



DETERMINAÇÃO DE CONCENTRAÇÕES MICELARES CRÍTICAS POR SUPRESSÃO DA LUMINESCÊNCIA DO IÃO URANILO EXCITADO

Desenvolve-se um método novo adequado à determinação de concentrações micelares críticas (CMC) de surfactantes catiónicos, aniónicos e não iónicos, baseado na supressão da luminescência do ião uranilo excitado pelos surfactantes na forma monomérica e micelar. Para testar o método foram determinadas CMC (s) de CTAB, TRITON X 100 e SDS. Os valores determinados estão em acordo razoável com os valores da literatura. Antes da CMC as entidades responsáveis pela "supressão" de $(\text{UO}_2^{2+})^$ são os monómeros do surfactante e/ou os contra-íões; após a CMC são, para o CTAB e OPE_{9,5}, os monómeros do surfactante não agregado e as próprias micelas, enquanto para o SDS assume especial relevo a "supressão" estática do uranilo adsorvido pelas micelas. Um tratamento foto-estacionário da cinética da "supressão" nestes sistemas revela-se em bom acordo com os resultados experimentais. As CMC(s) do CTAB e OPE_{9,5} não se revelaram, dentro dos erros experimentais, sensíveis à concentração do ião uranilo, o mesmo não sucedendo com o SDS, cuja CMC é obtida por extrapolação para a origem de uma curva da CMC vs $[\text{UO}_2^{2+}]$*

1 — INTRODUÇÃO

Existem numerosos métodos de determinação das concentrações micelares críticas (CMC) de surfactantes sintéticos, baseados em estudos da variação da tensão superficial, condutibilidade eléctrica, pH, calor específico, viscosidade, etc., com a concentração total de surfactante. Sondas de fluorescência têm também sido utilizadas na determinação de CMC(s) de diversos surfactantes [1, 2].

Neste trabalho estuda-se a possibilidade de aplicação do fenómeno de supressão de luminescência à determinação das CMC(s) de surfactantes sintéticos (catiónicos, aniónicos e não iónicos). Para além das vantagens inerentes à sua aparente aplicabilidade geral, o método pode revelar-se particularmente útil quando aplicado à determinação das CMC(s) de surfactantes não iónicos, em que vários processos convencionais não se revelam os mais adequados [3].

1.1 — FUNDAMENTOS DO MÉTODO

Como é sabido, o estado excitado de um ião ou molécula luminescentes produzido por absorção de radiação electromagnética pode ser desactivado, com retorno ao estado fundamental, por uma grande variedade de processos radiactivos, não radiactivos e outros que, conhecidos ou não com rigor os mecanismos por que actuam, se designam habitualmente por processos de supressão ("quenching"). De entre estes têm particular interesse, pelo menos para o presente trabalho, a desactivação por colisão bimolecular do estado excitado da sonda luminescente com iões ou moléculas no estado fundamental do supressor ("quencher").

De acordo com o tratamento cinético foto-estacionário de STERN-VOLMER [4] o gráfico de I_0/I (relação entre a intensidade de fluorescência na ausência de supressor, I_0 , e a intensidade de fluorescência actual, I) é idealmente representado por uma recta de coeficiente angular igual à constante de Stern-Volmer, K_{sv} ($K_{sv} = \tau_0 k_q$), em que τ_0 representa o tempo de vida de fluorescência da sonda fluorescente na ausência de supressor e k_q a constante de velocidade bimolecular que descreve o processo de supressão):

$$I_0/I = 1 + K_{sv} [Q]$$

onde $[Q]$ representa a concentração de supressor.

O presente método consiste, fundamentalmente, no estudo da supressão de fluorescência do ião uranilo pelo surfactante na forma monomérica e micelar. A CMC é determinada observando a variação de I_0/I em função da concentração total de surfactante em solução. A primeira parte dos gráficos de Stern-Volmer diz respeito à supressão do uranilo pelo surfactante na forma monomérica. A segunda parte (após a CMC) é mais complexa e envolve a supressão da luminescência do uranilo pelas próprias micelas. A CMC é determinada por intersecção das rectas correspondentes a cada uma das zonas. O método pode ser aplicado aos diferentes tipos de micelas de surfactantes sintéticos e deve-se à extraordinária versatilidade do ião uranilo, cujo estado excitado sofre supressão por grande número de moléculas e iões. O método pode aplicar-se à determinação de CMC (s) numa vasta zona de concentrações $\geq 10^{-5}M$, sendo o limite da sua aplicabilidade aparentemente só determinado pela grandeza das constantes de Stern-Volmer. O objectivo do presente trabalho consiste não tanto na obtenção de resultados originais de CMC (s) mas acima de tudo na avaliação das potencialidades do método.

2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – MATERIAIS

Todos os reagentes têm um elevado grau de pureza (99,9 %) e foram utilizados sem qualquer purificação prévia: acetato de uranilo (BDH), brometo de cetiltrimetilamónio ou CTAB (BDH), laurilsulfato de sódio ou SDS (BDH), polioxietileno (9,5) diisobutilfenol ou OPE_{9,5}, brometo de potássio (M & B), fluoreto de sódio (Mallinckrodt Chemical Works).

