

MINISTÉRIO DE EDUCAÇÃO E CULTURA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DA ENERGIA, METALURGIA  
E MATERIAIS - PPGEEMM

Título da Dissertação: SOLUBILIZAÇÃO E INTERAÇÃO DE PIGMENTOS  
COM SOLVENTES ORGÂNICOS E AGENTES TENSO-ATIVOS

por

NADIR ANA WIEDERKEHR

BACHAREL EM QUÍMICA

Trabalho realizado no Departamento de Físico-Química do Ins-  
tituto de Química da UFRGS, dentro do Programa de Pós-  
-Graduação em Engenharia da Energia, Metalurgia e Materiais  
- PPGEEMM

PORTO ALEGRE

1 9 8 6

Título da Dissertação: SOLUBILIZAÇÃO E INTERAÇÃO DE PIGMEN-  
TOS COM SOLVENTES ORGÂNICOS E AGENTES TENSO-ATIVOS

D I S S E R T A Ç Ã O

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da  
Energia, Metalurgia e Materiais - PPGEEMM, como parte dos  
requisitos para a obtenção do Título de

Mestre em Engenharia

Área de Concentração CIÊNCIA DOS MATERIAIS

por

NADIR ANA WIEDERKEHR

BACHAREL EM QUÍMICA

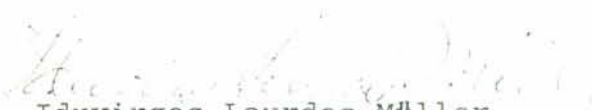
1 9 8 6

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração CIÊNCIA DOS MATERIAIS e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.



Orientador: Prof. Dr. Lavinel G. Ionescu

Banca Examinadora:



Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Müller

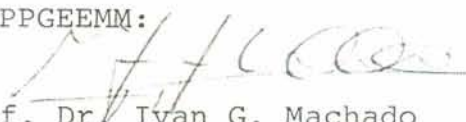


Prof. Dr. Anildo Bristoti



Prof. Dr. Lavinel G. Ionescu

Coordenador do PPGEEMM:



Prof. Dr. Ivan G. Machado

## RESUMO

A Mg e Mn-Ftalocianina (Mg e Mn-Pc) foram solubilizados à 25°C em dimetilsulfóxido (DMSO); N,N-dimetilacetamida (DMA); N,N-dimetilformamida (DMF); N-metil-formamida, formamida, piridina, o-diclorobenzeno, monoclorobenzeno, tolueno, metanol, etanol, propanol-1, propanol-2, butanol-1 e octanol-1. Alguns valores representativos obtidos para o logaritmo da absorvidade molar ( $\epsilon$ ) da Mn-Pc, são os seguintes: o-diclorobenzeno ( $\epsilon = 4,94$ ); DMSO ( $\epsilon = 4,39$ ); octanol-1 ( $\epsilon = 3,90$ ). Valores correspondentes para Mg-Pc são: o-diclorobenzeno ( $\epsilon = 4,93$ ; DMSO ( $\epsilon = 5,22$ ) e Octanol-1 ( $\epsilon = 5,06$ ). Em função de interação com solventes, pode-se classificar a Mg-Pc como um indicador básico e a Mn-Pc como indicador ácido.

Os pigmentos Mg e Mn-Pc foram também solubilizados em soluções aquosas contendo vários surfatantes à 25°C. A Mg-Pc apresentou solubilidade significativa em água contendo brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), Brij-35, cloreto de cetilpiridínio (CPCl), brometo de cetilpiridínio (CPBr), Triton X-100, cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio, brometo de cetildimetiletetilamônio e brometo de laurilisoquinolínio. A Mn-Pc foi solúvel em soluções aquosas de Brij-35 e Triton X-100. Em função de sua interação com surfatantes a Mg-Pc é classificada como corante catiônico e a Mn-Pc como corante aniônico.

O corante comercial quinóide Oil Blue A [1,4-di(iso-

propilamina) - antraquinona - 9,10] foi solubilizado à 25°C em DMF, DMSO, DMA, monoclorobenzeno, benzeno, tolueno, piridina, metanol, etanol, propanol-1, propanol-2, butanol-1 e octanol-1. Foi também solubilizado em soluções aquosas de surfatantes, tais como sódio lauril-sulfato (NaLS), cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAB), brometo de cetildimetiletetilamônio, Triton X-100, cloreto de cetilpiridínio (CPCl), Brij-35, cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio e brometo de laurilisoquinolínio. Em função de suas interações com os solventes o corante é um indicador ácido-básico pouco sensível e em função de sua interação com surfatantes é um corante catiônico.

Os resultados experimentais apresentam importância teórica e prática considerando sistemas que envolvem armazenamento e transferência de energia, compostos porfirínicos, fotossíntese, fotocondutores, coletores solares, semi-condutores e processos de embelezamento e proteção de superfícies de vários materiais.

## ABSTRACT

Mg and Mn-Phthalocyanine (Mg and Mn-Pc) were solubilized at 25°C in dimethylsulfoxide (DMSO); N,N-dimethylacetamide (DMA); N,N-dimethylformamide (DMF); N-methylformamide, formamide, pyridine, o-dichlorobenzene, monochlorobenzene, toluene, methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol and n-octanol. Some representative values obtained for the logarithm of the molar absorptivity ( $\epsilon$ ) for Mn-Pc are:

o-dichlorobenzene ( $\epsilon = 4,94$ ); DMSO ( $\epsilon = 4,39$ ); n-octanol ( $\epsilon = 3,90$ ). Corresponding values for Mg-Pc are:

o-dichlorobenzene ( $\epsilon = 4,93$ ); DMSO ( $\epsilon = 5,22$ ) and n-octanol ( $\epsilon = 5,06$ ). Considering the interaction with the solvents, Mg-Pc may be classified as a basic indicator while Mn-Pc may be classified as an acid indicator.

The pigments Mg and Mn-Pc were also solubilized in aqueous solutions containing different surfactants at 25°C. Mg-Pc was soluble to a considerable degree in water containing cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), Brij-35, cetylpyridinium chloride (CPCl), cetylpyridinium bromide (CPBr), Triton X-100, methyldodecylbenzyltrimethylammonium chloride, cetyldimethylethylammonium bromide and laurylisoquinolinium bromide. Mn-Pc was soluble in aqueous solutions of Brij-35 and Triton X-100. Considering the interaction with surfactants, Mg-Pc may be classified as a cationic dye and Mn-Pc as an anionic dye.

The commercial quinoid dye Oil Blue A

[1,4-di(isopropylamino) anthraquinone - 9-10] was solubilized at 25°C in DMF, DMSO, DMA, monochlorobenzene, benzene, toluene, pyridine, methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol and n-octanol. It was also solubilized in aqueous solutions containing surfactants such as sodium lauryl sulfate (NaLS), cetyltrimethylammonium chloride, CTAB, cetyldimethylethylammonium bromide, Triton X-100, cetylpyridinium chloride (CPCl), Brij-35, methyl dodecylbenzyltrimethylammonium chloride and laurylisoquinolinium bromide. Considering the interactions with the solvents, this dye was classified as a weak acid-base indicator and on the basis of its interaction with surfactants it was classified as a cationic dye.

The experimental results are important in terms of theoretical and practical applications considering systems that involve energy transfer and storage, porphyrin compounds, photosynthesis, photoconductors, solar collectors, semiconductors and processes of coating, embellishment and protection of surfaces of various types of materials.

A G R A D E C I M E N T O S

- Ao Prof. Dr. LAVINEL G. IONESCU

- ã EMBRAPA e IPZFO / DEPARTAMENTO DE PESQUISA / S.A.



A meus filhos,

*Ana Letícia e Rodrigo Sérgio Wiederkehr*

# C A P I T U L O I

## INTRODUÇÃO

O presente trabalho foi desenvolvido tendo em vista os seguintes objetivos:

(1) Solubilização de Mn, Mg, Ni e Co-Ftalocianina em vários solventes orgânicos e soluções aquosas de surfatantes.

(2) Caracterização química do ligante ftalocianato, em função das variáveis; metal (Mn, Mg, Ni e Co) e meio (solventes e agentes de superfície).

(3) Estudo da interação de Ftalocianina - Mn, Mg, Ni e Co com solventes, considerando as várias classificações de solventes. Correlação entre as propriedades  $\sigma$ -aceptoras e  $\sigma$ -doadoras do solvente e o metal da ftalocianina.

(4) Estudo da interação de Mn e Mg-Ftalocianina com surfatantes e sua relação com o estudo feito para solventes.

Os estudos para as metaloftalocianinas apresentam importância em ciências aplicadas, tais como, agronomia, bioquímica, ciência dos materiais e processos industriais relacionados com transferência e armazenamento de energia. Em plantas, as ftalocianinas são pigmentos acessórios do sistema fotossintético, podendo o estudo, sob o ponto de vista agrônomo ter aplicações práticas em Fitotecnia. Sua importância bioquímica reside na semelhança estrutural com compostos porfirínicos, que são os organometálicos de maior

importância biológica.

(5) Solubilização do corante 1,4 -di (isopropilamina) - antraquinona -9,10 [Oil Blue A] em vários solventes orgânicos e soluções aquosas de diferentes surfatantes.

(6) Caracterização química e classificação do corante 1,4 -di (isopropilamina) -antraquinona -9,10, em função de sua interação com solventes e surfatantes, e a relação entre as duas interações.

Os estudos para o pigmento 1,4 -di (isopropilamina) -antraquinona -9,10, apresentam importância prática na proteção e embelezamento de superfícies; sob o ponto de vista teórico, também em estudos físico-químicos de difusão e fluidez de mesofases de cristais líquidos.

## C A P Í T U L O    I I

### 2.1. SURFATANTES E MICELAS

Surfatantes ou agentes de superfície são moléculas anfifílicas, caracterizadas por uma parte hidrofóbica e uma parte hidrofílica. A parte hidrofóbica é composta basicamente de uma cadeia de hidrocarbonetos, que varia de 8 à 20 átomos de carbono e apresenta características apolares. A parte hidrofílica apresenta polaridade, podendo variar em características (1-8). Supondo a estrutura do surfatante ser R-X, sendo R a parte hidrofóbica e X o grupamento polar ou hidrofílico, a classificação do surfatante é feita em função de X: (a) Catiônico:  $R^+X^-$ ; (b) Aniônico:  $R^-X^+$ ; (c) não-iônico ou neutro RX; (d) Zwitteriônico:  $R^{+-}X^-H^+$ . Alguns exemplos de surfatantes estão ilustrados na Figura 1.

À baixas concentrações, em solução aquosa, o surfatante é disperso principalmente como monômero, embora dímeros, trímeros possam existir. Atingida determinada concentração, denominada concentração micelar crítica (CMC), os monômeros se agrupam em agregados para formar micelas, que geralmente consistem de 60 à 100 monômeros (número de agregação). A estrutura é tal que a parte hidrofílica é direcionada de forma a ficar em contato com a água, formando uma superfície polar (1-8). As cadeias hidrofóbicas ou apolares são orientadas "pa

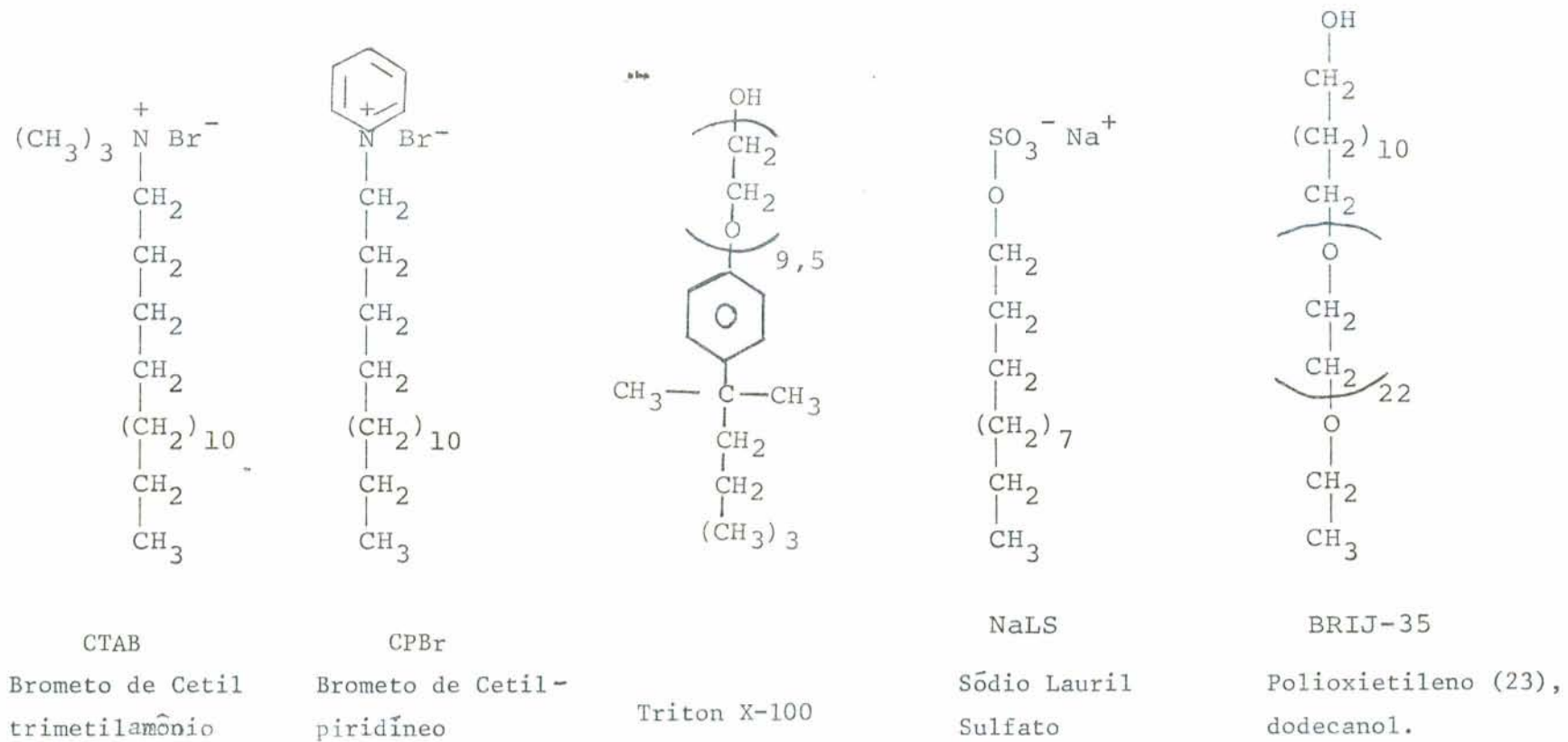


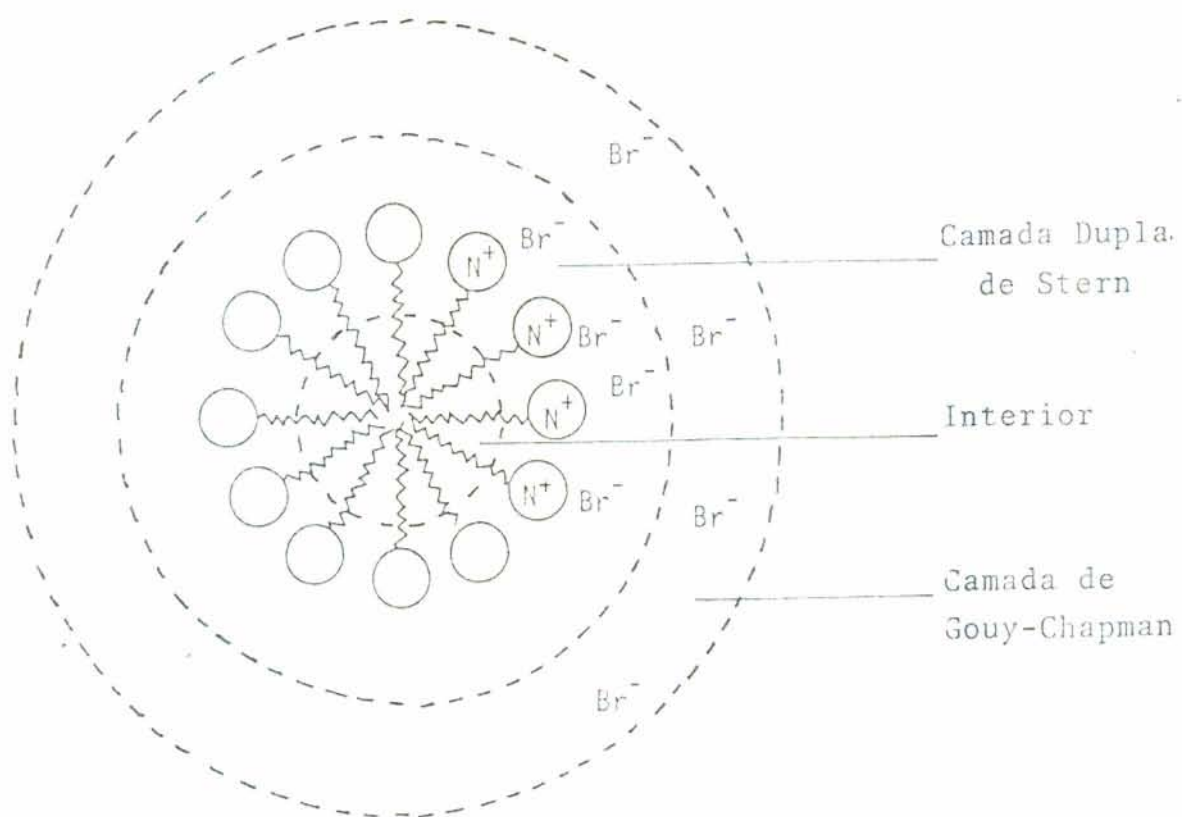
FIGURA 1. ESTRUTURA DE ALGUNS SURFATANTES UTILIZADOS (1 à 7).

ra longe" da água formando o centro ou "caroço" não-polar, zona isenta de água. A formação de micelas é resultante de três forças primárias: repulsão hidrofóbica das cadeias de hidrocarbonetos em relação ao meio aquoso, repulsão intermolecular entre as cargas dos grupos iônicos e atração intermolecular por forças de Van der Waals entre as cadeias alquílicas<sup>(1,8)</sup>. O comprimento da cadeia hidrofóbica, a constituição do grupo polar, as interações entre as cadeias, as interações das cadeias com o solvente, são fatores que determinam a CMC, tamanho da micela, número de agregação e estrutura.

Micelas são geralmente pequenas em volume, com diâmetro entre 30 à 60 Å<sup>0</sup>, apresentando propriedades distintas da fase aquosa. A Figura 2 representa o modelo mais simples de micela proposto por Hartley. A região altamente ordenada formada pelas extremidades iônicas é denominada camada de Stern. Em função de sua ionicidade é normalmente uma dupla camada elétrica. A camada seguinte denominada camada Gouy-Chapmann<sup>(1,3,5)</sup>, apresenta íons difusos, com ordenamento relativo.

Em sistemas micelares, fatores tais como: (a) estabilidade termodinâmica; (b) reprodutibilidade e simplicidade estrutural; (c) natureza das duas fases; (d) composição iônica das superfícies micelares, devem ser consideradas.

As propriedades das micelas, são de interesse devido a comparação estrutural com biomoléculas: (a) há ligações internas e externas; (b) a parte interna é hidrofóbica, a parte externa hidrofílica; (c) a superfície micelar é fluída e não rígida, possuindo espessura finita; (d) a composição micelar (número de agregação) é sempre bem definida; (e) as molé-



1 ESTRUTURA DE UMA MICELA ESFÉRICA

FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA MICELA ESFÉRICA EM SOLUÇÃO AQUOSA (5).

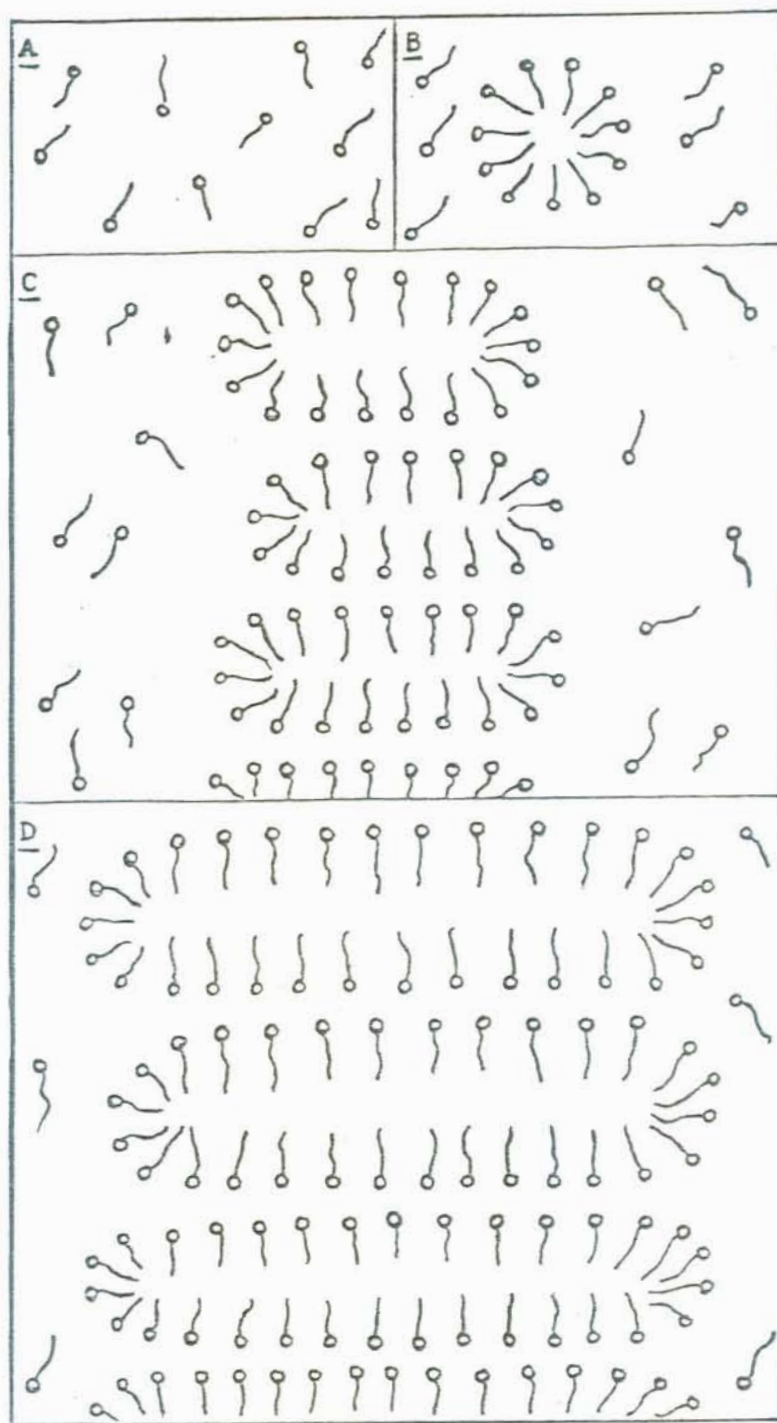
culas "sonda" podem ser seqüestradas e organizadas no interior da micela ou sobre a superfície da micela. Comparações dinâmicas com biomoléculas consideram: (a) o mecanismo detalhado para o equilíbrio monômero-micela; (b) a influência de variáveis experimentais (temperatura, concentração de surfatante, presença de solutos), neste equilíbrio; (c) o mecanismo detalhado da entrada e saída de moléculas do soluto para dentro e para fora da micela, i.é., o mecanismo pelo qual o soluto penetra através da barreira micelar<sup>(9)</sup>.

As micelas apresentam estrutura peculiar, influenciada principalmente por concentração e temperatura. A concentrações usuais as micelas são normalmente esféricas. Aplicando um gradiente de concentração positivo, a micela de esférica passa a cilíndrica ou elíptica, após a bicamada e finalmente a cristal líquido<sup>(3-9)</sup>, conforme está ilustrado na Figura 3.

### 2.1.1 - MICELAS REVERSAS

Quando surfatantes são dissolvidos em solventes apolares, os grupos polares e seus contraíons se orientam para o interior, no sentido do estabelecimento de contato com a água. As extremidades alifáticas (hidrofóbicas) se projetam para o exterior no sentido de estabelecer interações com o solvente apolar<sup>(10,11)</sup>. Tais como em micelas normais, estes sistemas são caracterizados por CMC, número de agregação, proporção da concentração de H<sub>2</sub>O/concentração de surfatante. No entanto, a CMC de diversas micelas reversas não é bem definida, pois





A - MONÔMEROS

B - MICELAS ESFÉRICAS

C - MICELAS

D - LAMELAS

ELÍPTICAS

FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CONVERSÃO DE SURFATANTES EM: (a) MICELAS ESFÉRICAS; (b) MICELAS CILÍNDRICAS; (c) BICAMADAS.

consideráveis associações correm entre monômeros, dímeros, etc., antes de atingir a CMC. O tamanho das micelas reversas pode ser comparado ao das micelas normais, porém estas características dependerão da quantidade de água solubilizada no interior da micela, do tipo e da concentração do surfatante. Quando a concentração de água aumenta, forma-se o sistema: microemulsão-água-óleo (10,11).

Suas aplicações em metodologias analíticas estão na capacidade de dissolução de substâncias polares. As propriedades pouco comuns do sistema central da micela reversa: agrupamento polar - contraíon - água, demonstram a especificidade das reações químicas que ali podem ocorrer. Tanto reações de hidrólise como solubilização de ácidos ( $pK_a \rightarrow pK_a^*$ ), tem aumentado no interior da micela reversa; isto é um indicativo de que a água ali situada apresenta características bem diferentes em relação ao grosso da água. A semelhança da água que se encontra no centro da micela reversa e os "enxames" de água encontrados em bioagregados tem despertado grande interesse (12). O aumento da eficiência catalítica em sistemas micelares reversos é muito mais complicado comparativamente a micelas normais, pois além de considerações eletrostáticas e hidrofóbicas, há outros fatores que devem ser considerados (13).

## 2.1.2 - USO DE MICELAS E SURFATANTES

O poder de solubilização de uma grande variedade de solutos e espécies insolúveis em água e outros solventes comuns é a propriedade de maior importância prática dos siste-

mas micelares. Isto leva à uma série de aplicações em escala comercial, incluindo processos de solubilização, extração, separação, flotação de minérios, catálise micelar e de transferência de fase, modelos de membranas e métodos analíticos (3-6).

Sistemas micelares podem ser utilizados como meio de reação característico e peculiar, nos quais as taxas de reação, posição do equilíbrio, produtos, estereoquímica, podem ser alterados. As taxas das reações químicas podem ser inibidas ou aceleradas, deslocando a posição de equilíbrio da reação, dependendo da natureza da reação (eletrofílica ou nucleofílica) e do tipo de micela (catiônica, aniônica). Os efeitos micelares observados em reações ácido-base, podem ser considerados como catálise micelar, pois a constante de equilíbrio destas reações é alterada. Considerando uma micela catiônica, esta se liga com íons hidróxido, aumentando a deprotonação do ácido na superfície. Por exemplo em micelas de CTAB, a concentração de íons  $\text{OH}^-$  é aumentada na camada de Stern, ocasionado pela troca com  $\text{Br}^-$ ; o pH na superfície da micela é aumentado de duas unidades (14).

A utilização de sistemas micelares, em função do aumento da proximidade dos reagentes e de sua organização a nível molecular, propiciam vantagens em química analítica, tais como: maior sensibilidade, seletividade, precisão e reprodutibilidade. Os complexos metal-quelato na presença de micelas apresentam estabilidade às variações consideráveis de pH. Fatores indesejáveis, tais como: desfavorabilidade da posição de equilíbrio da reação, reações laterais, instabilidade das espécies, lentidão da reação, sobreposição espectral, podem

ser removidos ou modificados através do uso de surfatantes (12,13). Por exemplo, os surfatantes em absorção atômica, aumentam a eficiência do método, sendo uma área de muito interesse. Os sistemas micelares causam abaixamento da tensão superficial do líquido, produzindo gotas menores. Este fato aumenta a sensibilidade do método, pois há maior superfície de contato. Na determinação de cromo, a adição de sódio lauril sulfato (NaLS) elimina interferências (13).

Em termos comerciais o maior uso de agentes tenso-ativos e micelas está relacionado com processos de solubilização, extração, separação e detergência.

A remoção de impurezas, tais como, manchas, ácidos graxos, etc., de superfícies sólidas, é um processo de extração e mais comumente denominado detergência. O surfatante deve ter propriedades de umedecimento, capacidade de diminuir o ângulo de contato entre sólido-óleo-água e capacidade de solubilizar as partículas, impedindo que tornem a se depositar.

Os diferentes constituintes de minérios no estado bruto apresentam diferentes tendências de flotação sobre uma superfície de água. Estas tendências podem ser aumentadas pela adição de óleos e surfatantes, pois o ângulo de contato  $\theta$  é aumentado até um valor que torna possível a flotação. As partículas de minério se prendem às bolhas de ar e surfatante, sendo arrastadas até a superfície, onde são recolhidas sob a forma de uma espuma rica em minério (15,16).

### 2.1.3 - SOLUBILIZAÇÃO

Solubilização é um processo de equilíbrio dinâmico e depende de fatores tais como: temperatura, natureza do soluto, concentração do surfatante e tipo de sistema micelar empregado <sup>(13)</sup>. Quando solubilizamos em água uma molécula orgânica, através de adição de surfatante, pensamos na localização e/ou orientação do soluto em relação à micela. Um soluto completamente não polar, pode se localizar: (a) no centro hidrofóbico da micela; (b) pode ser adsorvido na superfície da micela; (c) pode penetrar na camada da superfície <sup>(19)</sup>. Um soluto anfifílico pode estar orientado com a porção polar em direção à superfície e sua porção apolar em direção ao centro hidrofóbico <sup>(9)</sup>. Um soluto polar, certamente se situará na fase mais polar do solvente e os efeitos micelares serão menores. Se o soluto for aniônico será repellido por uma micela aniônica e estabilizado por uma micela catiônica <sup>(12)</sup>.

O soluto não está rigidamente fixo na micela: o movimento não é apenas para dentro da micela, mas também existe equilíbrio dinâmico com a fase aquosa. Do ponto de vista de solubilização, considera-se a micela como entidade estática em relação ao seu número de coordenação; da mesma forma o tamanho da micela individual é considerado constante durante o tempo de residência da molécula solubilizada. Isto está de acordo com conhecimentos de cinética micelar. O tempo de formação da micela é da ordem de 10 - 1000 ms; o tempo de residência da molécula solubilizada é de 1 - 100  $\mu$ s. Porém, durante o tempo de permanência da molécula "sonda", há monômeros que

deixam a micela, enquanto outros entram na micela (18).

Através de métodos espectroscópicos pode-se determinar a concentração de íons metálicos complexados (a concentração é diretamente proporcional à absorvância) e também estudar características químicas pela análise espectral. Os quelatos metálicos são geralmente insolúveis em água, apresentando porém solubilidade em solventes orgânicos, que são caros e às vezes tóxicos. Os surfatantes e sistemas micelares podem, na maioria dos casos, substituir os solventes orgânicos. Além da solubilização, a interação dos diferentes tipos de surfatante (aniônico, catiônico, não-iônico), nos permite presumir estrutura e comportamento químico dos metal-quelatos. O novo complexo formado -da associação do complexo metal-quelato com a molécula do surfatante, produz novas estruturas pela delocalização do sistema de elétrons  $\pi$ , ocasionando modificações espectrais (12,13).

Há duas maneiras para explicar as mudanças espectrais: a interação dos monômeros de surfatante através de formação de complexos ternários e a interação das micelas. Estudos feitos com Cromoazurol de Be, Cu e Al, na presença de surfatantes aniônicos (NaLS), catiônicos (CTAB) e não-iônicos (Triton-X100), confirmaram ser a mudança espectral, função das contribuições de interações de monômeros e de micelas, sendo sua variação função do metal e do surfatante (17). Apenas os surfatantes catiônicos sofrem influência espectral, abaixo da CMC. Para CTAB (catiônico), tanto o mecanismo micelar como a formação de complexos ternários contribuem para a modificação espectral. Para Triton-X100, as modificações espectrais acon

tecem somente à medida que a concentração do surfatante atinge a CMC e chega a um patamar para uma dada concentração de micelas. Apresenta presumivelmente dois sítios de solubilização. A orientação do metal-quelato pode ser de forma que sua parte hidrofóbica se localize apenas parcialmente na região central da micela e a parte hidrofílica próxima ou absorvida na camada de Stern. Outra possibilidade, é a incorporação do metal-quelato para o interior da micela. Isto geralmente ocorre, no caso do Triton X-100, quando o soluto apresenta grupos hidroxifenólicos, que interagem com os oxigênios (grupos óxido de etileno) através de ligações hidrogênicas (12). Estas interações mais fracas são características de surfatantes não iônicos.

#### 2.1.4 - MODELOS DE MEMBRANA

Membranas biológicas representam uma organização de moléculas formando diferentes compartimentos em células e, proporcionando microvizinhanças que atuam como interfaces na função enzimática e permitem o transporte controlado de solutos (20,25). A complexidade de membranas naturais requer o uso de modelos de membrana, para investigação a nível molecular. O modelo mais simples de membranas consiste de filmes ou películas em monocamada.

