é válida para concentrações inferiores a 0,1 M. Para concentrações superiores, as interações entre as moléculas afecta a distribuição da carga, alterando o coeficiente de extinção molar.

Os desvios químicos ocorrem quando um analito dissocia, associa ou reage com um solvente, de tal modo que se forma um produto que tem um espectro de absorção diferente do analito

A lei de Beer-Lambert só é válida para radiação monocromática, ou seja, para um comprimento de onda ( $\lambda$ ) específico. No entanto não é possível gerar radiação com apenas um comprimento de onda. A variação da resposta do detector e problemas de flutuação da fonte, são outros factores que podem levar a desvios instrumentais.

Os instrumentos capazes de registar a absorvância ou transmitância em função do comprimento de onda são chamados espectrofotómetros. Este registo é chamado de espectro de absorção ou espectro de transmissão. O espectro de absorção é característico para cada espécie química, sendo possível a identificação de uma espécie através do seu espectro

Os espectrofotômetros contêm cinco componentes principais, fontes de radiação, monocromador, recipientes para as amostras, detectores e processadores de sinal. Na Figura 1.3.1 está representado um esquema básico de um espectrofotómetro.



**Figura 2.3:** Diagrama esquemático dos componentes básicos de um espectrofotómetro.

Os espectrofotómetros variam na sua complexidade e desempenho e estes podem ser de dois tipos:

Espectrofotómetros de feixe simples: neste tipo de aparelhos existe apenas um feixe de radiação. Assim a determinação da absorvância para uma amostra é efectuada em duas etapas. Numa primeira etapa mede-se a intensidade de radiação que chega ao detector, após passar pela solução de referência. Em seguida, substitui-se a referência pela amostra e faz-se a determinação da absorvância.

Espectrofotómetros de duplo feixe: dois feixes de radiação são formados, por um espelho que divide o feixe proveniente do monocromador. Um feixe passa pela solução de referência (branco) até ao transdutor e o segundo feixe, passa ao mesmo tempo através da amostra até o segundo transdutor. Seguidamente é calculada a diferença de transmitância entre os dois feixes, que nos dá a absorvância.

As fontes de radiação mais comuns baseiam-se na incandescência e são muito práticas no infravermelho e no visível, mas devem actuar a temperaturas elevadas na gama do ultravioleta. As fontes de radiação são constituídas por filamentos de materiais que são excitados por descargas eléctricas com elevada voltagem ou aquecimento eléctrico.

Os monocromadores têm como função seleccionar os comprimentos de onda pretendidos para a análise. É constituído de uma fenda de entrada, de um elemento de dispersão de radiação e de uma fenda de saída. O elemento de dispersão pode ser um prisma ou uma rede de difracção.

Nos monocromadores prismáticos, a radiação policromática, proveniente da fonte de radiação, passa pela fenda de entrada e incide sobre a face de um prisma, onde é dispersa.

Nos monocromador de rede de difracção, uma placa transparente com inúmeras ranhuras paralelas, e à mesma distância, dispersam a radiação policromática através do fenómeno de interferência, e a dispersão resultante é linear. As redes de difracção têm melhor resolução que os prismas e podem ser utilizadas em todas as regiões espectrais.

O detector mais usado em espectrofotometria de absorção é o tubo fotomultiplicador. Este dispositivo é constituído por um tubo de vidro ou quartzo sob vácuo, e placas metálicas convertendo radiação em corrente eléctrica. A radiação ao incidir nas placas vai induzir uma corrente eléctrica. Como as placas estão sujeitas a uma diferença de potencial, o sinal é amplificado, de modo que se consegue detectar e registar sinais muito baixos de corrente eléctrica.

A análise qualitativa, através da espectrofotometria de UV-visível é feita pela análise do espectro de absorção, onde é possível determinar qual a espécie química presente na amostra. Também é possível detectar contaminações ou processos de decomposição de matérias-primas pela comparação dos espectros de absorção da matéria e do padrão da mesma.

Numa experiência típica, prepararam-se as amostras adicionando diferentes alíquotas da solução de surfactante, a 5 mL de uma solução 1.0 mM de porfirina, a qual é deixada em agitação contínua, durante pelo menos 5 minutos e centrifugada antes de realizar a medição. As medidas de absorvância óptica foram obtidas através de um espectrofotómetro de UV-VIS Shimadzu UV-2450, usando um comprimento de onda de absorção entre 400 e 800 nm.



## **2.6 Turbidimetria**

De forma a identificar a existência de uma nova fase nas soluções aquosas de porfirina, após a adição de surfactante, foi usada a técnica de transmitância óptica, que se baseia na medida da dispersão da luz por uma solução. Numa experiência típica, prepararam-se as amostras adicionando diferentes alíquotas da solução de surfactante, a 5 mL de uma solução 1.0 mM de porfirina, a qual é deixada em agitação contínua, durante pelo menos 5 minutos, antes realizar a medição. As medidas de turbidez foram realizadas utilizando um espectrofotômetro de UV-VIS Shimadzu UV-2450, usando um comprimento de onda de absorção de 700 nm.

## **2.7 Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformadas de Fourier**

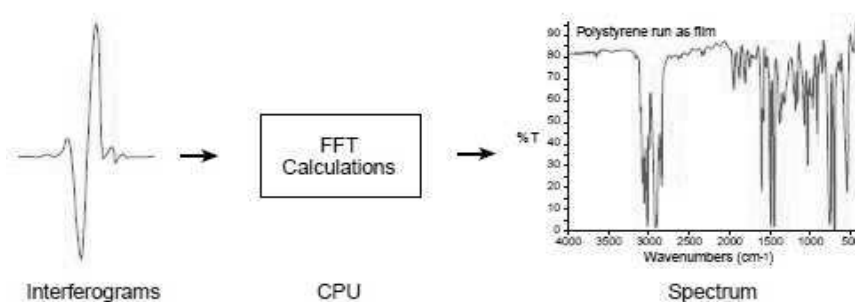
A espectroscopia vibracional é uma das técnicas espectroscópicas mais usadas para a identificação de compostos.

Na espectroscopia de infravermelho, a radiação IV passa através de uma amostra. Parte da radiação infravermelha é absorvido pela amostra e outra parte passa através dela (transmitida).

Um espectro de infravermelho representa uma impressão digital de uma amostra com picos de absorção que correspondem às frequências das vibrações entre as ligações dos átomos que constituem o material. Porque cada material diferente é uma combinação única de átomos, não há dois compostos que produzam o mesmo espectro de infravermelho. Portanto, a espectroscopia de infravermelho pode resultar em uma identificação positiva (análise qualitativa) de cada tipo diferente de material. Além disso, o tamanho dos picos do espectro é uma indicação directa da quantidade de material presente.

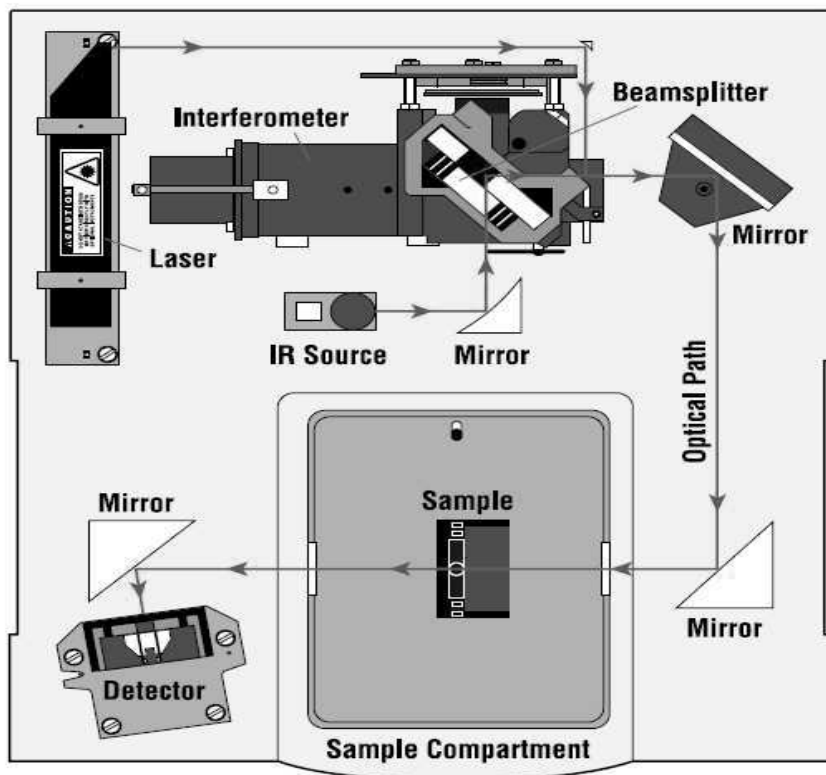
Com algoritmos de software modernos, a espectroscopia infravermelho é uma excelente ferramenta para análise quantitativa.

Espectrometria no infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), foi desenvolvido a fim de ultrapassar as limitações encontradas nos instrumentos dispersivos. A principal dificuldade foi o lento processo de varrimento de todos os comprimentos de onda. Era necessário um método para a medição de todas as frequências simultaneamente, em vez de individualmente. A solução foi desenvolvida, com um dispositivo óptico simples chamado interferômetro. O interferômetro produz um único tipo de sinal que tem todas as frequências "codificadas" em que o sinal pode ser medido muito rapidamente, geralmente na ordem de um segundo. Assim, o tempo por cada análise é reduzido para alguns segundos, em vez de vários minutos. É necessário um meio de "descodificar" as frequências individuais. Isto pode ser conseguido por meio de uma técnica matemática conhecida como transformadas de Fourier. Esta transformação é realizada pelo computador que, em seguida, apresenta ao utilizador a informação pretendida para a análise espectral.



**Figura 2.4:** Transformação de um interferograma em sinal espectral.

Porque é necessário que haja uma escala relativa da intensidade de absorção, um espectro de fundo também deve ser medido. Esta é, normalmente, uma medição com nenhuma amostra no feixe. Isto pode ser comparado com a medição com a amostra no feixe para determinar a "percentagem de transmitância." Esta técnica resulta num espectro, que tem todas as características instrumentais removidos. Assim, todas as características espectrais que estão presentes são rigorosamente, devido à amostra. Uma única medida de fundo pode ser usado para muitas medições das amostras, porque este espectro é característica do aparelho [29].



**Figura 2.5:** Esquema de um espectrofotômetro FTIR.

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram adquiridos à temperatura ambiente no modo de transmissão, utilizando um espectrômetro Nicolet 6700 FTIR da Thermo Scientific. Os espectros foram adquiridos entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  com uma média de 64 varrimentos e uma resolução espectral de 2  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram moídas, misturadas com KBr de qualidade espectroscópica e previamente seco a 110°C e prensadas em forma de pastilhas.

## 2.8 Termogravimetria

Os métodos de análise térmica, são o conjunto de técnicas que estuda o efeito da temperatura numa amostra. Um evento térmico pode ser estudado, fazendo variar uma propriedade térmica, como a temperatura, de forma a obter um termograma.

Existem várias técnicas para análise térmica como por exemplo: termogravimetria (TG); análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC). Para melhores resultados o ideal é combinar estas técnicas.

A termogravimetria baseia-se na alteração da massa em função da temperatura. Como é possível controlar a atmosfera, por exemplo com oxigénio ou azoto, pode-se estimular ou anular reacções de oxidação. Durante o processo de aquecimento, os materiais passam por várias perdas de massa que dão origem a curvas características no termograma. A estas perdas de massa podem ser associadas reacções químicas como: oxidação, perda de água de cristalização, formação de óxidos ou pirólise.

No que diz respeito à instrumentação, esta consiste numa micro-balança (termobalança) com um prato para a amostra, colocada dentro de um forno, cuja temperatura pode ser controlada com precisão [30].

As amostras para a análise termogravimétrica (TG) foram transferidas para cadinhos de porcelana abertos e analisadas recorrendo a um analisador termogravimétrico 209 F3 Tarsus da Netzsch, a uma velocidade de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  utilizando azoto como gás de purga ( $20\text{ mL min}^{-1}$ ).