As soluções foram preparadas com água tridestilada.

2.2 – EQUIPAMENTO

As medições de intensidade de fluorescência foram realizadas num espectrofluorímetro PERKIN ELMER MPF-3, apetrechado com um dispositivo de controle de temperatura por circulação de água.

2.3 – MÉTODOS E TRATAMENTO DOS DADOS

Em todas as experiências o supressor (em solução

concentrada) foi directamente introduzido na célula de fluorescência contendo 2,5 ml de solução de uranilo através de seringas de precisão "Hamilton" de 25 ou 100 μ l. A solução era cuidadosamente agitada por inversão após cada adição, seguindo-se a medição de intensidade de fluorescência. Utilizando este processo, que permite uma execução rápida, minimizam-se os erros devidos à preparação de amostras e transferência de soluções.

Foram utilizadas soluções de CTAB 0,05M e 0,1M, SDS 0,5M, OPE_{9,5} 1/20 e 1/50 (V/V) e KBr 0,02M. As soluções concentradas de OPE_{9,5} são muito viscosas, o que torna difícil a utilização de seringas de precisão, exigindo um certo cuidado para evitar a presença de bolhas de ar susceptíveis de causar erros na medição dos volumes adicionados. As determinações experimentais foram realizadas à temperatura de 30 °C onde não houver qualquer outra indicação.

A excitação do uranilo foi feita a $\lambda = 430$ nm e a intensidade de fluorescência foi medida a $\lambda = 515$ nm (máximo de emissão), dado não terem sido observadas alterações na forma e posição do espectro de emissão do uranilo após adição dos supressores (Br^- , CTAB, SDS, OPE_{9,5}). A absorção dos supressores a $\lambda_{exc} = 430$ nm é desprezável, não sendo portanto necessário proceder a correcções.

Não se procedeu à desoxigenação das soluções, uma vez que a supressão de (UO_2^{2+}) por O_2 parece ser, de acordo com observações experimentais levadas a cabo no nosso laboratório, muito pouco eficiente.

As intensidades de fluorescência do uranilo foram corrigidas do efeito de diluição resultante da adição de surfactante. Os coeficientes angulares e ordenadas na origem das rectas que melhor descrevem os resultados experimentais, antes e após a CMC, foram calculados pelo método dos mínimos quadrados (peso igual para todas as observações e a origem). Foram feitas pelo menos cinco leituras da intensidade de fluorescência para cada adição de supressor, se bem que tal não tenha sido explicitamente tomado em conta no cálculo dos erros acidentais que afectam os parâmetros da regressão linear e, portanto, da CMC.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – MICELAS CATIÓNICAS (CTAB)

Na presença de CTAB e antes da CMC o uranilo sofre

uma supressão dinâmica pelo ião brometo resultante da dissociação do surfactante, provavelmente *via* transferência intermolecular de electrões do Br^- para $(\text{UO}_2^{2+})^*$ [5, 6, 7]. Desta forma, à equação de Stern-Volmer pode escrever-se:

$$I_0/I = 1 + (K_{sv})_2 [S] \quad (1)$$

em que $[S]$ representa a concentração total de surfactante.

Quando excitado na presença de CTAB de concentração superior à respectiva CMC, o ião uranilo sofre supressão pelo Br^- em solução livre e pelas próprias micelas de CTAB, isto é, pelo Br^- ligado às micelas. A equação de Stern-Volmer pode então escrever-se:

$$I_0/I = 1 + (K_{sv})_1 [M] + (K_{sv})_2 [\text{Br}^-]_{\text{sol}}. \quad (2)$$

em que $(K_{sv})_1$ representa a constante de Stern-Volmer relativa à supressão de $(\text{UO}_2^{2+})^*$ pelas micelas de CTAB, $[M]$ a concentração de micelas e $[\text{Br}^-]_{\text{sol}}$ a concentração de Br^- em solução livre.

A concentração micelar pode expressar-se em primeira aproximação por,

$$[M] = ([S] - \text{CMC}) / N$$

em que N representa o número de agregação das micelas de CTAB.

Exprimindo a concentração de Br^- em solução livre (resultante da dissociação do surfactante não agregado e da dissociação das micelas de CTAB) em função de $[S]$ a equação (2) transforma-se em:

$$I_0/I - 1 = \text{CMC} [(K_{sv})_2 - (K_{sv})_1 / N - \alpha (K_{sv})_2] + [(K_{sv})_1 / N + \alpha (K_{sv})_2] [S] \quad (3)$$

sendo α o grau de dissociação das micelas de CTAB.

De acordo com os estudos de variação da viscosidade e da intensidade da luz difundida com a concentração total de surfactante levados a cabo por EKWALL *et al.* [8], o tamanho das micelas de CTAB permanece praticamente constante na região de concentrações CMC–0,01M. Sabe-se, por outro lado, que o grau de dissociação (α) praticamente não varia com a concentração total de surfactante num apreciável intervalo de concentrações após a CMC [9, 10].