Filmes moleculares ordenados, compostos de monocamadas de surfatante são obtidos dispersando o surfatante na superfície aquosa. Seu ordenamento será de tal forma que a parte hidrofóbica se orientará para fora da água e a parte hidro

fílica em contato com a água (para dentro da água). As monocamadas podem ser transferidas para superfícies tais como eletrodos; múltiplas camadas podem ser sobrepostas desta maneira, utilizando a mesma sistemática<sup>(4,12,26,27)</sup>. Inserindo diferentes reagentes nas camadas dos filmes, pode-se controlar e projetar interações químicas. Ex.: Incorporando diferentes espécies em diferentes camadas, uma absorvendo luz e a outra emitindo luz, obtêm-se propriedades de controle de fluxo de corrente. Esta habilidade organizacional dos detergentes pode ser usada também em "biochips" de computadores, onde transistores usuais são trocados por moléculas orgânicas organizadas ou proteínas genéticas planejadas<sup>(12)</sup>. Atualmente o uso destes sistemas se concentra principalmente em elementos de computação. Uma projeção futura prevê a utilização destes materiais no desenvolvimento da visão robótica<sup>(12)</sup>.

A química de membranas sintéticas se baseia na química de micelas, utilizando membranas sintéticas com características e propriedades tão próximas quanto possíveis às membranas biológicas. Estes sistemas são mais complicados que sistemas de monocamadas; são compostos de detergentes sintéticos ou fosfolipídeos (liposomas)<sup>(20-25)</sup>.

O primeiro modelo de membrana foi proposto por Gorter e Grendel<sup>(28)</sup> em 1925, e foi mais tarde modificado por Danielli e Davson<sup>(29)</sup>. O modelo consistia essencialmente de duas camadas fosfolipídicas com as terminações hidrofóbicas opostas umas às outras. Mais tarde, outras camadas de proteínas ou carboidratos foram sobrepostas às duas camadas de lipídios originais (Figura 4).



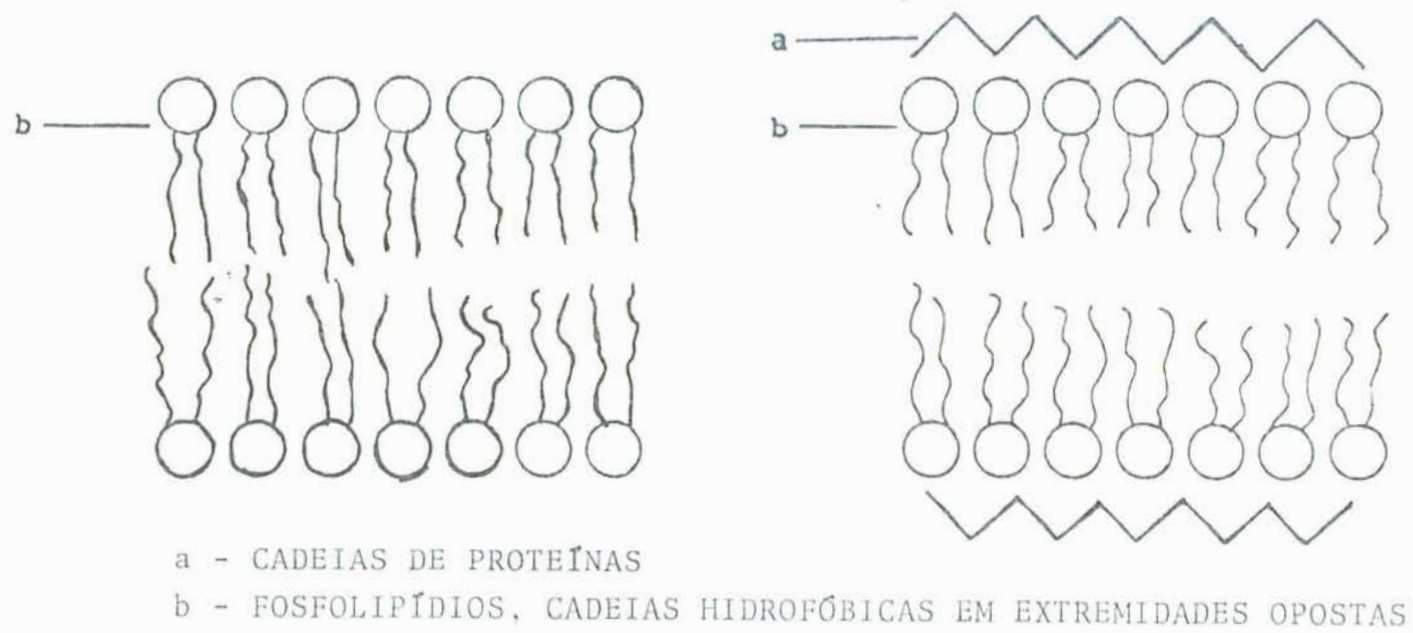
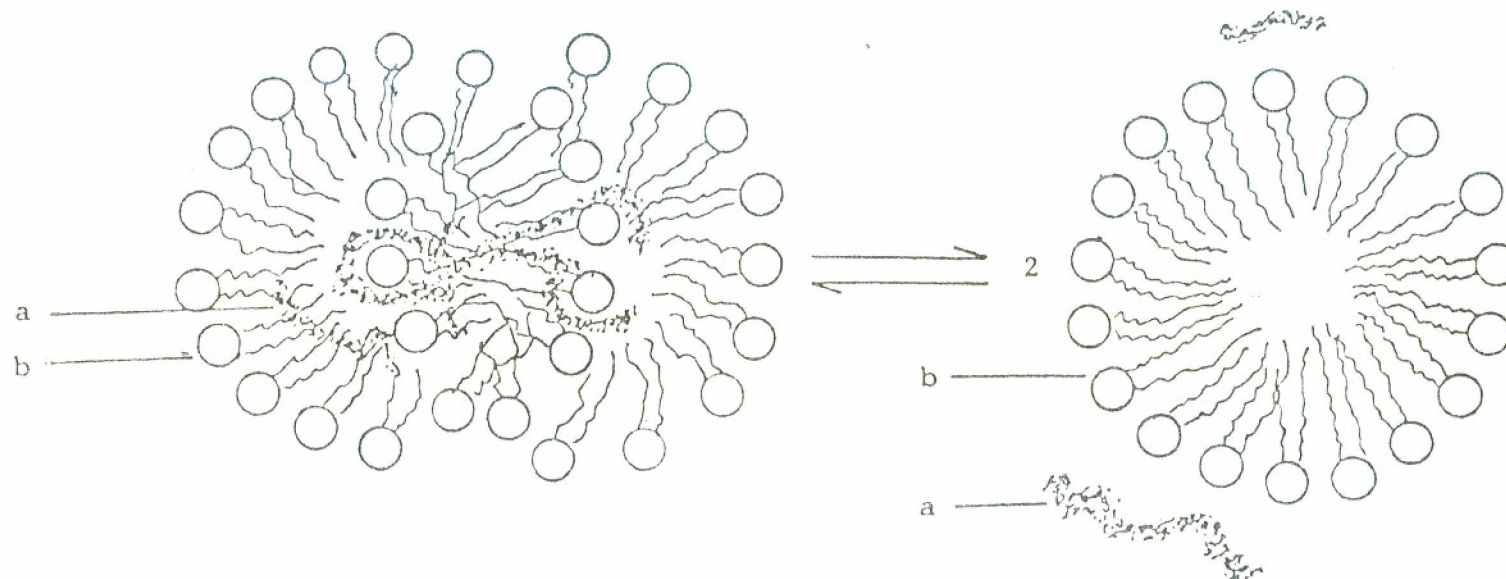


FIGURA 4 - DIAGRAMA DA ESTRUTURA DE UMA BICAMADA LIPÍDICA.

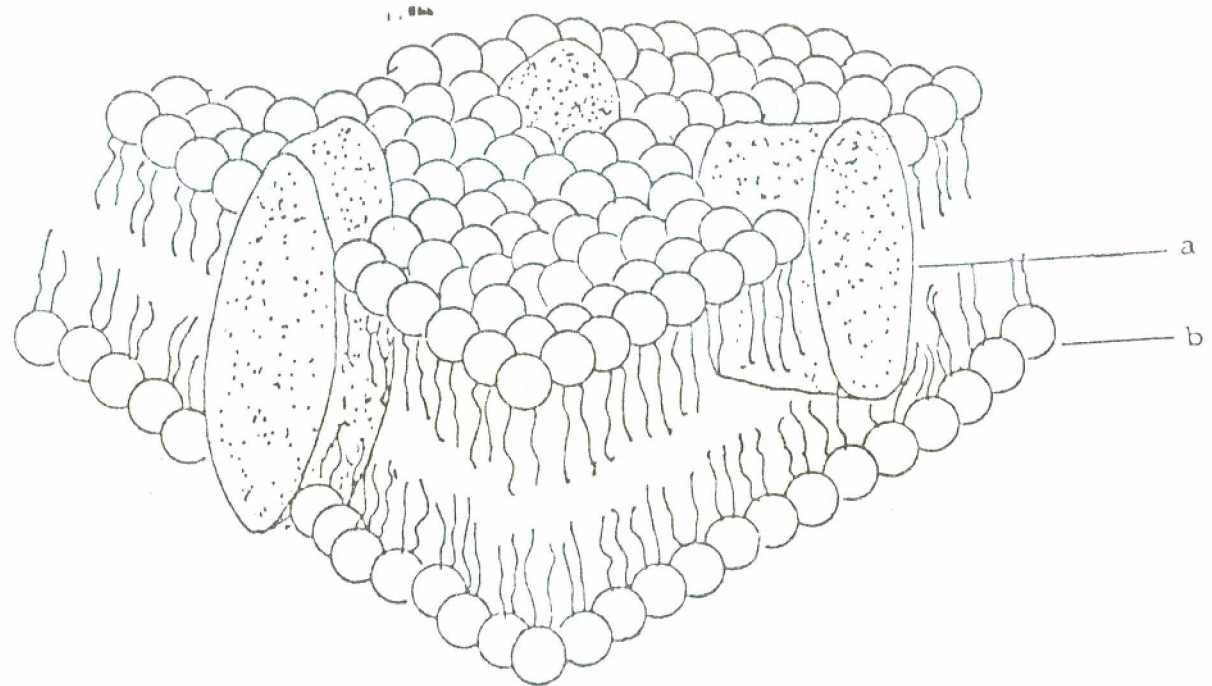
A.A. Benson<sup>(30)</sup> em 1966, propôs um modelo dinâmico, com o propósito de explicar a permeabilidade e outras funções e propriedades das membranas. Este modelo consistia de uma série de micelas fosfolipídicas, em equilíbrio dinâmico, contendo inserções de proteínas e carboidratos (Figura 5). Este modelo dinâmico mais tarde evoluiu para o modelo mosaico de proteína lipídio-globular proposto por Singer e Nicholson<sup>(31)</sup>, e para a proteína cristal ou modelo de cristal líquido de Van derkooi e Green<sup>(32)</sup>. De acordo com este modelo a matriz membrana, que é uma bicamada de lipídios composta de fosfolipídios e glicolipídios, incorpora proteínas, tanto na superfície como no interior e atua como uma barreira permeável (Figura 6). As moléculas são livres para se difundirem lateralmente no plano da membrana. Ao contrário, a difusão transversa de moléculas grandes é lenta. Este comportamento pode ser racionalizado em termos da estrutura de lipídios que constituem a membrana. Os lipídios contêm uma parte hidrofóbica - cadeia dupla alifática, uma parte hidrofílica - fosfatos ou esteres carboxilados e regiões intermediárias onde ligações de hidrogênio podem ocorrer. A permeabilidade passiva é função da fase de transição entre fase ordenada a bicamadas de líquidos, sendo dependente do comprimento da cadeia hidrocarbônica, como também da posição e número de ligações duplas e colesterol presente.

Acredita-se que vesículas sintéticas de surfatantes sejam os melhores e mais simples modelos de membranas funcionais<sup>(23)</sup>. Vesículas são bicamadas quase esféricas com diâmetros variando de 20 a 1000 nm. As vesículas isolam reagentes



a - CADEIAS DE PROTEINAS  
 b - FOSFOLIPÍDIOS

FIGURA 5 - MODÉLO DE MEMBRANA DINÂMICA DE BENSON (22).



a - PROTEÍNAS  
b - FOSFOLIPÍDIOS

FIGURA 6 - MODELO DE MEMBRANA DE CRISTAL LÍQUIDO OU PROTEÍNA CRISTAL (31).

de maneira similar às multicamadas, sendo também utilizadas em mecanismos receptores de drogas. As vesículas são mais estáveis que micelas, permitindo melhor controle de interações com o substrato e apresentando maior semelhança com membranas biológicas<sup>(22,23)</sup>.

Fendler e seus colaboradores estão estudando vesículas sintéticas de surfatantes com viabilidade econômica, para captação de energia solar e decomposição de moléculas de água<sup>(33,34)</sup>.

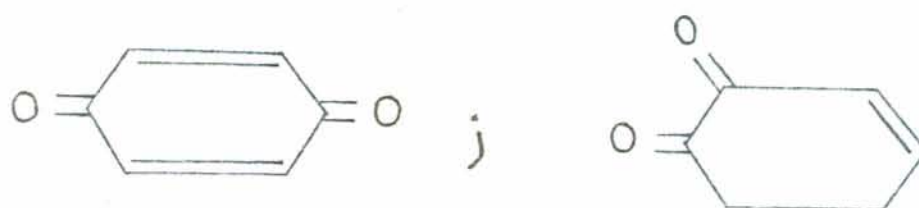
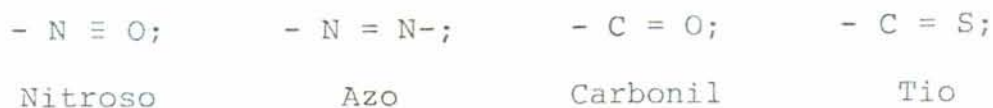
A natureza multidisciplinar dos meios organizados de surfatantes, é de interesse não apenas como modelos de membranas biológicas, mas também como compartimentos de reação capaz de isolar reagentes e alterar o equilíbrio da reação; os vários graus de organização molecular permitem manipulação de características físicas<sup>(12)</sup>.

## 2.2 - CORANTES E PIGMENTOS

As características físico-químicas de corantes e pigmentos, são de grande importância em função das necessidades de proteção e embelezamento de superfícies. Os corantes são solúveis na água e penetram até a parte interna do material a ser colorido, que observado ao microscópio, apresenta distribuição de cor integral, sem intervalos. A coloração é formada pela precipitação do corante orgânico ou inorgânico no substrato. O complexo corante-substrato formado compreende o tingimento e a cobertura da superfície<sup>(35,36)</sup>.

No caso de corantes orgânicos a presença na molécula

de um ou mais grupos cromóforos e/ou grupos auxocromos, contendo elétrons  $\pi$  favorecem e evidenciam características de cor. Alguns exemplos de grupos classificados como cromóforos são:

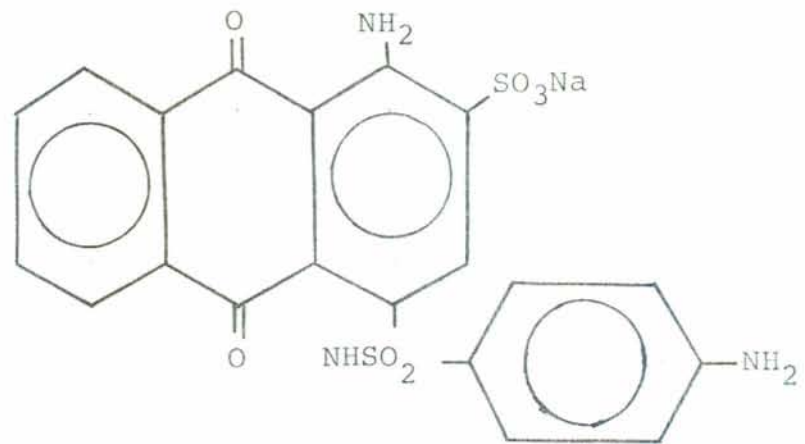


Muitos corantes apresentam as estruturas quinoídicas conforme ilustração acima.

O corante 1,4 - di (isopropilamina) antraquinona - 9,10 [Oil Blue A], parte deste trabalho, apresenta estrutura quinoídica. Em função de sua interação e solubilização em surfatantes pode ser considerado como corante catiônico.

No caso de corantes inorgânicos a cor é normalmente o resultado de transições eletrônicas devidas a presença de um ou mais metais com estados de oxidação diferente.

As interações entre micelas e corantes orgânicos, podem ser estudadas por medidas cinéticas, através de métodos tais como: "stopped-flow", "temperature jump" (salto de temperatura), "pressure-jump" (salto de pressão) e métodos de relaxação ultrasônica. Miyashita e Hayano <sup>(38)</sup>, mediram taxas de penetração de corantes catiônicos em micelas aniônicas. O corante catiônico utilizado foi a antraquinona ilustrada a seguir



e o surfatante é o brometo de cetiltrimetil de amônio (CTAB). Eles sugeriram que tintas catiônicas interagem eletrostaticamente com surfatantes aniônicos, antes de penetrar para o interior da micela, sendo que o tempo de interação eletrostática é muito reduzido, não sendo detectado pelo método "stopped-flow". Haletos de potássio aceleram a penetração do corante para a porção hidrofóbica da micela. A ordem é a seguinte:  $I^- > Br^- > Cl^-$ . Com o aumento da concentração do contraíon, o potencial da superfície da micela é reduzido, baixando a CMC (efeito salino). Os fatores que influenciam na penetração são: o potencial da superfície da micela e a estrutura do surfatante<sup>(38)</sup>.

O efeito de aditivos aniônicos influencia mais na velocidade de penetração do soluto do que aditivos catiônicos, em condições contrárias. Isto significa que um contraíon aniônico é melhor adsorvido num surfatante catiônico, do que um contraíon catiônico num surfatante aniônico<sup>(38)</sup>.

Os pigmentos orgânicos são insolúveis na água e necessitam de veículo especial (ex: óleo, manilha, etc.) para interagir com a superfície. Um material tingido por pigmento,

por exemplo, uma fibra, apresenta distribuição não uniforme de cor, pois o pigmento é depositado nos poros da fibra, permanecendo em sua forma própria (35,36). Em função da quantidade adicionada e do meio (solvente), apresenta diferentes cores e tonalidades.

As ftalocianinas são caracterizadas como pigmentos orgânicos. Sua coloração vai desde o azul escuro até o verde. Em solventes orgânicos usuais, sua solubilidade varia muito. As ftalocianinas são relativamente estáveis a calor, luz e reagentes químicos e apresentam pronunciado caráter hidrofóbico. As propriedades das ftalocianinas referentes a cor, solubilidade e comportamento químico, podem ser projetadas em função do metal central e de modificações laterais do ligante, como também em função de suas interações com o meio (35, 37). A ftalocianina de cobre apresenta estrutura termodinamicamente estável, devido a extensiva delocalização no anel ftalocianato. A forma  $\alpha$  é preferida como pigmento, pois os cristais apresentam tamanho ótimo de partícula em função da cor, cobertura e poder corante. O pigmento azul de  $\alpha$ -ftalocianina de cobre é muito usado, por apresentar muita intensidade e estabilidade.

Considerações referentes a processos de absorção e emissão de luz auxiliam o estudo de cor e estrutura. As cores na região visível são consequência da absorção de energia radiante por moléculas, que modificam seu estado eletrônico. Tais moléculas devem possuir preferencialmente, alternância de ligações duplas ou sistemas de elétrons  $\pi$ . Quanto mais estendido estiver o sistema planar de ligações conjugadas, me

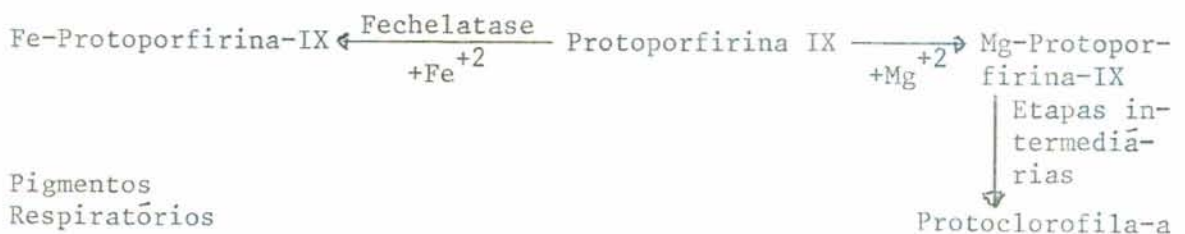


nor será a energia de transição, ocorrendo deslocamento para comprimentos de onda maiores. Em sistemas conjugados os grupos substituintes são doadores ou aceptores de elétrons, mas quase sempre estendem a conjugação. O elevado grau de delocalização eletrônica, altera a geometria da molécula, ocasionando mudanças espectrais. Pigmentos inorgânicos, são principalmente sais e óxidos de íons inorgânicos, tais como Cd e Cr (36).

### 2.3 - PIGMENTOS BIOLÓGICOS

À vida no planeta depende da presença de pigmentos clorofilianos os quais captam a energia luminosa do sol e a utilizam na síntese de carboidratos e demais compostos, seguindo o ciclo biológico até os seres vivos (39). Os pigmentos biológicos mais importantes são derivados tetrapirrólicos que compreendem a clorofila nos vegetais e as hemoproteínas nos animais. Estão quase todos ligados a um suporte protéico podendo também ser encontrados livres nas células e em fluidos orgânicos (23,40).

Todos os compostos biológicos macrocíclicos são derivados do Uroporfirogênio-III. O Uroporfirogênio-III forma compostos intermediários que eventualmente resultam em Protoporfirogênio -IX e Protoporfirina IX.



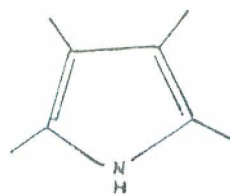
O porfirogênio é um composto formado pela fusão de quatro anéis pirrólicos, através dos carbonos  $\alpha$ , sendo facilmente oxidável à porfirina.

As porfirinas, sendo a mais importante a Protoporfirina IX, são tetrapirrolas cíclicas, sendo certamente a classe mais importante de organometálicos em sistemas biológicos (40). Os quatro anéis pirrólicos são unidos por quatro pontes metínicas ( $-C=$ ), originando um macrociclo tetrapirrólico. Sua estrutura é um sistema ressonante com 22 elétrons  $\Pi$ , sendo somente 18 desses incluídos na ressonância interna. Isto está de acordo com a regra de Hückel  $4n+2$  ( $n=4$ ), para que haja aromaticidade<sup>(41)</sup>. O anel porfirínico é enquadrado no grupo de simetria  $D_{4h}$ , sendo um composto planar e as transições na região de 350 - 620 nm são essencialmente transições  $\Pi \rightarrow \Pi^*$ .

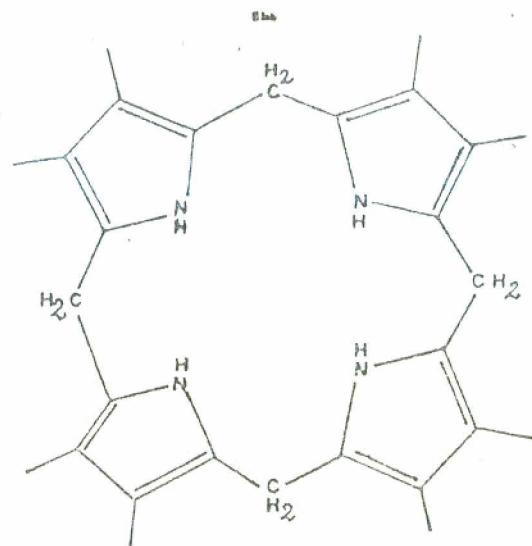
As diferentes porfirinas derivam não apenas dos vários grupos e cadeias laterais ligadas nos anéis pirrólicos, mas também do tipo de metal central. A porfirina ligada a metal denomina-se metaloporfirina. Metaloporfirinas de ferro e magnésio são conhecidas em sistemas biológicos. A inserção do tipo de metal determinará a rota biossintética, sendo que a enzima vegetal cataliza a inserção do Magnésio, originando a clorofila. A enzima animal cataliza a inserção do ferro, originando os pigmentos respiratórios (mioglobina, hemoglobina e legoglobina)<sup>(40-43)</sup>.

### 2.3.1 - PIGMENTOS RESPIRATÓRIOS

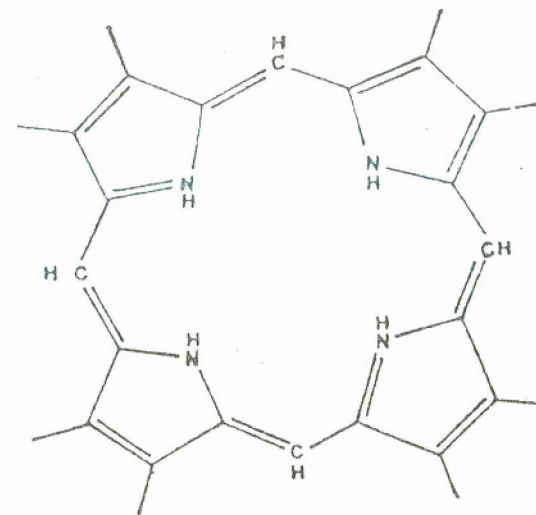
Os pigmentos respiratórios fazem o transporte de ga-



PIRROLA



PORFIROGÊNIO



PORFIRINA

FIGURA 7 - ESTRUTURA DA PIRROLA, PORFIROGÊNIO E PORFIRINA (40).

ses:  $O_2$ ,  $CO_2$ , etc... Consistem basicamente de dois componentes: uma proteína incolor (globina) ligada a um grupo prostético responsável pela cor, sendo objeto de estudo nos trabalhos mencionados à seguir. Um esquema da estrutura de um pigmento respiratório é dado na Figura 8. O grupo prostético é composto de um íon ferroso e Protoporfirina IX, formando o heme. Supõe-se que os N dos quatro anéis pirrólicos se ligam com o íon ferroso, sendo que as duas outras posições são ocupadas pela histidina e  $O_2/CO_2$ , uma vez que o Fe é hexacoordenado <sup>(40-44)</sup>. Estudos cristalográficos de raio X, mostraram que o átomo de Fe (alto spin), está acima dos quatro átomos de nitrogênio, podendo ser mais ou menos localizado nesta posição em função das interações com o meio <sup>(40)</sup>.

Ionescu e colaboradores <sup>(44)</sup> estudaram a interação de pigmentos respiratórios e do grupo heme-Ferriprotoporfirina IX, com micelas de CTAB, através de espectroscopia UV - Visível. No caso da Ferriprotoporfirina quando da adição de CTAB acima da CMC, às soluções citadas, observou-se o desdobramento das bandas  $\alpha$  e  $\beta$ , para quatro bandas distintas, com intensidades proporcionais à concentração de surfatante e porfirina <sup>(22, 23, 44-46)</sup>. Estudos com solventes orgânicos conduziram ao mesmo resultado: desdobramento das bandas  $\alpha$  e  $\beta$  em quatro bandas distintas, sugerindo que somente substâncias que contêm elétrons  $\Pi$  planares - substâncias aromáticas ou superfícies carregadas de micelas, interagem com os elétrons  $\Pi$  das porfirinas <sup>(46)</sup>.

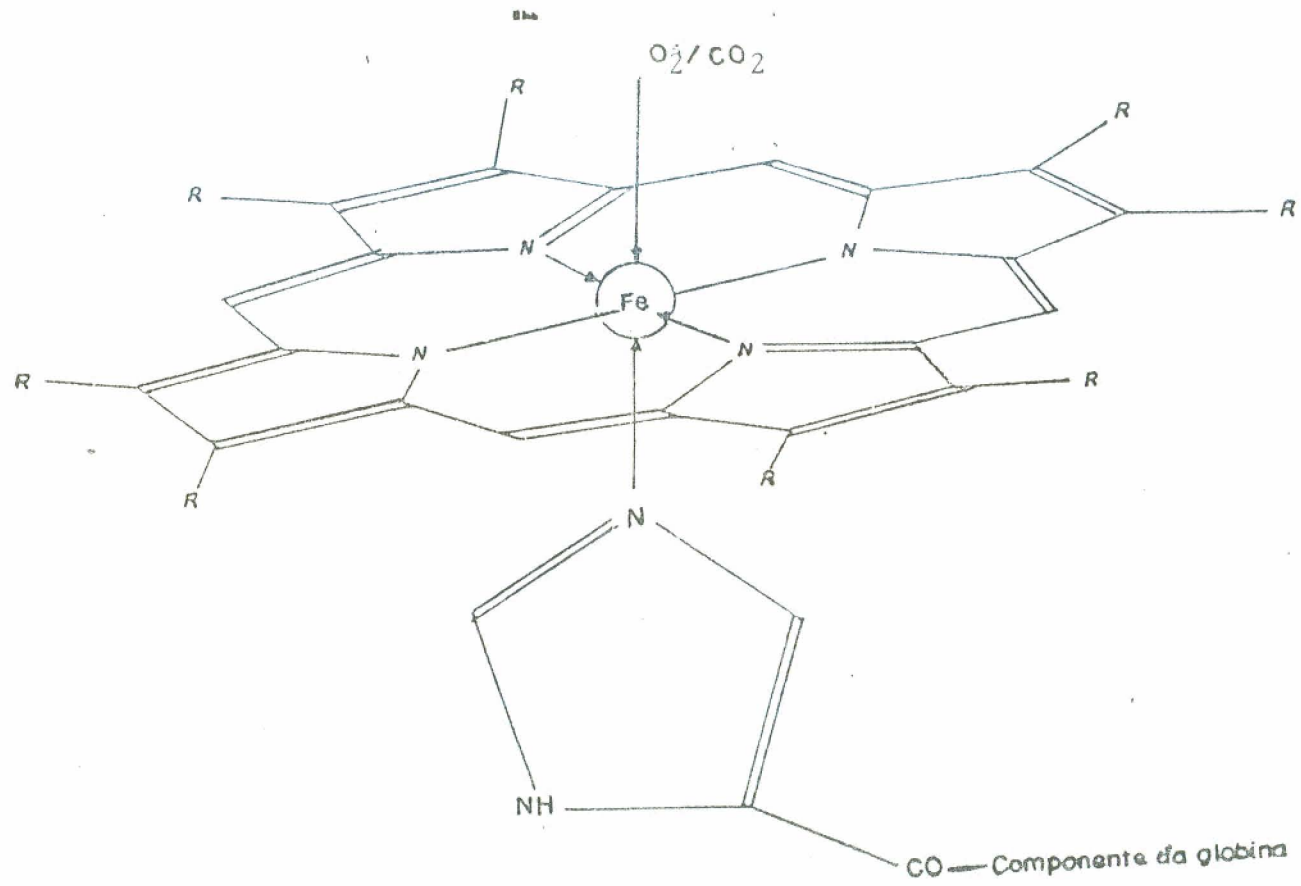


FIGURA 8 - ESTRUTURA DA MOLÉCULA DE MIOGLOBINA .

### 2.3.2 - PIGMENTOS VEGETAIS

Processos fotossintéticos em plantas transformam  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  em  $\text{O}_2$  e glucose. Células fotossintéticas localizadas nos cloroplastos, contêm os dois pigmentos mais importantes na captura da luz (clorofilas e carotenóides), como também os pigmentos acessórios (40, 43, 47). As clorofilas são fotorreceptoras eficientes, pois contêm uma rede de ligações simples e duplas alternadas. Possuem faixas de absorção muito fortes na região visível do espectro (23). Os carotenos são longas moléculas poliisoprenóides, contendo duplas ligações conjugadas; cada final da molécula contém um anel ciclohexano insaturado substituído. Sua ocorrência principal é nas plantas, podendo também ser encontrado no leite e em depósitos de gordura animal (23).

1  
O processo fotossintético consiste de dois fotossistemas: Fotossistema I e Fotossistema II. Cada fotossistema possui "pigmentos antena", que consistem dos pigmentos principais e acessórios, e um centro de reação que desencadeará o transporte de elétrons. O Fotossistema I é excitado por comprimentos de onda de luz maiores; o Fotossistema II é ativado em comprimentos de onda menores. A luz que não é sensivelmente absorvida pela clorofila a, em 460 nm, é capturada pela clorofila b, que tem intensa absorção neste comprimento de onda. As duas espécies de clorofilas se complementam na absorção da luz solar incidente (40, 42, 43, 47).

Sugere-se que a clorofila esteja situada na interface entre camadas hidrofílicas e hidrofóbicas, formando mono

ou bicamadas moleculares. Uma molécula excitada de clorofila, poderia transferir 1 elétron para uma molécula aceptora de lípido adjacente, retirando-o (extraíndo-o) de uma camada de proteína. Os dois produtos de reação estariam em fases diferentes, ocorrendo estabilização enzimática, conduzindo a formação de carboidratos e oxigênio molecular. Foi proposto que a separação de produtos estaria baseada na migração de elétrons, similar à que ocorre em condutores fotoelétricos cristalinos (40).