**3.**

**Resultados e**

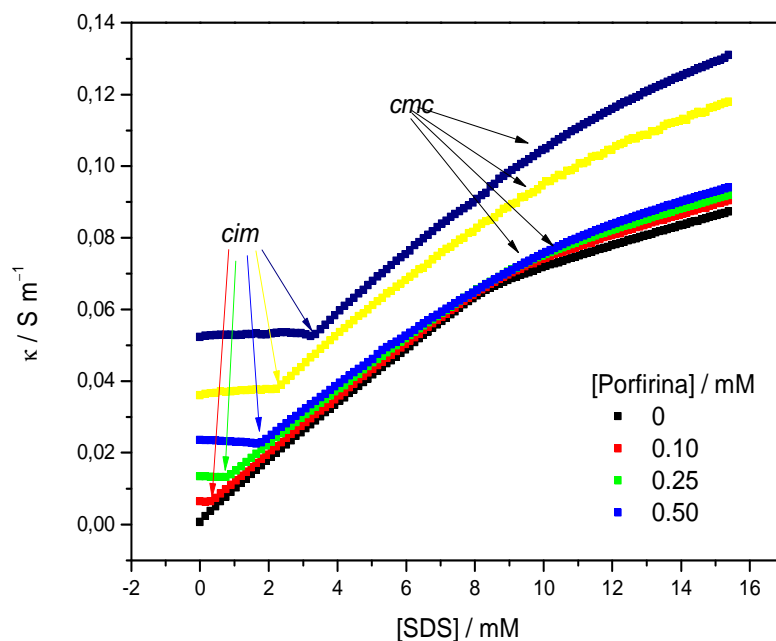
**Discussão**

## 3.1 Sistema Porfirina + SDS

### 3.1.1 Condutibilidade

#### Efeito da presença de porfirina na zona pré-micelar

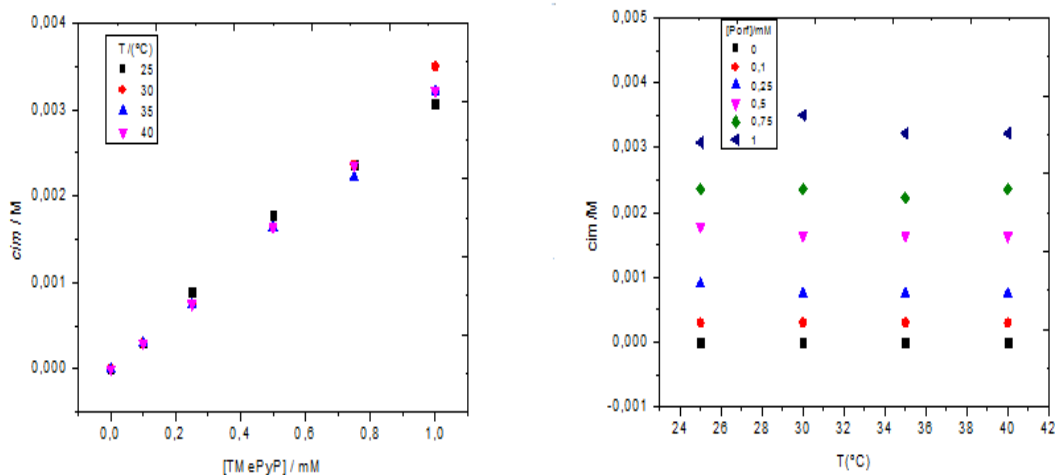
A existência, em solução aquosa, de porfirinas catiónicas e de surfactantes aniónicos, resulta em alterações significativas nas propriedades físico-químicas da solução. A presença de porfirinas catiónicas em soluções de dodecil sulfato de sódio (SDS), origina uma alteração drástica na estrutura da solução, principalmente na região pré-micelar. Na Figura 3.1 está representado o perfil condutimétrico característico de uma solução aquosa de SDS, na ausência e na presença da porfirina em estudo. Considerando o efeito da concentração de SDS na condutibilidade eléctrica da solução aquosa de surfactante (Figura 3.1), é possível identificar duas regiões distintas em função da concentração de SDS. O ponto de transição entre estas duas zonas de diferentes declives, corresponde à concentração micelar crítica (*cmc*) do surfactante. Este ponto de inflexão, corresponde à concentração à qual começa a ocorrer formação de micelas. Após este ponto observa-se um menor declive nos valores da condutibilidade, o que sugere um menor número de espécies livres em solução, o que se justifica pela diminuição de contra-íões em solução, que garante a estabilidade electrostática dos grupos iónicos nas micelas.



**Figura 3.1:** Efeito da adição de SDS na condutibilidade das soluções aquosas de porfirina, a 25°C.

Nas soluções contendo porfirina, a adição de SDS dá origem a mais um ponto de transição (fig 3.1), que corresponde à concentração de SDS para a qual ocorre uma forte interação entre a porfirina e o SDS [53, 54]. Até este ponto não se observa um aumento significativo da condutibilidade com o aumento da concentração do surfactante. Isto é justificado pela formação de espécies carregadas de maior tamanho e/ou pela neutralização de carga das espécies iónicas. Ambos os casos sugerem a formação de agregados envolvendo a porfirina tetracatiónica ( $\text{Porf}^{4+}$ ) e o ião dodecil sulfato ( $\text{DS}^-$ ). A concentração de SDS à qual toda a porfirina em solução é consumida pode ser definida como uma concentração de interação máxima (*cim*). Os valores da concentração de interação máxima foram obtidos, determinando o ponto de inflexão. Verifica-se também, que ao contrário do que acontece com sistemas envolvendo SDS e iões trivalentes [55], a adição de SDS à solução de porfirina conduz a uma interação imediata, o que leva a supor que esta é essencialmente electrostática.

Na Figura 3.2 está apresentado o efeito da temperatura (25, 30, 35 e 40 °C) e da concentração inicial de porfirina (0,1, 0,25, 0,5, 0,75 e 1,0 mM) na concentração de interação máxima.



**Figura 3.2:** Efeito da concentração de porfirina e da temperatura na  $c_{im}$ .

Da análise da Figura 3.2 pode-se concluir que a  $c_{im}$  aumenta com o aumento da concentração da porfirina, no entanto, é independente da temperatura. Através do cálculo do declive da relação linear entre a  $c_{im}$  e a concentração inicial de porfirina é possível obter a estequiometria da reacção. O valor obtido para a estequiometria da reacção foi entre 3,1 e 3,5, para as diferentes temperaturas. O facto de a  $c_{im}$  ser independente da temperatura, sugere que as interacções são predominantemente iónicas e não de natureza hidrofóbicas que são interacções de curto alcance.

### Efeito da porfirina no processo de micelização do SDS

Na Figura 3.1, o segundo ponto de transição, corresponde ao início da formação de micelas do SDS, ou seja, da  $cmc$  do surfactante. Este ponto pode ser determinado através de duas formas: utilizando o modelo da intercepção das rectas que se ajustam às regiões pré- e pós-micelar ou através dos parâmetros de ajuste à curva da primeira derivada [27,



56]. A partir dos dados da variação da condutância específica em função da concentração de SDS, podemos verificar que a micelização do SDS,  $cmc^{ap}$ , na presença de porfirina, ocorre para concentrações de SDS superiores à  $cmc$  do surfactante em solução aquosa. No entanto, considerando que a porfirina é tetracatiónica e, portanto, contribui para o aumento da força iónica da solução, a micelização do SDS deverá ocorrer a valores inferiores à  $cmc$ . Contudo, tendo em conta a concentração de SDS necessária para a formação dos agregados, a concentração micelar do SDS deverá ser recalculada através da equação:  $cmc^* = cmc^{ap} - cim$ . Da análise dos valores apresentados na Tabela 3.1 pode-se observar que na presença de porfirina origina uma  $cmc^*$  menor que a  $cmc$  do SDS, excepto na solução de porfirina 0,1 mM. No entanto, a  $cmc^*$  não varia na gama de temperatura estudada.

**Tabela 3.1:** Efeito da temperatura e concentração da porfirina na concentração micelar crítica ( $cmc^*$ ) e grau de dissociação de contra iões na micela ( $\alpha$ ) do SDS.

[Porf]/mM	T/K	$cmc^*/M$	Erro	$\alpha$	Erro
0	298,15	0,00826	0,0000	0,417	0,002
0,1	298,15	0,00838	0,0002	0,405	0,026
0,25	298,15	0,00817	0,0001	0,381	0,010
0,5	298,15	0,00816	0,0004	0,342	0,036
0,75	298,15	0,00820	0,0002	0,278	0,025
1	298,15	0,00823	0,0001	0,237	0,010

[Porf]/mM	T/K	$cmc^*/M$	Erro	$\alpha$	Erro
0	303,15	0,0083	0,00004	0,433	0,005
0,1	303,15	0,0084	0,00005	0,423	0,005
0,25	303,15	0,0081	0,00007	0,412	0,008
0,5	303,15	0,0079	0,00016	0,368	0,024
0,75	303,15	0,0081	0,00006	0,319	0,011
1	303,15	0,0080	0,00004	0,289	0,008

[Porf]/mM	T/K	$cmc^*/M$	Erro	$\alpha$	Erro
0	308,15	0,0084	0,000053	0,459	0,008
0,1	308,15	0,0084	0,0001	0,456	0,012
0,25	308,15	0,0083	0,000087	0,440	0,010
0,5	308,15	0,0080	0,00016	0,412	0,024
0,75	308,15	0,0081	0,000085	0,360	0,022
1	308,15	0,0080	0,000076	0,324	0,010

[Porf]/mM	T/K	$cmc^*/M$	Erro	$\alpha$	Erro
0	313,15	0,0088	0,00018	0,480	0,023
0,1	313,15	0,0085	0,00005	0,481	0,006
0,25	313,15	0,0085	0,00005	0,467	0,006
0,5	313,15	0,0083	0,00039	0,439	0,033
0,75	313,15	0,0082	0,00004	0,388	0,007
1	313,15	0,0081	0,00004	0,355	0,007

Além da  $cmc^*$ , foi ainda avaliada a dependência do grau de dissociação dos contra iões na micela ( $\alpha$ ) de SDS, que representa uma medida da carga efectiva da micela. Os valores de  $\alpha$  são determinados recorrendo à razão entre os declives das regiões pré- e pós-micelar do gráfico  $\kappa$  versus [SDS]. Uma análise dos valores da  $cmc^*$  e  $\alpha$  obtidos,

demonstra que enquanto a  $cmc^*$  não depende na concentração inicial da porfirina nem da temperatura, o  $\alpha$  depende destes dois factores. No entanto, é possível observar que  $\alpha$  aumenta com o aumento da temperatura e diminui com o aumento da concentração inicial de porfirina. O facto de  $\alpha$  diminuir com o aumento da concentração inicial de porfirina é contrário ao que acontece no caso dos sais, onde este valor tende a aumentar [5].