Admitindo que a constante bimolecular de supressão

entre $(\text{UO}_2^{2+})^*$ e as micelas de CTAB, aparentemente controlada por difusão, não varia significativamente na região imediatamente após a CMC, I_0/I deve, de acordo com a equação (3), variar linearmente com $[S]$.

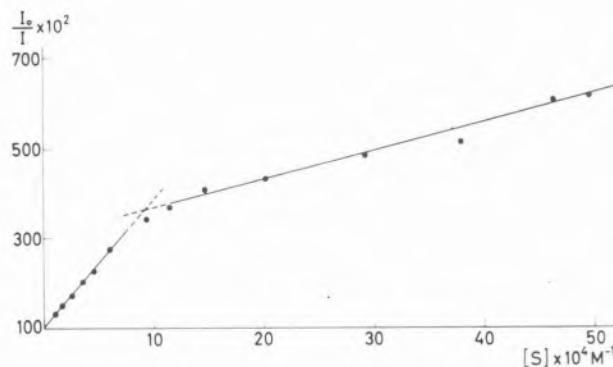


Fig. 1

Gráfico de Stern-Volmer relativo à supressão de $(\text{UO}_2^{2+})^*$ por CTAB, antes e após a CMC. $[\text{UO}_2^{2+}] = 9 \times 10^{-4} \text{ M}$.

A fig. 1 representa um gráfico de Stern-Volmer relativo a uma experiência típica de supressão do uranilo pelo surfactante (CTAB), antes e após a CMC ($[\text{UO}_2^{2+}] = 9 \times 10^{-4} \text{ M}$).

A parte da curva posterior à CMC é, como se observa, aparentemente linear no intervalo de concentrações de surfactante escolhido. O valor da CMC assim determinado, $(9,1 \pm 1,8) \times 10^{-4} \text{ M}$, foi obtido por intersecção das rectas correspondentes a cada uma das zonas da curva.

O método descrito é, como se depreende da derivação da expressão (3), aparentemente dotado de toda a generalidade quando aplicado à determinação das CMC(s) de micelas catiónicas. Por outro lado, como as CMC(s) deste tipo de micelas variam usualmente entre 10^{-3} M e 10^{-2} M a 25° C , [11] o valor de $(K_{sv})_2$ (habitualmente elevado dado o notável tempo de vida do estado excitado de UO_2^{2+}) não impõe restrições experimentais à sua aplicabilidade.

Sabe-se que a presença de um electrólito em solução favorece a formação de micelas iónicas com maior número de agregação e menores CMC(s) [12], devendo-se este último efeito, provavelmente, ao aumento do carácter hidrofóbico dos grupos não polares na presença de sais iónicos.

Importa, pois, esclarecer o efeito da concentração do sal uranilo na CMC das micelas de CTAB.

Outro problema que poderá advir da presença de um sal

de urânio na determinação da CMC de micelas catiónicas é a eventual substituição do anião micelar pelo anião do urânio, o que poderá conduzir a alterações na CMC. Estamos convencidos, contudo, de que o ião acetato não produz um tal efeito perturbador nas micelas de CTAB, uma vez que aquele se encontra muito mais baixo na série liotrófica de Hoffmeister que o brometo [13]. A utilização do urânio a baixas concentrações é, para todos os efeitos, conveniente.

Os resultados obtidos num intervalo de concentrações de UO_2^{2+} de $1,8 \times 10^{-4} \text{ M}$ a $1,8 \times 10^{-3} \text{ M}$ não permitiram observar dentro dos erros experimentais (inferiores a 20 % em todos os casos) qualquer efeito da concentração de urânio na CMC de CTAB. Já os valores de $(K_{sv})_2$ variam, contudo, com a força iónica do meio.

De sublinhar que a óptima concordância verificada entre os valores determinados experimentalmente da intersecção na origem da recta após a CMC e os valores determinados com base na equação (3) atesta, aparentemente, a validade da interpretação teórica subjacente ao método, pelo menos no intervalo de concentrações em que trabalhamos.

O valor médio da CMC calculado nestes estudos, $9,2 \times 10^{-4} \text{ M}$, está de acordo com alguns valores encontrados na literatura (25 °C): $9,2 \times 10^{-4} \text{ M}$ [3], $9,3 \times 10^{-4} \text{ M}$ [1], $9,9 \times 10^{-4} \text{ M}$ [14]. Deve, contudo tomar-se em devida consideração a diferença de temperaturas que caracterizam as determinações experimentais.

3.2 – MICELAS ANIÓNICAS (SDS)

Quando excitado na presença de SDS o ião urânio sofre provavelmente supressão pelo grupo aniónico do surfactante.

Se o mecanismo de supressão fosse semelhante ao do urânio pelas micelas de CTAB na região após a CMC esperar-se-ia um comportamento idêntico dos gráficos de Stern-Volmer. Na realidade, os gráficos de Stern-Volmer relativos ao sistema $\text{SDS}/\text{UO}_2^{2+}$ mostram uma inflexão de sinal contrário nas imediações da CMC, afastando-se acentuadamente da linearidade para concentrações do surfactante não muito distantes daquela.