Estudos microscópicos mostraram que os pigmentos principais e os pigmentos acessórios estão concentrados nas partículas dos cloroplastos numa concentração de  $10^{-1}$  M correspondendo à uma distância intermolecular da ordem de 50 Å (40, 42, 43). A transferência de energia entre diferentes pigmentos, somente acontece quando existirem diferenças no comprimento de onda, ou seja, se um pigmento absorve a um menor comprimento de onda, o outro absorverá a um maior comprimento de onda e vice-versa (40, 47).

Como pode ser visto na Figura 9, os vários pigmentos exibem bandas de absorção máxima diferentes e complementares um ao outro no processo de captação de energia. Existe uma região espectral entre 500 - 600 nm, onde a absorção de luz é relativamente fraca, pois os pigmentos acessórios, igualmente não possuem suas bandas de absorção máxima nesta região. Por exemplo, as ftalociannas, pigmentos acessórios, tem bandas de absorção máxima entre 600 e 700 nm (43, 47).

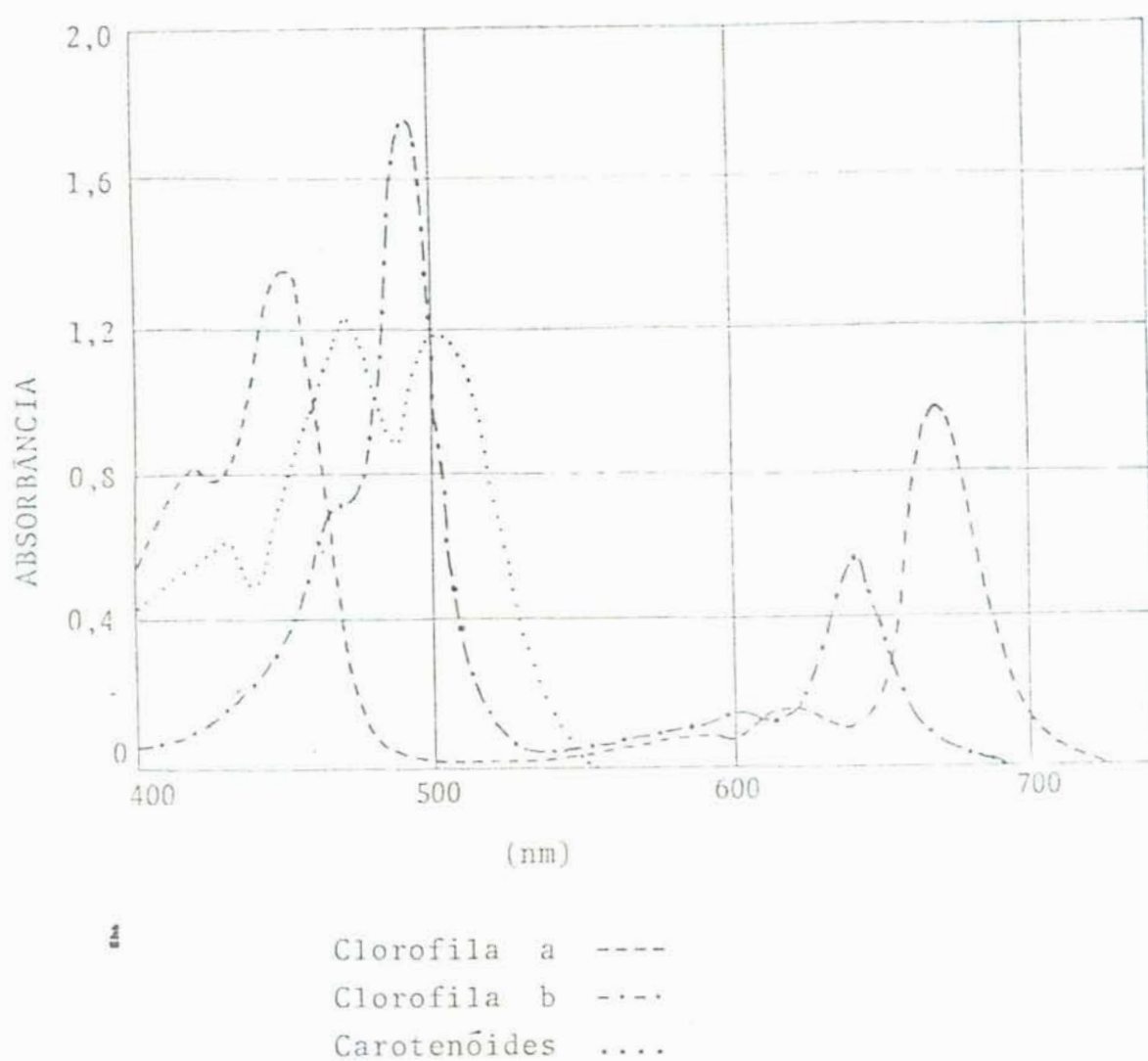


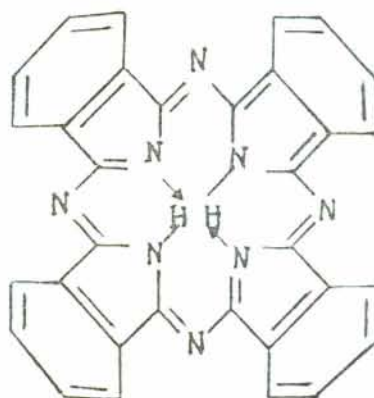
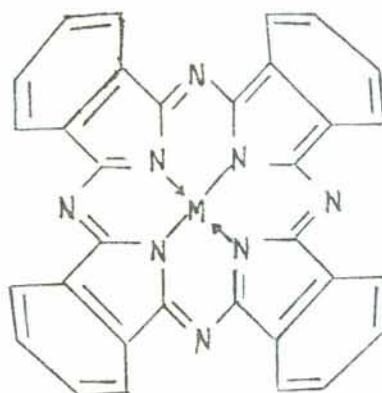
FIGURA 9 - ANÁLISE QUALITATIVA DO ALCANCE DE CAPTAÇÃO DE ENERGIA NA REGIÃO VISÍVEL ( EM PARTE SEGUNDO A REFERÊNCIA 47 ).



## 2.4 - PROPRIEDADES DE FTALOCIANINAS

As ftalocianinas - Pc são grupos de compostos macrocíclicos que são encontrados na natureza e podem também ser preparados sinteticamente. A estrutura ilustrada na Figura 10, se parece com o núcleo da porfirina presente na clorofila e no heme; os carbonos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\delta$  são deslocados por nitrogênios e também ocorrendo fusão dos anéis benzênicos nos pirrois. O Fe (III) - Porphirina apresenta no anel, uma cavidade com diâmetro de  $4,2 \text{ \AA}$ . Na ftalocianina a cavidade é algo menor, devido ao menor tamanho dos átomos de nitrogênio.

A ftalocianina é um composto planar, com simetria  $D_{4h}$ , sendo um sistema com apreciável delocalização de elétrons  $\Pi$ . O anel central é um sistema com 18 elétrons  $\Pi$  (regra de aromaticidade de Hückel), que juntamente com o efeito quelato, proposto por Schwarzenbach, conferem grande estabilidade a este diânion macrocíclico, formado por um ligante tetradentado, coordenando estrutura quadrado planar (49). Sua estabilidade foi estudada por espectrometria de massa. A tendência à formação de di-íons moleculares ficou evidenciada por este método. Uma característica não usual de outras substâncias, é a formação de di-íons moleculares (20% da ionização total), confirmando a elevada estabilidade da estrutura macrocíclica aromática das ftalocianinas. O aumento da temperatura produz uma auto-ionização, gerando  $MPC^+$ , i.e, o íon é formado a partir da forma neutra MPC, atingindo um estado de superexcitação vibrônica, a qual sofre uma conversão interna, transformando energia vibracional em energia eletrônica; o resultado

FTALOCIANINA (H<sub>2</sub>Pc)

METALOFталOCIANINA (MPc)

FIGURA 10 - ESTRUTURA MOLECULAR DE UMA FTALOCIANINA E METALOFталOCIANINA (23).

eletrônico é:



O efeito térmico dominante notado (exceto c/o Cu) é a diminuição da quantidade relativa de  $\text{MPc}^{+2}$ , quando a temperatura aumenta; o fato pode ser atribuído à alteração da probabilidade de formação de  $\text{MPc}^{+}$  x  $\text{MPc}^{+2}$  (52).

A estrutura das ftalocianinas tem sido, até a presente data, objetivo de um só tratamento teórico completo, feito por Gouterman e colaboradores (41, 53, 54).

Uma representação dos níveis de energia, para o metal separado da ftalocianina, está ilustrado na Figura 11 (55).

Uma representação qualitativa dos níveis de energia para os orbitais moleculares da ftalocianina é dada na Figura 12 (56).

Em geral, as propriedades espectroscópicas de complexos organometálicos, são explicadas usando uma ou mais dos três seguintes tipos de transições:

- (a) transições eletrônicas  $\Pi \longrightarrow \Pi^{*}$
- (b) transições eletrônicas  $d \longrightarrow d$ , devidas ao metal.
- (c) transições devidas à transferência de carga metal-ligante (M→L) ou ligante-metal (L→M)

Estas transições estão ilustradas na Figura 13. As bandas espectrais das ftalocianinas que aparecem na região visível do espectro, são comumente atribuídas a transições

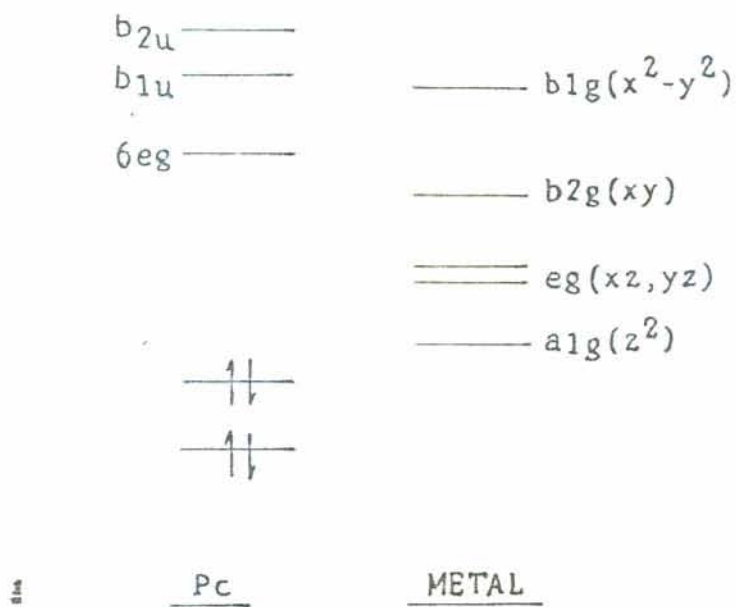
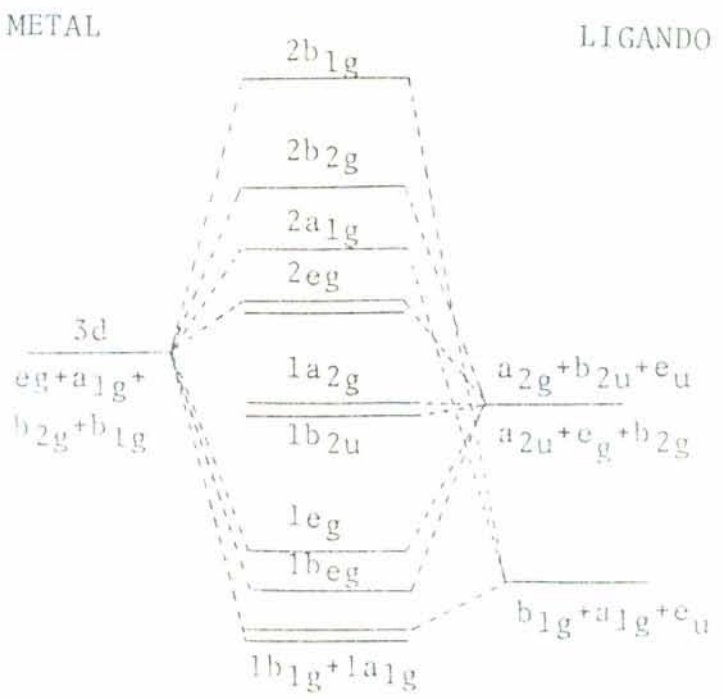


FIGURA 11 - ESTRUTURA ELETRONICA MOSTRANDO A POSIÇÃO DOS ORBITAIS DA FTALOCIANINA E ORBITAIS  $d$  DO METAL (55).

## NÍVEIS MOLECULARES



1

FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO QUALITATIVA DOS ORBITAIS MOLECULARES PARA A FTALOCIANINA (56).

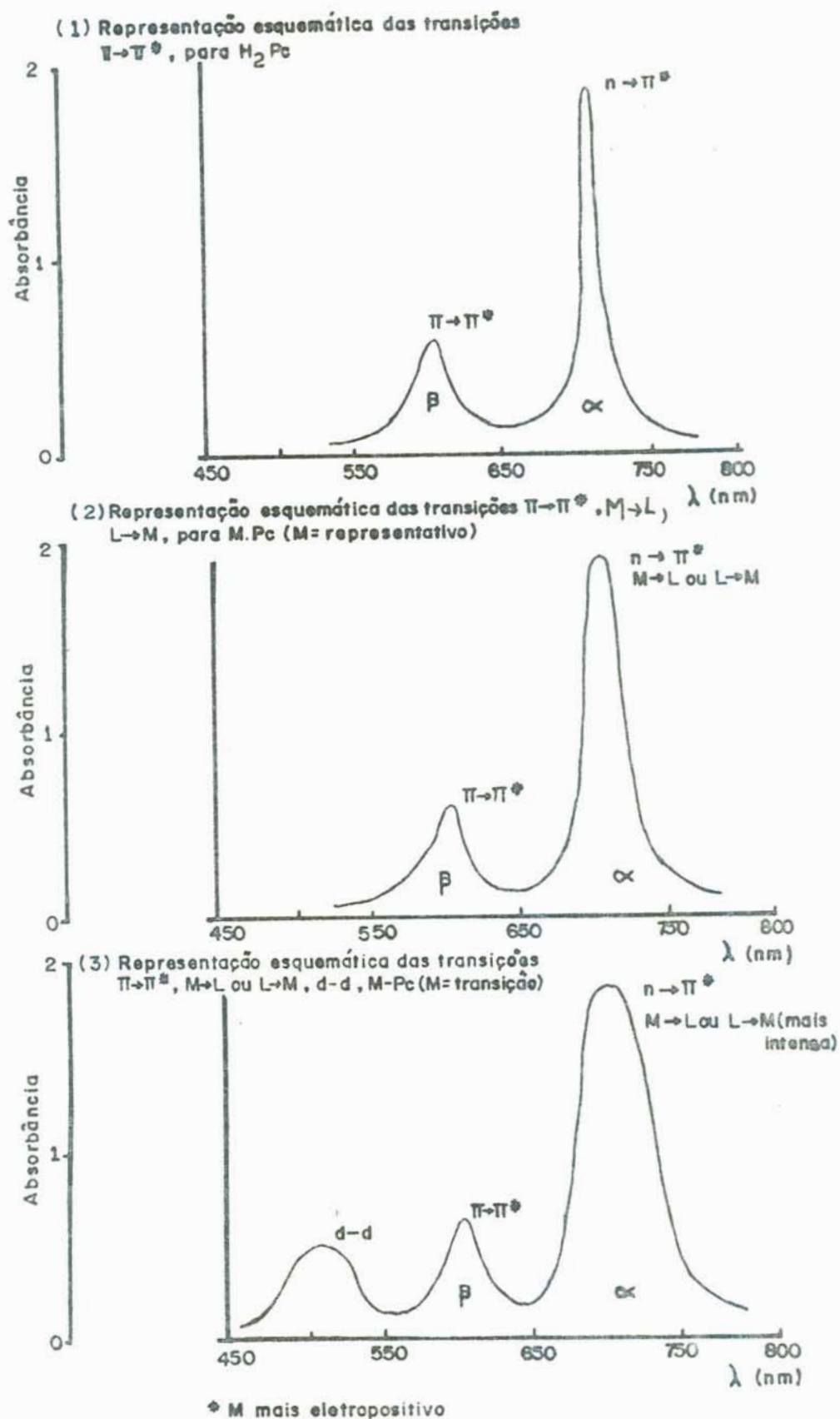


FIGURA 13 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS EM FTALOCIANINAS.

$\Pi \rightarrow \Pi^*$  (51). A banda denominada  $\alpha$ , ocorre à aproximadamente 675 nm e a banda  $\beta$  à um comprimento de aproximadamente 610 nm (23). A presença de metais no anel da ftalocianina, não altera substancialmente as propriedades espectroscópicas na região UV-Visível, pois as transições principais e mais intensas são  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  (44,53,54). Ocasionalmente a presença de um metal, causa um alargamento na banda  $\alpha$ . Este alargamento é atribuído às transições



O sistema de elétrons  $\Pi$  do anel ftalocianato, interage com as cargas eletrônicas do metal. Dependendo da eletronegatividade do metal, o sistema de elétrons  $\Pi$  pode ter propriedadesceptoras ou doadoras de elétrons. Em analogia com as porfirinas, estudos demonstraram que a densidade da carga, coordenada aos átomos de nitrogênio, diminui quando a eletronegatividade do metal aumenta (57,58). Alguns dados estão ilustrados na Tabela I.

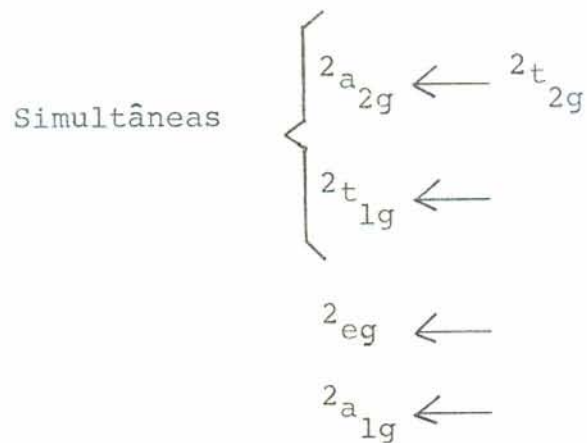
As transições  $d-d$  comparecem no espectro dos metais de transição, que apresentam orbital  $d$  semi-completo. Segundo Sutton, as transições podem ser previstas através de cálculo adequado (59).

O comportamento espectral de Mn-Ftalocianina é explicado à seguir. O íon Mn (II) é considerado  $d^5$ . Verificando a tabela de Tanabe-Sugano, (49) tem-se as seguintes transições permitidas:

TABELA I. Densidades Eletrônicas de íons metálicos e de Nitrogênio em Metaloporfirinas e em metaloclorinas (58).

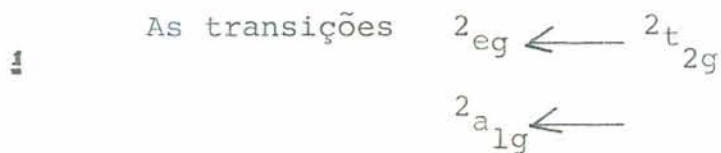
Metal	Distribuição no Metal	Distribuição no Nitrogênio	Distribuição no metal	Nitrogênio Porfirínico	Nitrogênio Clorínico	Diferença
Mg	+0,59		+0,597	-0,212	-0,167	0,046
Zn	+0,40	-0,185	+0,402	-0,199	-0,153	0,040
Co	+0,34	-0,182				
Cu	+0,28	-0,182	+0,273	-0,196	-0,161	0,035
Ni	+0,30	-0,188	+0,275	-0,192	-0,158	0,034





Considerando um valor de  $860 \text{ cm}^{-1}$  para B, o par\~{a}metro de Racach, as transi\~{c}~{o}es simult\~{a}neas  $2_{a_{2g}} \longleftarrow 2_{t_{2g}}$ ,  
 $2_{t_{1g}} \longleftarrow$

originam uma banda em torno de 465 nm, considerada uma transi\~{c}~{o}~{e}o simult\~{a}nea d - d, sendo inexistente no espectro de Mg-Ftalocianina (Mg = 3s).



tem bandas respectivas \~{a} 363 nm e 323 nm, ficando sobrepostas \~{a}s transi\~{c}~{o}~{e}oes  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  e Metal  $\rightarrow$  Ligante ou Ligante  $\rightarrow$  Metal.

A ftalocianina livre ( $H_2 - Pc$ ) existe em pelo menos quatro formas polim~{o}rficas, sendo as formas  $\alpha$  e  $\beta$  as mais importantes. O estudo da transi\~{c}~{o}~{e}o da forma  $\alpha$  para a forma  $\beta$ , \~{a}  $130-330^\circ C$ , sugeriu que a convers\~{a}o \~{e} controlada pela fronteira das duas fases<sup>(60,61)</sup>. A forma est\~{a}vel  $\beta$  cresce como cristais simples, podendo ser estudada por raios-X. A forma metaest\~{a}vel  $\alpha$  \~{e} resultante de sublima\~{c}~{a}o \~{a} v\~{a}cuo, existindo \~{a} temperaturas pr~{o}ximas \~{a}  $250^\circ C$ . A forma  $\gamma$  \~{e} obtida atrav\~{e}s de longa agita\~{c}~{a}o da forma  $\alpha$ . A forma  $\theta$  pode ser obtida entre 270

-290°C, por sublimação a vácuo (60,61). Através de técnica de absorção e reflexão no infra-vermelho (RAIR - reflection and absorption in the infrared), pode-se obter boas informações referentes à estrutura física de filmes de ftalocianina, depositados à vácuo (62).

A ftalocianina apresenta arranjo quadrado planar, imposto pelo ligante. A explicação para o considerável ferromagnetismo das moléculas de MnPc, foi dada em termos de sobreposição dos orbitais d do Mn (II) e do sistema  $\pi$  do anel da ftalocianina (63). O ângulo Mn-N-Mn é aproximadamente 90°. A configuração do elétron d do íon  $Mn^{+2}$  na molécula é  $(b_{2g})^2 (t_g)^2 (a_{1g})^2$ . A sobreposição dos orbitais  $e_g$  e  $a_{1g}$  contendo elétrons não parificados d, com os orbitais moleculares da ftalocianina  $a_{2u}$ ,  $e_g$ ,  $b_{2u}$  e  $b_{1u}$ , justifica e induz o ferromagnetismo (63).

#### 2.4.1 - USOS E APLICAÇÕES DE FTALOCIANINAS

As ftalocianinas e seus complexos tem-se tornado objeto de muito interesse e estudo, devido à sua utilização como pigmentos, catalizadores, semi-condutores, fotoprotetores, fotocondutores, além de sua semelhança estrutural com as substâncias porfirínicas e sua importância bioquímica.

As ftalocianinas, são pigmentos acessórios, dentro da estrutura vegetal, atuando na captura e transferência de energia. Conceitualmente, a fotossíntese envolve quatro etapas: deposição de energia, separação de cargas, transferência de elétrons e utilização oportuna do acoplamento redox.

As membranas de tioalcalóides, além da clorofila, possuem pigmentos acessórios, cujas variações em proporção são responsáveis pelo rendimento fotossintético do sistema bem como pela cor característica do vegetal (47,64,65).

Estudos feitos por LEVER e colaboradores<sup>(66)</sup> com Mn-Pc e sua capacidade de ligação com  $O_2$ , tem importância não apenas na fotossíntese, mas também no importante papel biológico do Mn em dismutases. A oxigenação ocorre mais facilmente em dimetilacetamida que em piridina, devido a interação em DMA ser mais fraca. O complexo  $(O_2) MnPc$ , é bastante estável, porém sensível à luz solar ou visível, liberando imediatamente  $O_2$ . A habilidade do Mn em se ligar com formas reduzidas de  $O_2$  com tanta facilidade, pode ser uma proposição ao mecanismo de ação das Mn-dismutases<sup>(66)</sup>.

Catalizadores reduzem os custos dos processos químicos industriais, pelo aumento da eficiência das reações químicas. O maior potencial dos catalizadores macrocíclicos está em sínteses específicas, que de outra forma não poderiam ser feitas, ou realizadas a custos proibitivos.

A ftalocianina apresenta propósitos catalíticos em função de características, tais como: o ligante ftalocianato apresenta aromaticidade como também pode transferir elétrons; o metal central, através de interações, pode alterar o estado de oxidação de seus níveis eletrônicos, retornando ao estado de oxidação original, quando cessar a interação<sup>(56)</sup>. As ftalocianinas podem atuar como catalizadores nos seguintes processos:

a) fotoproteção, inversão do fluxo de elétrons. A

superfície a ser protegida passa a transferir elétrons para o filme de ftalocianina<sup>(68)</sup>.

b) redução eletroquímica de oxigênio, pela Fe-Ftalocianina (56).

As Ftalocianinas são parecidas em suas propriedades catalíticas com macrociclos aromáticos e éteres de coroa. A catálise de macrociclos aromáticos em geral, é resultado do aumento da solubilização de íons em solventes orgânicos. Esta solubilização tem semelhança com as solubilizações provocadas por tenso-ativos. Em ambos os casos, o soluto é incorporado no complexo-agregado e protegido da solução circundante, na qual é inssolúvel<sup>(67)</sup>.

As Ftalocianinas podem ser usadas como substâncias fotoprotetoras. Por exemplo o plástico poli (2-vinilpiridina Co-estireno) apresenta anéis aromáticos em sua estrutura polimérica. A aromaticidade (ressonância das ligações alternadas  $\Pi$ ) permite absorver a radiação do meio ambiente. Tal fato, degrada o plástico reduzindo o seu tempo de vida útil. As ftalocianinas absorvem melhor a luz do que o polímero, torna-se interessante ancorar por ligação covalente a ftalocianina em sua superfície, para inverter o fluxo de elétrons no sentido polímero  $\longrightarrow$  ftalocianina. Tal processo é amplificado com a adição de dopantes como o íon  $I_2^-$ , pois ocorre transferência de carga da ftalocianina para o  $I_2^-$ , com formação do íon  $I_3^-$ . Além da proteção do plástico contra a irradiação, a ftalocianina confere à superfície polimérica características de cromóforo e possibilita cores firmes e diferentes tonalidades<sup>(68)</sup>.

Deshidratando Pc-M, obtêm-se polímeros de Pc, que por reação de condensação eliminam uma molécula de água (Figura 14). As cadeias sobrepostas apresentam boa repetitividade, sendo compostas de cem ou mais anéis ftalocianato. Tal fato, confere às ftalocianinas poliméricas, características de condutor elétrico. Estas características podem ser melhoras através de tratamento com dopantes, tais como  $I_2$  (69).

Os compostos porfirínicos são atualmente denominados metais moleculares ou supercondutores moleculares, o que poderia parecer contraditório a alguns anos atrás. Cristais moleculares altamente condutores podem ser preparados de complexos de ftalocianinas (70).

A ftalocianina sólida é um semi-condutor tipo-p. Através de excitação ótica ocorre transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução. O mecanismo da criação e dissociação dos "buracos" de elétrons deixados na banda de valência é importante no estudo de transferência de carga. Em diversos sistemas a transferência de carga torna-se importante, por exemplo, o sistema sólido-orgânico-interface líquida. O problema da utilização de compostos orgânicos ou organometálicos é a baixa eficiência da conversão de radiação incidente em fluxo de elétrons livres, comparativamente à semi-condutores inorgânicos. Nos semicondutores inorgânicos há fortes interações entre átomos, sendo que a absorção do fóton e a geração de elétrons livres - "buracos" de elétrons é um processo direto, que se sucede imediatamente à absorção do fóton. Em compostos orgânicos moleculares, há pouca sobreposição de orbitais pois as forças intermoleculares

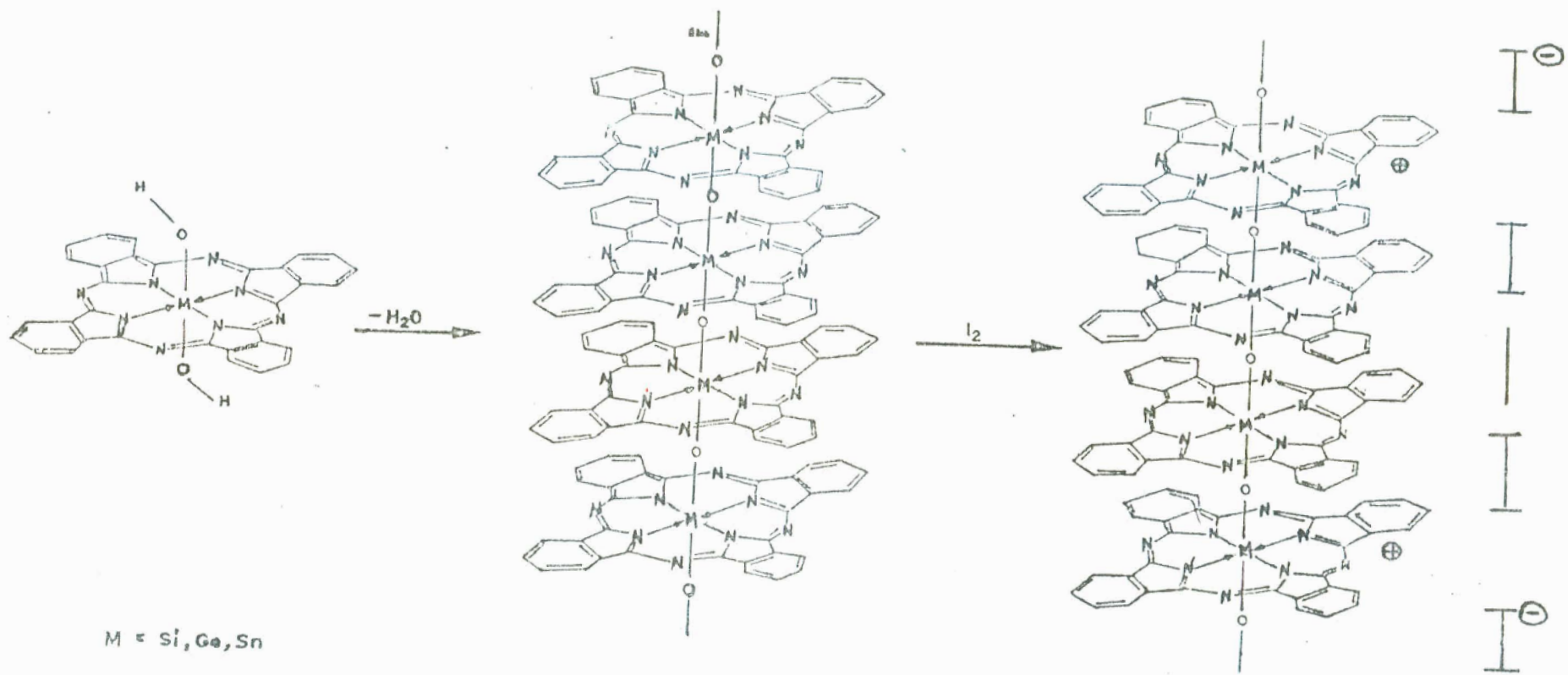


FIGURA 14 - REPRESENTAÇÃO DE POLÍMEROS DE FTALOCIANINAS (69).

são do tipo Van der Waals. A formação de carregadores pode ser descrita em termos de elétrons delocalizados e "buracos", e sua mobilidade em função da aproximação das bandas<sup>(71)</sup>.

Os carregadores em cristais moleculares ou organometálicos, são divididos em duas classes: limitados aos orbitais  $d$  do metal, ou associados com orbitais moleculares  $\pi$ . Em metaloporfirinas, há transporte de carga inter e intra-molecular, ou seja, transporte de carga entre metal e ligante e entre as moléculas do macrociclo.

Para que um complexo molecular seja bom condutor, considera-se duas condições: (a) que o metal e o ligante estejam em ambientes cristalograficamente equivalentes e sejam essencialmente planares, de tal forma que ocorram interações moleculares necessárias para a condução. (b) O metal e o ligante devem se encontrar num estado apenas parcial de oxidação.

Como os sistemas macrocíclicos são relativamente bons condutores e além disso tem flexibilidade química, o que permite um "ajuste fino" da energia entre os orbitais do metal e do ligante, pode-se projetar estruturas, em função de propriedades físicas desejadas<sup>(70)</sup>.

O estado triplete da ftalocianina é o precursor na formação de carregadores de carga. Tal fato foi constatado através de medidas de EPR (Ressonância Paramagnética Eletrônica). Não se sabe qual a contribuição do estado singlete, nem estimar a proporção entre as duas contribuições<sup>(72,73)</sup>. A posição do estado triplete excitado, é determinada com maior precisão através de medidas de fotocorrente. O átomo central (M) na Pc, influencia na produção de fotocorrente. Somente Cu-Pc

e Pb-Pc apresentam resposta na região próxima ao infra-vermelho, pois em ambos os casos, porém por motivos diferentes, ocorre mistura dos estados singlete e triplete <sup>(72)</sup>.

### Ftalocianinas - Filmes

Os polímeros Pc possuem elevada estabilidade química e térmica, permitindo o processamento industrial para obtenção de filmes e fibras <sup>(69)</sup>. Através de espectroscopia infra-vermelha de absorção e reflexão (RAIR), se obtêm informações referentes à estrutura física de filmes orgânicos, depositados à vácuo. As condições de deposição (temperatura, velocidade de deposição, espessura do filme, etc), são os fatores que mais influenciam na estrutura física (cristalinidade e orientação molecular) do filme obtido.