### Termodinâmica do processo de micelização

De modo a calcular os parâmetros termodinâmicos da micelização do SDS, assumiu-se que a micelização pode ser tratada segundo o modelo de “acção de massas”, descrito na secção 1.2.2. A determinação da energia de Gibbs de micelização ( $\Delta G_m^0$ ), entalpia de micelização ( $\Delta H_m^0$ ) e entropia de micelização ( $\Delta S_m^0$ ), foram obtidas segundo as Equações 1.13, 1.14 e 1.15, respectivamente:

$$\Delta G_m^0 = (2 - \alpha)RT \ln(X) \quad (1.13)$$

$$\Delta H_m^0 = -RT^2 \left[ (2 - \alpha) \frac{d \ln(X)}{dT} + \ln X \frac{d(1-\alpha)}{dT} \right] \quad (1.14)$$

$$\Delta S_m^0 = \frac{\Delta H_m^0 - \Delta G_m^0}{T} \quad (1.15)$$

Nas equações anteriores,  $X$  representa a fracção molar de surfactante correspondente à concentração micelar crítica. Na Equação 1.14, o termo  $d(1-\alpha)/dT$  foi obtido através do ajuste linear dos dados experimentais de  $(1-\alpha)$  em função da  $T$ , onde se usou o declive

correspondente (tabela 3.2). O factor  $(\ln(X))$  é constantes na gama de temperaturas em estudo, sendo o desvio padrão dos valores médios da fracção molar de surfactante  $((\ln X)_{av})$ , para as diversas temperaturas, inferior a 0.32%.; conseqüentemente, a equação 1.14 deve ser re-escrita como:

$$\Delta H_m^0 = -RT^2 \left[ \ln X \frac{d(1-\alpha)}{dT} \right] \quad (3.1)$$

Os parâmetros de ajuste e os valores médios considerados no cálculo dos parâmetros termodinâmicos estão representados na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2:** Parâmetros de ajuste e valores médios utilizados na determinação da entalpia de micelização

[porf]/mM	$(\ln(cmc))_{AV}$	Erro	$(d(1-\alpha)/dT) (10^{-3}K^{-1})$
0	-8,78	(±0,32)	-4,20
0,1	-8,80	(±0,08)	-5,30
0,25	-8,82	(±0,20)	-5,70
0,5	-8,84	(±0,23)	-6,80
0,75	-8,83	(±0,06)	-7,40
1	-8,83	(±0,15)	-7,80

Com base nos dados apresentados nas Tabelas 3.1 e 3.2, e das equações anteriores é possível calcular as funções termodinâmicas, que se encontram resumidas na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3:** Efeito da concentração de porfirina e da temperatura nos parâmetros termodinâmicos da micelização do SDS

[Porf]/mM	$\Delta G_m^0/(KJ mol^{-1})$	$\Delta H_m^0/(KJ mol^{-1})$	$\Delta S_m^0/(J K^{-1} mol^{-1})$
0	-34,6	-27,3	24,4
0,1	-34,8	-34,5	1,2
0,25	-35,4	-37,1	-5,8
0,5	-36,3	-44,4	-27,3
0,75	-37,7	-48,3	-35,7
1	-38,5	-50,9	-41,6

[Porf]/mM	$\Delta G_m^0/(KJ mol^{-1})$	$\Delta H_m^0/(KJ mol^{-1})$	$\Delta S_m^0/(J K^{-1} mol^{-1})$
0	-34,8	-28,2	21,7
0,1	-35,0	-35,6	-2,1
0,25	-35,3	-38,4	-10,1
0,5	-36,4	-45,9	-31,3
0,75	-37,4	-49,9	-41,2
1	-38,1	-52,7	-47,9

[Porf]/mM	$\Delta G_m^0/(KJ mol^{-1})$	$\Delta H_m^0/(KJ mol^{-1})$	$\Delta S_m^0/(J K^{-1} mol^{-1})$
0	-34,8	-29,2	18,1
0,1	-34,8	-36,8	-6,5
0,25	-35,2	-39,7	-14,4
0,5	-36,0	-47,4	-37,1
0,75	-37,1	-51,6	-46,9
1	-38,0	-54,4	-53,2

[Porf]/mM	$\Delta G_m^0/(KJ mol^{-1})$	$\Delta H_m^0/(KJ mol^{-1})$	$\Delta S_m^0/(J K^{-1} mol^{-1})$
0	-34,7	-30,1	14,5
0,1	-34,7	-38,0	-10,4
0,25	-35,1	-41,0	-18,8
0,5	-35,8	-49,0	-42,1
0,75	-37,0	-53,3	-51,8
1	-37,8	-56,2	-58,7

A energia livre de Gibbs de micelização do SDS, na presença de porfirina, mostra que a micelização não é favorecida por aumento da temperatura. Podemos verificar que a presença de porfirina leva a uma energia de Gibbs de micelização ligeiramente inferior

(cerca de 3 a 4 kJ/mol) à do surfactante em solução aquosa. Estes resultados demonstram que a micelização é favorecida pela presença de porfirina em solução, muito provavelmente em consequência do aumento da força iónica da solução. É também de realçar que esta diminuição da energia livre de Gibbs ocorre em consequência da alteração do grau de dissociação dos contra-íões, e não da variação da concentração micelar crítica. Uma análise mais detalhada da variação de entropia e entalpia de micelização ajuda à compreensão sobre quais as forças envolvidas no processo de formação das micelas.

A micelização do SDS na presença de porfirina é um processo entálpico ( $|\Delta H_m^0| > |T\Delta S_m^0|$ ), no entanto, com o aumento da concentração de porfirina, o factor entrópico torna-se mais significativo, embora negativo. A variação de  $\Delta H_m^0$  resulta da contribuição de uma série de factores, tais como a desidratação da cadeia alquílica para a formação da micela, as interações hidrofóbicas das cadeias hidrocarbonadas ou as interações iónicas entre o grupo iónico e os contra-íões. Podemos também observar que, em geral, a variação de entropia diminui com o aumento da concentração de porfirina e temperatura. Ao aumentarmos a temperatura, as ligações de hidrogénio entre as moléculas de água, existentes em solução, diminuem e, conseqüentemente, a diminuição da estruturação das moléculas de água localizadas junto da cadeia hidrofóbica terá uma menor influência na variação de entropia. É ainda de notar que a pequena, ou desfavorável, contribuição da variação de entropia de micelização confirma que as interações porfirina-SDS não são, de todo, de natureza hidrofóbica. Isto está de acordo com as hipóteses inferidas nas secções anteriores.

Como foi referido anteriormente, da contribuição de todos os factores, ocorre de forma que a energia de Gibbs se mantenha constante; neste contexto, pretendemos avaliar se tal constância do  $\Delta G_m^0$  é consequência do efeito de compensação que ocorre entre a entalpia e entropia de micelização. Assumindo que a micelização ocorre em dois passos: a desidratação da cadeia hidrofóbica do surfactante e a agregação destas cadeias para a formação da micela, o fenómeno de compensação poderá ser descrito pela equação 3.2 [51],

$$\Delta H_m^0 = \Delta H_m^* + T_c \Delta S_m^0 \quad (3.2)$$

onde:  $T_c$  é a temperatura de compensação, que está directamente relacionada com as interações soluto-soluto e soluto-solvente, ou seja, é uma medida da dessolvatação no processo de micelização, e  $\Delta H_m^*$  é a intercepção dos factores de compensação, a qual nos dá o efeito do calor correspondente a  $\Delta S_m^0 = 0$ , podendo ser interpretado como uma medida das interacções soluto-soluto [51,52]. Na Tabela 3.5 estão listados os parâmetros de ajuste,  $T_c$  e  $\Delta H_m^*$ , determinados pela regressão linear dos dados experimentais (Tabela 3.3)

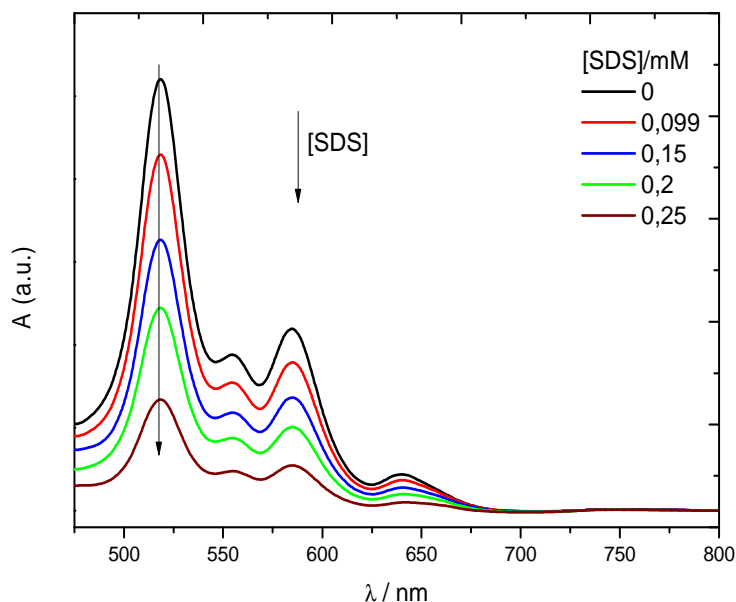
**Tabela 3.3:** Efeito da concentração de porfirina na temperatura de compensação,  $T_c$ , e na entalpia de micelização do SDS,  $\Delta H_m^*$ .

[Porf]/mM	$T_c$ /K	Erro	$\Delta H_m^*$ (KJ/mol)	Erro	$R^2$
0	280	(±12)	-34,2	(±0,2)	0,99449
0,1	301	(±11)	-34,9	(±0,1)	0,99569
0,25	295	(±1)	-35,4	(±0,01)	0,99998
0,5	302	(±14)	-36,3	(±0,5)	0,9939
0,75	306	(±8)	-37,3	(±0,4)	0,99786
1	309	(±10)	-38,0	(±0,5)	0,99707

Pela análise da tabela, e comparando com os valores da temperatura de compensação do SDS em água, 270-294 K [53], podemos observar que o processo de micelização na presença de iões de porfirina não ocorre sob as mesmas condições estruturais que em água pura. Observa-se um ligeiro aumento da  $T_c$  com o aumento da concentração de porfirina. Este facto pode dever-se à diminuição da estrutura organizada da água, com o aumento da concentração de porfirina.

### 3.1.2 Estudo das interações TMePyP/SDS por espectrofotometria molecular

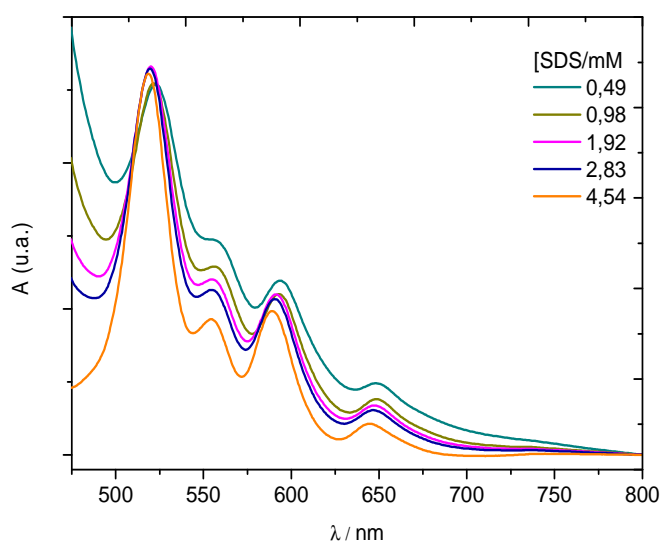
Para melhor compreender as interações do sistema TMePyP + SDS, recorreu-se à espectrofotometria molecular na região do visível. Como referido na secção 1.2, as porfirinas possuem bandas de absorção típicas nesta região espectral [1]. Os espectros de absorção na região do visível, para um comprimento de onda entre os 450 e os 800 nm, de soluções de TMePyP de concentração 0,1 mM, e várias concentrações de SDS encontram-se apresentados nas Figuras 3.3 a 3.5. As diferentes concentrações de SDS foram escolhidas com base nas diferentes zonas de interação obtidas por condutimetria (Figura 3.1); i.e.,  $[SDS] < mic$  (Figura 3.3),  $mic < [SDS] < cmc^{ap}$  (Figura 3.4), e  $[SDS] > cmc^{ap}$  (Figura 3.5). A Figura 3.3. apresenta, portanto, o efeito da adição de SDS a uma solução de TMePyP, na zona de interação.



**Figura 3.3:** Espectro de absorção da porfirina em soluções contendo SDS de concentração inferior ao *mic*.

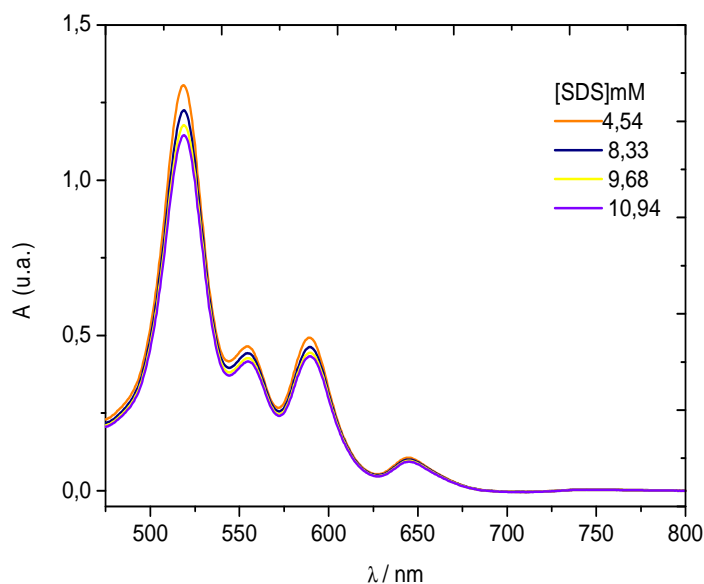


Pela análise da figura 3.3 observa-se uma diminuição da absorvância com o aumento da concentração de SDS. Neste caso, as características do espectro não se alteram, o que indica que apenas está a diminuir a quantidade de porfirina livre em solução. Esta zona, corresponde então à zona de interacção, em que o SDS interage com a porfirina, formando um precipitado. Para concentrações de SDS superiores à *cmc*, e inferiores à  $cmc^{ap}$ , verifica-se que os espectros de absorção apresentam alterações no máximo de absorção em função do crescente aumento das razões molares  $[SDS]/[TMePyP]$ , especialmente para os comprimentos de onda de 584 e 640 nm, assim como diminuição do máximo de absorção para os comprimentos de onda 518, 584 e 640 (Figura 3.4). A variação do comprimento de onda de absorção máximo para o vermelho sugere a existência em solução de novas espécies ou ambiente químico diferente ao da porfirina livre. O deslocamento para maiores comprimentos de onda dos espectros no início da redissolução, relativamente aos da zona de interacção, indica que os agregados formados podem ser do tipo J (lado a lado) [57]. É interessante ainda verificar que embora esta zona de concentrações corresponda àquela onde ocorre redissolução do precipitado SDS-TMePyP a absorvância não aumenta com o aumento da concentração de SDS. Este resultado é, de facto, intrigante, e deverá ser confirmado no futuro.