Na fig. 2 mostra-se um gráfico de Stern-Volmer relativo a uma experiência típica de supressão do urânio pelo surfactante (SDS), antes e após a CMC. $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$; $t = 24^\circ \text{C}$.

A parte da curva posterior à CMC é, como se observa, aparentemente linear no intervalo de concentrações $9 \times 10^{-3} \text{ M} - 1,5 \times 10^{-2} \text{ M}$, passa por um máximo na

região $[\text{S}] \cong 2,5 \times 10^{-2} \text{ M} - 3 \times 10^{-2} \text{ M}$ e finalmente decresce para maiores concentrações de surfactante. Idêntico comportamento foi observado para outras concentrações de urânio.

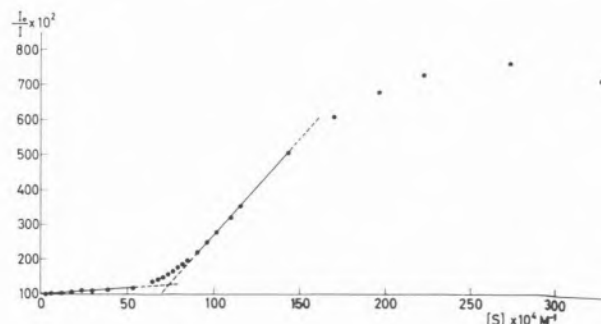


Fig. 2

Gráfico de Stern-Volmer relativo à supressão de $(\text{UO}_2^{2+})^*$ por SDS, antes e após a CMC. $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$. $t = 24^\circ \text{C}$. $\text{CMC} = (7,4 \pm 0,8) \times 10^{-3} \text{ M}$.

Na fig. 3 apresentam-se os resultados obtidos num estudo da supressão de $(\text{UO}_2^{2+})^*$ por SDS a várias concentrações de urânio.

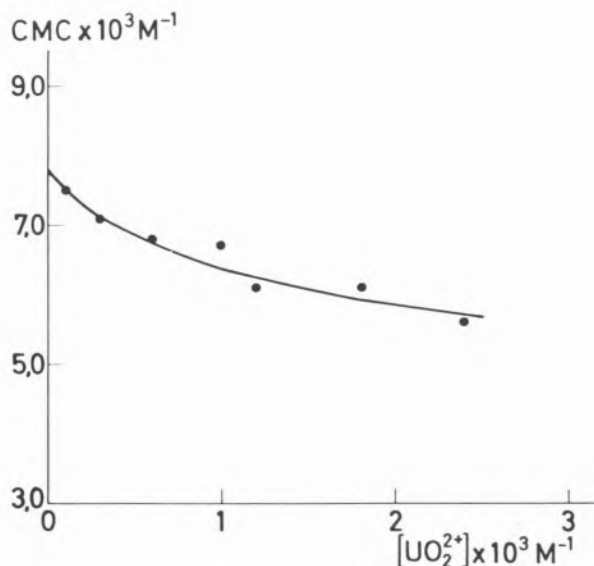


Fig. 3

Variação da CMC do sistema $\text{SDS}/\text{UO}_2^{2+}$ com $[\text{UO}_2^{2+}]$
 $t = (24,5 \pm 1,5)^\circ \text{C}$.

Os resultados experimentais sugerem a existência de uma apreciável contribuição da supressão estática do urânio na supressão total deste catião. De facto, caso estivesse em presença exclusivamente de supressão dinâmica de $(\text{UO}_2^{2+})^*$ a forma dos gráficos de Stern-Volmer deveria apresentar fortes semelhanças com os seus homólogos

no sistema CTAB/ UO_2^{2+} . Pelo contrário, a acentuada diminuição da intensidade de fluorescência após a CMC sugere a adsorção parcial de UO_2^{2+} à superfície das micelas de SDS, tanto mais relevante quanto maior a concentração micelar. A adição ao sistema SDS/ UO_2^{2+} de uma pequena quantidade de I^- , anião particularmente eficiente na desactivação de $(\text{UO}_2^{2+})^*$ [8] suprimiu quase totalmente (99 %) a luminescência do uranilo. Admitindo que I^- não pode interaccionar com o uranilo adsorvido pelas micelas negativamente carregadas de SDS, o resultado desta experiência permite aparentemente concluir que o uranilo adsorvido não emite luminescência com um rendimento significativo.

A elucidação analítica dos gráficos de Stern-Volmer relativos à supressão de $(\text{UO}_2^{2+})^*$ no sistema SDS/ UO_2^{2+} na região após a CMC, pode proporcionar algumas informações de interesse sobre a química-física das micelas aniónicas e da sua agregação com catiões inorgânicos. Os autores procedem actualmente a investigações mais detalhadas sobre o assunto.

O efeito da concentração do sal de uranilo na CMC apresentado na fig. 3 é coerente e revela uma elevada especificidade de interacção entre UO_2^{2+} e as micelas, estando de acordo com resultados experimentais anteriores relativos ao efeito de catiões mono e polivalentes na CMC de SDS [15].