As deduções relativas à orientação molecular em relação à superfície normal e fração de material cristalizado é importante nas correlações entre propriedades físicas, eletrônicas e óticas. Diferentes formas polimórficas tem diferentes interações intermoleculares. Tal fato ocasiona mudanças nas bandas de absorção. Através de avaliação quantitativa das bandas de absorção, pode-se obter informações mais específicas, tais como: alteração da orientação molecular na forma policristalina; variação no tipo e extensão da cristalização (mais de uma forma de  $\alpha$ -H<sub>2</sub>Pc); conversão de material amorfo para formas  $\alpha$ -H<sub>2</sub>Pc, por anelamento térmico <sup>(62)</sup>.

A produção de fotocorrente em filmes de Pc e sua relação com agregação (sobreposição dos orbitais  $\Pi$ ), depende fun



damentalmente das condições de irradiação, do potencial dos eletrodos e da espessura da camada <sup>(71)</sup>. A posição do nível de Fermi, do filme de Pc, pode ser alterado dependendo do campo aplicado e da densidade de corrente. A luz polarizada circular altera a magnitude do nível de Fermi, podendo aumentar ou diminuir o efeito fotovoltaico <sup>(74,75)</sup>.

A eficiência quântica pode ser aumentada em filmes Pc, através de dopantes elétron-aceptores; o cloranil tem aumentado a eficiência quântica de 4,6%. Eletrodos porosos tem-se mostrado mais sensíveis aos processos com agentes dopantes, pois permitem a penetração destes para o interior da estrutura, até chegar às bordas dos grãos <sup>(71)</sup>.

## 2.5. - PROPRIEDADES E CLASSIFICAÇÃO DE SOLVENTES

¶ Nos últimos anos os químicos tem dado cada vez mais importância ao papel dos solventes nas interações com solutos e sua influência em reações químicas <sup>(76-82)</sup>. Por exemplo, o tolueno não solvatado é um ácido  $10^{12}$  vezes mais forte que a água; a anilina e a piridina não solvatadas são bases mais fortes que a amônia <sup>(77)</sup>.

À seguir apresentamos várias classificações de solventes.

### 2.5.1. - CLASSIFICAÇÃO DE DACK

As interações mais importantes entre soluto e solvente são: efeitos eletrostáticos (íon-dipolo, dipolo-dipolo,

ion-dipolo induzido), pontes de hidrogênio, forças de dispersão, "quebra" e "construção" de estruturas, e efeitos específicos (78).

A dimensão da interação eletrostática entre soluto e solvente é medida através da constante dielétrica ( $\epsilon$ ) e do momento dipolar ( $\mu$ ). Tanto  $\epsilon$  como  $\mu$  são importantes para sistemas orgânicos, e o produto  $\epsilon \times \mu$  é definido como sendo o fator eletrostático EF. Este fator considera a influência de ambas as propriedades (79) e leva à classificação ilustrada na Tabela II.

Os solventes da Classe I dificilmente apresentam interações eletrostáticas; a atração soluto-solvente não consegue compensar as atrações solvente-solvente. Solutos que venham a ser dissolvidos, existem sob a forma de dímeros ou agregados (79,80).

A classe II apresenta menor auto-associação do que a anterior, devido a interação preferencial entre soluto e solvente, através da extremidade positiva do soluto, como por exemplo:  $\text{CCl}_4$  e etil acetato.

A Classe III é caracterizada por apresentar pontes de hidrogênio com o soluto (79). Tais solventes são denominados solventes próticos. A ligação hidrogênica é característica das interações entre solventes próticos e ânions. Átomos pequenos, portadores de cargas negativas, que não apresentam dispersão de carga ( $\Pi$  - retrodoação), são bons aceptores de pontes de hidrogênio. Por exemplo as espécies  $\text{OR}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NR}_2^-$ ,  $\text{R}_2\text{C}^-$ , interagem com o solvente principalmente através de pontes de hidrogênio. Tais interações estão ausentes em solven

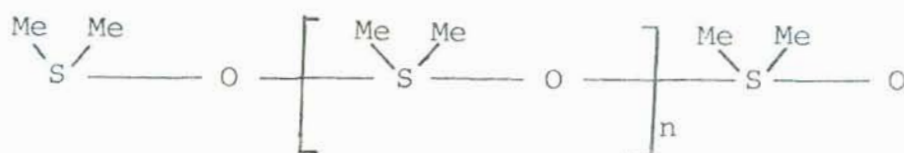
TABELA II. Classificação de Solventes Orgânicos pelo fator eletrostático - EF<sup>(79)</sup>.

Classe I: Solventes - Hidrocarbonetos			
	$\epsilon$	$\mu$	EF
Benzeno	2,28	0	0
Tolueno	2,38	0,39	0,92
O-Xileno	2,57	0,62	1,52
Classe II: Solventes Eletron-Doadores			
	$\epsilon$	$\mu$	EF
Clorofórmio	4,81	1,15	5,53
Bromobenzeno	5,40	1,73	9,34
Diclorometano	9,08	1,55	14,07
Classe III: Solventes Hidroxílicos			
	$\epsilon$	$\mu$	EF
Butanol-1	17,1	1,68	28,7
2-Metil-propanol-1	17,7	1,79	31,6
Propanol-2	18,3	1,68	30,7
Propanol-1	20,1	1,66	33,3
Etanol	24,30	1,68	40,8
Metanol	32,63	1,66	54,1
Água	78,5	1,84	144,4
Classe IV: Solventes Dipolares Apróticos			
	$\epsilon$	$\mu$	EF
Acetona	20,7	2,88	59,6
N,N-Dimetilformamida (DMF)	36,7	3,82	140,3
N,N-Dimetilacetamida (DMA)	37,8	3,79	143,2
Acetonitrilo	37,5	3,84	144,0
Dimetilsulfoxido (DMSO)	46,6	4,49	209,2
Formamida	109,5	3,37	369,0

tes dipolares apróticos. Grupamentos aniônicos que apresentam dispersão de carga ( $\Pi$ -retrodoação), tais como picrato, tiocianato, perclorato, ou íons volumosos como  $I^-$ , apresentam fracas interações por pontes de hidrogênio (78).

Parker redefiniu a Classe IV, para incluir somente solventes dipolares apróticos com  $\epsilon$  maior do que 15. Eles possuem elevado ponto de ebulição, não conduzem a corrente elétrica e apresentam valores grandes de  $\epsilon$  e  $\mu$ . Sua natureza dipolar permite solvatar moléculas orgânicas polares ou polarizáveis, através do alinhamento mútuo de suas moléculas, em posições de máxima interação. Desta classe de solventes, fatores tais como baixo custo, disponibilidade, miscibilidade em água, devem ser considerados, quando se utiliza solventes tais como: dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMA), dimetilsulfóxido (DMSO), acetona, etc (78).

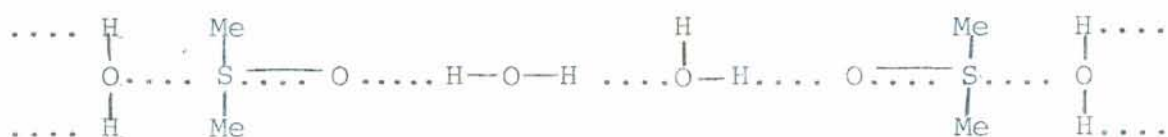
Dimetilsulfóxido (DMSO) possui uma estrutura ordenada, porém dependente de temperatura. Através de propriedades físicas como índice de refração, calor específico, densidade e viscosidade é possível constatar quebra de estrutura entre  $40^\circ$  e  $60^\circ C$ . Este comportamento é análogo ao da água, que apresenta alteração estrutural a  $37^\circ C$  (80). A estrutura do DMSO envolve pontes de hidrogênio entre o oxigênio polar e o H dos grupos metila. Sua elevada entropia de fusão, fundamenta a hipótese de estrutura de cadeia (80).



Solventes dipolares apróticos são solúveis em água,

devido à formação de pontes de hidrogênio. O acceptor da ponte de hidrogênio na molécula do solvente dipolar aprótico, geralmente é o oxigênio que apresentar ligação dupla. DMSO e  $H_2O$  se misturam exotermicamente com considerável redução da energia livre do sistema. As moléculas de água alteram sua estrutura e mantêm o DMSO aprisionado, formando um sistema relativamente rígido, isto é um hidrato estequiométrico  $DMSO \cdot 2H_2O$ .

Por espectroscopia infra-vermelha e RNM, foi constatada a proporção 1 : 2, entre as moléculas de DMSO e  $H_2O$ , respectivamente (80).



Parker (68) demonstrou que solutos aniônicos são menos solvatados em solventes dipolares apróticos que em solventes próticos. Tal fato se deve à efeitos estéricos, pois em solventes dipolares apróticos, apenas a extremidade negativa fica exposta, ficando a extremidade catiônica protegida por substituintes (78, 81).

Em função da constante dielétrica ( $\epsilon$ ) do solvente, a interação com o soluto pode favorecer a dissociação de íons ou apenas induzir íons associados (4).



Solventes com  $\epsilon < 15$ , não apresentam íons livres, pois a força de agregação é muito intensa. Solventes com  $\epsilon$  entre 20 e 30, apresentam uma proporção entre íons livres e

associados, segundo a natureza do eletrólito. Ex: haletos de Li em acetona, pouca dissociação; haletos de tetrametil-amônio em acetona, elevada dissociação. Solventes com  $\epsilon > 40$ , apresentam os íons, em sua maioria dissociados (76,79).

### 2.5.2 - CLASSIFICAÇÃO DE AGAMI (SOLVENTES PRÓTICOS E APRÓTICOS)

Uma outra classificação foi proposta por Agami (82) que consiste de duas classes: Solventes próticos (ácidos) e solventes apróticos (básicos). Esta classificação está ilustrada na Tabela III, com alguns exemplos de cada classe. Por valores da tabela, pode-se prever a intensidade das pontes de hidrogênio doadas por solventes próticos e recebidas por solventes apróticos. Os solventes apróticos em função de sua habilidade de receber pontes de hidrogênio, apresentam maior ou menor basicidade. De acordo com a Tabela III, o DMSO apresenta basicidade extrema e  $H_2O$  acidez extrema (78,79).

### 2.5.3 - CLASSIFICAÇÃO DE ACORDO COM HABILIDADE DE FORMAÇÃO DE PONTES DE HIDROGÊNIO

Uma outra classificação de solventes orgânicos está baseada na habilidade destes em doar ou receber pontes de hidrogênio. Craver (81) obteve medidas quantitativas na base de estudos de velocidade de som e chegou a classificação ilustrada na Tabela IV. O método experimental envolve o estudo de interações entre solvente e papel. A coesão das fibras de pa

TABELA III. Exemplos de solventes, segundo a classificação de Agami (82).

Polaridade Decrescente	Água	Solventes Próticos
	Ácido Fórmico	
	Etanol	
	Metanol	
	Tert-butanol	
	Ácido Acético	
Polaridade Decrescente	Dioxano	Solventes Apróticos
	Tetrahidrofurano	
	Acetona	
	Dimetilformamida	
	Dimetilsulfóxido	

TABELA IV. Exemplos de solventes e sua habilidade de estabelecer pontes de Hidrogênio na base da constante de velocidade sônica ( $Y_w$ ) (79).

Solventes	$Y_w$ = Constante de velocidade sônica através do papel, impregnado nos solventes citados.
Água	100
Formamida	94
Dimetilacetamida	87
Dimetilsulfóxido	79
Metanol	72
Dimetilformamida	68
Etanol	38
1-Propanol-1	35
Benzeno	28
Tolueno	27
10% de Uréia em Dimetilsulfóxido	173



pel é devida essencialmente à pontes de hidrogênio. No caso de molhar o papel com solventes, aqueles com a maior habilidade de formação de pontes de hidrogênio, causam a maior quebra de estrutura nas fibras. A velocidade de som através de fibras de papel depende do grau de coesão das fibras.

A solvatação de cátions ocorre mais facilmente em solventes polares, que apresentam o oxigênio com cargas negativas disponíveis (78,80,82,83). Cátions tais como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{MeS}^+$ , são mais facilmente solvatados por solventes que apresentam, por estereoespecificidade, a extremidade negativa exposta, tais como dimetilsufóxido (DMSO), dimetilacetamida (DMA), dimetilformamida (DMF), piridina. Cátions orgânicos volumosos, tais como  $\text{NBu}_4^+$ ,  $\text{Ph}_4\text{As}^+$ , são bons aceptores de pontes de hidrogênio, apresentando solubilidade em álcoois.

A solvatação de ânions, através de pontes de hidrogênio, apenas ocorre para reações com mecanismo  $\text{SN}_1$ , sendo pouco favorável para reações com mecanismo  $\text{SN}_2$ . Por exemplo, a ionização de haletos de alcoila (mecanismo  $\text{SN}_2$ ), não é favorecida por solventes apróticos, tais como DMF e DMSO, que apresentam  $\epsilon$  e  $\mu$  elevados; tais processos são acelerados apenas em meios doadores de prótons, mesmos os solventes apresentando constantes dielétricas baixas (79).

A solvatação para solventes próticos cresce no sentido  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{N}_3^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$ . A solvatação por solventes dipolares apróticos cresce no sentido contrário, pois a interação é devida à polarizibilidade mútua entre ânion e molécula do solvente (76).

No estudo dos efeitos de solvente, as alterações es-

truturais e a polarizibilidade mútua tornam-se importantes, na ausência de interações mais fortes. Porém muitas vezes torna-se difícil identificar o que seja um efeito estrutural ou de polarizibilidade mútua. Tomando como exemplo as interações da  $H_2O$  e DMF com ânions volumosos, se diria que os ânions volumosos são menos solúveis em  $H_2O$  do que previsto, por efeitos estruturais e os ânions volumosos são mais solúveis em DMF do que o previsto por efeitos de polarizibilidade mútua (78).

#### 2.5.4 - ENERGIAS DE SOLVATAÇÃO DE ÍONS ORGÂNICOS

Para estudar o efeito da solvatação em íons orgânicos, a reação é conduzida na ausência de solventes, ou seja, em fase gasosa. A energia de solvatação é definida como sendo a variação de energia livre ou entalpia, quando transferimos uma molécula do vácuo (fase gasosa) para o solvente.

Quando se transfere prótons (substituição nucleofílica) da fase gasosa, é possível avaliar os efeitos eletrônicos e espaciais causados pela solvatação. Por exemplo, os átomos de nitrogênio e oxigênio apresentam cargas localizadas devido a interações com solventes; o efeito Baker-Nathan é predominantemente causado por fatores de solvatação; os mecanismos de reações  $SN_1$  e  $SN_2$  são determinados por fatores de solvatação, não sendo detectados na fase gasosa, pois a solvatação sofre contribuição de pequeno número de moléculas. Tal suposição é confirmada em reações de formação de agregados ("clustering") (77).

### 2.5.5 - PROPRIEDADES DE SOLVENTES EM FUNÇÃO DA INTERAÇÃO COM COMPLEXOS METÁLICOS COLORIDOS

As propriedades de um solvente podem ser estudadas através de interações com complexos metálicos coloridos. Esta é uma abordagem recente; menos de uma década <sup>(84)</sup>. Bos, Lifschitz e Dijkema <sup>(85)</sup>, constataram mudanças de cor em complexos de Ni e Co, na presença de diferentes solventes.

As alterações de cor de complexos metálicos podem evidenciar propriedades de solventes, tais sejam, capacidade de doar ou receber elétrons através do sistema  $\sigma$ . O solvente básico, doa elétrons através do sistema  $\sigma$ , é nucleofílico e solvata cátions ( $\sigma$ -doador). O solvente ácido, recebe elétrons através do sistema  $\sigma$ , é eletrofílico e solvata ânions ( $\sigma$ -aceptor). A habilidade dos solventes de doar ou aceitar elétrons do metal, também pode ser usada como um índice de basicidade ou acidez. Para expressar quantitativamente as características de doação ou recepção de elétrons, foram adotadas quantidades empíricas, chamados números doadores (ND) ou números aceptores (NA).

O solvente através das propriedades  $\sigma$ -aceptoras ou  $\sigma$ -doadoras, modifica a distribuição eletrônica do íon metálico causando mudanças na geometria do complexo. As alterações de geometria causam mudanças espectrais, que podem ser interpretadas à luz da Teoria de Orbitais Moleculares (TOM). A Figura 15 representa um exemplo de um complexo metálico que pode atuar como um indicador de basicidade para vários solventes. Neste caso o solvente é coordenado ao metal-quelato a-

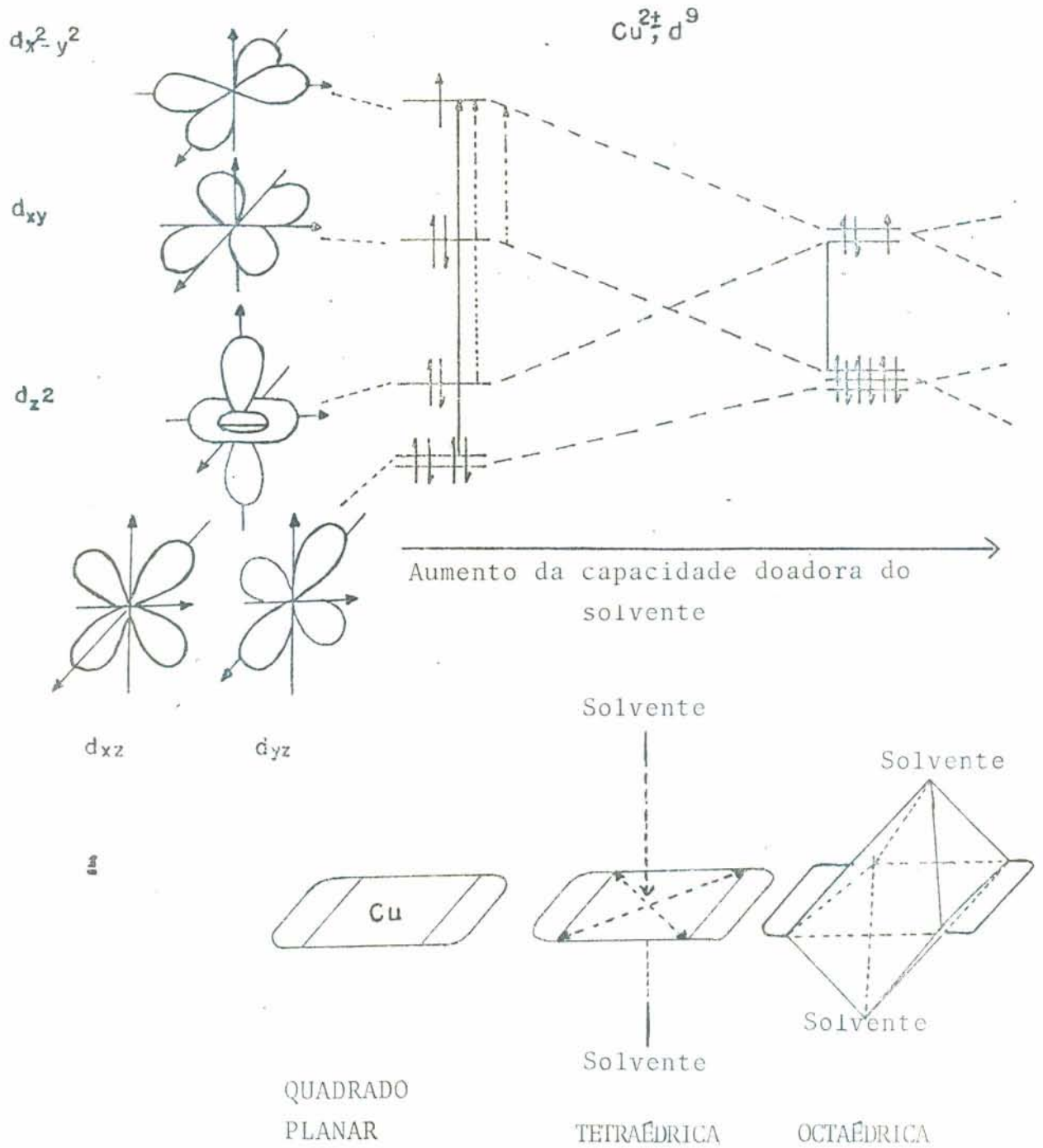


FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE MUDANÇAS CONFIGURACIONAIS NO METAL (Cu) E NO COMPLEXO METÁLICO EM FUNÇÃO DA CAPACIDADE  $\sigma$ -DOADORA DO SOLVENTE (84).

través de  $\sigma$ -doação.

O complexo ilustrado é  $\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})\text{ClO}_4$  onde  $\text{tmen} = \text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}'$  - tetrametiletilenodiamina e  $\text{acac} = \text{aceti}$ lacetonato. Sua geometria é quadrado planar, que por interação axial com o solvente se transforma em tetragonal, podendo atingir geometria octaédrica, se a solvatação for intensa. A Figura 15 mostra também a alteração no desdobramento dos orbitais  $d$  do metal, quando os ligantes ao longo do eixo  $z$ , são puxados para fora e os ligantes num plano  $xy$  são compelidos para dentro. A transição de maior energia,  $dxz, dyz \rightarrow dx^2 - y^2$  (550 nm) é a mais importante, seguida da transição  $dz^2 \rightarrow dx^2 - y^2$ . Um aumento na basicidade do ligante em  $z$ , diminui a energia destas transições, causando deslocamento para comprimentos de onda maiores. As mudanças de cor são pronunciadas, para o complexo em estudo  $\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})\text{ClO}_4$ . Em nitrobenzeno (ND = 4) este complexo apresenta coloração violeta-avermelhada; em acetona (ND = 17) apresenta coloração violeta-azulada; em formamida (ND = 27) apresenta coloração azul; em piridina (ND = 33) apresenta coloração azul turquesa; em piperidina (ND = 51) torna-se verde (84).

Complexos metálicos que interagem com solventes através de coordenação  $\sigma$ -aceptora são consideradas indicadores ácidos. O par de elétrons disponível geralmente se situa no ligante do complexo metálico. Os ligantes devem apresentar características de campo forte, tais como os ligantes  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NCS}$ .

Soukup e Schmid (84) estudaram o complexo  $\text{Fe}(\text{fen})_2(\text{CN})_2$ , onde  $\text{fen} = 1,10$  fenantrolina e constataram que o núme-

ro de onda máximo da banda de transferência de carga ( $t_2 - \Pi^*$ ), tem correlação linear com o número aceptor (NA) do solvente. O complexo de ferro (II) apresenta coloração azul em triamida hexametilfosfórica (NA = 11); apresenta coloração vermelha em etanol (NA = 37); apresenta coloração amarela em ácido fórmico (NA = 84). Para o composto de ferro (III),  $Fe(fen)_2(CN)_2^+$ , se observa um comportamento contrário quando se aumenta a acidez do solvente. A cor é vermelha em nitrometano (NA = 20), é violeta em água (NA = 55), é azul em ácidos minerais (NA > 100). A cor agora é devida as transições  $d - d (t_{2g}^5 \rightarrow t_{2g}^4 e_g^1)$  e não mais devido à transições de transferência de carga.

## C A P Í T U L O III

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. MATERIAIS USADOS

A manganês e magnésio-ftalocianina utilizadas neste estudo foram fornecidas pela Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y, USA. As ftalocianinas de níquel e cobalto foram preparadas no Instituto de Química/UFRGS e obtidas do Prof. Dr. Marco Aurélio de Araujo.

O corante 1,4-di (isopropilamina) - antraquinona - 9,10, de nome comercial Oil Blue A, fornecido pela Petroleum Chemicals - Du Pont, Wilmington Del., USA, foi obtido do Prof. Dr. John Dale Gault do Departamento de Física da UFSC, Florianópolis. Os solventes e demais reagentes foram fornecidos pela Merck do Brasil e Reagen, Rio de Janeiro. A água foi de ionizada e bidestilada.

Os surfatantes utilizados foram: brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), cloreto de cetiltrimetilamônio (CTACl), sulfato de cetiltrimetilamônio  $[(CTA)_2SO_4]$ , cloreto de cetilpiridínio (CPCl), brometo de cetilpiridínio (CPBr), lauril sulfato de sódio (NaLS), Triton X-100 (éter de p-tertoctilfenilpolietileno), Brij-35 (éter de lauril-23-polioxi-etileno), cloreto de metildodecilbenziltrimetilamonio, brometo de cetildimetiletilamonio, brometo de laurilisoquinolínio, brometo de dilaurildimetilamonio, cloreto de octilfenoxietoxietildimetil-

benzilamonio, polioxietileno n-octilfenol. Os surfatantes CTAB e CPCL foram adquiridos da Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin, USA. Triton X-100 e Brij-35 foram fornecidos pela Sigma Chemical Company, St. Louis, Mo., USA. Os demais surfatantes foram obtidos da Chem. Service, Inc., West Chester, Pa. ou do Prof. Dr. Lavinel G. Ionescu.

Alguns surfatantes, como CTAB, NaLS, CPBr, CPCL, foram recristalizados em solventes apropriados, segundo métodos descritos na literatura<sup>(86,87)</sup>. Outros surfatantes foram utilizados sem prévia purificação.

### 3.2 - PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE FTALOCIANINA EM VÁRIOS SOLVENTES E EM ÁGUA NA PRESENÇA DE SURFATANTES

As ftalocianinas são praticamente insolúveis em água, porém se dissolvem em solventes tais como, piridina, o-dicloro-benzeno, dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF) N-Metilformamida, formamida, dimetilacetamida (DMA), alcoóis e outros. A manganês e magnésio-ftalocianina, foram os compostos empregados na maioria dos casos neste trabalho. As soluções de Mn-Ftalocianina foram preparadas a partir de amostras sólidas de ftalocianina de massa correspondente de 0,0070 g a 0,0100 g e às soluções de Mg-Ftalocianina de massa correspondente de 0,0070 g a 0,0363 g. As amostras de Mn e Mg-Ftalocianina foram colocadas em balões volumétricos de 50 ml e a elas foram agregados solvente puro ou soluções aquosas contendo várias concentrações de diferentes surfatantes. Subseqüentemente o volume era completado até 50 ml e as soluções eram agitadas,



sendo ap<sup>o</sup>s, filtradas por papel-filtro para remover o material s<sup>o</sup>lido que as vezes n<sup>o</sup> ficara dissolvido.

As ftalocianinas do n<sup>o</sup>quel e cobalto foram preparadas a partir de amostras s<sup>o</sup>lidas de ftalocianina de massa constante correspondente a 0,0500 g, para um volume final de solu<sup>ç</sup>o de 50 ml. Os procedimentos adotados foram semelhantes aos anteriormente descritos. Como solventes foram utilizados: metanol, etanol, butanol-1, octanol-1, dimetilsulf<sup>o</sup>xido (DMSO), dimetilacetamida (DMA), dimetilformamida (DMF), piridina, o-diclorobenzeno, monoclorobenzeno, tolueno, benzeno, acetona, clorof<sup>o</sup>rmio.

Os surfatantes usados e os respectivos intervalos das suas concentra<sup>ç</sup>oes em <sup>o</sup>gua foram os seguintes, estando a maioria das concentra<sup>ç</sup>oes acima da CMC:

- CTAB           entre  $1,00 \times 10^{-6}M$  e  $5,00 \times 10^{-3}M$
- CPCl           entre  $1,00 \times 10^{-3}M$  e  $1,00 \times 10^{-2}M$
- CPBr           entre  $1,00 \times 10^{-3}M$  e  $1,00 \times 10^{-2}M$
- NaLS           entre  $1,00 \times 10^{-2}M$  e  $1,00 \times 10^{-3}M$
- $(CTA)_2SO_4$    entre 0,026% e 0,26% em peso
- Brij-35        entre 0,10% e 1% em peso.
- Triton X-100 entre 0,05% e 0,50% por volume
- Cloreto de metildodecilbenziltrimetilam<sup>o</sup>nio entre 0,05% e 0,50% por volume
- Brometo de cetildimetiletetilam<sup>o</sup>nio entre 0,05% e 0,50% por volume
- Brometo de laurilisoquinol<sup>o</sup>nio entre 0,05% e 0,50% por volume

Foram tamb<sup>e</sup>m preparadas solu<sup>ç</sup>oes aquosas de Mg-Ftalo

cianina em diversos surfatantes e cloreto de sódio (NaCl), onde a concentração de sal variou entre  $1,00 \times 10^{-2} \text{M}$  e  $1,00 \times 10^{-1} \text{M}$ .

### 3.3 - PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE OIL BLUE-A [1,4-DI (ISOPROPI LAMINA) - ANTRAQUINONA - 9,10] EM VÁRIOS SOLVENTES E EM ÁGUA NA PRESENÇA DE SURFATANTES

O corante Oil Blue-A é praticamente insolúvel em água, porém se dissolve em solventes tais como piridina, dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), alcoóis e outros. As soluções de Oil Blue-A foram preparadas a partir de amostras sólidas do corante de massa correspondente a 0,0070 g. As amostras foram colocadas em balões volumétricos de 50 ml e a elas foram agregados solvente puro ou soluções aquosas contendo várias concentrações de diferentes surfatantes. Subseqüentemente o volume era completado até 50 ml e as soluções eram agitadas, sendo após, filtradas por papel-filtro para remover o material que as vezes não ficara dissolvido. Os solventes utilizados foram etanol e DMSO.

Na etapa seguinte foram dissolvidos 0,0970 g do corante Oil Blue-A, em etanol, para um volume final de 25 ml. A partir da solução estoque foram feitas dissoluções em diferentes solventes, tais sejam, DMF, DMSO, DMA, piridina, benzeno, monoclorobenzeno, metanol, propanol-1, propanol-2, butanol-1, octanol-1.

Os surfatantes usados e os respectivos intervalos das suas concentrações em água acima da concentração micelar crítica (CMC), foram os seguintes:

- CTAB entre  $1,00 \times 10^{-6} \text{M}$  e  $5,00 \times 10^{-3} \text{M}$
- CPCl entre  $1,00 \times 10^{-3} \text{M}$  e  $1,00 \times 10^{-2} \text{M}$
- CPBr entre  $1,00 \times 10^{-3} \text{M}$  e  $1,00 \times 10^{-2} \text{M}$
- NaLS entre  $1,00 \times 10^{-2} \text{M}$  e  $1,00 \times 10^{-3} \text{M}$
- $(\text{CTA})_2\text{SO}_4$  entre 0,026% e 0,26% em peso
- Brij-35 entre 0,10% e 1% em peso
- Triton X-100 entre 0,05% e 0,50% por volume
- Cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio entre 0,05% e 0,50% por volume
- Brometo de cetildimetiletetilamônio entre 0,05% e 0,50% por volume
- Brometo de laurilisoquinolínio entre 0,05% e 0,50% por volume.

Foram também preparadas soluções aquosas de Oil Blue -A em diversos surfatantes e cloreto de sódio (NaCl), com concentração de sal entre  $1,00 \times 10^{-2} \text{M}$  e  $1,00 \times 10^{-1} \text{M}$ .

#### 3.4 - DETERMINAÇÃO DOS ESPECTROS DAS SOLUÇÕES DE FTALOCIANINAS E DO CORANTE 1,4-DI (ISOPROPILAMINA) - ANTRAQUINONA 9,10 (OIL BLUE-A)

Os espectros das ftalocianinas e do corante Oil Blue -A nos vários solventes e surfatantes, foram determinados à  $25^\circ\text{C}$ , através de espectroscopia na região visível, utilizando espectrofotômetro Bausch 8 Lomb - Modelo Spectronic 2000. A precisão na determinação do comprimento de onda ( $\lambda$ ) é de  $\pm 1,0 \text{ nm}$ , para este aparelho. Foram usadas cubetas com caminho ótico de 1 cm. A absorvância máxima medida variou normalmente

de 0 à 2, em função da concentração das ftalocianinas e do Oil Blue-A. O intervalo utilizado para proceder as medidas espectrais variou entre 350 à 800 nm. A referência (célula padrão) nos vários casos, foi o solvente ou o surfatante em estudo, sem o pigmento ou o corante.

## CAPÍTULO IV

### 4.1 - ESPECTROS DA MANGANÊS-FTALOCIANINA EM VÁRIOS SOLVENTES ORGÂNICOS

Os resultados experimentais mostram de maneira geral que a Mn-*F*talocianina (Mn-Pc) não é solúvel em água, porém é solúvel em muitos solventes orgânicos.

Alguns espectros experimentais representativos obtidos para soluções de Mn-Pc em vários alcoóis, estão ilustrados nas Figuras 16 à 21. Todos os espectros são característicos de metalofalocianinas <sup>(53-56)</sup> apresentando as bandas  $\alpha$ ,  $\beta$  e uma banda característica das transições d-d do Mn. As bandas citadas estão a seguir caracterizadas:

- (a) Transições  $n \rightarrow \pi^*$  - (718 à 715 nm) - banda  $\alpha$   
 $\pi \rightarrow \pi^*$  - (680 à 620 nm) - banda  $\beta$
- (b) Transições de transferência de carga (metal  $\rightarrow$  ligante) - (718 à 715 nm) - banda  $\alpha$
- (c) Transições d-d - (530 à 500 nm).