**Figura 3.4:** Espectro de absorção da porfirina para várias concentrações de SDS. (Zona de redissolução)

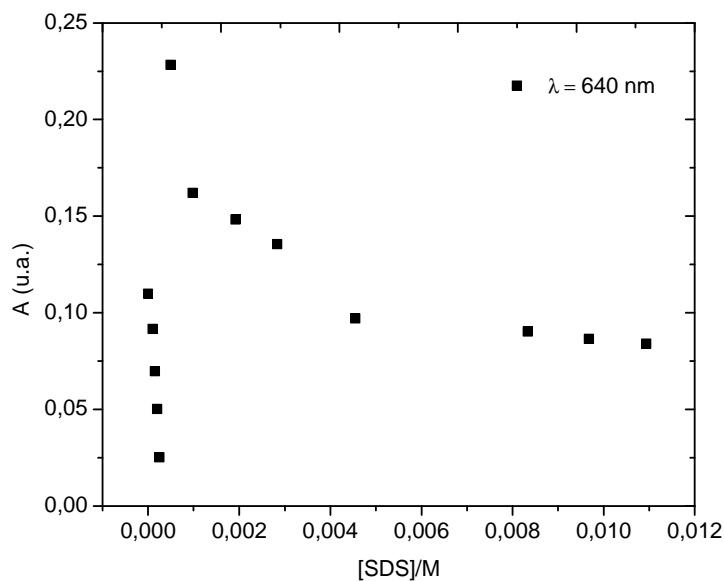
Na figura 3.5 está representada a variação no espectro de absorção da porfirina na terceira zona da Figura 3.1, i.e., onde a concentração de SDS é superior à  $cmc^{ap}$ .



**Figura 3.5:** Espectro de absorção da porfirina para várias concentrações de SDS. (Zona pós micelar).

Pela análise da figura 3.5 pode-se verificar que não existem alterações significativas, tanto na absorvância, como nas características do espectro. Nesta zona os monómeros da porfirina encontram-se encapsulados nas micelas. Outra possibilidade é a porfirina estar totalmente redissolvida. No caso de a porfirina estar encapsulada nas micelas, a posição dos monómeros não será no centro, mas intercalados entre as cadeias hidrofóbicas do SDS e com os grupos piridil deslocados para a região dos grupos polares da micela [22, 57].

De forma a percebermos melhor qual o efeito das interações SDS-TMePyP no espectro de absorção, e como se conjuga com os estudos por condutibilidade eléctrica, representou-se a variação da absorvância com o aumento da concentração de SDS, para as diferentes razões molares  $[SDS]/[TMePyP]$  a um comprimento de onda de 640 nm (Figura 3.6).

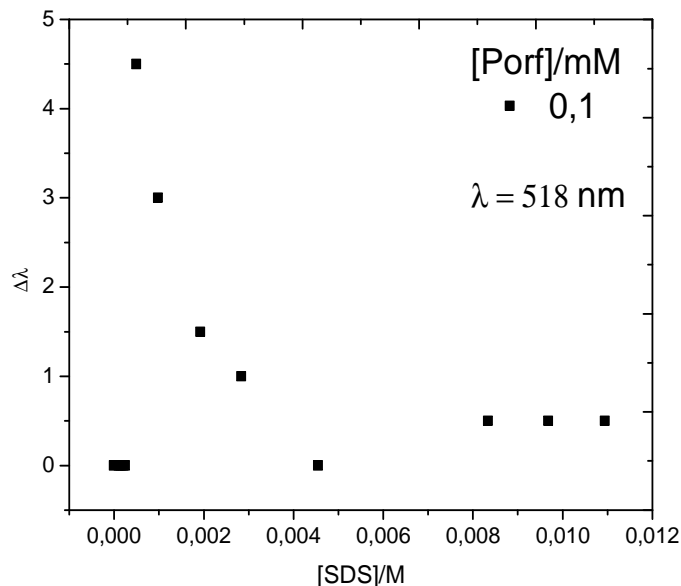


**Figura 3.6:** Variação da absorvância dos espectros da porfirina a 640 nm.

Da representação gráfica da absorvância em função da concentração de SDS (Figura 3.6), pode-se observar três zonas distintas, como verificado na condutibilidade. A primeira, onde se observa uma diminuição significativa da absorvância com o aumento da concentração de SDS. Uma segunda zona onde há inicialmente um aumento da absorvância, seguido de uma diminuição, até se manter constante numa terceira zona. Pelo cálculo dos diferentes pontos de inflexão verifica-se que estes, ocorrem para razões molares de 2,5 e 50. Todos estes valores estão em acordo com os obtidos por condutibilidade eléctrica.

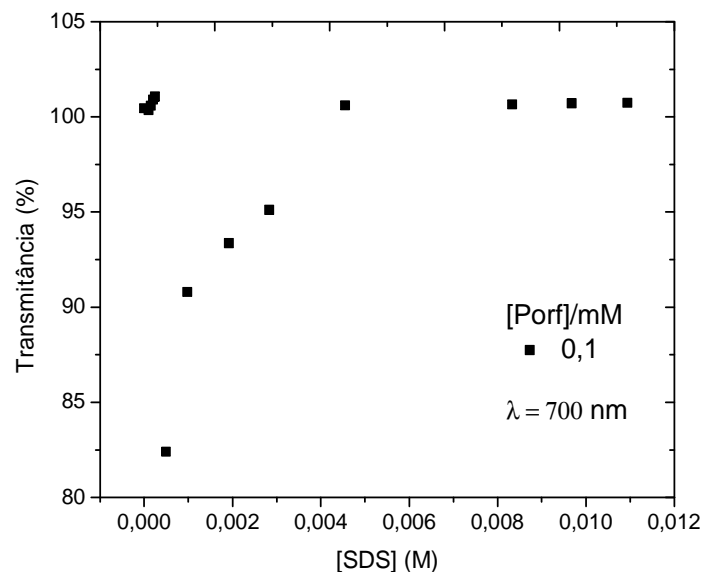
Como foi registado anteriormente, a adição de diferentes quantidades de SDS, a uma solução aquosa de porfirina, regista alterações no comprimento de onda de máxima absorção (Figura 3.7). Numa primeira zona não se observa alterações no máximo de absorção, indicando que se está na presença do mesmo ambiente químico. Na segunda zona o comprimento de onda de absorção máxima sofre um desvio para maiores comprimentos de onda. Estes desvios indicam a existência de diferentes ambientes químicos ou novas espécies em solução. Na terceira zona, o comprimento de onde de máxima absorção não se altera. Nesta zona, a concentração de surfactante é superior à sua

$cmc^{ap}$  e já não existe porfirina livre em solução, pelo que, a adição de surfactante não altera as propriedades electrónicas da solução



**Figura 3.7:** Variação do máximo de absorção nos espectros da porfirina, para um comprimento de onda de 518 nm.

Com o objectivo de obter informações adicionais relativamente ao mecanismo de interacção entre a porfirina e o SDS, foram realizadas medidas de transmitância óptica das soluções, as quais permitem acompanhar a formação de novas espécies (Figura 3.8). As medidas de transmitância foram recolhidas a 700 nm, correspondente a um comprimento de onda onde a porfirina não possui absorção.

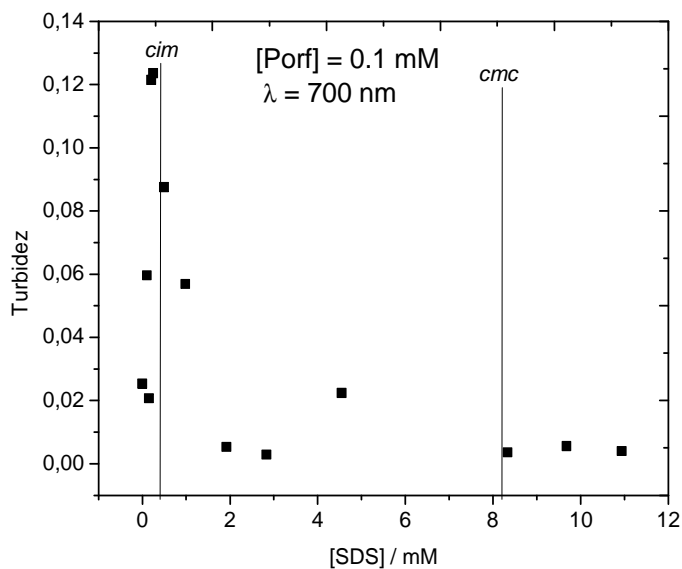


**Figura 3.8:** Variação da transmitância dos espectros de porfirina a 70 nm.

Da análise da Figura 3.8 pode-se observar que na gama de concentrações correspondente à zona de redissolução ( $mic < [SDS] < cmc^{ap}$ ), existe uma variação significativa na transmitância das soluções de porfirina. Após a zona de interacção, o precipitado começa a redissolver com o aumento da concentração de SDS. A redissolução leva à formação de espécies com propriedades electrónicas diferentes da porfirina, que apresentam absorção a um comprimento de onda de 700 nm.

### 3.1.3 Turbidimetria e formação de uma nova fase

De acordo com os resultados, para concentrações inferiores à *cmc* do SDS, existe uma associação entre a porfirina catiónica e os aniões dodecil sulfato. O ambiente químico em que se encontra a porfirina será diferente consoante a gama de concentrações de surfactante. De modo a aprofundar o mecanismo de interacção entre a porfirina e o SDS, recorreu-se a técnicas como a turbidimetria, e potenciometria. A adição de uma solução de SDS 0,05 M, a uma solução aquosa 0,1 mM de porfirina origina um aumento da turbidez da mistura (Figura 3.9).



**Figura 3.9:** Variação da turbidez de uma solução de porfirina com o aumento da concentração de SDS.

Da análise da figura 3.9 verifica-se que esta turbidez é máxima quando é atingida a concentração de interação máxima (*cim*). Para razões molares superiores à zona de turbidez máxima, ocorre uma diminuição acentuada da turbidez da solução, sendo que esta se torna nula para valores de concentração de SDS superiores à  $cmc^{ap}$ . Os resultados apresentados confirmam que a presença da porfirina leva à formação de complexos com o dodecil sulfato. Verifica-se então que o precipitado redissolve na presença de um excesso de SDS.

De um modo geral, de forma a comparar os resultados obtidos pelas duas técnicas (condutibilidade e espectrofotometria molecular), podemos dizer que em ambas as técnicas observam-se três zonas distintas. Na Tabela 3.5 estão representados os valores das razões molares correspondentes à transição entre as diferentes zonas, obtidas nas duas técnicas.