A extrapolação da curva para $[\text{UO}_2^{2+}] = 0$ permite obter um valor aproximado da CMC de SDS: $7,8 \times 10^{-3} \text{ M}$. Este resultado está em acordo razoável com alguns valores referidos na literatura (à mesma temperatura, $t = 25^\circ \text{C}$): $9 \times 10^{-3} \text{ M}$ [1], $8,3 \times 10^{-3} \text{ M}$ [1], $8 \times 10^{-3} \text{ M}$ [16], $8,1 \times 10^{-3} \text{ M}$ [11].

A forma dos gráficos de Stern-Volmer (fig. 2) sugere algumas observações suplementares. Como se observa, existe um valor da concentração total de SDS em que a monotonia da curva é alterada: a intensidade de fluorescência de UO_2^{2+} diminui até esta concentração crítica de surfactante, aumentando em seguida.

Embora não tenhamos procedido a investigações sistemáticas nesta direcção, não surpreende que o comportamento do gráfico de Stern-Volmer traduza a existência de uma segunda CMC do sistema SDS/ UO_2^{2+} , já detectada por outros autores no sistema SDS/ H_2O [17, 18]. O valor determinado na presente comunicação (25–30 mM, $[\text{UO}_2^{2+}] = 1 \text{ mM}$) é inferior aos valores referenciados na literatura para o sistema SDS/ H_2O : 70 mM [18], 65 mM [17]. Tal não deve surpreender, contudo, sendo sabido que a presença de um sal iónico

tende a baixar a 2ª CMC [17].

De acordo com os estudos de KUBOTA *et al.* [18], nas imediações da 2ª CMC de SDS a estrutura das micelas sofre uma alteração significativa, mantendo-se aparentemente constante em tamanho e forma antes da 2ª CMC, aumentando provavelmente de tamanho e diminuindo a ligação do contra-íon às micelas após aquela concentração crítica. Ainda aqui parece haver concordância com os nossos resultados experimentais: o aumento de intensidade de fluorescência após aquela concentração crítica de SDS pode reflectir um aumento da concentração de UO_2^{2+} em solução livre e, portanto, provavelmente a diminuição da ligação do contra-íon às micelas.

3.3 – MICELAS NÃO IÓNICAS ($\text{OPE}_{9,5}$)

Quando excitado na presença de $\text{OPE}_{9,5}$, o ião uranilo sofre supressão pelas moléculas de surfactante (aparentemente pelas unidades de óxido de etileno). Aliás, THOMAS *et al.* constata, num trabalho recente [19], a ocorrência de supressão de $(\text{Tl}^+)^*$ por $\text{OPE}_{9,5}$, interpretando-a em termos da complexação deste catião pelos átomos de oxigénio das unidades de óxido de etileno do surfactante.

Para concentrações de $\text{OPE}_{9,5}$ superiores à respectiva CMC, a supressão ocorre com o surfactante na forma monomérica e micelar. Assim, a equação de Stern-Volmer, após rearranjo, pode escrever-se,

$$I_0/I - 1 = \text{CMC}[(K_{sv})_2 - (K_{sv})_1/N] + (K_{sv})_1/N [S] \quad (4)$$

em que $(K_{sv})_1$ e $(K_{sv})_2$ representam as constantes de Stern-Volmer relativas, respectivamente, à supressão de $(\text{UO}_2^{2+})^*$ pelas micelas de $\text{OPE}_{9,5}$ e pelas moléculas de surfactante na forma monomérica.

De acordo com a expressão (4), um gráfico de I_0/I vs $[S]$ deve ser linear para $[S] > \text{CMC}$, sendo o declive dado por $m = (K_{sv})_1/N$ e a ordenada na origem

$$y_0 = 1 + \text{CMC} [(K_{sv})_2 - (K_{sv})_1/N]$$

Antes da CMC a equação de Stern-Volmer pode escrever-se,

$$I_0/I - 1 = (K_{sv})_2 [S] \quad (5)$$

É, pois, possível determinar a CMC por intersecção das rectas descritas por (4) e (5). O ponto de intersecção tem como abcissa $[S] = \text{CMC}$.

Dado, como veremos, o elevado valor de $(K_{sv})_2$ relativo à supressão de $(\text{UO}_2^{2+})^*$ por $\text{OPE}_{9,5}$ na forma monomé-

Tabela 1

Valores da CMC, $(K_{sv})_2$, m , γ_0 e γ'_0 obtidos no estudo da supressão do urânio pelos monómeros e micelas de OPE_{9,5}

$[UO_2^{2+}] \times 10^3$ /mole l^{-1}	$t/^\circ C$	CMC/% vol.	CMC/mole l^{-1} (1)	$m/1$ mole $^{-1}$ (1)	$(K_{sv})_2/1$ mole $^{-1}$ (1)	γ_0	γ'_0
1,2	28,5	$0,020 \pm 0,005$	$(3,4 \pm 0,9) \times 10^{-4}$	100 ± 32	1271 ± 98	$1,40 \pm 0,05$	1,40
3,0	25	0,0195	$3,3 \times 10^{-4}$	99	1314	1,41	1,41
1,5 ⁽²⁾	29	—	—	79 ± 2	—	$1,42 \pm 0,03$	—
1,2 ⁽³⁾	29	0,017	$2,9 \times 10^{-4}$	314	2905	—	—

(1) Os valores da CMC, m e $(K_{sv})_2$ nestas unidades foram calculados adoptando como valores da densidade de OPE_{9,5} e massa molecular aproximada(1) $d = 1,065$ e $PM = 624$, respectivamente.