As Figuras 22 à 24 ilustram os espectros obtidos à 25°C para soluções de Mn-Pc em solventes dipolares apróticos, tais sejam, DMSO, DMA e DMF, apresentando características espectrais semelhantes às descritas anteriormente. As bandas são atribuídas às seguintes transições:

- (a) Transições  $n \rightarrow \pi^*$  - (716 à 704 nm) - banda  $\alpha$   
 $\pi \rightarrow \pi^*$  - (680 à 620 nm) - banda  $\beta$
- (b) Transições de transferência da carga (M  $\rightarrow$  L)

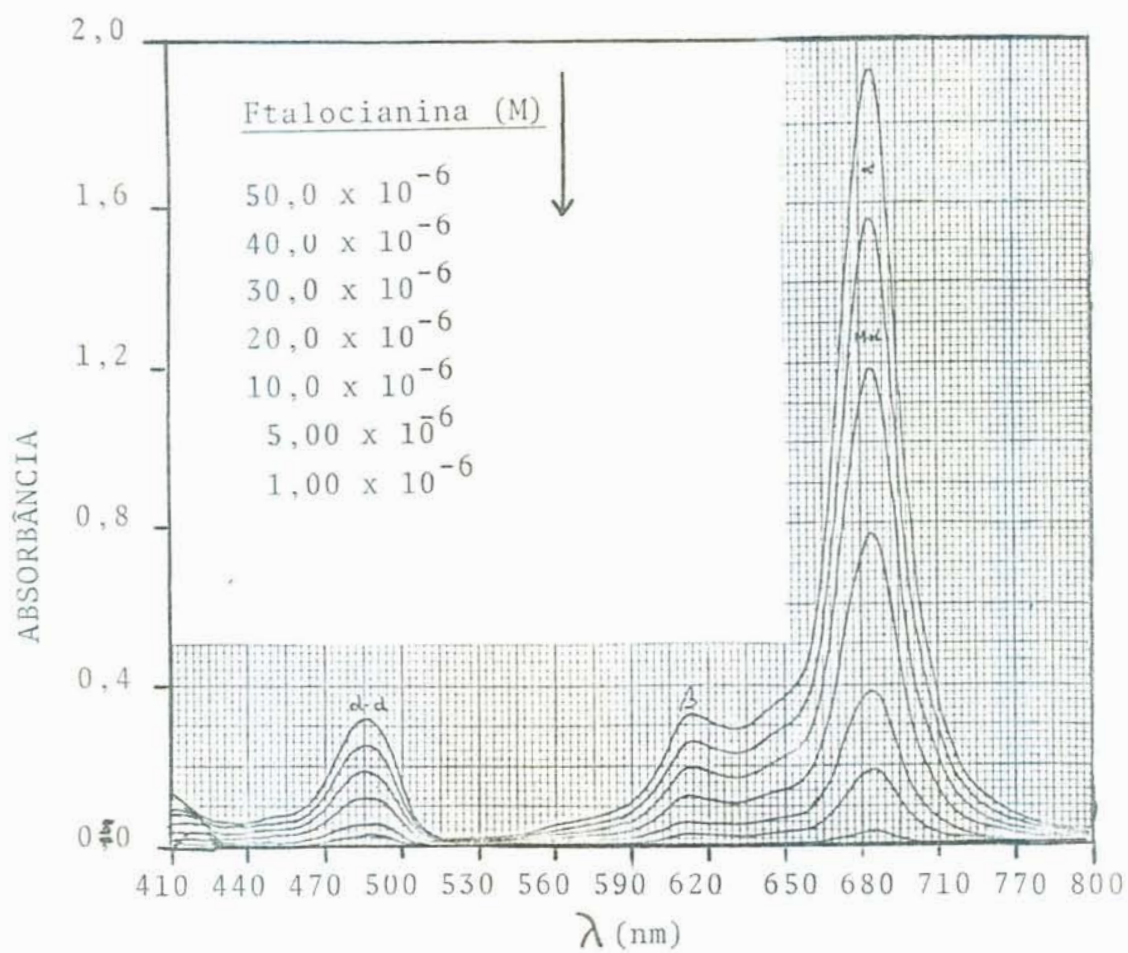


FIGURA 16 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MANGANÊS FTALOCIANINA EM METANOL,  $\bar{\lambda}$  25 °C.

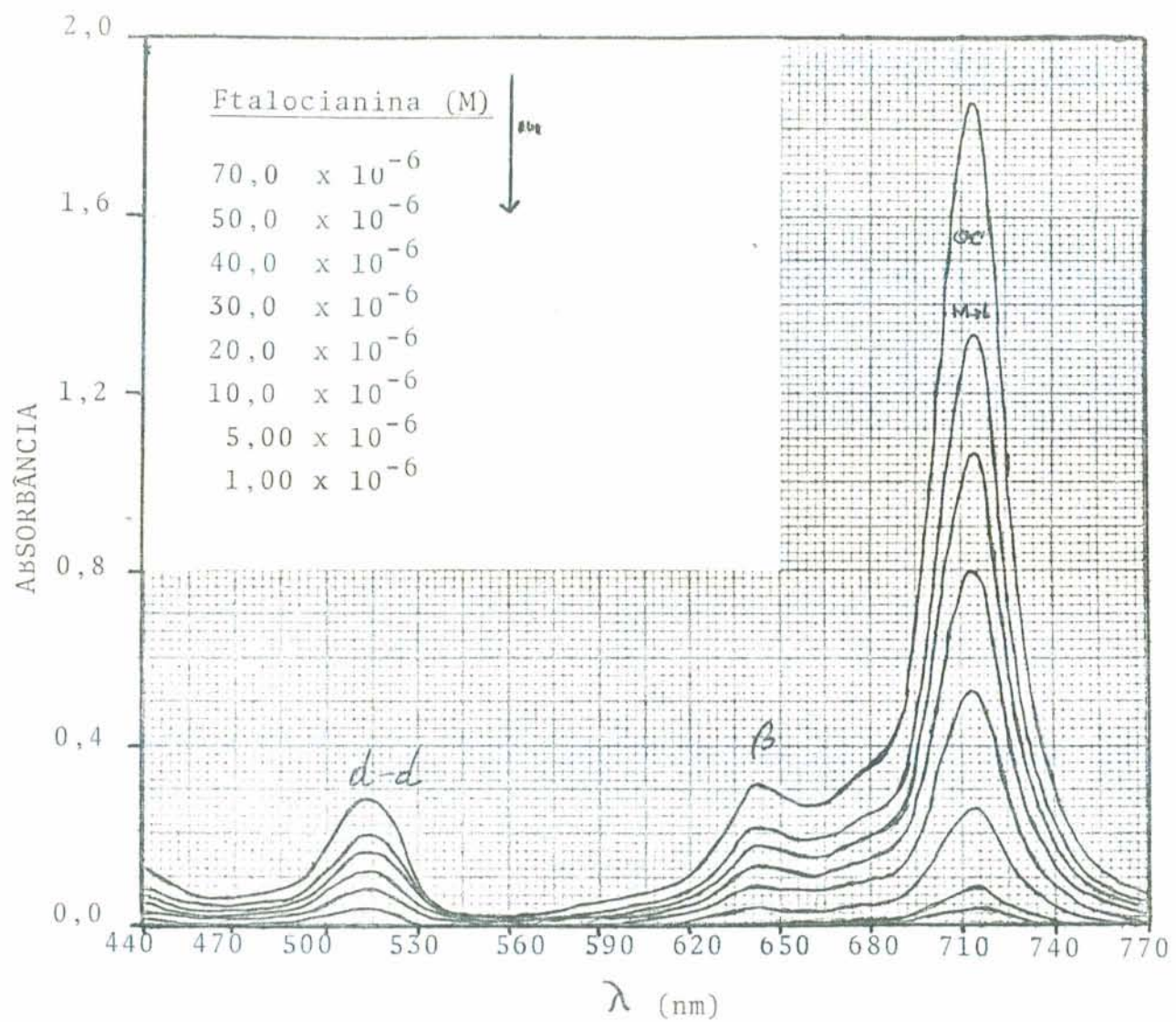


FIGURA 17 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MANGANÊS FTALOCIANINA EM ETANOL,  $\tilde{\Lambda}$  25 °C.

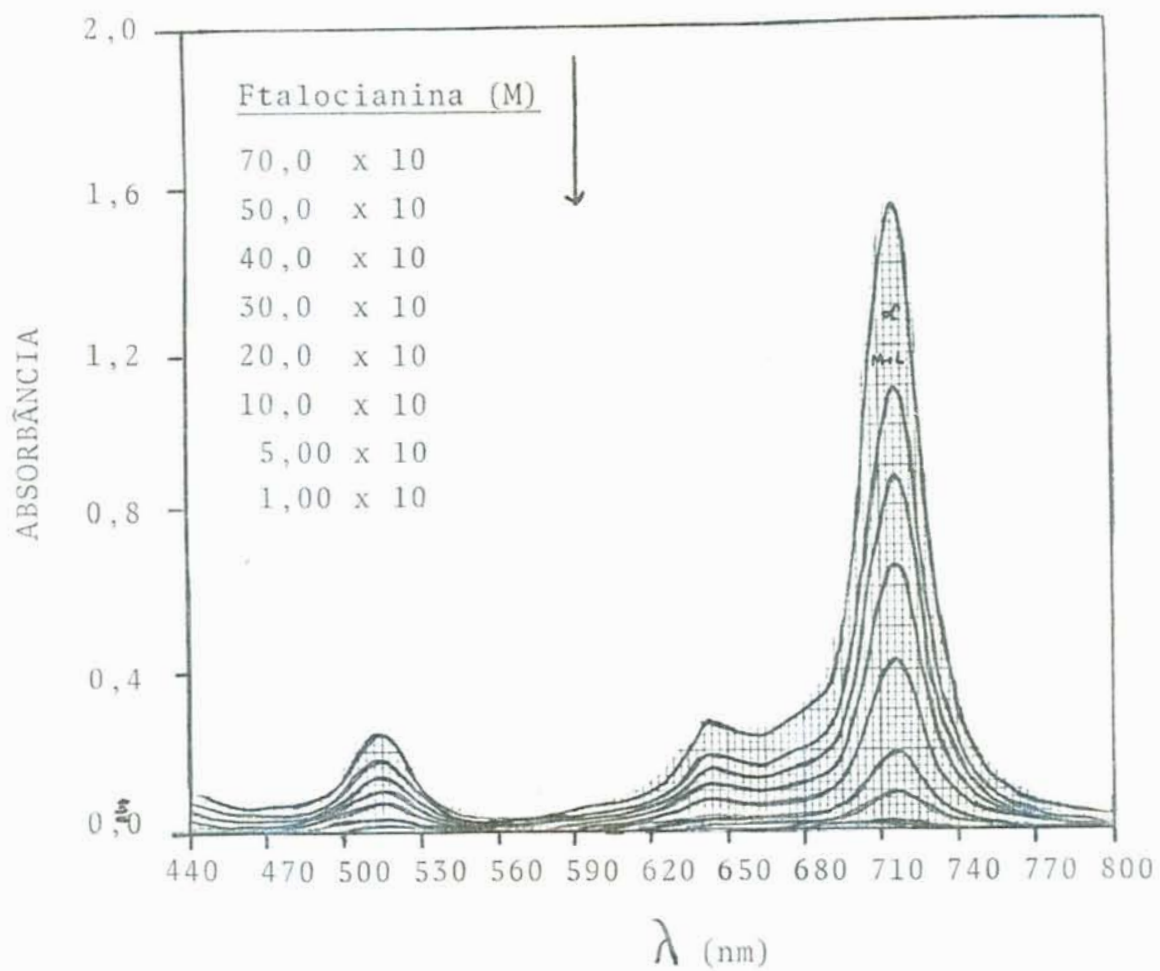


FIGURA 18 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MANGANÊS FTALOCIANINA EM PROPANOL-1, À 25 °C.



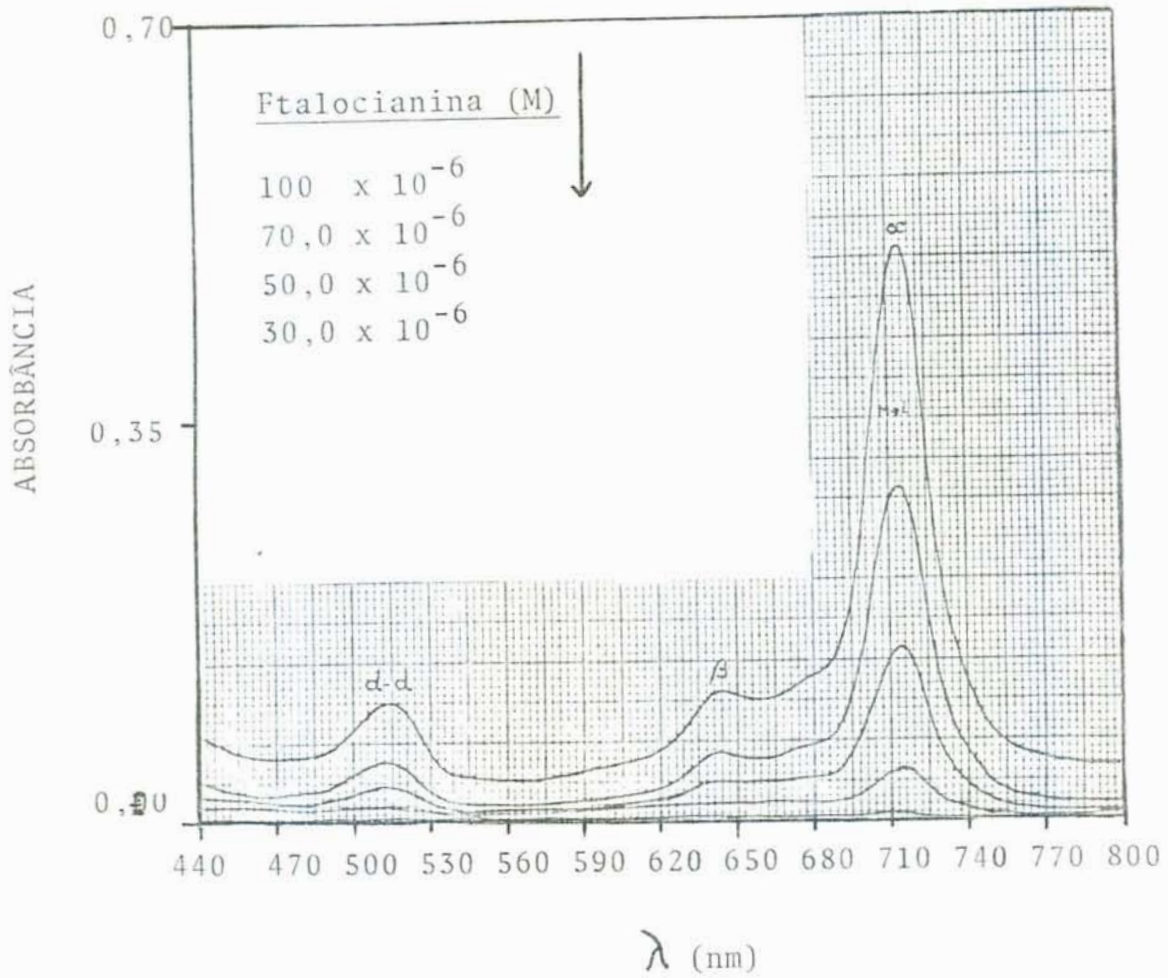


FIGURA 19 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MANGANÊS FTALOCIANINA EM PROPANOL-2, À 25 °C.

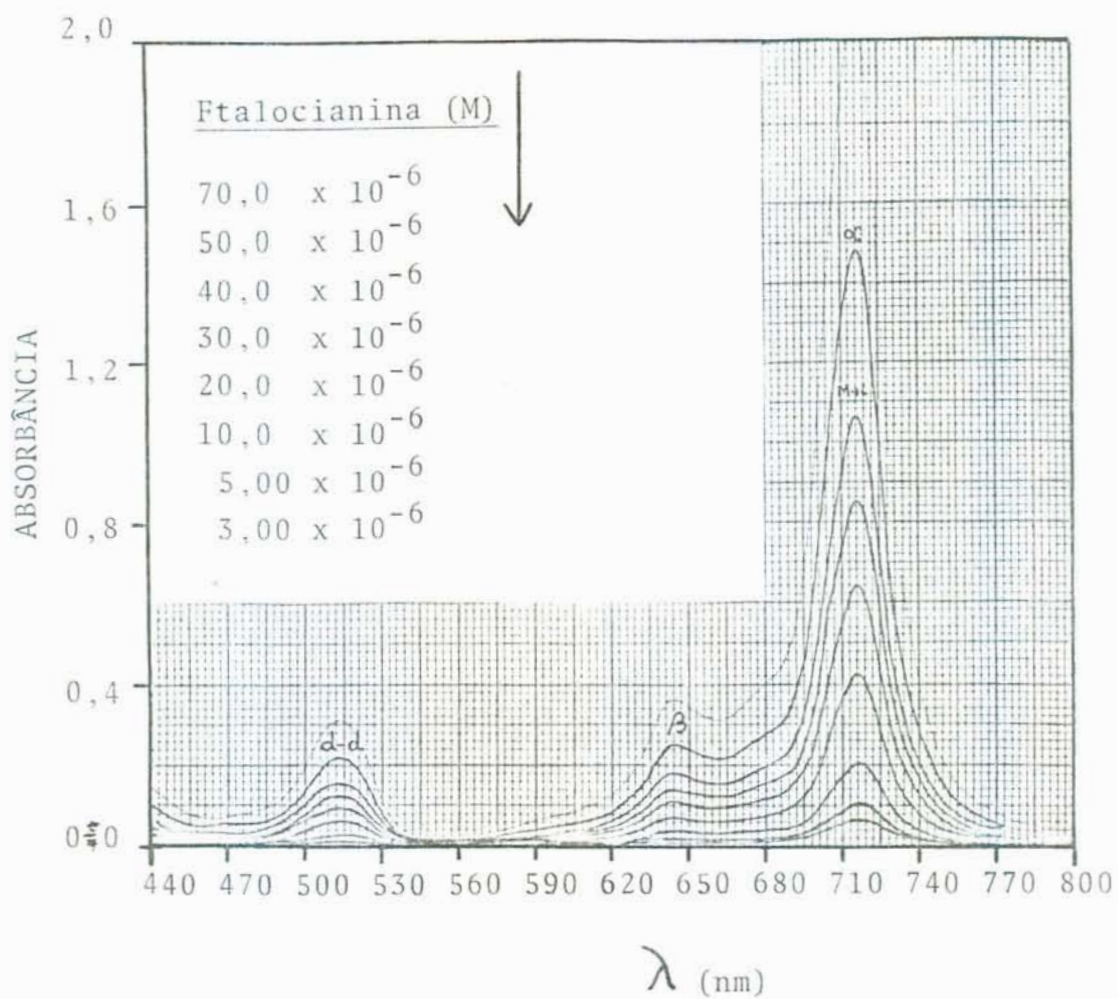


FIGURA 20 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MANGANÊS FTALOCIANINA EM BUTANOL-1, À 25 °C.

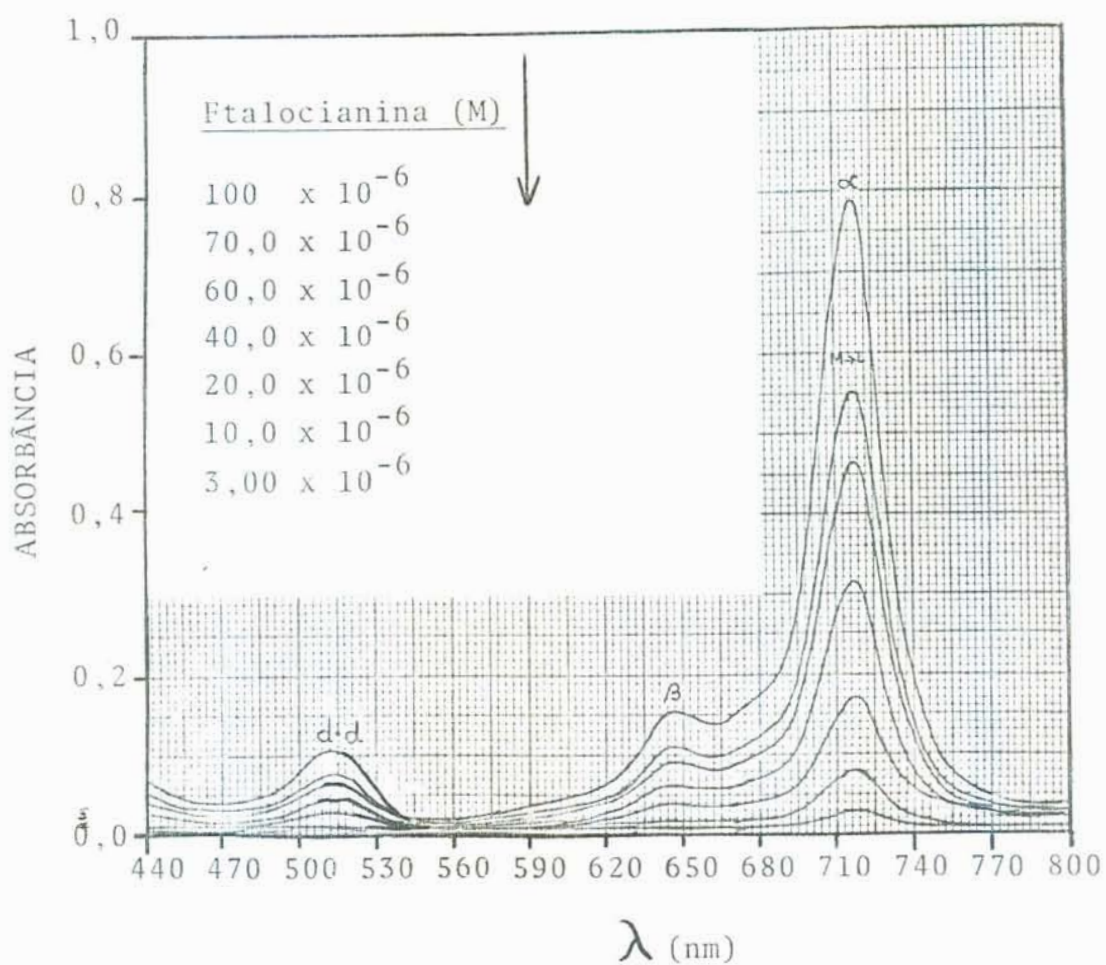


FIGURA 21 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MANGANÊS FTALOCIANINA EM OCTANOL-1, À 25 °C.

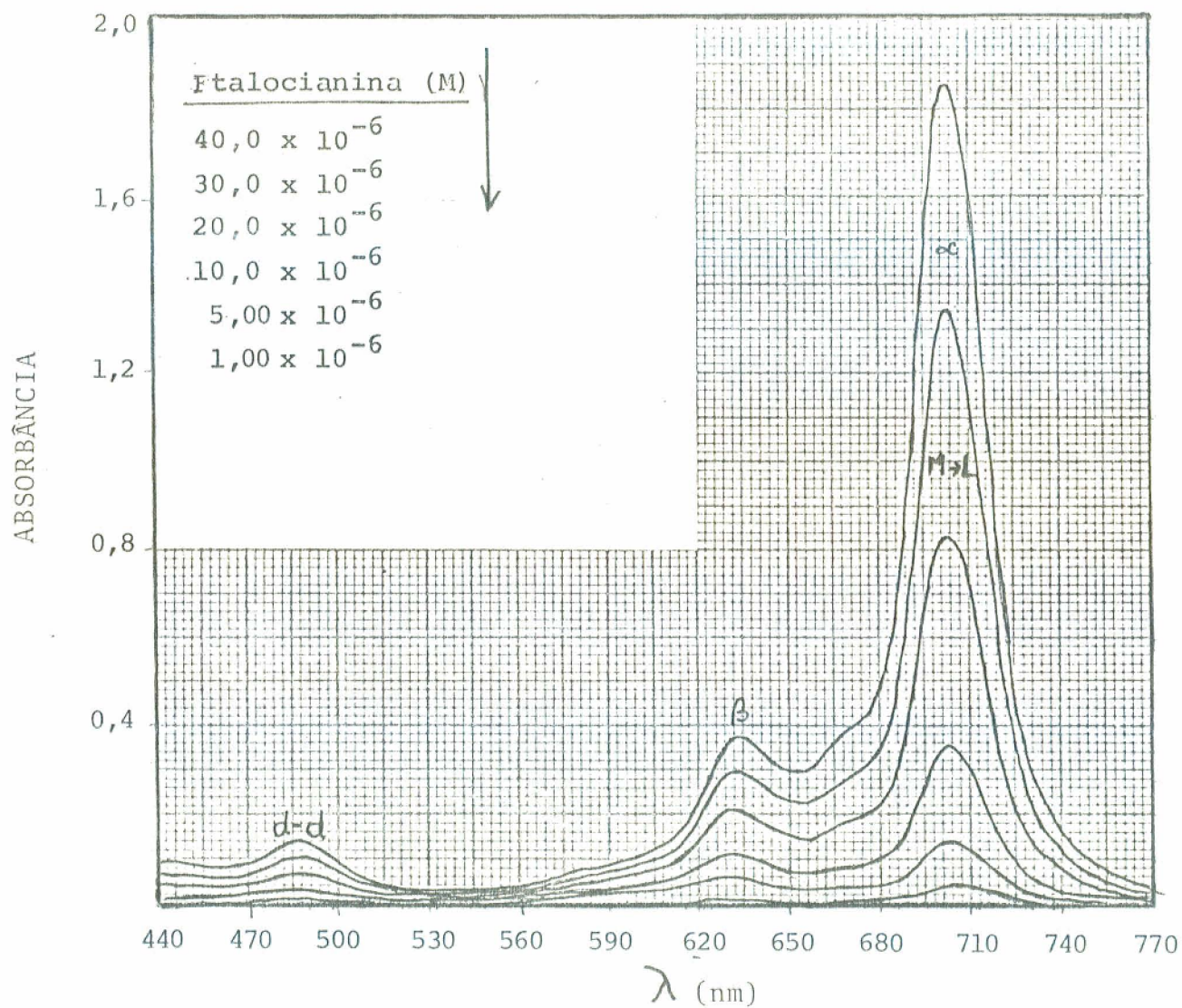


FIGURA 22 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MANGANÊS FTALOCIANINA EM N,N- DIMETILACETAMIDA (DMA), À 25 °C.

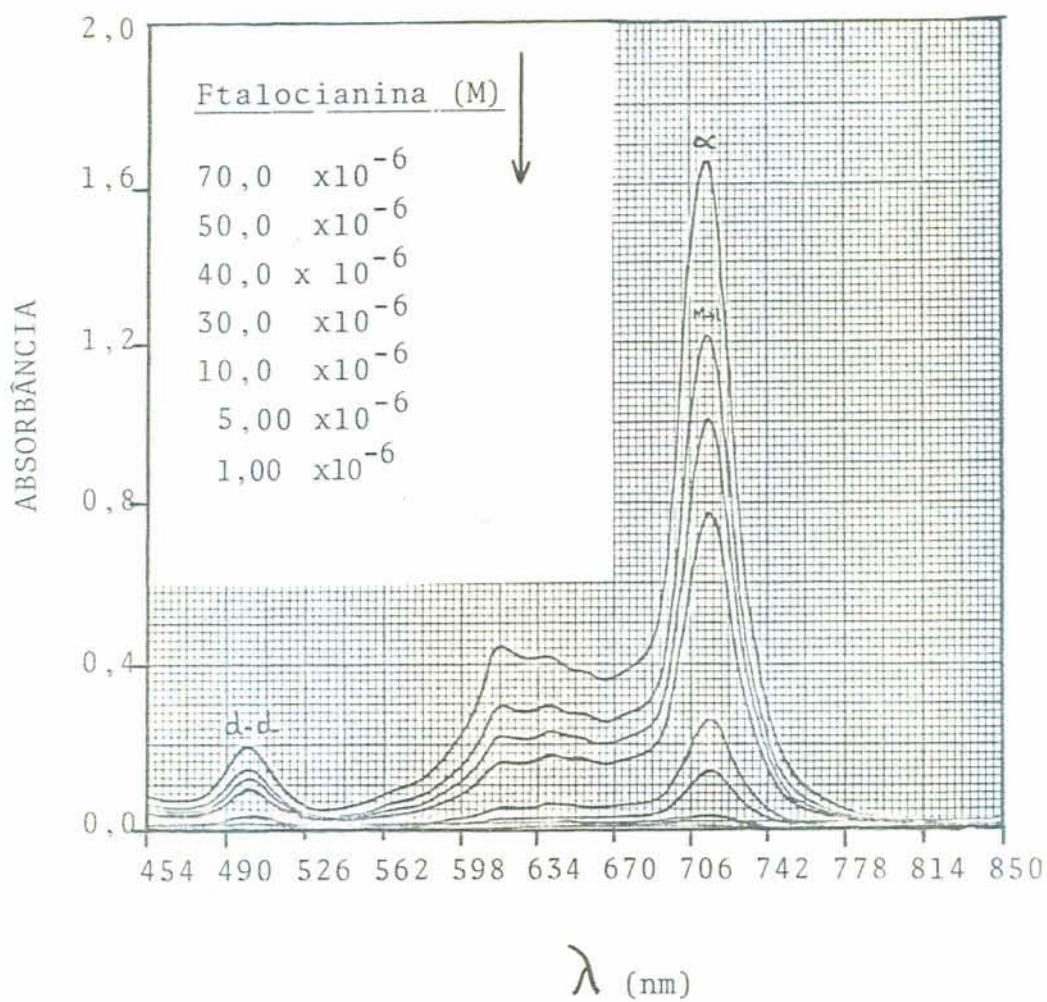


FIGURA 23 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MANGANÊS FTALOCIANINA EM DIMETILSULFÓXIDO (DMSO), À 25°C.

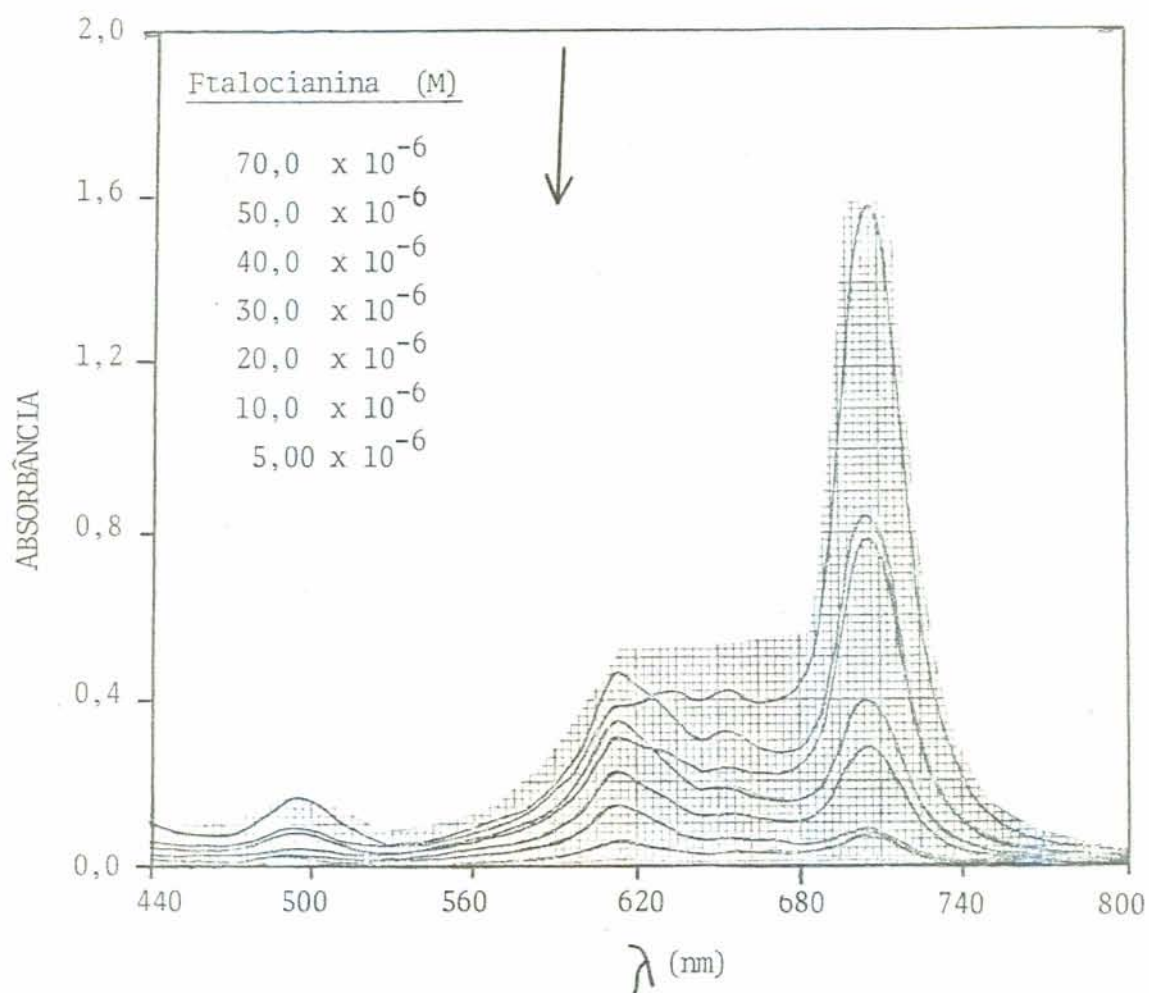


FIGURA 24 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MANGANÊS FTALOCIANINA EM N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF), À 25° C.