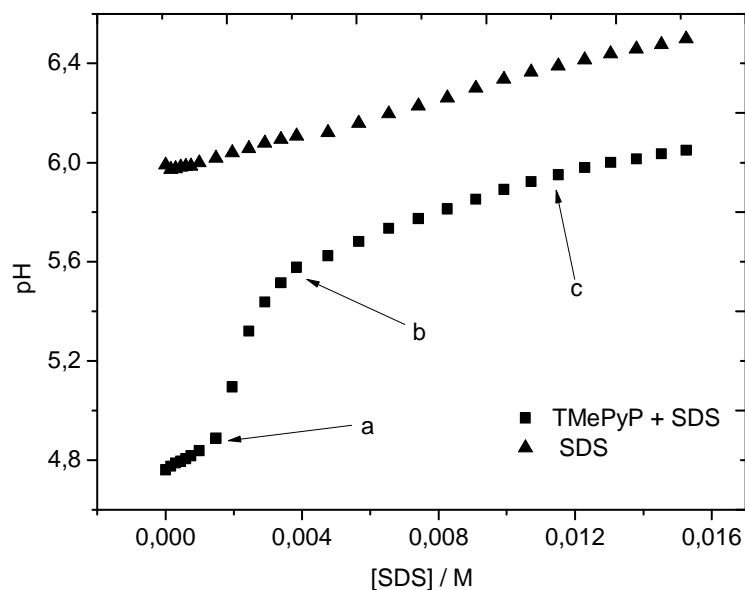
**Tabela 3.5:** Razões molares correspondentes aos pontos de inflexão, obtidos por condutibilidade e potenciometria.

Técnica	R ([TMePyP]/[SDS]) 1ª Transição	R ([TMePyP]/[SDS]) 2ª Transição
Condutibilidade	3	90
Espectrofotometria	2,5	50

Analisando a tabela 3.5 podemos verificar que o primeiro ponto de inflexão ocorre para razões molares muito idênticas em ambas as técnicas. No entanto, relativamente ao segundo ponto isso não se verifica. Isto deve-se ao facto de, no caso da condutibilidade, o segundo ponto de inflexão corresponder à concentração micelar crítica do SDS, enquanto na espectrofotometria esse segundo ponto, corresponde ao fim do processo de redissolução, que acontece antes de ser atingida a  $cmc^{ap}$ .

### 3.1.4 Potenciometria

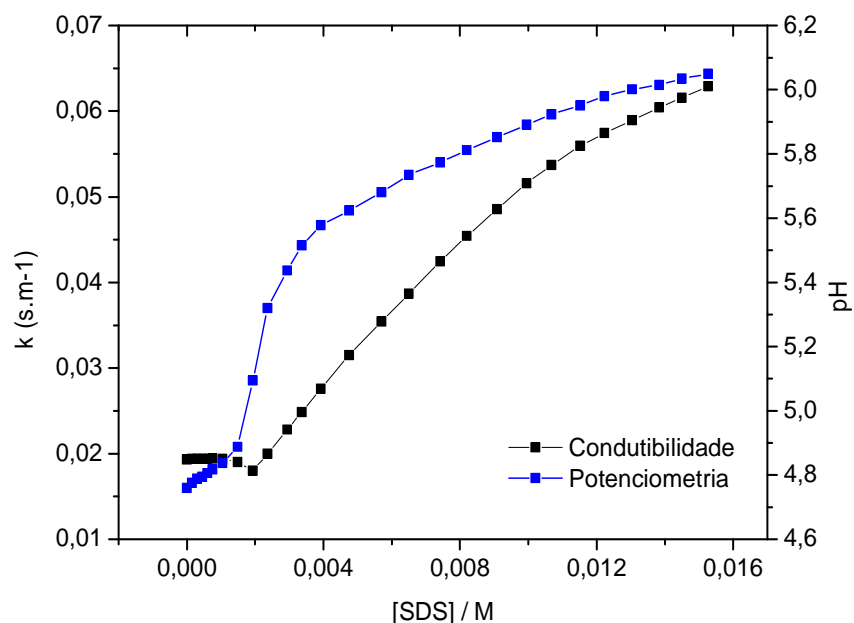
Através de medidas do pH das soluções é possível obter informações adicionais sobre como a porfirina e o surfactante interactuam. Na Figura 3.7 pode-se observar a variação de pH de uma solução com o aumento da concentração de SDS na ausência e na presença de porfirina 0,5 mM.



**Figura 3.10:** Variação do pH em função da concentração de SDS, na ausência e na presença de porfirina.

Da análise da Figura 3.10, relativamente à solução contendo porfirina, pode-se observar três pontos de inflexão (a, b, c). O primeiro (a), ocorre para uma concentração de SDS de 1,49 mM e corresponde ao ponto de interação máxima. No segundo (b), observa-se um aumento significativo do pH com a adição de SDS. Tal facto sugere que toda a porfirina já está complexada, e o aumento do pH é devido ao surfactante. No terceiro ponto (c), parece haver uma diminuição do declive da representação gráfica do pH em função da concentração do surfactante. Nesse ponto, o valor da concentração de SDS, corresponde à concentração micelar crítica aparente ( $cmc^{ap}$ ). Estes resultados estão de acordo com os obtidos na condutibilidade como se pode verificar na Figura 3.11.





**Figura 3.11:** Variação da condutibilidade e do pH com o aumento da concentração de SDS para uma solução de porfirina de concentração 0,5 mM.

Pela Figura 3.11 pode-se verificar que se trata de uma titulação ácido-base, onde a porfirina se comporta como um ácido. A adição do SDS, que é uma base de um ácido forte conduz à neutralização da porfirina. Na titulação potenciométrica do SDS em água, obteve-se o valor do pH da água de 5,957 e o pH do SDS de 5,990. No caso da solução de TMePyP obteve-se um pH da água de 6,037 e o pH da solução de TMePyP de 4,760, onde se verifica que a porfirina comporta-se como um ácido em solução aquosa.

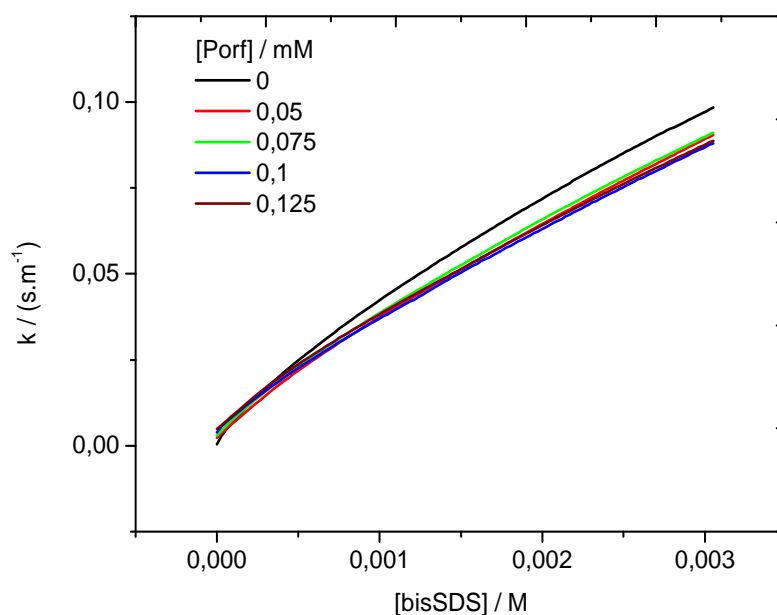
## 3.2 Sistema porfirina + bisSDS

No capítulo anterior discutimos o efeito da TMePyP nas propriedades de micelização do dodecil sulfato de sódio, assim como as diferentes gamas de interação entres estes componentes. Adicionalmente, verificámos que as interações SDS-TMePyP são essencialmente electrostáticas. De forma a aferir este efeito foi sintetizado um

surfactante di-aniónico: dodecil-1,12-bis-(sulfato de sódio), tendo-se estudado o efeito da porfirina nas propriedades de soluções desse surfactante do tipo Bola.

### 3.2.1 Condutibilidade eléctrica

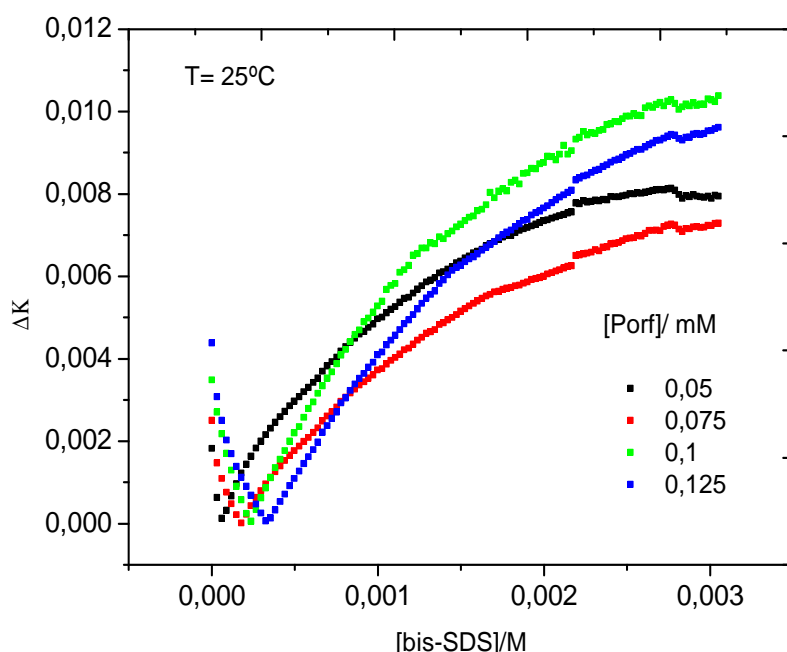
A presença de porfirinas catiónicas em soluções de dodecil-1,12-bis-(sulfato de sódio) (bisSDS), origina alterações drásticas na estrutura da solução. Na Figura 3.11 está representado o perfil condutimétrico característico de uma solução aquosa de porfirina, na ausência e na presença de bisSDS.



**Figura 3.11:** Efeito da adição de bisSDS na condutibilidade das soluções aquosas de porfirina, a 25 °C.

A condutibilidade eléctrica das soluções de bisSDS apresenta uma relação não linear com a concentração, o que é indicativo dum comportamento de um sal associado; além do mais não há qualquer alteração dramática da condutibilidade eléctrica com o

aumento da concentração o que demonstra que, na gama de concentrações estudadas, não há formação de micelas. Na presença das porfirinas, a condutibilidade do bisSDS não tem uma relação linear com a concentração; para melhor avaliar o efeito da presença de porfirina, terá de se subtrair à condutibilidade da solução (porfirina mais o surfactante), a condutibilidade da solução do surfactante. Na Figura 3.12 está representado a variação da condutibilidade ( $\Delta k$ ) característica de uma solução aquosa de porfirina, em função da concentração de bisSDS.



**Figura 3.12:** Efeito da adição de bisSDS na variação da condutibilidade para as soluções aquosas de porfirina, a 25 °C.

Considerando o efeito da concentração de bisSDS na condutibilidade eléctrica da solução aquosa de porfirina (figura 3.12), é possível identificar duas regiões distintas em função da concentração de bisSDS. Na primeira região verifica-se uma diminuição da condutibilidade até esta se anular. Isto significa que a adição de surfactante está a neutralizar as cargas em solução. Na segunda região há um aumento da condutibilidade com o aumento da concentração de bisSDS. Nesta região, para alguns casos, parece haver um segundo ponto de inflexão, em que a representação gráfica de  $\Delta k$  em função da

concentra de bisSDS passa a apresentar um declive menor. Tal facto, pode dever-se à diminuição de espécies em solução. Na tabela 3.4 estão representados os valores relativos a estes dois pontos: concentração de aregação crítica 1 e 2 (*cac1* e *cac2*).

**Tabela 3.4:** Efeito da temperatura e concentração da porfirina nas concentrações de interacção crítica.

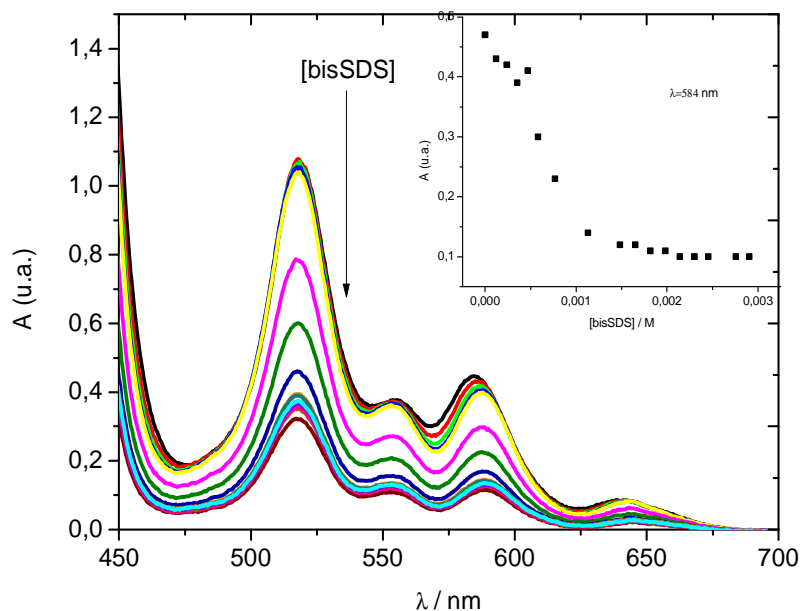
[Porf]/mM	T/K	<i>cac1</i> /mM	<i>cac2</i> / mM
0,05	298,15	0,0598	n.d.
0,075	298,15	0,178	1,61
0,1	298,15	0,237	1,21
0,125	298,15	0,325	1,40
0,05	303,15	0,411	2,00
0,075	303,15	0,695	2,33
0,1	303,15	0,806	2,00
0,125	303,15	0,943	n.d.
0,05	308,15	0,554	n.d.
0,075	308,15	0,550	n.d.
0,1	308,15	0,998	n.d.
0,125	308,15	1,21	n.d.
0,05	313,15	0,383	1,77
0,075	313,15	0,440	1,74
0,1	313,15	0,611	1,70
0,125	313,15	1,02	n.d.