(2) Estudos feitos na região após a CMC.

(3) Na presença de NaF $10^{-3}M$.

rica, tudo leva a crer que o método pode aplicar-se genericamente com sucesso a muitas outras micelas não iónicas. Esta parece ser, aliás, uma vantagem inegável do presente método, uma vez que vários processos tradicionais não se revelam os mais adequados à determinação das CMC (s) de micelas não iónicas [3] (estas são usualmente cerca de 100 vezes inferiores às de micelas iónicas contendo grupos hidrofóbicos comparáveis) [11, 20]. Outra vantagem do método reside em que as CMC (s) de surfactantes não iónicos são muito menos sensíveis à presença de um electrólito forte (como o acetato de urânio) do que as micelas iónicas [3].

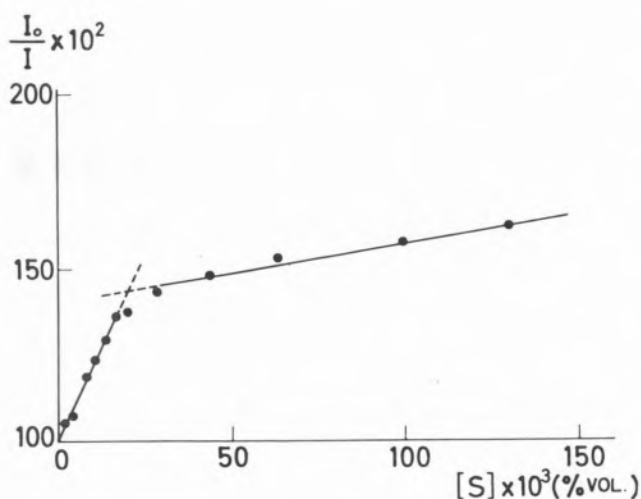


Fig. 4

Gráfico de Stern-Volmer relativo à supressão de $(UO_2^{2+})^*$ por OPE_{9,5} antes e após a CMC. $[UO_2^{2+}] = 1,2 \times 10^{-3}M$. $t = 28,5^\circ C$. $CMC = 0,020 \pm 0,005$ (% vol.).

A fig. 4 representa o gráfico de Stern-Volmer relativo a uma experiência de supressão de $(UO_2^{2+})^*$ por OPE_{9,5}, antes e após a CMC.

Na Tabela I mostram-se os resultados obtidos em algumas experiências de supressão de $(UO_2^{2+})^*$ por OPE_{9,5}. γ'_0 representa o valor de γ_0 calculado teoricamente com base nos resultados experimentais de m , CMC e $(K_{sv})_2$. Os valores determinados da CMC afastam-se um pouco de alguns valores conhecidos na literatura: $3 \times 10^{-4}M$ (valor obtido por extrapolação, $t = 25^\circ C$) [3], $2,40 \times 10^{-4}M$ [21] ($t = 25^\circ C$), $2,31 \times 10^{-4}M$ [22] ($t = 25^\circ C$), $2,42 \times 10^{-4}M$ [22] ($t = 29^\circ C$).

Como se observa na Tabela I, existe uma óptima concordância entre os valores de γ_0 determinados experimentalmente e os valores de γ_0 (γ'_0) calculados com base na equação (4) o que aparentemente permite classificar

como satisfatória a teoria subjacente ao método.

O método pode ainda fornecer algumas indicações acerca da variação do número de agregação das micelas não iónicas com a concentração total de surfactante.

Na fig. 5 representa-se um gráfico de Stern-Volmer relativo a uma experiência de supressão de $(UO_2^{2+})^*$ por OPE_{9,5} num intervalo de concentrações após a CMC até cerca de 1,4 (% vol.).