- (716 à 704 nm) - banda  $\alpha$

(c) Transições d - d (500 à 470 nm)

Alguns resultados obtidos para Mn-Pc em solventes aromáticos estão ilustrados na Figura 25. Os espectros são compatíveis com os anteriormente descritos apresentando as seguintes transições para tolueno, monoclorobenzeno e o-diclorobenzeno.

(a) Transições  $n \rightarrow \pi^*$  - (723 à 715 nm) - banda  $\alpha$

$\pi \rightarrow \pi^*$  - (680 à 620 nm) - banda  $\beta$

(b) Transições de transferência de carga ( $M \rightarrow L$ ) - (723 à 715 nm) - banda  $\alpha$

(c) Transições d - d (530 à 500 nm)

O espectro em piridina é diferente dos outros, não apresentando a banda devido as transições d-d, contendo apenas as bandas abaixo caracterizadas:

(a) Transições  $n \rightarrow \pi^*$  - (620 à 618 nm) - banda  $\alpha$

$\pi \rightarrow \pi^*$  - (590 à 545 nm) - banda  $\beta$

(b) Transições de transferência de carga ( $M \rightarrow L$ ) - (620 à 618 nm) - banda  $\alpha$

(c) Transições d - d - inexistente.

A banda de absorção máxima ( $\alpha$ ) é o resultado de duas transições simultâneas, com contribuições tanto do manganês como do ligante ftalocianato, pois ocorre transferência de carga  $M \rightarrow L$  (principalmente) ou  $L \rightarrow M$ , a qual é responsável pelo alargamento da banda  $\alpha$  e a transição  $n \rightarrow \pi^*$ . As transições  $n \rightarrow \pi^*$  são contribuições exclusivas do ligante ftalocianato.

As bandas d-d (spin permitidas) comparecem no espec-

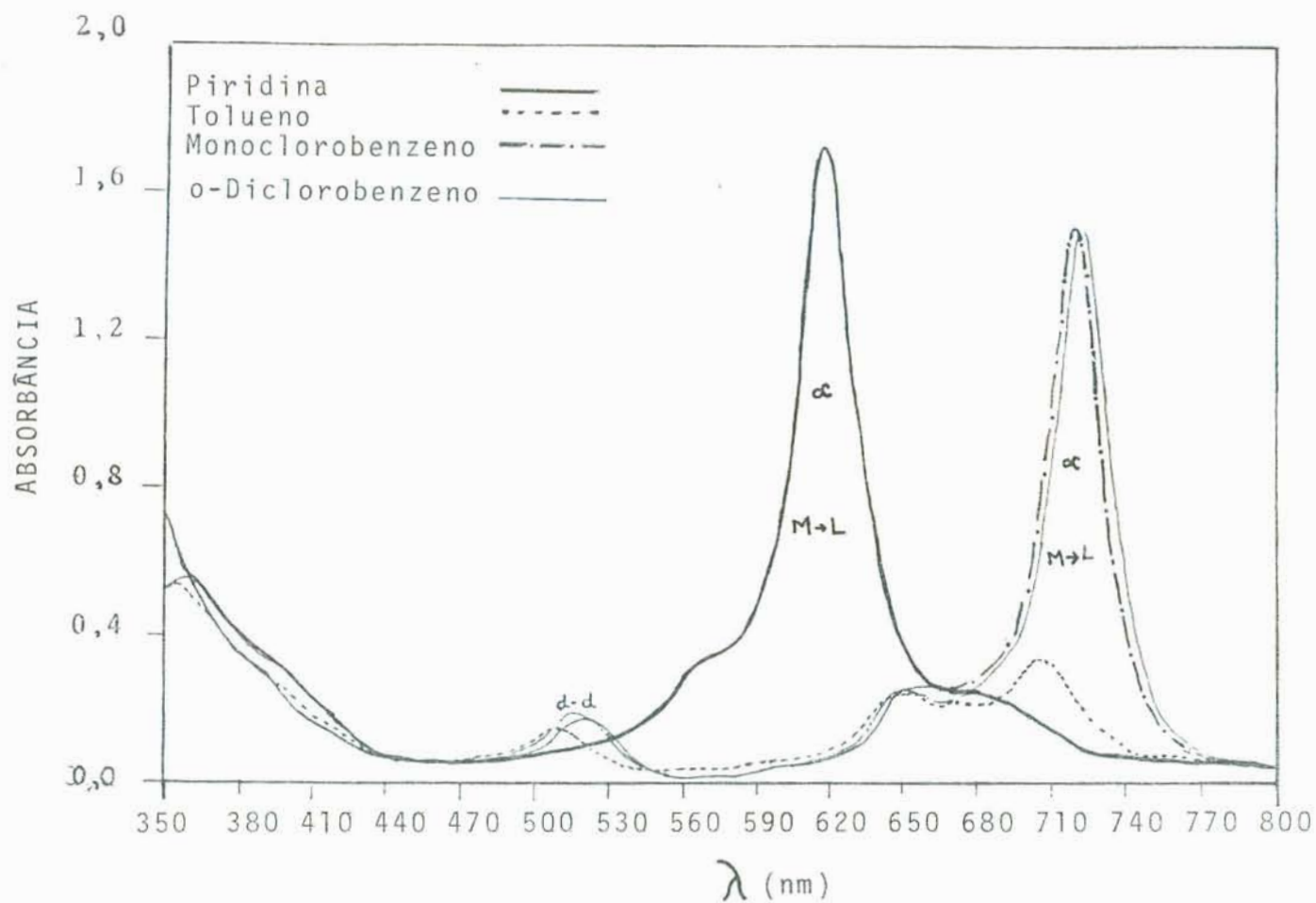


FIGURA 25 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MANGANÊS FTALOCIANINA EM PIRIDINA ( $\sim 0,35 \times 10^{-4}$  M), TOLUENO ( $\sim 2,00 \times 10^{-4}$  M), MONOCLOROBENZENO ( $\sim 2,50 \times 10^{-4}$  M) E o-DICLOROBENZENO ( $\sim 0,20 \times 10^{-4}$  M), RESPECTIVAMENTE, À 25 °C.



tro da Mn-PC na região visível. A banda d-d ganha intensidade porque não é totalmente  $d \rightarrow d$ , porém uma mistura com  $d \rightarrow p$  (orbitais g e u), devido a vibração da molécula, logo dependente da natureza da distorção<sup>(88)</sup>. Assim sendo, o parâmetro de desdobramento do campo cristalino,  $10 Dq$ , na prática não é uma quantidade fixa, mas uma quantidade modulável pelas vibrações da molécula, ou seja,  $10 Dq$  depende do campo gerado pelo ligante e do efeito do solvente<sup>(48,49,88)</sup>. O comprimento de onda da transição d-d para as soluções de Mn-Pc, nos permite determinar experimentalmente diferentes magnitudes para  $10 Dq$ . O Mn-ftalocianina apresenta o manganês na forma de íon Mn(II). O Mn(II) tem menor carga e maior basicidade que o Mn(III), facto que lhe confere tendência maior à formação de complexos. Apresenta o nível 3d incompleto, com a seguinte configuração eletrônica:  $3s^2, 3p^6, 3d^5$ . Para o ligante ftalocianato (campo forte), apresenta os seguintes sub-estados:  $t_{2g}^5$ ;  $t_{2g}^4 eg$ ;  $t_{2g}^2 eg^3$ ;  $t_{2g} eg^4$  (88).

A análise do  $\lambda$ -máx da banda  $\beta$  (devido as transições  $\Pi - \Pi^*$  no anel ftalocianato) mostra valores praticamente constantes para a Mn-Pc em alcoóis ( $\lambda$  máx  $\approx 642$  nm). Por outro lado, na presença de solventes com consideráveis quantidades de elétrons  $\Pi$ , como, piridina, tolueno, etc., acontece um deslocamento pronunciado ( $\lambda$  máx  $\approx 655$  nm), indicando uma forte interação entre os elétrons do sistema  $\Pi$  do solvente e do anel da ftalocianina.

Os resultados espectroscópicos experimentais (alguns ilustrados nas Figuras 16 à 25) foram analisados em função

do  $\lambda$  máx da banda  $\alpha$  e do  $\lambda$  máx da banda da transição d-d.

Na Tabela V estão apresentados valores experimentais obtidos para  $\lambda$  máx da banda  $\alpha$  e do  $\lambda$  máx da banda da transição d-d, para Mn-PC em diferentes solventes próticos e apróticos. Através dos valores de  $\lambda$  máx pode-se determinar e correlacionar a energia das transições eletrônicas; quanto menor o comprimento de onda ( $\lambda$  máx), maior será a energia requerida para que as transições ocorram.

Os poucos resultados descritos na literatura para a banda  $\alpha$  estão em concordância com os resultados do presente trabalho. Segundo Lever, A.B.P. (66,89), Mn-PC em DMA apresenta  $\lambda$  máx = 704,5 nm; segundo Previatti, M. (23), Mn-PC em alcoóis apresenta  $\lambda$  máx = 717 nm.

Como pode ser visto na Tabela V os valores de  $\lambda$  máx para as duas bandas são praticamente constantes para solventes próticos; por outro lado, para solventes apróticos os valores de  $\lambda$  máx para as duas bandas mostram uma considerável variação.

A Mn-PC em alcoóis apresenta valores de  $\lambda$  máx da banda  $\alpha$  constantes ( $\lambda$  máx  $\approx$  716 nm) e compatíveis com solventes apróticos, tais como DMSO e tolueno. Em DMF, DMA ( $\lambda$  máx  $\approx$  706 nm) e piridina ( $\lambda$  máx  $\approx$  618 nm) houve pronunciado efeito hipsocrômico com aumento da energia do sistema. A Mn-PC em monoclorobenzeno e o-diclorobenzeno apresenta efeito batocromico, com deslocamento do  $\lambda$  máx para comprimentos de onda maiores. Aparentemente os solventes apróticos afetam a transições  $n \rightarrow \pi^*$  e as transições  $M \rightarrow L$ .

O valor de  $\lambda$  máx para transições d-d é praticamente

TABELA V. Valores experimentais de  $\lambda$  máx da banda  $\alpha$  e de  $\lambda$  máx devido à transições d-d da Manganês Ftalocianina em vários solventes à 25°C.

Solventes APRÓTICOS	$\lambda$ máx (nm) da banda $\alpha$	$\lambda$ máx (nm) da banda da tran- sição d-d
Piridina	618 $\pm$ 1	-
DMA	705	485 1
DMF	706	490
Tolueno	715	501
DMSO	717	507
Monoclorobenzeno	719	515
O-Diclorobenzeno	723	522
Solventes PRÓTICOS		
Propanol-2	715 $\pm$ 1	515 $\pm$ 1
Metanol	716	515
Etanol	716	515
Octanol-1	716	515
Propanol-1	717	515
Butanol-1	717	515

constante para todos os alcoóis empregados. Os solventes apróticos DMSO, DMA, DMF e tolueno apresentam o  $\lambda$  máx da transição d-d em comprimentos de onda relativamente baixos e diferentes dos alcoóis. Em piridina não foi constatada a transição d-d. Sugere-se que pela elevada energia das transições neste solvente, tenha ocorrido sobreposição com a banda L + M em torno de 410 nm.

No solvente monoclorobenzeno a Mn-Pc apresenta valor de  $\lambda$  máx da transição d-d, igual aos alcoóis ( $\lambda$  máx = 515 nm). Para o o-diclorobenzeno ocorreu o efeito batocrômico ( $\lambda$  máx = 522 nm).

Como foi explicado acima, as variações do  $\lambda$  máx das bandas devidas à transição d-d dependem também do solvente e podem ser quantificadas em termos do  $10 Dq$  (48, 49, 88).

Os aspectos experimentais (alguns ilustrados nas Figuras 16 à 25) foram também analisados em termos da Lei de Beer considerando o  $\lambda$  máx da banda  $\alpha$ . Em geral, as curvas de Beer foram determinadas usando 10 valores diferentes de concentração até o máximo de solubilidade. Os pontos experimentais estão ilustrados somente para o etanol, por motivos de facilitação da representação diagramática. A Figura 26 apresenta resultados obtidos para todos os solventes estudados. A Figura 27 apresenta resultados de curvas de Beer somente para solventes aromáticos em escala expandida. O Mn-Pc apresenta relação linear da absorbância em função da concentração, obedecendo a Lei de Beer para todos os solventes. A única exceção foi constatada para N, N-dimetilformamida (DMF) e este resultado se repetiu para três amostras diferentes de DMF. O

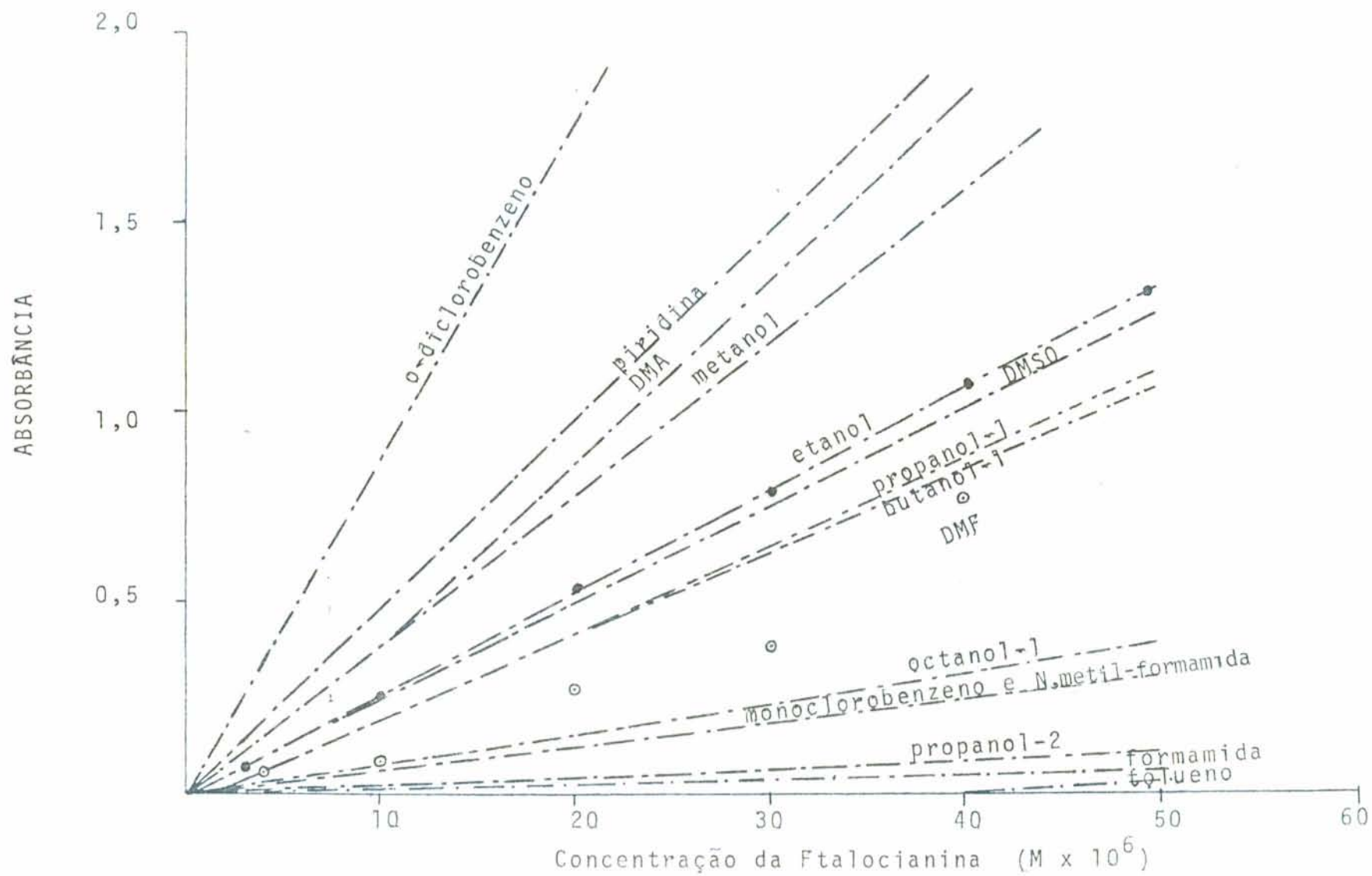


FIGURA 26 - REPRESENTAÇÃO DE CURVAS DE BEER PARA MANGANÊS FTALOCIANINA EM DIFERENTES / SOLVENTES,  $\lambda$  25  $\text{^\circ}$ C.

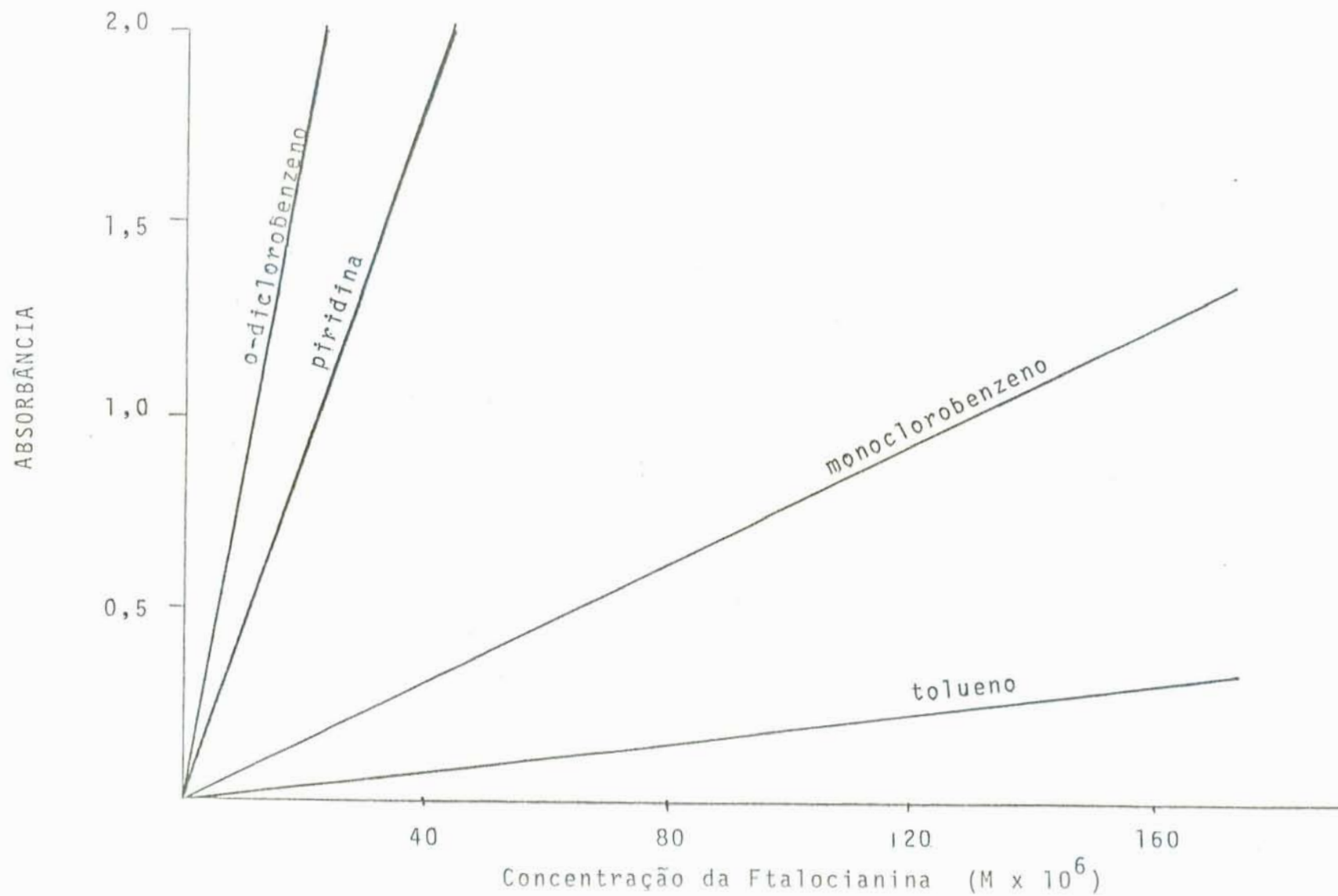


FIGURA 27 - REPRESENTAÇÃO DE CURVAS DE BEER PARA MANGANÊS FTALOCIANINA EM SOLVENTES AROMÁTICOS À 25 °C.

desvio observado não pode ser explicado satisfatoriamente, sendo provável que a decomposição da DMF seja catalizada pelo Mn-Pc.

Na Figura 26 estão representadas curvas de Beer para Mn-Pc em diferentes solventes obtidas de análise dos resultados experimentais. O comportamento exibido pelos vários solventes, pode ser interpretado e explicado de acordo com as propriedades dos solventes e as várias classificações propostas na literatura (76, 84).

A análise da Figura 26 em termos da solubilidade da Mn-Pc leva à caracterização dos solventes ilustrada na Tabela VI. Por outro lado, a análise da Figura 26, considerando a classificação de solventes em solventes próticos e solventes apróticos, leva à caracterização das interações do pigmento com os vários solventes, ilustrada na Tabela VII.

Os resultados apresentados na Figura 26 e Tabela VI, concordam com a classificação de Dack (79), que foi descrita no Cap. 2 - Secção 5.1. O aumento de solubilidade da Mn-Pc é no sentido do aumento de  $\epsilon F$  [ $\epsilon F = (\text{constante dielétrica } (\epsilon) \times \text{momento dipolar } (\mu))$ ] para solventes próticos (alcoóis) e no sentido da diminuição do  $\epsilon F$  para solventes apróticos.

A solubilização da Mn-Pc pode igualmente ser explicada pela classificação de Craver (81) e pela classificação de Agami (82) (Capítulo 2 - Secções 5.1 e 5.2), identificando os solventes como próticos (ácidos) e como apróticos (básicos) de acordo com a capacidade de doar e receber pontes de hidrogênio. A Tabela VII confirma a tendência preferencial de in-

TABELA VI. Caracterização dos solventes de acordo com a solubilidade da Manganês Ftalocianina, à 25°C.

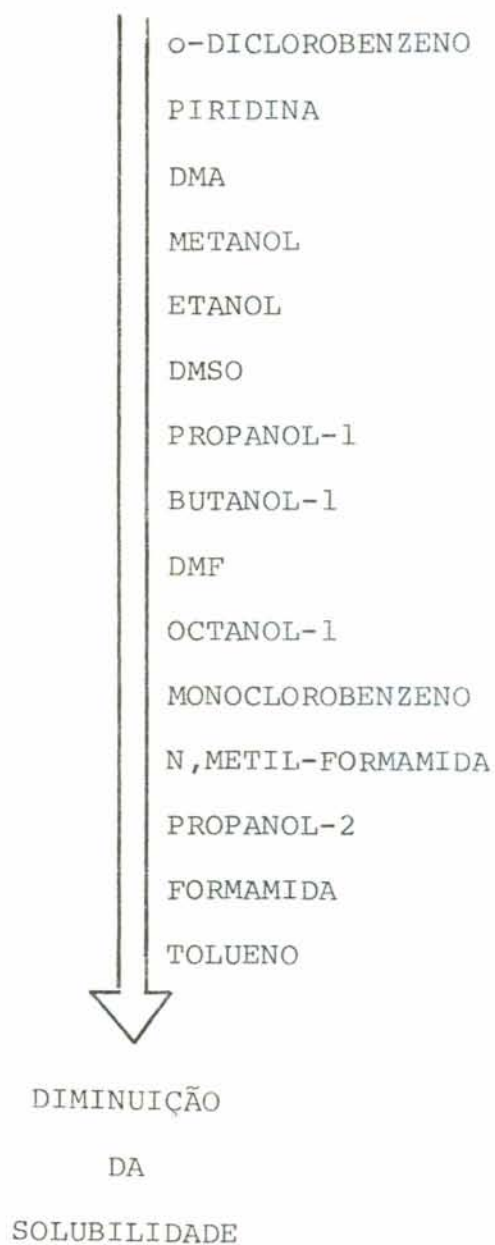




TABELA VII. Caracterização das interações da Manganês Ftalo-  
cianina com Solventes Próticos e Solventes Dipola-  
res Apróticos, à 25°C.

Solventes Dipolares Apróticos	↓	O-Diclorobenzeno
		Piridina
		DMA
		DMSO
		DMF
		Monoclorobenzeno
		N, Metil-Formamida
		Formamida
		Tolueno
		Interações Decrescentes - Diminuição da Solubilidade
Solventes Próticos	↑	Propanol-2
		Octanol-1
		Butanol-1
		Propanol-1
		Etanol
		Metanol

TABELA VIII. Relação da constante dielétrica ( $\epsilon$ ) para diversos solventes (79, 82).

Solventes dipolares APRÓTICOS	Constante dielétrica ( $\epsilon$ ) a 25°C C <sup>2</sup> /N.m <sup>2</sup> , volts/mils
Tolueno	2,38
Monoclorobenzeno	5,71
Piridina	~7,4
O-Diclorobenzeno	~8,5
DMSO	46,6
DMA	37,8
DMF	36,7
Solventes PRÓTICOS	
Metanol	32,63
Etanol	24,30
Propanol-1	20,10
Propanol-2	18,30
Butanol-1	17,10
Octanol-1	10,30

teração com solventes capazes de doar pontes de hidrogênio.

O uso de complexos metálicos coloridos como classificadores de solventes foi descrito na Introdução (Cap. 2 - Seção 5.5). A Mn-Pc em função da interação preferencial com solventes próticos ou ácidos, pode ser considerada um indicador ácido. Isto significa dizer que a interação com os solventes ocorre através de coordenação  $\sigma$ -aceptora, sendo que o par de elétrons que se coordena com o solvente estará disponível no ligante ftalocianato. Os resultados experimentais estão também de acordo com os números doadores (ND) e números aceptores (NA), que são quantidades empíricas usadas como índices de acidez ou basicidade (84).

Na Figura 27 estão representadas curvas de Beer para Mn-Pc em solventes aromáticos. É possível concluir que a solubilização é preferencial com solventes que apresentam o anel aromático desativado, ou seja, com pouca densidade eletrônica. O sistema de elétrons da Mn-Pc interage com o sistema de elétrons do anel aromático do solvente, no sentido da diminuição do caráter eletrostático. Os valores respectivos do momento dipolar ( $\mu$ ) em Debyes (D) são os seguintes: tolueno ( $\mu = 0,37$  D), monoclorobenzeno ( $\mu = 1,70$  D), piridina ( $\mu = 2,21$  D) e orto-diclorobenzeno ( $\mu = 2,53$  D).

De maneira geral, pode-se concluir que as interações mais fortes entre a Mn-Pc e os solventes estudados acontece através de pontes de hidrogênio e as interações mais fracas acontecem através de sistemas de elétrons  $\Pi$ . Isto pode ser explicado pelo fato que o Mn apresenta elétrons  $d$  com pouca tendência a interações eletrostáticas; a interação preferencial

com o solvente ocorre no sentido da dispersão de carga e formação de pontes de hidrogênio.

#### 4.2 - ESPECTROS DA MAGNÉSIO-FTALOCIANINA EM VÁRIOS SOLVENTES ORGÂNICOS

Os resultados experimentais demonstram de uma maneira geral que a Mg-Ftalocianina (Mg-Pc) não é solúvel em água, sendo porém solúvel em muitos solventes orgânicos.

Alguns espectros experimentais representativos obtidos para soluções de Mg-Pc nos vários solventes estão ilustrados nas Figuras 28 à 40. Todos os espectros são característicos de metaloftalocianinas (53-56), apresentando as bandas  $\alpha$  e  $\beta$ . A banda d-d, não comparece no espectro da Mg-Pc, uma vez que o Mg é um metal 3s. As bandas citadas para todos os solventes, estão a seguir caracterizadas:

(a) Transições  $n \rightarrow \Pi^*$  - (660 - 680 nm) - banda  $\alpha$

$\Pi \rightarrow \Pi^*$  - (600 - 650 nm) - banda  $\beta$

(b) Transições de transferência de carga:

$M \rightarrow L$  ou  $L \rightarrow M$  - (660 - 680 nm) - banda  $\alpha$

A banda de absorção máxima ( $\alpha$ ) é o resultado de duas transições simultâneas, com contribuições tanto do magnésio como do ligante ftalociano, pois ocorre transferência de carga  $M \rightarrow L$  e a transição  $n \rightarrow \Pi^*$ . As transições  $n \rightarrow \Pi^*$  são contribuições exclusivas do ligante ftalocianato.

A transição de transferência de carga  $M \rightarrow L$  para Mg - Pc é menos intensa comparativamente à referida transição para Mn - Pc. Tal fato pode ser explicado pela característi

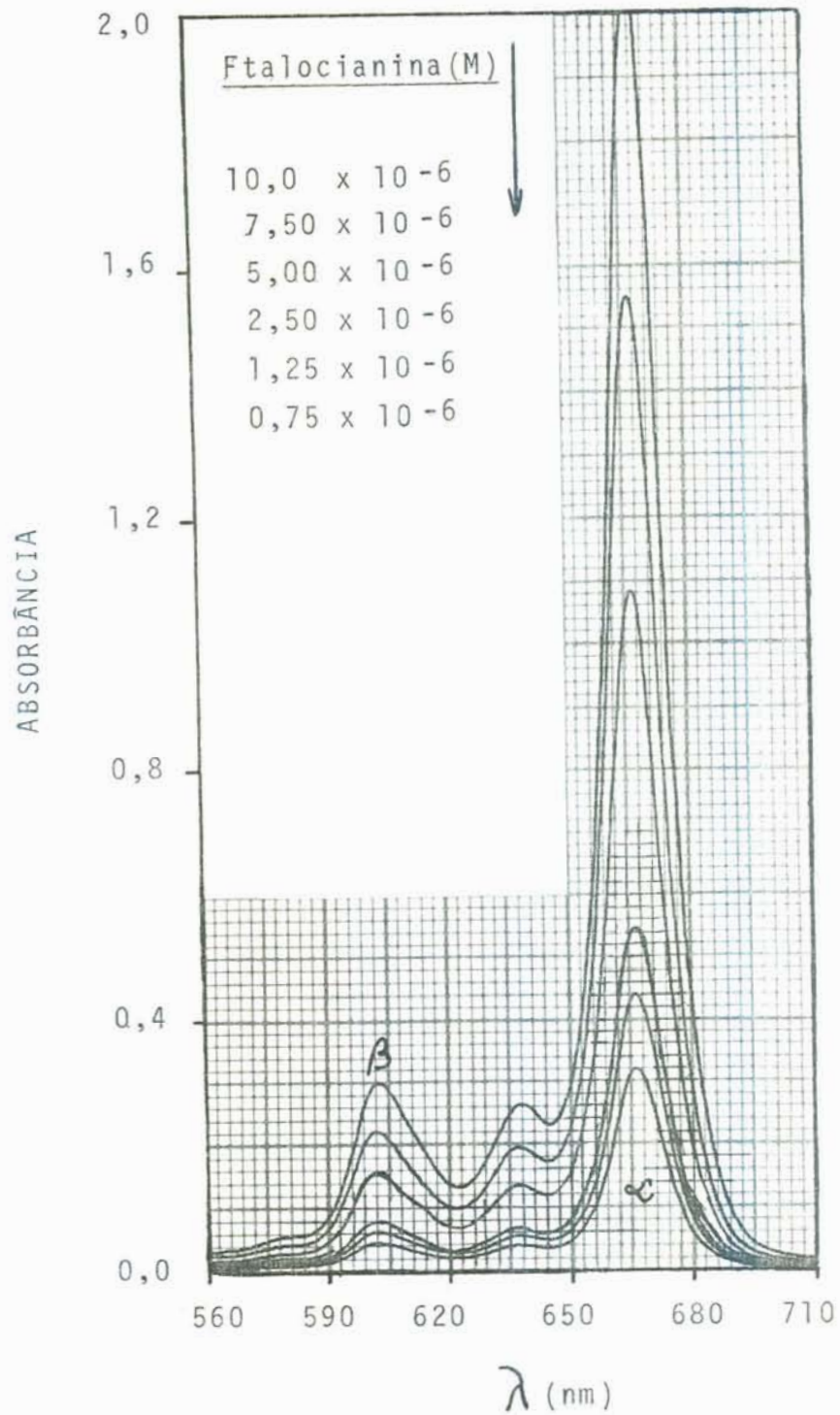


FIGURA 28 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MAGNÉSIO FTALOCIANINA EM PROPANOL-2, À 25 °C.