Da análise da tabela 3.4 verifica-se que a *cac1* aumenta com a concentração inicial de porfirina. As características da representação gráfica de  $\Delta k$  em função da concentração do surfactante são típicas de uma titulação condutimétrica ácido fraco base fraca. O bis-SDS apresenta uma curvatura suave de  $k$  (Figura 3.11), na gama de concentrações analisada, não apresentando qualquer ponto de inflexão bem definido. Estudos anteriores [58, 59], relatam a inexistência de micelas em soluções aquosas de surfactantes do tipo bola para sistemas compostos por 12 ou menos carbonos na cadeia alquímica e também que,

a sua formação ocorre apenas em sistemas com 16 ou mais grupos metilos, devido à maior facilidade das cadeias hidrofóbicas em se “esconderem” do meio aquoso [59].

### 3.2.2 Estudo das interações TMePyP/bisSDS por espectrofotometria molecular

De forma semelhante ao sistema TMePyP + SDS, recorreu-se à espectrofotometria molecular na região do visível para estudar o sistema TMePyP + bisSDS. Como referido na secção 1.2, as porfirinas possuem bandas de absorção típicas nesta região espectral. Os espectros foram recolhidos entre os 450 e os 800 nm para uma solução de porfirina de concentração 0,1 mM. Na figura 3.12 está representado os espectros de absorção da porfirina para várias concentrações de bisSDS e a variação da absorvância com o aumento da concentração de bisSDS, para um comprimento de onda de 584 nm.

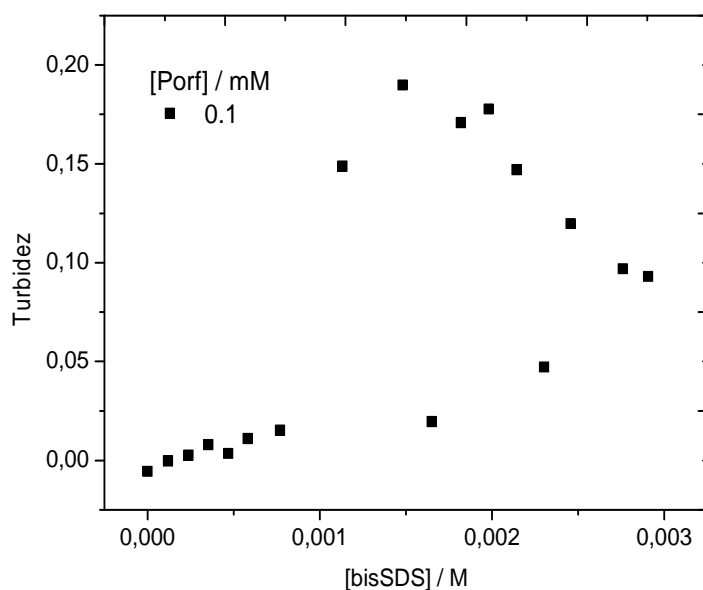


**Figura 3.13:** Variação da absorvância dos espectros da porfirina.

Da representação gráfica da absorvância em função da concentração de bisSDS (Figura 3.13), pode-se observar uma diminuição significativa da absorvância com o aumento da concentração de bisSDS, até se manter constante para concentrações mais elevadas do surfactante. A diminuição da absorvância com o aumento da concentração de bisSDS, nos primeiros espectros, é acompanhada de um ligeiro desvio do comprimento de onda de absorção máximo. Esse facto pode indicar a formação de novas espécies e/ou uma alteração do ambiente químico. Após isto, as características do espectro não se alteram, diminuindo apenas a intensidade de absorção, o que indica que apenas está a diminuir a quantidade de espécies livres em solução. Esta corresponde então à zona de interacção, em que o bisSDS interage com a porfirina, formando um precipitado.

### **3.2.3 Turbidimetria e formação de uma nova fase**

De modo a aprofundar o mecanismo de interacção entre a porfirina e o bisSDS e identificar uma nova fase (precipitado), recorreu-se a técnicas como a turbidimetria. A adição de uma solução de bisSDS 0.02 M, a uma solução aquosa 0,1 mM de porfirina origina um aumento da turbidez da mistura (Figura 3.14).

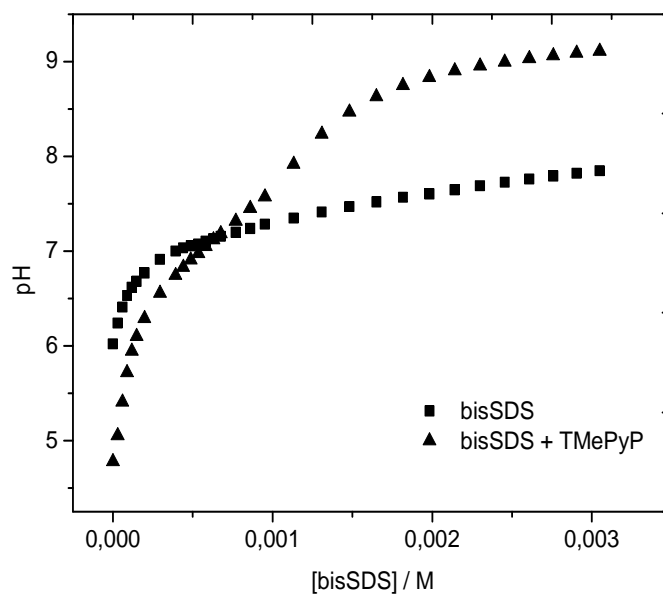


**Figura 3.14:** Turbidez de uma solução de porfirina 0,1 mM, com o aumento da concentração de surfactante (bisSDS).

Da análise da figura 3.14 verifica-se que a turbidez é máxima quando é atingida uma razão molar de 4 Para razões molares superiores à zona de turbidez máxima, ocorre uma diminuição da turbidez da solução. Os resultados apresentados confirmam que a presença da porfirina leva à formação de complexos com o bisSDS. Neste caso, o precipitado não redissolve na presença de um excesso de surfactante.

### 3.2.4 Potenciometria

Na Figura 3.15 pode-se observar a variação de pH de uma solução com o aumento da concentração de bisSDS na ausência e na presença de porfirina 0,1 mM.

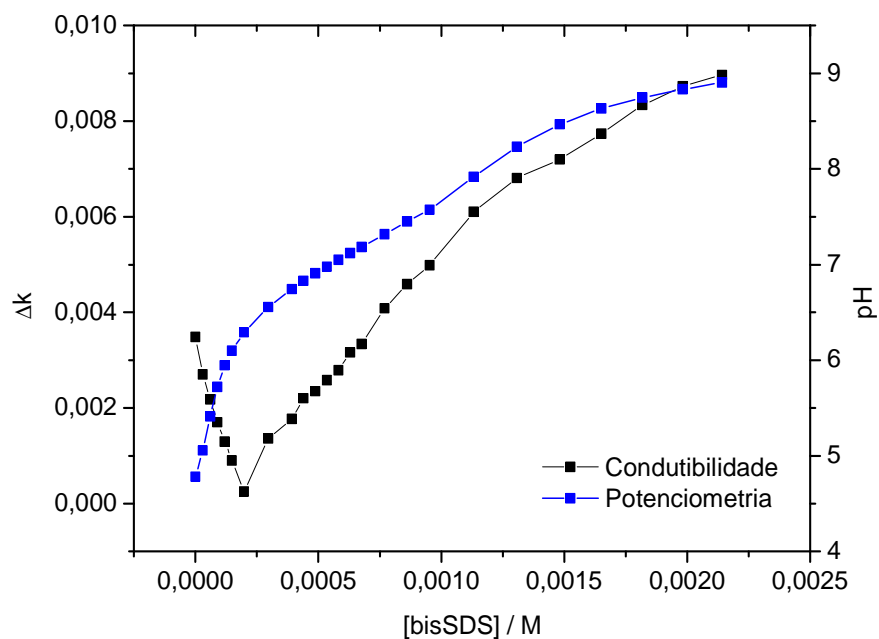


**Figura 3.15:** Variação do pH em função da concentração de bisSDS, na ausência e na presença de porfirina 0,1 mM.

Da análise da Figura 3.15, podemos verificar que o carácter alcalino de soluções de bisSDS se torna mais predominante na presença de porfirina. Este comportamento, por mostrar ser interessante, necessitará de estudos complementares, a realizar no futuro, de forma a perceber de que forma as constantes de hidrólise do surfactante são afectadas pela presença da porfirina.

Numa abordagem mais genérica de forma a comparar os resultados obtidos pelas duas técnicas, condutibilidade e potenciometria, está representado na figura 3.16 a variação da condutibilidade e do pH de uma solução de porfirina 0,1 mM em função do volume de surfactante adicionado.





**Figura 3.16:** Variação da condutibilidade e do pH *versus* concentração de bisSDS, a 25°C.

Pela análise da figura pode-se verificar que o ponto de inflexão correspondente à concentração de interação (*cacI*), ocorre para iguais volumes de bisSDS adicionados. Os resultados mostram também que associado com a interação há uma alteração significativa do pH num processo similar a uma neutralização ácido-base. Verifica-se também que o bisSDS tem um carácter alcalino superior ao do SDS.



**4.**

**Caracterização**

**térmica e**

**espectroscópica dos**

**produtos da**

**interacção.**

## 4.1 Preparação e recolha dos produtos da interacção

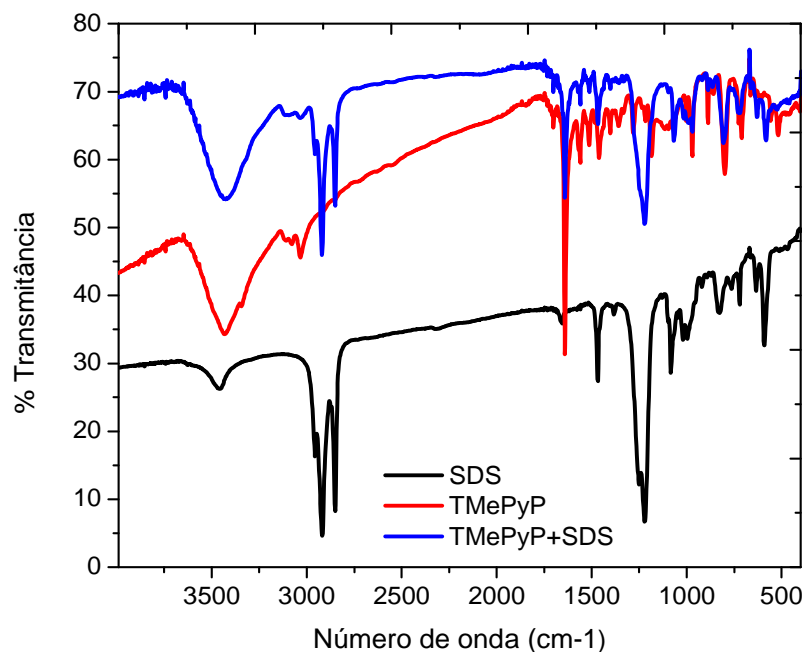
A preparação e recolha dos produtos da interacção do SDS com a porfirina foram feitas da seguinte forma: a uma solução aquosa de porfirina 0,5 mM, foi adicionada uma solução de SDS 0,1 M. O SDS adicionado corresponde à concentração de interacção máxima, ou seja, para uma razão molar [SDS]/[TMePyP] de 3,2. A mistura foi deixada em agitação durante 15 minutos, depois deixada em repouso durante 1 hora, centrifugada e liofilizada durante 24 horas.