O gráfico é, como se observa, linear, no intervalo de concentrações escolhido. Admitindo, de acordo com a teoria, que o declive da recta é dado por $(K_{sv})_1/N$ e ainda que a constante bimolecular de supressão com as micelas praticamente não sofre variação com $[S]$, pode aparentemente concluir-se que o número de agregação

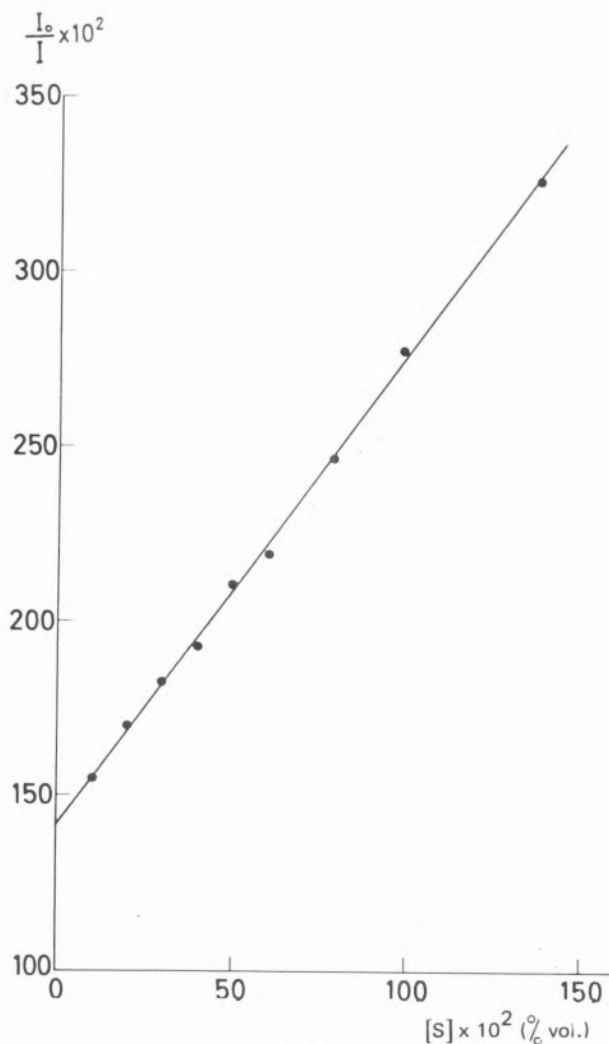


Fig. 5

Gráfico de Stern-Volmer relativo à supressão de $(\text{UO}_2^{2+})^*$ por $\text{OPE}_{9,5}$ após a CMC. $[\text{UO}_2^{2+}] = 1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$. $t = 29^\circ \text{ C}$.

das micelas de $\text{OPE}_{9,5}$ permanece nesta região praticamente constante. De facto, sendo $(K_q)_1$ controlada por difusão (como pode concluir-se dos cálculos grosseiros que efectuámos, baseados num tempo de vida do acetato de uranilo da ordem de $1 \mu\text{s}$), seria de esperar que diminuísse com o aumento de viscosidade das soluções de surfactante. Este efeito e o eventual aumento do número de agregação N com a concentração total de surfactante conjugar-se-iam no sentido de determinar um desvio negativo à linearidade dos gráficos de Stern-Volmer, o que manifestamente não sucede no intervalo de concentrações após a CMC em que trabalhamos. Uma vez que só teoricamente se pode fazer uma estimativa de $(K_{sv})_1$, o método não deve permitir a determinação de valores absolutos de N . Deve, contudo, ser possível a obtenção de valores relativos de N em estudos do

efeito da temperatura e da força iónica no número de agregação, por exemplo,. Deve ainda acrescentar-se que a contribuição do sal de uranilo para a força iónica das soluções não deve constituir um embaraço nestes estudos, uma vez que a adição de electrólitos tem um efeito muito pequeno no número de agregação de micelas não iónicas [20].

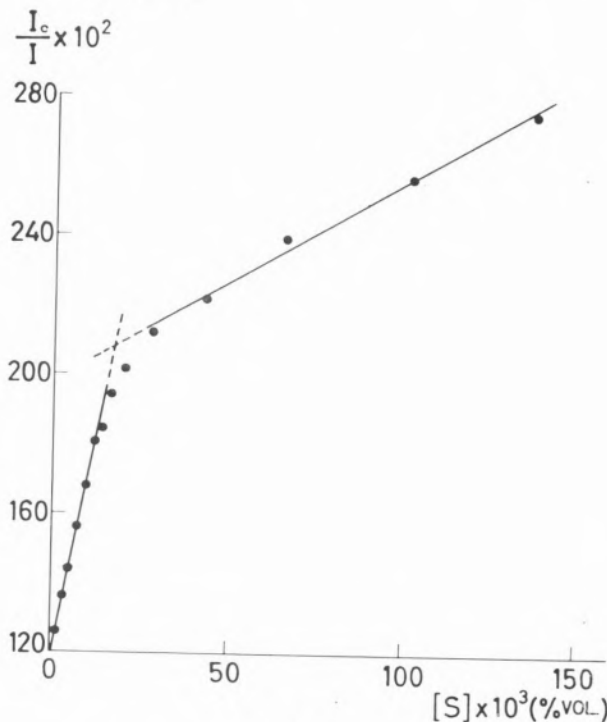


Fig. 6

Gráfico de Stern-Volmer relativo à supressão de $(\text{UO}_2^{2+})^*$ por $\text{OPE}_{9,5}$ antes e após a CMC, na presença de $\text{NaF } 10^{-3} \text{ M}$. $[\text{UO}_2^{2+}] = 1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$. $t = 29^\circ \text{ C}$. $\text{CMC} = 0,017 (\% \text{ vol.})$.