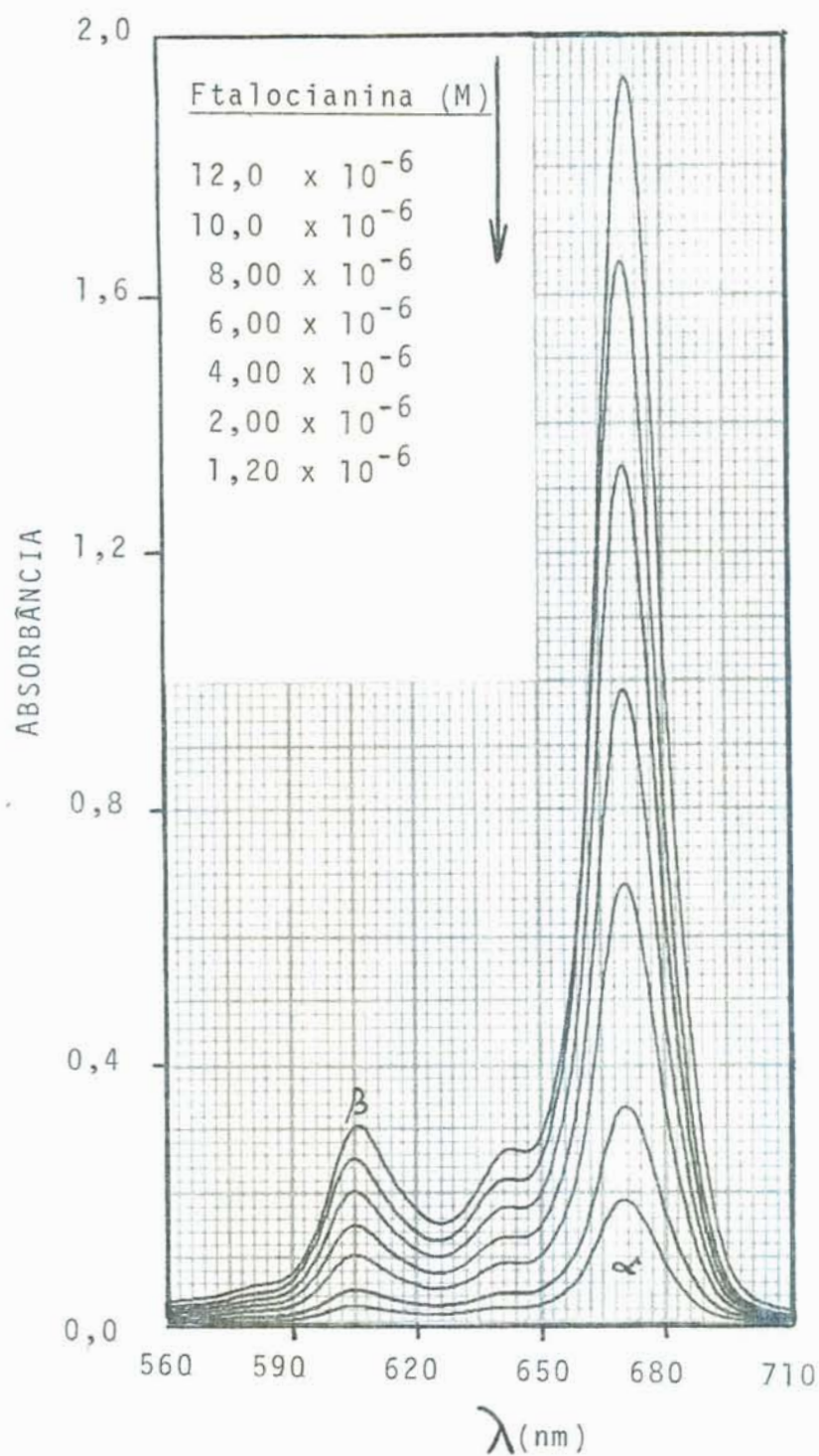


FIGURA 29 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MAGNÉSIO FTALOCIANINA EM DIMETILSULFÓXIDO (DMSO), A 25 °C.

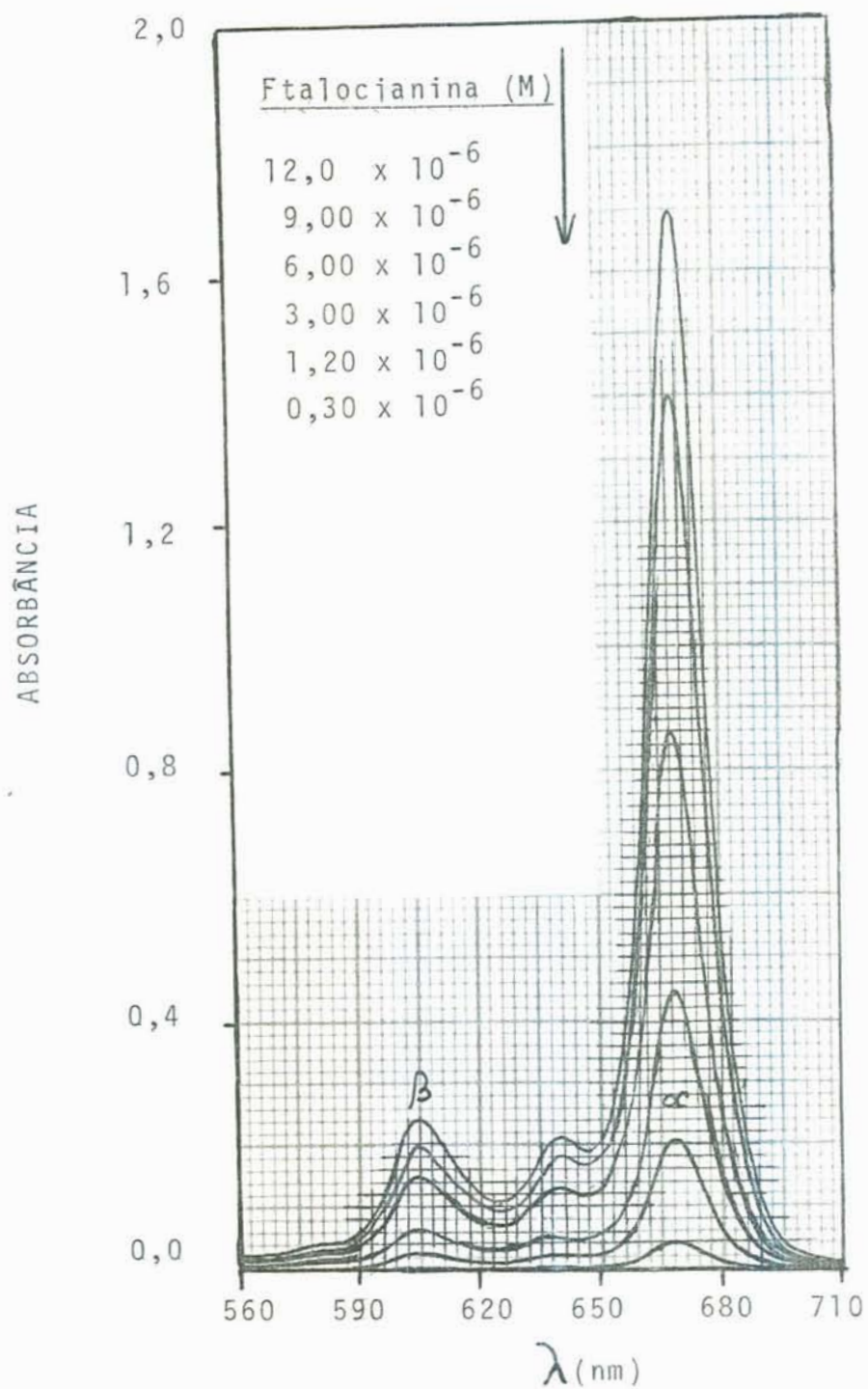


FIGURA 30 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MAGNÉ-  
SIO FTALOCIANINA EM BUTANOL-1, À 25 °C.

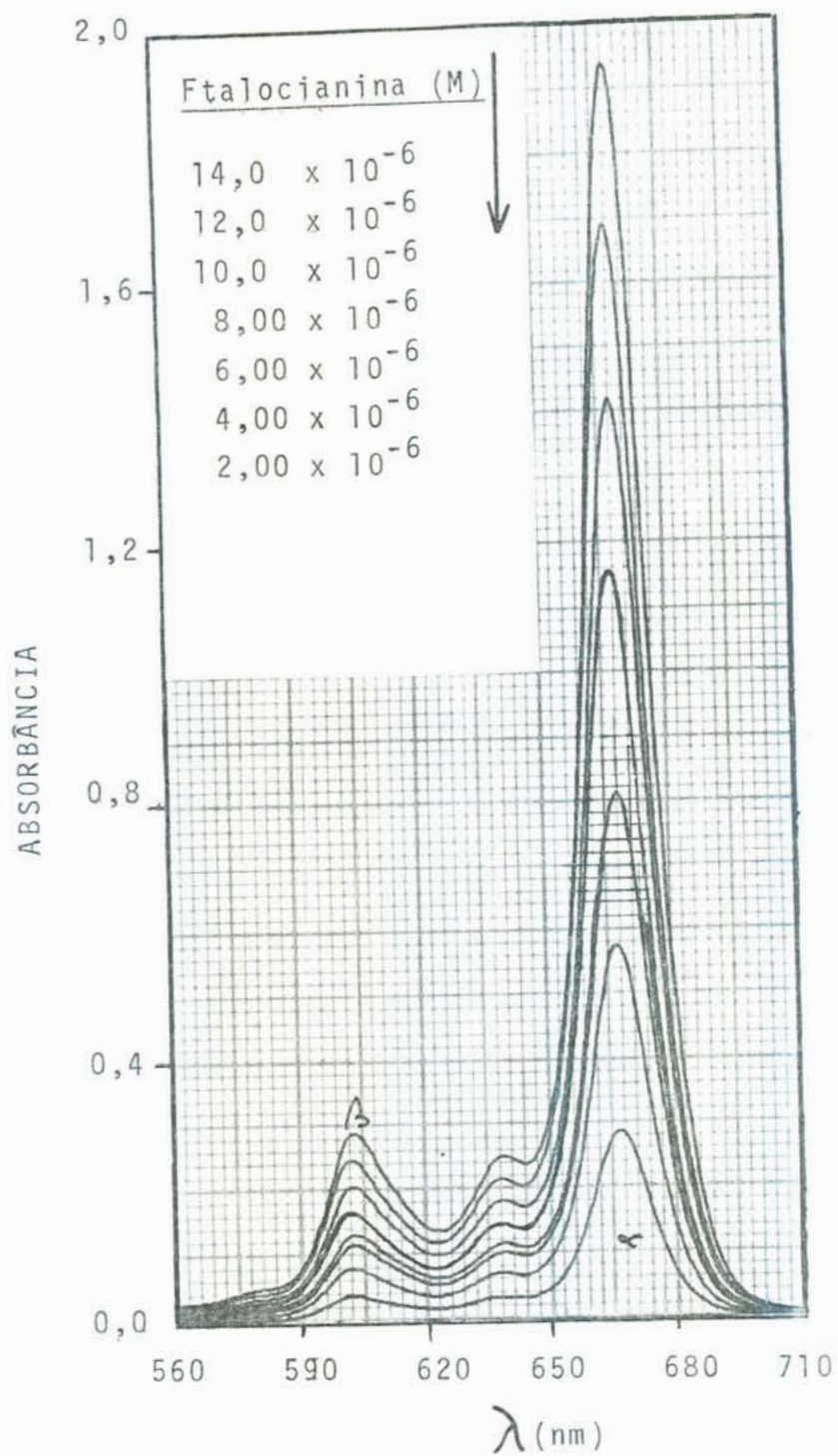


FIGURA 31 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MAGNÉSIO FTALOCIANINA EM N,N-DIMETILACETAMIDA (DMA),  $\bar{A}$  25 °C.



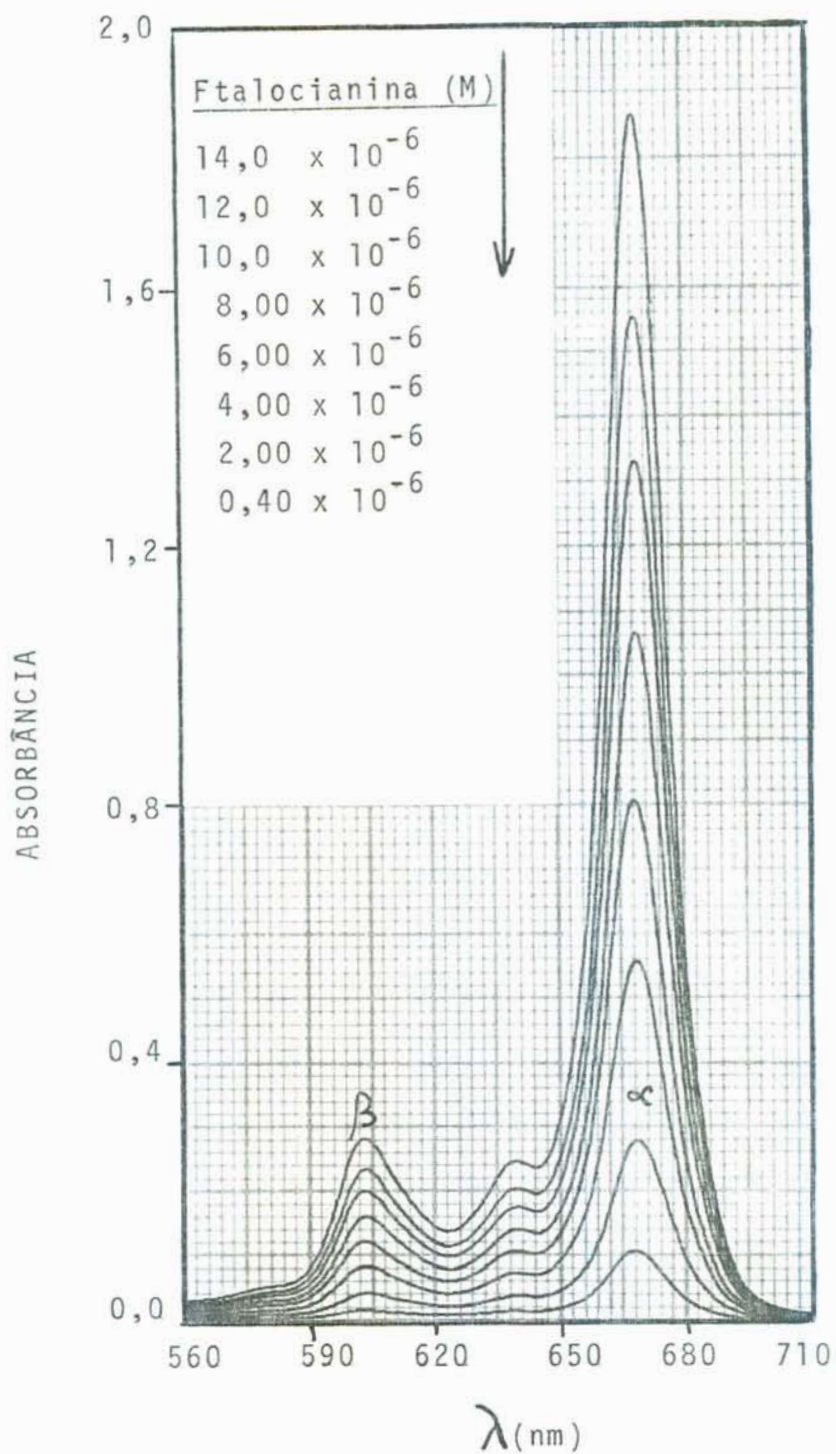


FIGURA 32 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MAGNÉSIO FTALOCIANINA EM N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF), A 25 °C.

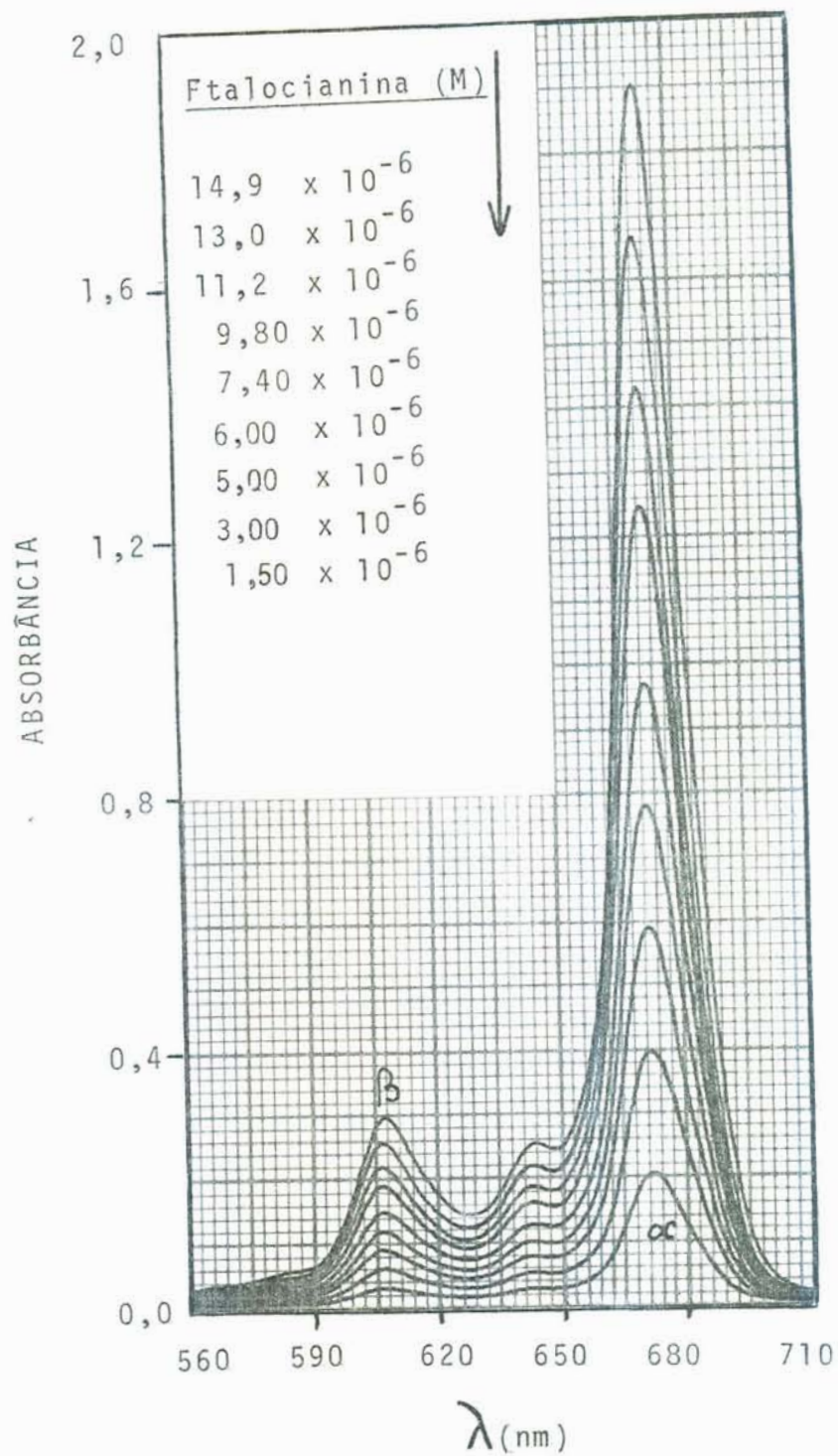


FIGURA 33 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MAGNÉSIO FTALOCIANINA EM PIRIDINA,  $\bar{A}$  25  $^{\circ}$ C.

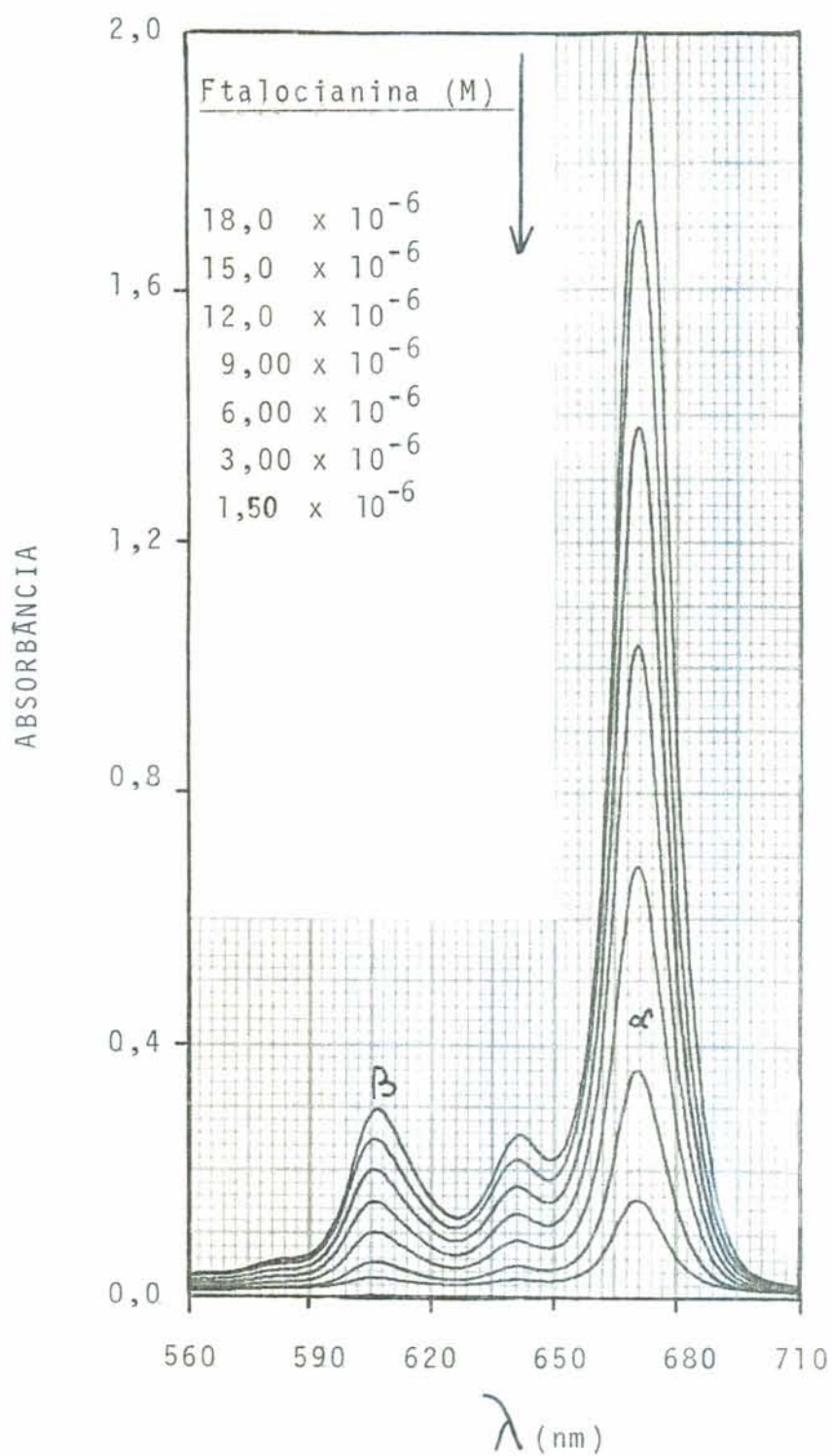


FIGURA 34 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MAGNÉSIO FTALOCIANINA EM OCTANOL-1, Å 25 °C

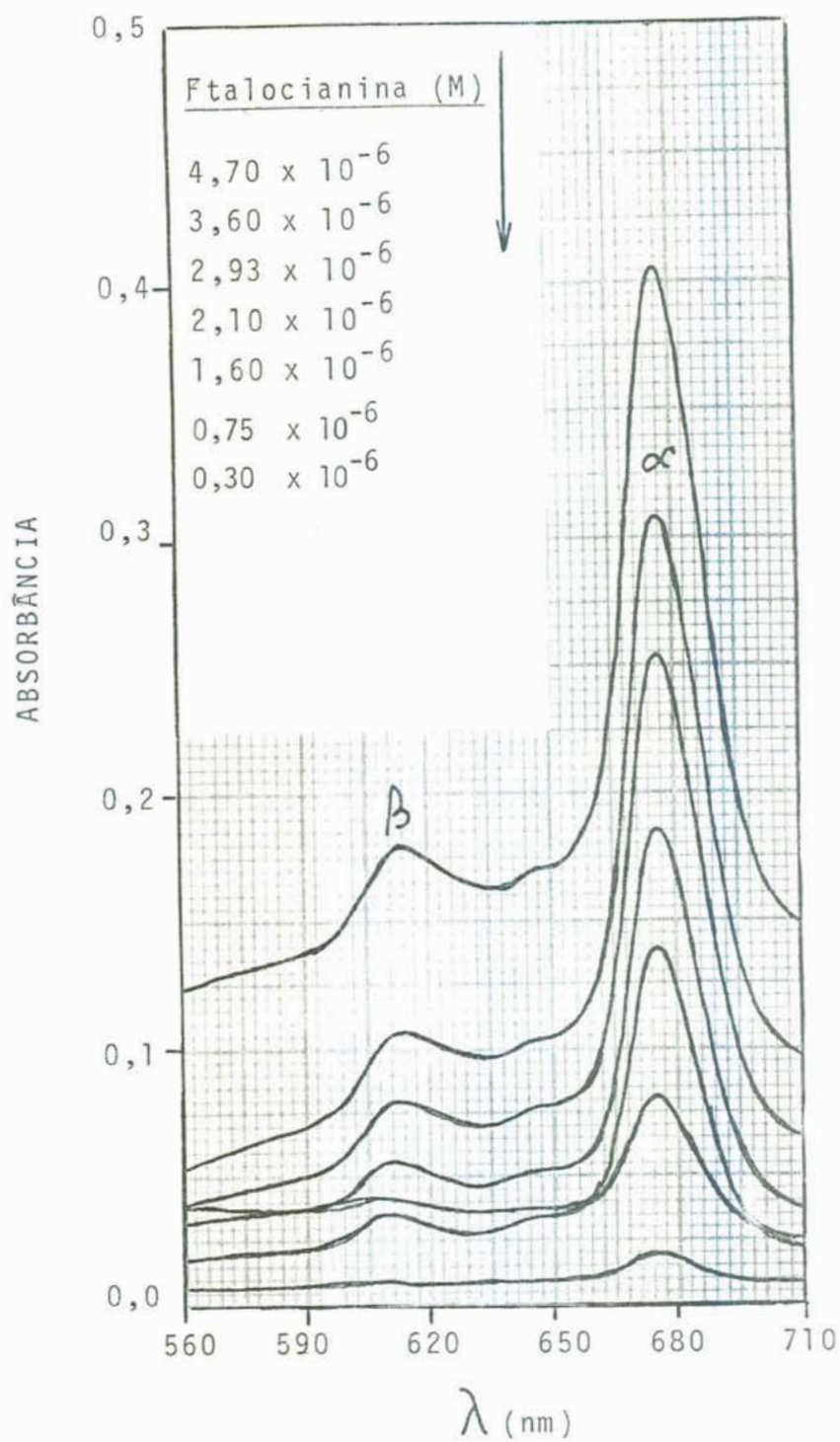


FIGURA 35 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MAGNÉSIO FTALOCIANINA EM *o*-DICLOROBENZENO,  $\bar{A}$  25  $^{\circ}$ C.

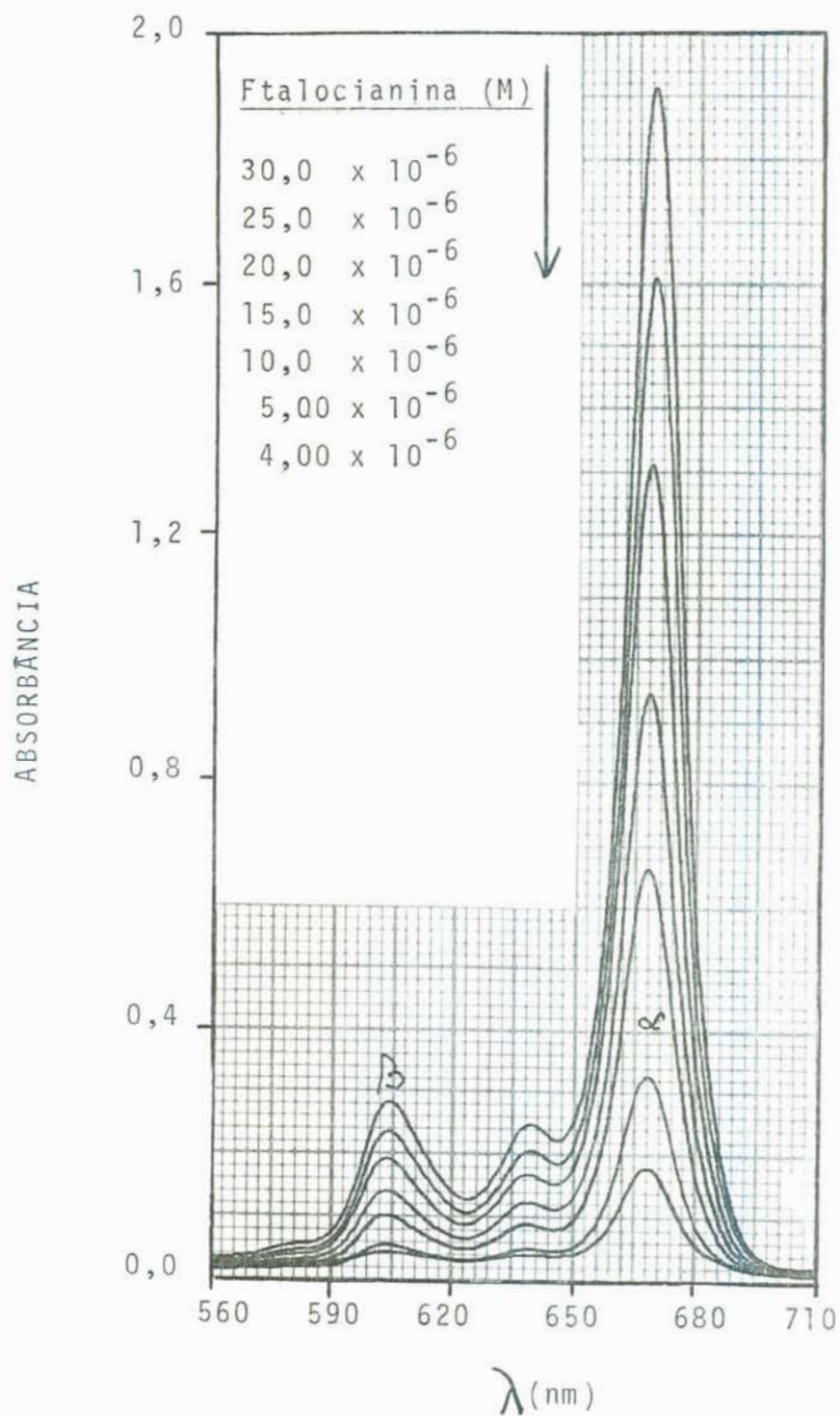


FIGURA 36 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MAGNÉSIO FTALOCIANINA EM PROPANOL-1, A 25 °C.

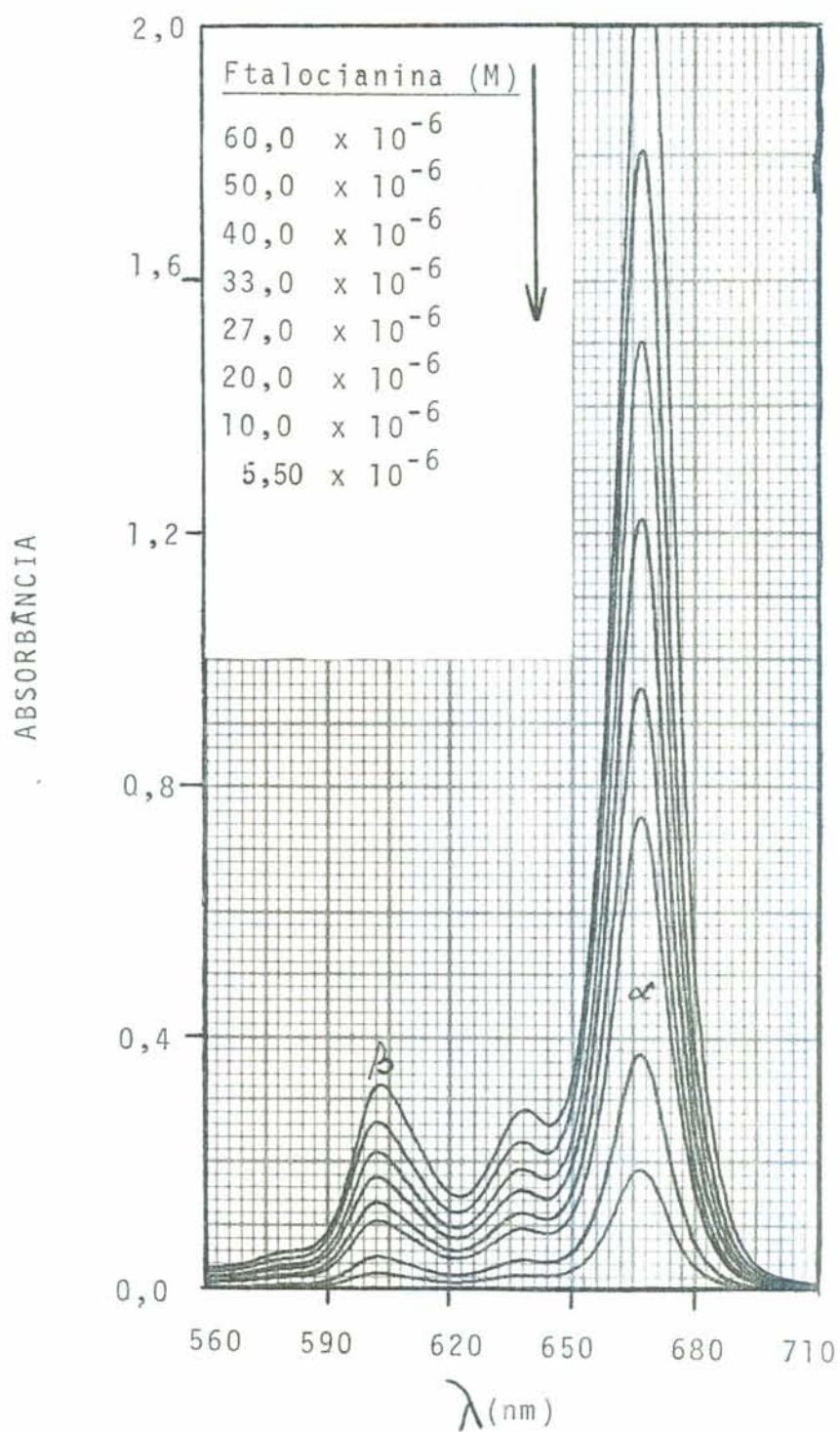


FIGURA 37 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MAGNÉSIO FTALOCIANINA EM ETANOL, A 25 °C.