De forma semelhante, a preparação dos produtos da interacção do bisSDS com a porfirina foram obtidos da seguinte forma: a uma solução aquosa de porfirina 0,1 mM, foi adicionada uma solução de bisSDS 0,02 M. O volume de bisSDS adicionado corresponde ao fim da titulação condutimétrica (3,6 mL), o necessário para obter uma razão molar bisSDS:TMePyP de 36. A mistura foi deixada em agitação durante 15 minutos, depois deixada em repouso durante 1 hora, centrifugada e liofilizada durante 24 horas.

## 4.2 Caracterização espectroscópica

### 4.2.1 Produto da interacção do sistema TMePyP + SDS

A espectroscopia vibracional, é bastante usada na identificação de compostos orgânicos e permite fazer uma análise qualitativa dos mesmos. O uso desta técnica permite recolher informação sobre como os surfactantes e a porfirina interactivam. Os espectros infravermelhos dos compostos foram obtidos à temperatura ambiente, numa gama espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Na figura 4.1 estão representados os espectros infravermelhos do SDS, da porfirina e do produto da interacção.

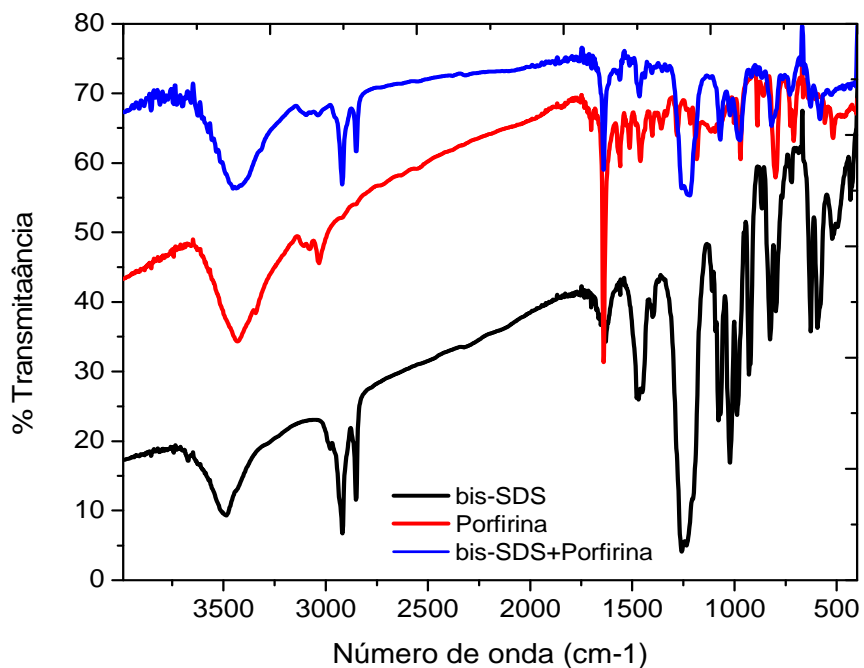


**Figura 4.1:** Espectros de infravermelho do SDS, Porfirina e produto da intaracção.

Pela análise da Figura 4.1 pode-se observar a existência de uma banda larga e de média intensidade por volta dos  $3500\text{ cm}^{-1}$ , o que corresponde às vibrações do grupo OH e nos indica que os compostos possuem alguma hidratação. Pode-se também verificar que as bandas relativas às vibrações anti-simétrica e simétrica do grupo sulfato do SDS, a 1220 e 1083 respectivamente, sofrem alterações no comprimento de onda na presença da porfirina, o que indica interacção entre os dois compostos.

#### 4.2.2 Produto da interacção do sistema TMePyP + bisSDS

De forma semelhante, obteve-se os espectros infravermelhos para o bisSDS. Na figura 4.2 estão representados os espectros do bisSDS, da porfirina e do produto da intaracção destes.



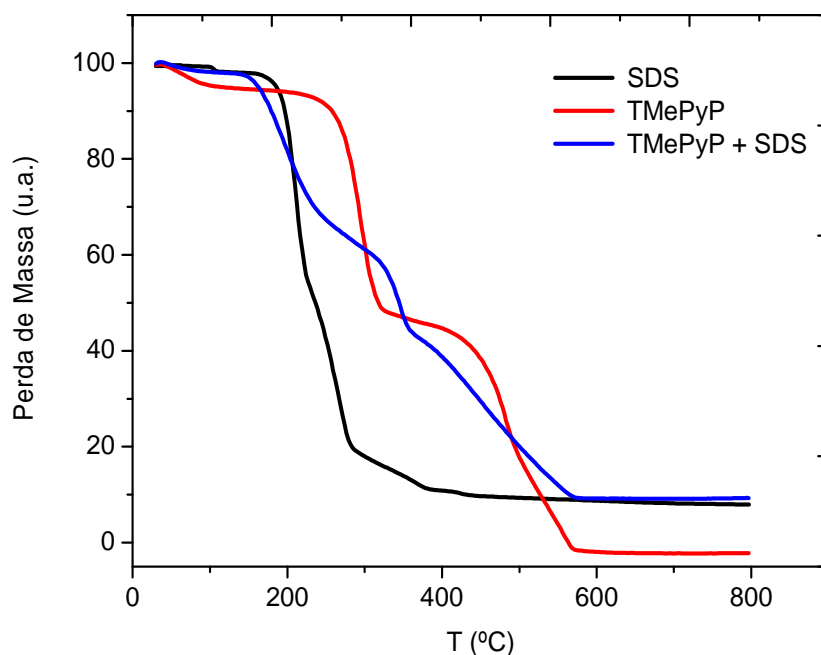
**Figura 4.2:** Espectros infravermelhos do bisSDS, porfirina e do produto da interação.

Pela análise da figura 4.2 pode-se observar uma banda larga e de média intensidade aos  $3500\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde às vibrações do grupo OH, e nos indica a presença de moléculas de água nos compostos. As bandas relativas às vibrações dos grupos sulfatos sofrem alterações quanto à intensidade e ao número de onda, o que indica que a interação entre o surfactante e a porfirina ocorre por interação electrostática envolvendo os grupos sulfatos do surfactante.

## 4.3 Caracterização térmica

### 4.3.2 Produto da interacção do sistema TMePyP + SDS

A utilização de técnicas que descrevem o comportamento térmico dos compostos, possibilita um conhecimento mais profundo da estrutura dos compostos e ajuda a compreender os mecanismos dos mesmos. O estudo térmico dos compostos foi realizado recorrendo à termogravimetria (TG). Na Figura 4.3 estão representados os termogramas típicos do SDS, da porfirina e do produto da interacção dos mesmos.



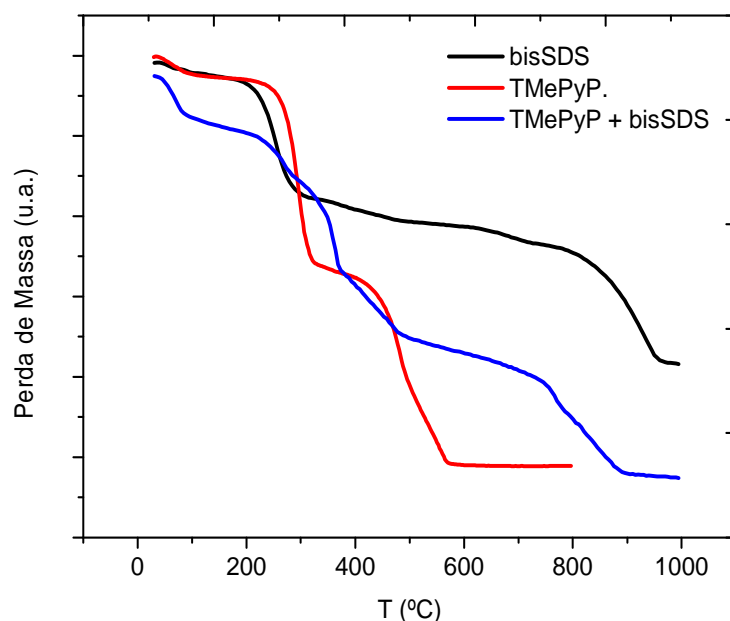
**Figura 4.3:** Termograma do SDS, porfirina e produto da interacção.

Nos termogramas de cada uma das amostras é possível identificar diferentes tendências de perda de massa. O primeiro passo de perda de massa em todos os termogramas, ocorre desde a temperatura ambiente até aos 105 °C, e corresponde

essencialmente à eliminação de moléculas de água dos compostos. No termograma relativo ao SDS, o segundo passo verifica-se uma enorme perda de massa, que corresponde à total degradação do surfactante. No termograma correspondente à porfirina observa-se duas perdas significativas de massa. A primeira a 296 °C, corresponde à desalquilação da porfirina, enquanto a segunda, aos 515 °C, corresponde à degradação da porfirina [60]. No termograma do produto da interacção, as perdas de massa prolongam-se para valores de temperatura superiores aos da porfirina, o que sugere que o composto não é uma mistura dos compostos, mas sim um novo composto com maior grau de ordem.

### 4.3.2 Produto da interacção do sistema TMePyP + bisSDS

Na Figura 4.4 estão representados os termogramas típicos do bisSDS, da porfirina e do produto da interacção dos mesmos.



**Figura 4.4:** Termograma do bisSDS, porfirina e produto da interacção.

Como no caso anterior, o primeiro passo de perda de massa em todos os termogramas, ocorre desde a temperatura ambiente até aos 105 °C, e corresponde



essencialmente à eliminação de moléculas de água dos compostos. No termograma do produto da interação, as perdas de massa prolongam-se para valores de temperatura superiores aos da porfirina (296), o que sugere que também neste caso o surfactante se encontra ligado à porfirina. Na Tabela 4.2 é possível encontrar os valores da percentagem de massa perdida, e temperatura correspondentes, em cada um dos diferentes passos dos termogramas da Figura 4.3 e 4.4. As temperaturas correspondentes a cada uma das transições é determinada recorrendo à primeira derivada da curva de TG.

**5.**

# **Conclusões**

## 5.1 Conclusões gerais

Neste trabalho, foi estudado o efeito da presença da porfirina TMePyP a várias concentrações (0.1, 0,25, 0,5, 0.75 e 1.0 mM) e temperaturas (25, 30, 35 e 40 °C), em soluções aquosas de SDS. Recorrendo a medidas de condutibilidade eléctrica, foi possível comprovar que a presença de porfirina induz a formação de agregados com o SDS, a concentrações de surfactante inferiores à concentração micelar crítica. A concentração de interacção máxima (*cim*) dos complexos formados, é dependente da concentração inicial de porfirina, no entanto é independente da temperatura, indicando que as forças predominantes nesta interacção são de natureza iónica. A estequiometria de ligação apresenta valores entre 3,2 e 3,5, ligeiramente inferiores ao correspondente à neutralização de carga. Estas razões indicam que apenas alguma percentagem das porfirinas, em solução, se encontram tetracoordenadas com SDS. Para razões de concentração ( $[SDS]/[TMePyP]$ ) superiores à *cim*, o comportamento condutimétrico do SDS é semelhante ao apresentado pelo surfactante na ausência de porfirina. Este comportamento semelhante é originado pelo consumo da porfirina através da complexação com o dodecil sulfato, os quais são posteriormente redissolvidos. Através dos parâmetros termodinâmicos calculados para a micelização do SDS, podemos concluir que, genericamente, a energia de Gibbs de micelização é independente da temperatura e diminui com o aumento da concentração inicial da porfirina. Uma análise mais detalhada das funções termodinâmicas mostra que, a micelização do SDS é entálpicamente controlado ( $|T\Delta S_m^0| < |\Delta H_m^0|$ ), no entanto, o factor entrópico torna-se mais significativo, embora negativo, com o aumento da concentração da porfirina. Relativamente à temperatura de compensação podemos observar que o processo de micelização na presença de porfirina não ocorre sob as mesmas condições estruturais que em água pura, observa-se um ligeiro aumento da  $T_c$  com o aumento da concentração de porfirina, o que sugere que na presença de porfirina a interacção SDS-SDS torna-se mais forte. Este facto pode dever-se à diminuição da estrutura organizada da água. Este estudo mostra que a utilização da condutibilidade eléctrica para registar alterações significativas na estrutura das soluções, mesmo quando estamos perante sistemas razoavelmente complexos.