A fig. 6 representa um gráfico de Stern-Volmer relativo a uma experiência de supressão de $(\text{UO}_2^{2+})^*$ por $\text{OPE}_{9,5}$, antes e após a CMC, na presença de $\text{NaF } 10^{-3} \text{ M}$. ($\text{CMC} = 0,017 (\% \text{ vol.}) = 2,9 \times 10^{-4} \text{ M}$).

Os parâmetros $(K_{sv})_2$ e m são substancialmente mais elevados que os seus homólogos na ausência de F^- (ver Tabela I), o que é devido provavelmente ao efeito da presença de fluoreto no tempo de vida do uranilo na ausência de supressão [7].

Pode concluir-se que o presente método é de igual forma adequado ao estudo do efeito da força iónica na CMC. Estes estudos devem, contudo, ser levados a cabo com um sal que, como os fluoretos [7] sejam pouco eficientes na supressão da luminescência do uranilo, de modo a facilitar a análise da supressão na região de maiores concentrações de surfactante.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. H. D. Burrows e Dr. Abílio M. da Silva as proveitosas discussões e sugestões relativas a este trabalho. O trabalho foi realizado no âmbito do Centro de Química QC₁ do INIC e foi em parte financiado com uma bolsa da NATO (research grant no. 1108).

Recebido 23 Novembro 1978

BIBLIOGRAFIA

- [1] MAST, R. C. and HAYNES, L. V., *J. Coll. Int. Sci.*, **53** (1), 35 (1975).
- [2] KHADIL, O. S. and SONNESSA, A. J., *Molecular Photochemistry*, **8** (4 & 5), 399-418 (1977).
- [3] "Surface and Colloid Science" (ed. Egon Matijević), vol. 8, p.232, Wiley-Interscience, 1976.
- [4] STERN, O. and VOLMER, M., *Physik. Z.*, **20**, 183 (1919).
- [5] MATSUSHIMA, R., FUJIMORI, H. and SAKURABA, S., *J. C. S. Faraday Trans. I*, **70**, 1702 (1974).
- [6] BURROWS, H. D. and PEDROSA, DE JESUS, J. D., *Journal of Photochemistry*, **5**, 265 (1976).
- [7] YOKOYAMA, YU., MORIYASU, M. and IKEDA, S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38** (7), 1329 (1976).
- [8] EKWALL, P., MANDELL, L. and SOLYOM, P., *J. Coll. Interface Sci.*, **35**, 519 (1971).
- [9] JONES, MALCOLM N., "Biological Interfaces", Scientific Publishing Company, 1975.
- [10] EKWALL, P. and STENIUS, P., *Acta Chem. Scand.*, **21** (7), 1767 (1967).
- [11] "Advances in Physical Organic Chemistry", vol. 8 ed. por V. Gold, Academic Press, London and New York, 1970.
- [12] KHUANGA, U., SELINGER, B. K. and MC DONALD, R., *Aust. J. Chem.*, **29**, 1 (1976).
- [13] LARSEN, J. W. and MAGID, L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (18), 5777 (1974).
- [14] LAWRENCE, A. S. C. and STENSON, R., "Proc. Intern. Congr. Surface Activity", 2nd London, IV, 368, 1957.
- [15] GODDARD, E. D., HARVA, O. and JONES, T. G., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 980 (1953).
- [16] CHIANG, HSIN-CHOU and LUKTON, A., *J. Phys. Chem.*, **79** (18), 1935 (1975).
- [17] MIURA, M. and KODAMA, M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 428 (1972).
- [18] KODAMA, M., KUBOTA, Y. and MIURA, M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 2953 (1972).
- [19] KALYANASUNDARAM, K. and THOMAS, J. K., "Radiation-Induced processes in nonionic micelles" em "Micellisation, Solubilisation and Microemulsions, proceedings of International Symposium" (Albany, N. Y., 1977), p.569.
- [20] "Nonionic Surfactants", Surfactant Science Series, vol. 1, ed. por Martin J. Schick, Marcel Dekker, Inc., New York, 1967.
- [21] RAY, A. and NEMETHY, G., *J. Phys. Chem.*, **75**, 809 (1971).
- [22] "Colloidal Dispersions and Micellar Behaviour", K. L. Mittal, ACS Symposium Series, 9, 1975.

ABSTRACT

A new method is developed in order to determine cationic, anionic and non-ionic surfactant critical micelle concentrations (CMC). The method is based on quenching of the luminescence of uranyl excited state by surfactants in monomeric and micellar forms. Determination of CTAB, TRITON X 100 and SDS CMC (s) were carried out to verify the method and the observed values are in reasonable agreement with literature data. The different mechanisms of quenching before and after the CMC are discussed for the different surfactants and a photostationary treatment of quenching kinetics seems to be in good agreement with experimental results. Determined CMC (s) of CTAB and OPE_{9.5} were not, within experimental accuracy, sensitive to uranyl concentration, while for SDS the CMC is obtained extrapolating to zero concentration a CMC vs $[UO_2^{2+}]$ curve.