Neste trabalho, também se estudou o efeito da presença da porfirina TMePyP a várias concentrações (0,05, 0,075, 0,5, 0,1 e 0,125 mM) e temperaturas (25, 30, 35 e 40 °C), em soluções aquosas de bisSDS. Recorrendo a medidas de condutibilidade eléctrica, foi possível comprovar que a presença de porfirina induz a formação de agregados com o bisSDS. A condutibilidade eléctrica das soluções de bisSDS apresenta uma relação não linear com a concentração e na gama de concentrações estudadas, não há formação de micelas. As características da representação gráfica de  $\Delta k$  em função da concentração do surfactante são típicas de uma titulação condutimétrica ácido fraco- base fraca.

Estudos complementares, recorrendo à utilização de técnicas espectroscópicas e potenciométricas, permitiram confirmar e aprofundar o estudo do mecanismo de interacção para os sistemas TMePyP+SDS e TMePyP+bisSDS. Através de medidas de absorvância transmitância e turbidez das soluções, foi confirmada a formação de agregados insolúveis em meio aquoso, e a redissolução após a contínua adição de surfactante, para o caso do sistema TMePyP+SDS. Através de medidas de pH observa-se que este aumenta com a adição de surfactante, apresentando um perfil característico de uma titulação potenciométrica ácido-base. No caso do sistema TMePyP+bisSDS, o carácter alcalino das soluções de bisSDS torna-se mais predominante na presença de porfirina.

A caracterização térmica e espectroscópica dos produtos da interacção entre a porfirina e os surfactantes aniónicos, permite uma melhor compreensão da estrutura e do mecanismo de interacção entre estes compostos. A existência de uma ligação entre a porfirina e o grupo sulfato do SDS, é confirmada pelas alterações verificadas nos espectros de FTIR, onde se observam desvios nos modos vibracionais relativas ao grupo sulfato. As diferenças no comportamento térmico dos produtos da interacção confirmam os diferentes efeitos que a adição da porfirina pode provocar na temperatura de degradação dos compostos

## 5.2 Perspectivas futuras

Em trabalhos futuros, recomenda-se um estudo mais aprofundado acerca da natureza dos agregados formados, recorrendo a técnicas como espectrofotometria de fluorescência molecular, difracção de Raios-X e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). Uma outra abordagem, será fazer o mesmo tipo de estudo, mas utilizando surfactantes com um grupo polar diferente, e.g., sulfonatos, já que este grupo é menos susceptível a sofrer reacções de hidrólise.

Em relação aos surfactantes do tipo bola, pode-se incorporar um ou mais anéis aromáticos na cadeia hidrofóbica, de forma a aumentar a rigidez da estrutura e desta forma, alterar as propriedades de micelização, assim como tornar estes surfactantes mais disponíveis para formar interacções do tipo “âncora” entre diferentes porfirinas. Esta abordagem permitirá a preparação de estruturas lamelares ordenadas com pré-determinadas distâncias inter-lamelas.

## Referências

- [1] L.R. Milgrom, *The colors of Life: an introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds*, Oxford, New York, 1997.
- [2] M. Gouterman, "The Porphyrins", D. Dolphin (Ed.) Academic New York, Vol.III, Part A, Physical Chemistry (1978).
- [3] B. K. C. Chandra, K. Stranius, P. D'Souza, N. K. Subbaiyan, H. Lemmetyinen, N. V. Tkachenko, F. D'Souza, *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117, 763–773.
- [4] L. Benimetskaya, G. B. Takle, M. Vilenchik, I. Lebedeva, P. Miller, C. A. Stein, *Nucleic Acids Research*, 1998, 26, 5310–5317.
- [5] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, "*Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*", 2nd ed., Wiley, Chichester, U.K., 2003.
- [6] D.F. Evans, H. Wennerström, "*The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*", 2nd ed., Wiley-VCH, New York, 1999.
- [7] T.F. Tadros, "*Applied Surfactants: Principles and Applications*", Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [8] K.M. Smith, "*Porphyrins and Metalloporphyrins*", K.M. Smith, Ed., Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdão, 1975.
- [9] A. J. Sandee, J. N. H. Reek, *Dalton Transactions*, 2006, 28, 3385-3391.
- [10] E. Rose, B. Andrioletti, S. Zrig, M. Quelquejeu-Ethève, *Chemical Society Reviews*, 2005, 34, 573-583.
- [11] M. J. Gunter, *European Journal of Organic Chemistry*, 2004, 8, 1655-1673.

- [12] A. Tsuda, A. Osuka, *Advanced Materials*, 2002, 14, 75-79.
- [13] L. B. Josefsen, R. W. Boyle. *Theranostics*, 201, 2, 916–966.
- [14] A. Hassanpour, M. R. Azani, A. K. Bordbar, *Journal of the Korean Chemical Society*, 2011, 55, 3, 335.
- [15] S. Sistach, K. Rahme, N. Pérignon, J. D. Marty, N. L. Viguerie, F. Gauffre, C. Mingotaud, *Chemistry of Materials*, 2008, 20, 1221-1223.
- [16] O. Yaffe, E. Korin, A. Bettelheim, *Langmuir* 2008, 24, 11514-11517.
- [17] F. J. Ricchelli, *Journal of Photochemistry and Photobiology B*, 1995, 29, 109–118.
- [18] K. M. Kadish, G. B. Maiya, C. Araullo, R. Guillard, *Inorganic Chemistry*, 1989, 28, 2725–2731.
- [19] S. C. M. Gandini, V. E. Yushmanov, I. E. Borissevitch, M. Tabak, *Langmuir* 1999, 15, 6233–6243.
- [20] S. C. M. Gandini, V. E. Yushmanov, M. Tabak, *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2001, 85, 263–277.
- [21] A. C. F. Ribeiro, I. A. V. Santos, D. B. Murtinho, V. M. M. Lobo, A. J. M. Valente, *The Journal of Chemical. Thermodynamics*, 2012, 50, 89-93.
- [22] W. G. Qiu, Z. F. Li, G. M. Bai, S. N. Meng, H. X. Dai, H. He, *Spectrochimica Acta Part A*, 2007, 68, 1164-1169.
- [23] “Conductivity, Theory and Prattice”, Radiometer Analytical SAS, 2004.
- [24] A.C.F. Ribeiro, A.J.M. Valente, V.M.M. Lobo, E.F.G. Azevedo, A.M. Amado, A.M.A. da Costa, M.L. Ramos, H.D. Burrows, *Journal of Molecular Structure* 2004, 703, 93-101.

- [25] D.A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Princípios de Análise Instrumental*, Bookman, São Paulo, 2002.
- [26] C. Q. Xiao, B. Y. Feng, Y. S. Ge, X. Y. Fan, F. L. Jiang, G. Xiao, Y. Liu, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2013, 102, 1076-1085.
- [27] A. Chatterjee, S. P. Moulik, S. K. Sanyal, B. K. Mishra, P. M. Puri, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105, 12823-12831.
- [28] M. C. Gomes, S. M. W. Barreira, M. A. F. Faustino, R. Fernandes, M. G. P. M. S. Neves, A. C. Tomé, N. C. M. Gomes, A. Almeida, J. A. S. Cavaleiro, A. Cunha, J.P. C. Tome, *Journal of Photochemistry and Photobiology Science*, 2011, 10, 1735-1743.
- [29] ThermoNicolet “Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry”, Worldwide, 2001.
- [30] F.W. Fifield, D. Kealey, “Principles and Practice of Analytical Chemistry”, 5<sup>a</sup> edição, Blackwell Science, 2000.
- [31] A. P. Thomas, P. S. S. Babu, S. A. Nair, S. Ramakrishnan, D. Ramaiah, T. K. Chandrashekar, A. Srinivasan, M. R. Pillai, *Journal of Medical Chemistry*, 2012, 55, 5110–5120.
- [32] F. Schmitt, P. Govindaswamy, G. S. Fink, W. H. Ang, P. J. Dyson, L. Juillerat-Jeanneret, B. Therrien, *Journal of Medical Chemistry*, 2012, 51, 1811–1816.
- [33] M. M., G. Bertolini, P. Giacomini, A. Villanueva, G. Jori, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 1996, 32, 153-157.
- [34] A. Chatterjee, S.P. Moulik, S.K. Sanyal, B.K. Mishra, P.M. Puri, *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105, 12823-12831.
- [35] N. Dubey, *Journal of Chemical and Engineering. Data*, 2011, 56, 3291-3300.



[36] G.T. Barnes, I.R. Gentle, “*Interfacial Science: An Introduction*”, Oxford University Press, New York, 2005.

[37] M. Koepf, J. Conradt, J. Szmytkowski, J. A. Wytko, L. Allouche, H. Kalt, T. S. Balaban, J. Weiss, *Inorganic Chemistry* 2011, 50, 6073–6082.

[38] S. A. Rice, M. Nagasawa “*Polyelectrolyte Solutions*”. New York: Academic Press, 1961.

[39] Y. Chevalier , *Current Opinion on Colloid and Interface Science*. 2002, 7, 3-11.

[40] S. Yiv , R. Zana , *Journal of Colloid Interface Science*, 1980, 77, 449-55.

[41] R. Zana, S. Yiv, K. M. Kale, *Journal of Colloid Interface Science*, 1980, 77, 456-65.

[42] J. H. Fuhrhop, C. Endisch, “*Molecular and Supramolecular Chemistry of Natural Products and Model Compounds*”. New York, Marcel Dekker, 2000.

[43] M. Deleu, S. Gatard, E. Payen, L. Lins, K. Nott, C. Flore, et al. , *Comptes Rendus Chimie*, 2012, 15, 68-74.

[44] N. Aydogan, B. Usl, H. Tanaci, *Journal of Colloid Interface Science*, 2011, 360, 163-74.

[45] R. Muzzalupo, S. Trombino, F. Iemma, F. Puoci, C. La Mesa, N. Picci, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2005, 46, 78-83.

[46] Y. Chevalier, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2004, 7, 3-11.

[47] M. D. Ward, *Chemical Society Reviews*, 1997, 26, 365-375.

- [48] A. J. Nicoll, C. R. Trevitt, M. H. Tattum, E. Risse, E. Quarterman, A. A. Ibarra, C. Wright, G. S. Jackson, R. B. Sessions, M. Farrow, J. P. Waltho, A. R. Clarke, J. Collinge, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010, 107, 17610–17615.
- [49] D. A. Kocisko, W. S. Caughey, R. E. Race, G. Roper, B. Caughey, J. D. Morrey, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2006, 50, 759–761.
- [50] C.R.Trevitt, J. Collinge, *Brain*, 2006, 129, 2241–2265.
- [51] L. J. Chen, S. Y. Lin, C. C. Huang, *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102, 4350-4356.
- [52] D. J. Lee, *Colloid and Polymer Science*, 1995, 273, 539-543.
- [53] A. J. M. Valente, H. D. Burrows, R. F. Pereira, A. C. F. Ribeiro, J. L. G. Costa Pereira, V. M. M. Lobo, *Langmuir*, 2006, 22, 5625-5629.
- [54] R. F. P. Pereira, A. J. M. Valente, H. D. Burrows, *Journal of Molecular Liquids*, 2010, 156, 109–114.
- [55] A.C.S. Neves, A.J.M. Valente, H.D. Burrows, A.C.F. Ribeiro, V.M.M. Lobo, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 306, 166-174.
- [56] S. Shimizu, P. A. R. Pires, W. Loh, O. A. El Seoud, *Colloid and Polymer Science*, 2004 282, 1026–1032.
- [57] N. C. Maiti, S. Mazumdar, N. Periasamy, *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102, 1528-153.
- [58] S. Ylv, K.M. Kale, J. Lang, R. Zana, *The Journal of Physical Chemistry*, 1976, 80, 2651-2655.
- [59] K. Maiti, D. Mitra, R.N. Mitra, A.K. Panda, P.K. Das, A.K. Rakshit, S.P. Moulik, *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114, 7499-7508.

[60] V. H. A. Pinto, D. C. Da-Silva, J. L. M. S. Santos, T. Weitner, M. G. Fonseca, M. I. Yoshidab, Y. M. Idemorib, I. Batinic-Haberlec, J. S. Rebouças, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2013, 73, 29– 34.