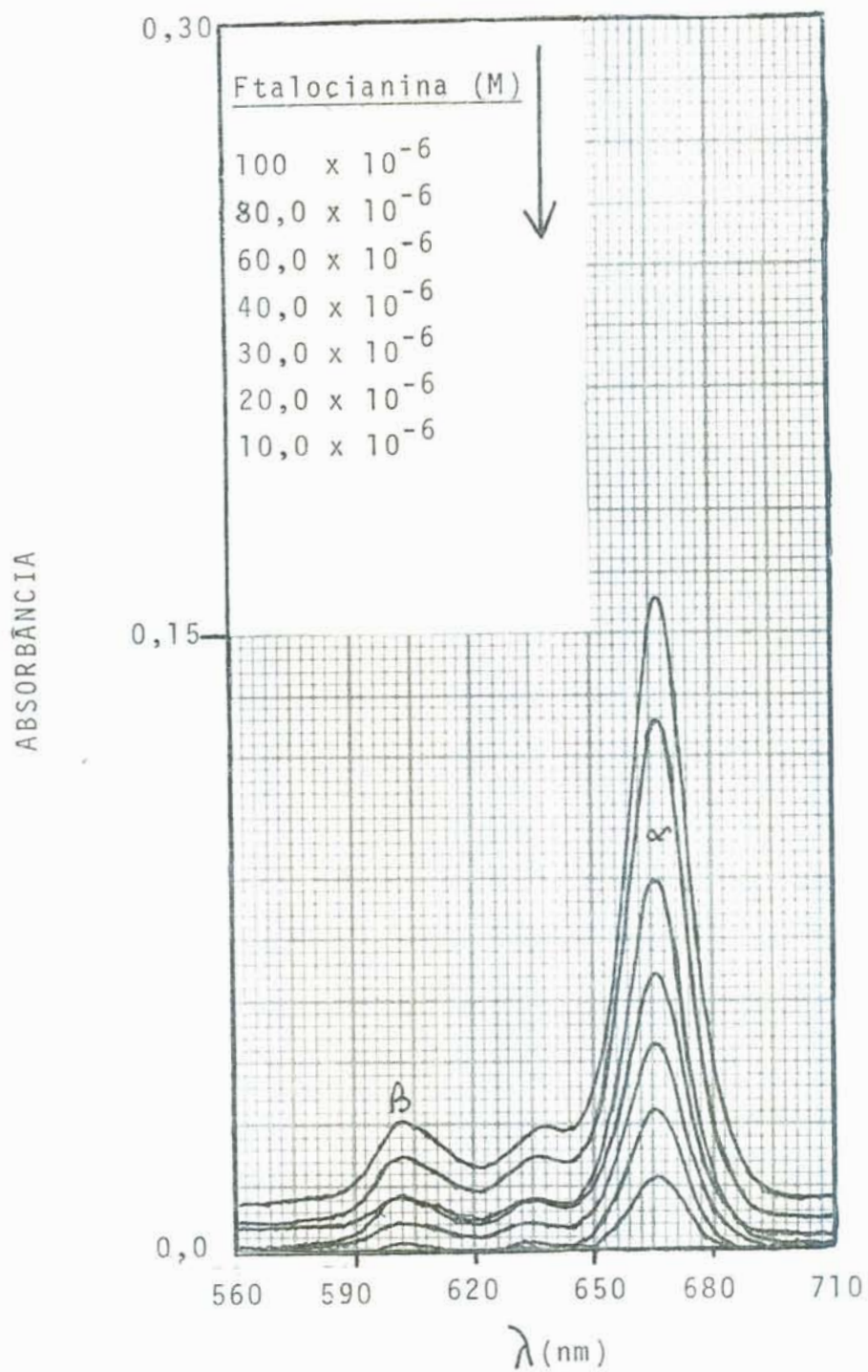


FIGURA 38 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MAGNÉSIO FTALOCIANINA EM METANOL,  $\bar{\lambda}$  25  $^{\circ}$ C.

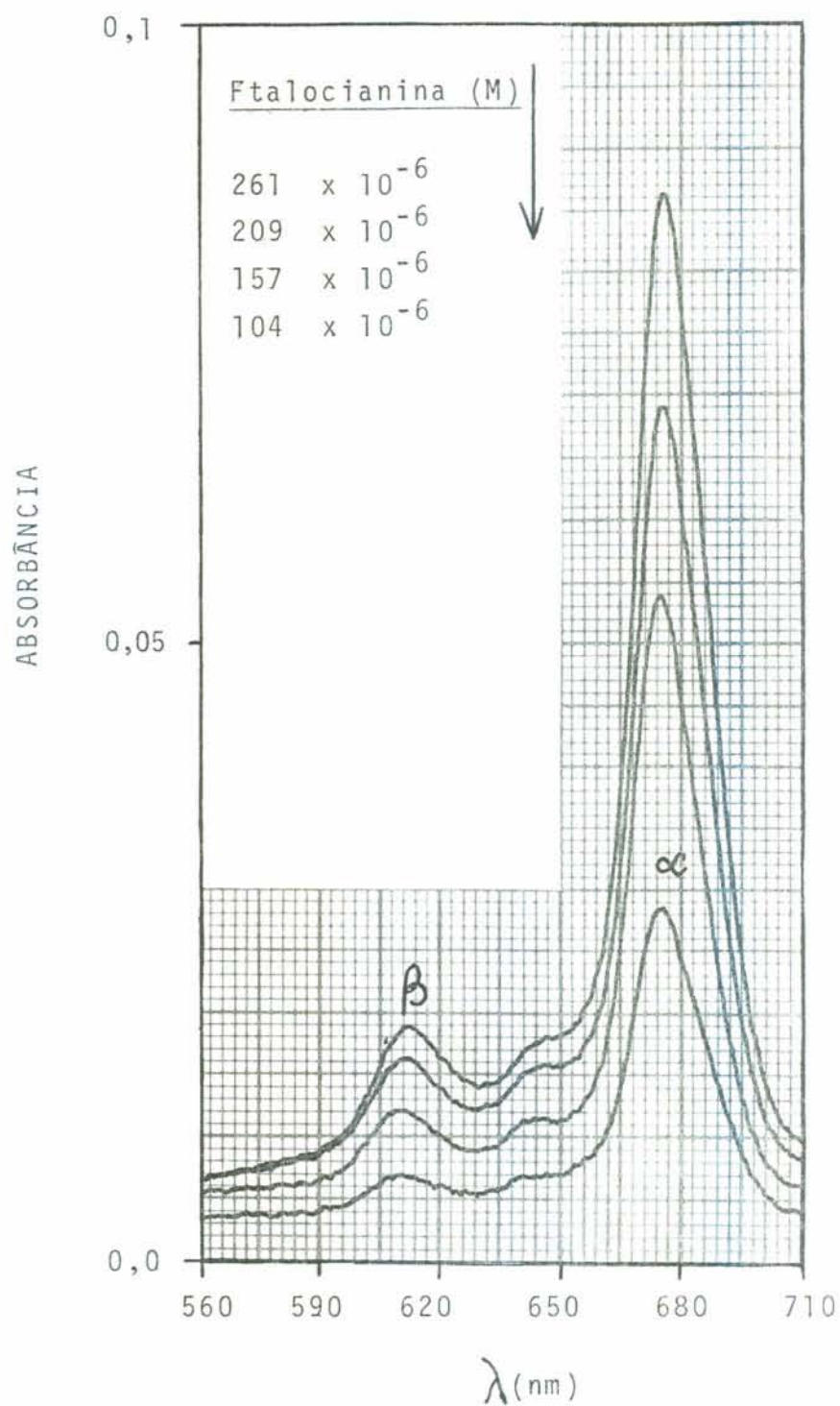


FIGURA 39 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MAGNÉSIO FTALOCIANINA EM MONOCLOROBENZENO, À 25 °C.



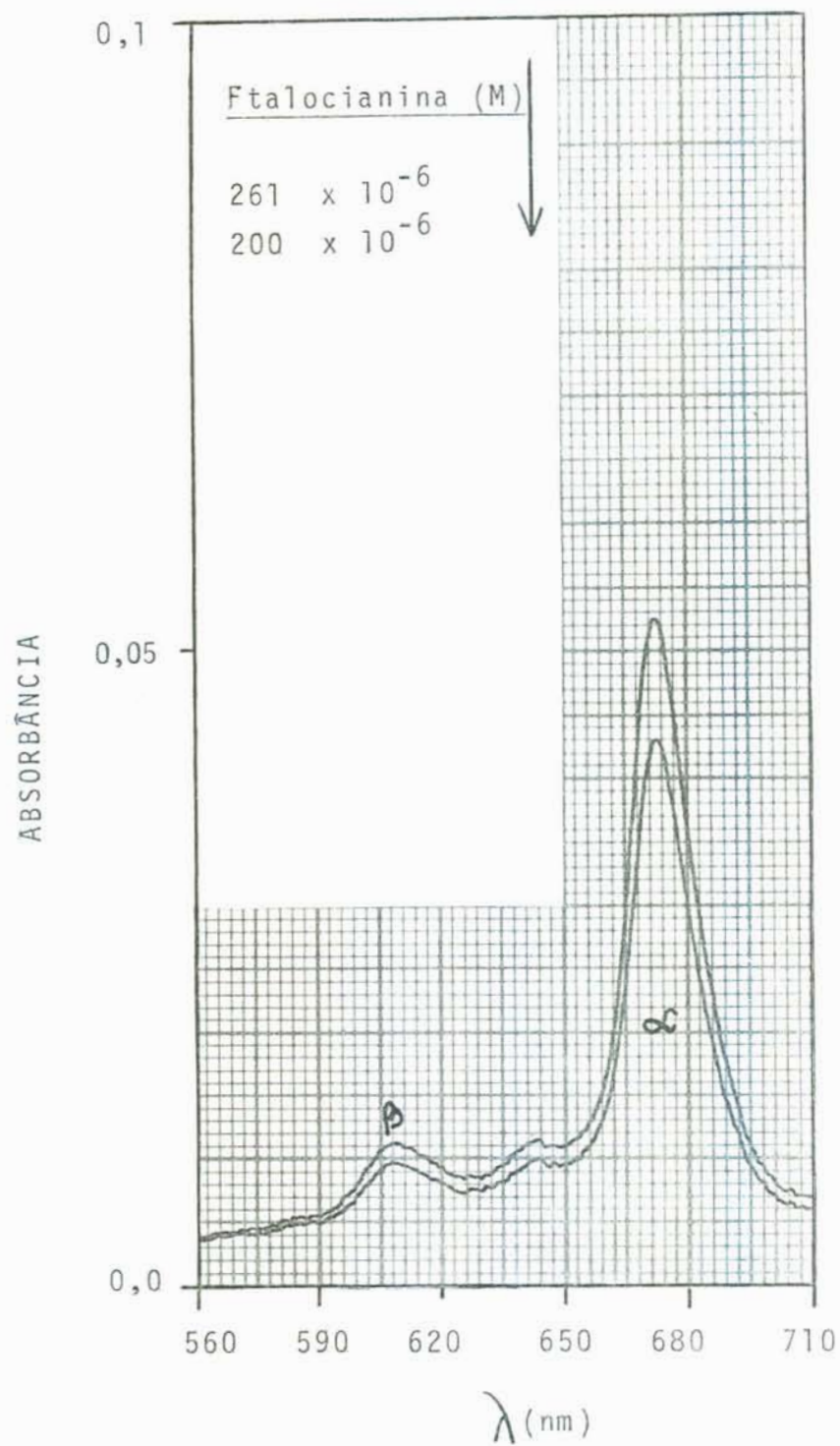


FIGURA 40 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MAGNÉSIO FTALOCIANINA EM TOLUENO,  $\bar{A}$  25  $^{\circ}$ C.

ca dos metais d, no caso o Mn, que apresenta  $\pi$ -retrodoação, justificando o alargamento da banda  $\alpha$ .

A banda  $\beta$  comparece no espectro da Mg-Pc na região visível, sendo contribuição exclusiva da parte orgânica das moléculas do pigmento, tais sejam transições intra e intermoleculares no ligante ftalociano. A Magnésio-Ftalocianina apresenta o Mg na forma de íon (II), tendo como nível de valência o  $3s^2$ .

Os resultados espectroscópicos experimentais (alguns ilustrados nas Figuras 28 à 40) foram analisados em função do  $\lambda$  máx da banda  $\alpha$  e do  $\lambda$  máx da banda  $\beta$ .

Na Tabela IX estão apresentados valores experimentais obtidos para  $\lambda$  máx da banda  $\alpha$  e do  $\lambda$  máx da banda  $\beta$ , para Mg-Pc em diferentes solventes próticos e apróticos a 25°C.

Os poucos resultados descritos na literatura estão em concordância com os resultados do presente trabalho. Segundo Whalley, M.<sup>(90)</sup>, Mg-Pc em piridina apresenta  $\lambda$  máx da banda  $\alpha$  = 674 nm; segundo Previatti, M.<sup>(23)</sup>, Mg-Pc em DMF -  $\lambda$  máx da banda  $\alpha$  = 667 nm; DMA -  $\lambda$  máx = 667 nm; DMSO -  $\lambda$  máx = 670 nm; metanol -  $\lambda$  máx = 670 nm; etanol -  $\lambda$  máx = 663 nm.

Como pode ser visto na Tabela IX, os valores de  $\lambda$  máx para as duas bandas são praticamente constantes tanto para solventes próticos como para solventes apróticos, sendo que para a banda  $\alpha$  ocorre um pequeno efeito batocrômico em solventes aromáticos. Isto quer dizer que para os solventes não-aromáticos a banda  $\alpha$  não sofre significativa contribuição da transição  $M \rightarrow L$ . Para os solventes aromáticos a banda  $\alpha$  sofre maior contribuição da transição  $M \rightarrow L$ , sendo aumentada no sen

TABELA IX. Valores experimentais de  $\lambda$  máx da banda  $\alpha$  e de  $\lambda$  máx da banda  $\beta$  da Magnésio Ftalocianina em vários solventes à 25°C.

Solventes APRÓTICOS	$\lambda$ máx (nm) da banda $\alpha$	$\lambda$ máx (nm) da banda $\beta$
DMA	668 $\pm$ 1	602 $\pm$ 1.
DMF	669	602
N, Metil-Formamida	670	603
DMSO	671	606
Formamida	673	607
Tolueno	673	608
Piridina	673	608
Monoclorobenzeno	676	612
O-Diclorobenzeno	677	612
<hr/>		
Solventes PRÓTICOS		
Metanol	666 $\pm$ 1	602 $\pm$ 1
Etanol	667	603
Propanol-2	667	602
Propanol-1	669	605
Butanol-1	669	605
Octanol-1	671	607

tido da desativação por substituintes do anél aromático dos solventes. As Figuras 33, 35, 39 e 40 ilustram o alargamento seqüencial da banda  $\alpha$  e o efeito batocrômico observado com solventes aromáticos.

Os espectros experimentais (alguns ilustrados nas Figuras 28 à 40) foram analisados em termos da Lei de Beer considerando o  $\lambda$  máx da banda  $\alpha$ . A Figura 41 apresenta resultados obtidos para todos os solventes estudados. A Mg-Pc apresenta relação linear da absorvância em função da concentração, obedecendo a Lei de Beer, para todos os solventes estudados.

As Tabelas X e XI obtidas de análise da Figura 41, caracterizam a solubilidade e a interação da Mg-Pc nos diferentes solventes, podendo ser explicadas de acordo com propriedades de solventes e as várias classificações descritas na literatura<sup>(76-84)</sup>.

Segundo a classificação de Dack<sup>(79)</sup> a solubilidade da Mg-Pc aumenta no sentido do aumento do valor de EF para solventes apróticos; para solventes próticos a solubilidade da Mg-Pc diminui no sentido do aumento do valor de EF. Isto evidencia o predomínio de atrações eletrostáticas entre Mg-Pc e o solvente.

A solubilização da Mg-Pc pode igualmente ser explicada pela classificação de Agami<sup>(82)</sup>. Pela Tabela XI é possível constatar tendência preferencial de interações com solventes que não estabelecem pontes de hidrogênio, ao contrário do observado para Mn-Pc. Isto está também de acordo com a classificação de Craver<sup>(81)</sup>.

A Mg-Pc em função da interação preferencial com sol-

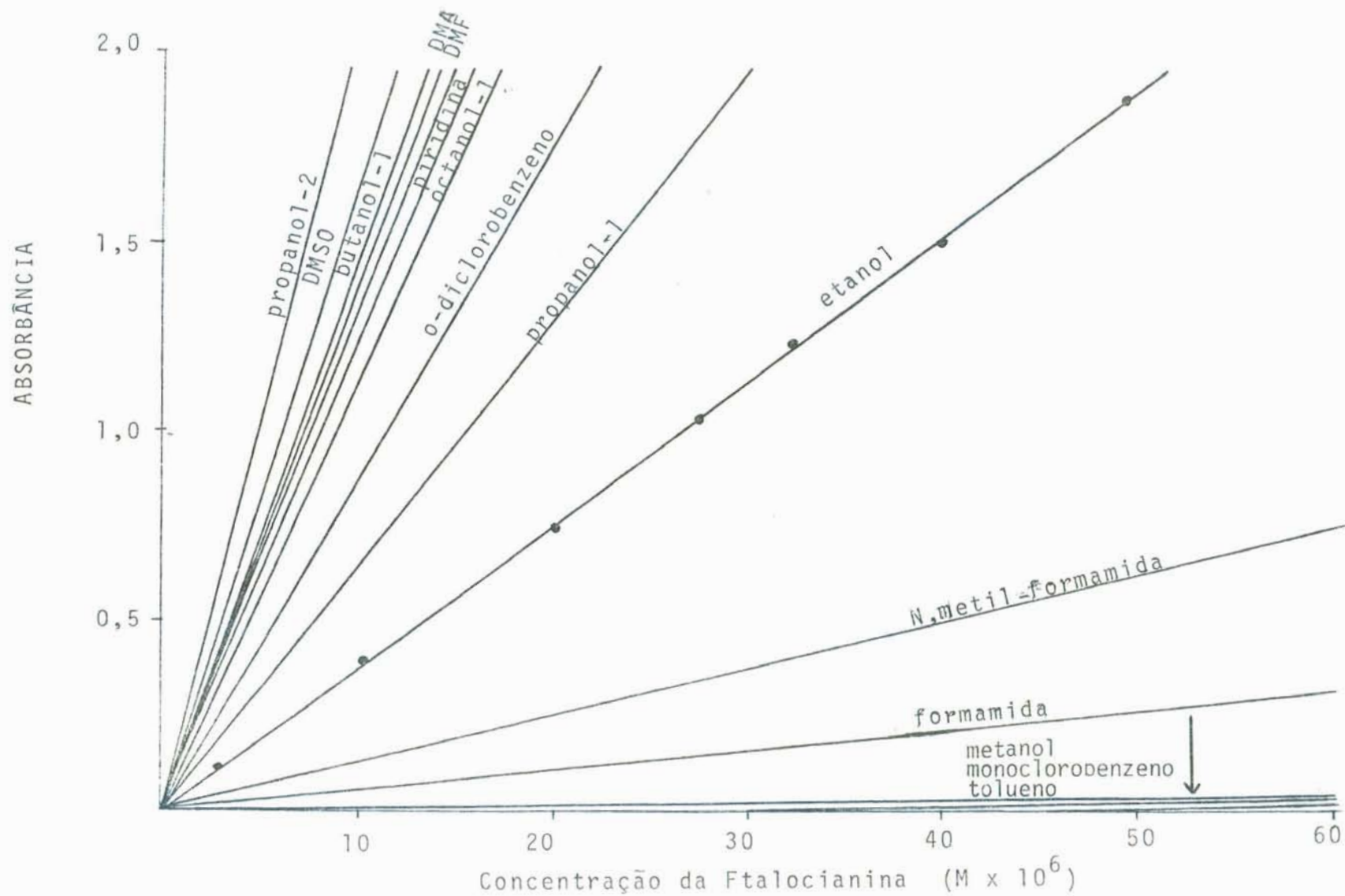


FIGURA 41 - REPRESENTAÇÃO DE CURVAS DE BEER PARA MAGNÊSIO FTALOCIANINA EM DIFERENTES SOLVENTES,  $\lambda$  25  $\text{QC}$ .

TABELA X. Caracterização dos solventes de acordo com a solubilidade da Magnésio Ftalocianina, à 25°C.

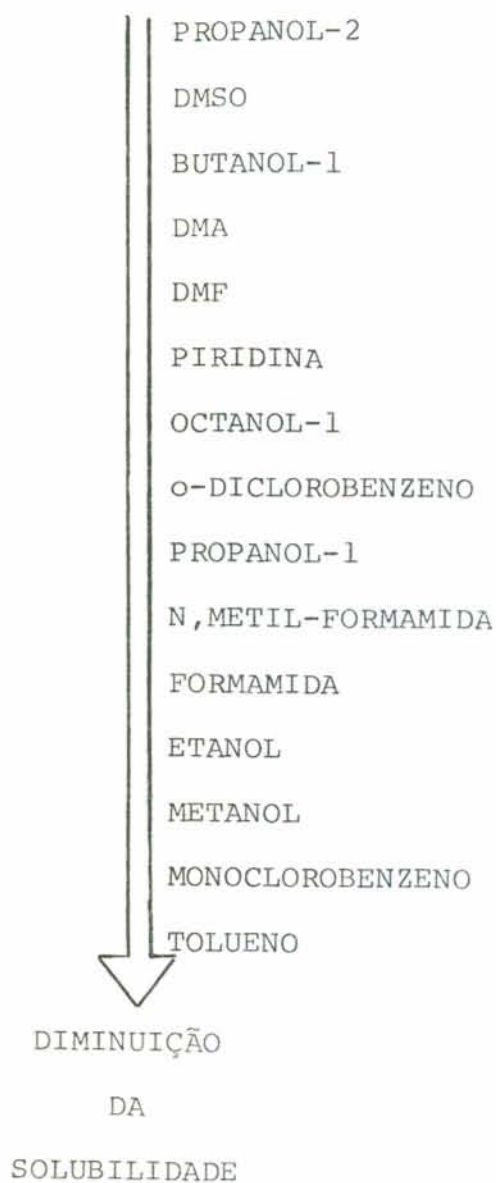


TABELA XI. Caracterização das interações da Magnésio Ftalocianina com solventes próticos e solventes dipolares apróticos, à 25°C.

SOLVENTES DIPOLARES APRÓTICOS	↓	DMSO
		DMA
		DMF
		PIRIDINA
		o-DICLOROBENZENO
		N, METIL-FORMAMIDA
		FORMAMIDA
		MONOCLOROBENZENO
	↓	TOLUENO
INTERAÇÕES DECRESCENTES - DIMINUIÇÃO DA SOLUBILIDADE		
SOLVENTES PRÓTICOS	↑	METANOL
		ETANOL
		PROPANOL-1
		OCTANOL-1
		BUTANOL-1
		PROPANOL-2

ventes apróticos ou básicos, pode ser considerada em indicador básico<sup>(84,85)</sup>. Isto significa que a interação com o solvente ocorre através de coordenação  $\sigma$ -doadora, através do Mg.

De maneira geral pode-se concluir que a Mg-Pc apresenta interações principalmente de caráter eletrostático, o que pode ser explicado pelo fato do Mg apresentar o sistema  $\sigma$  de elétrons. A interação preferencial com o solvente ocorre no sentido da aglutinação de carga (dipolos).

#### 4.3 - ESPECTROS DE COBALTO-FTALOCIANINA E NÍQUEL-FTALOCIANINA EM SOLVENTES ORGÂNICOS

Os resultados experimentais demonstram que a Co-Ftalocianina (Co-Pc) e Ni-Ftalocianina (Ni-Pc), são insolúveis em água e de maneira geral pouco solúveis na maioria dos solventes orgânicos. Apresentam porém solubilidade significativa em solventes altamente polares. Os resultados podem ser explicados pela impureza das amostras, sugerindo-se que, pela facilidade de polimerização das ftalocianinas<sup>(69)</sup> diversas substâncias possam permanecer aprisionadas no retículo polimérico.

Alguns espectros experimentais obtidos para soluções de Co-Pc nos vários solventes, estão ilustrados nas Figuras 42 a 44 e para Ni-Pc nas Figuras 45 a 50, apresentando semelhança espectral com a Mn-Pc, porém com bandas menos intensas para Ni-Pc e menos definidas para Co-Pc.

A transição d-d comparece em comprimentos de onda previstos por estimativas de cálculo, tendo em vista que Co e Ni são metais 3d. A Co-Pc apresenta o íon Co(II), tendo como ní-



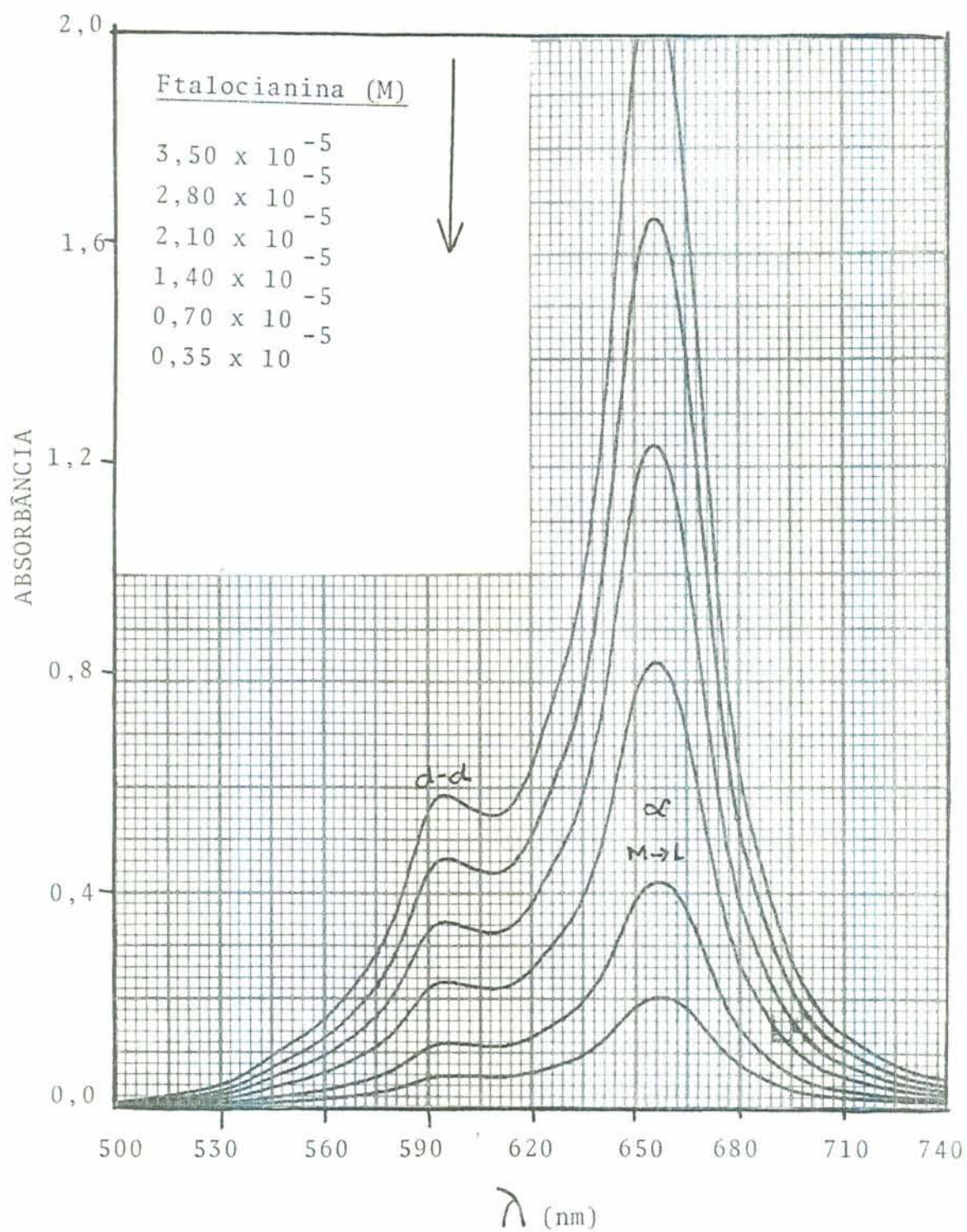


FIGURA 42 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE COBALTO FTALOCIANINA EM PIRIDINA, À 25 °C.

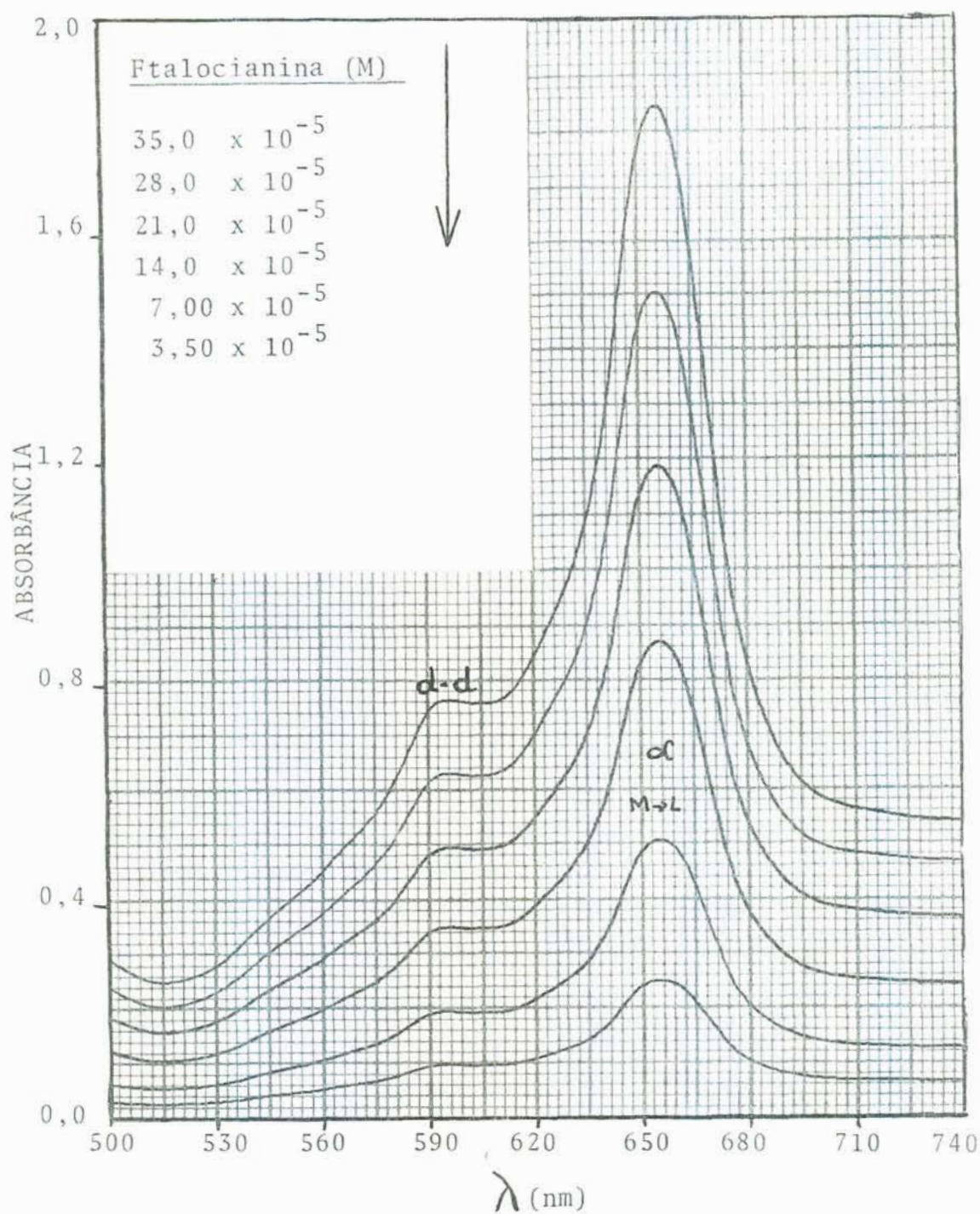


FIGURA 43 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE COBALTO FTALOCIANINA EM DIMETILSULFÓXIDO (DMSO), À 25 °C.

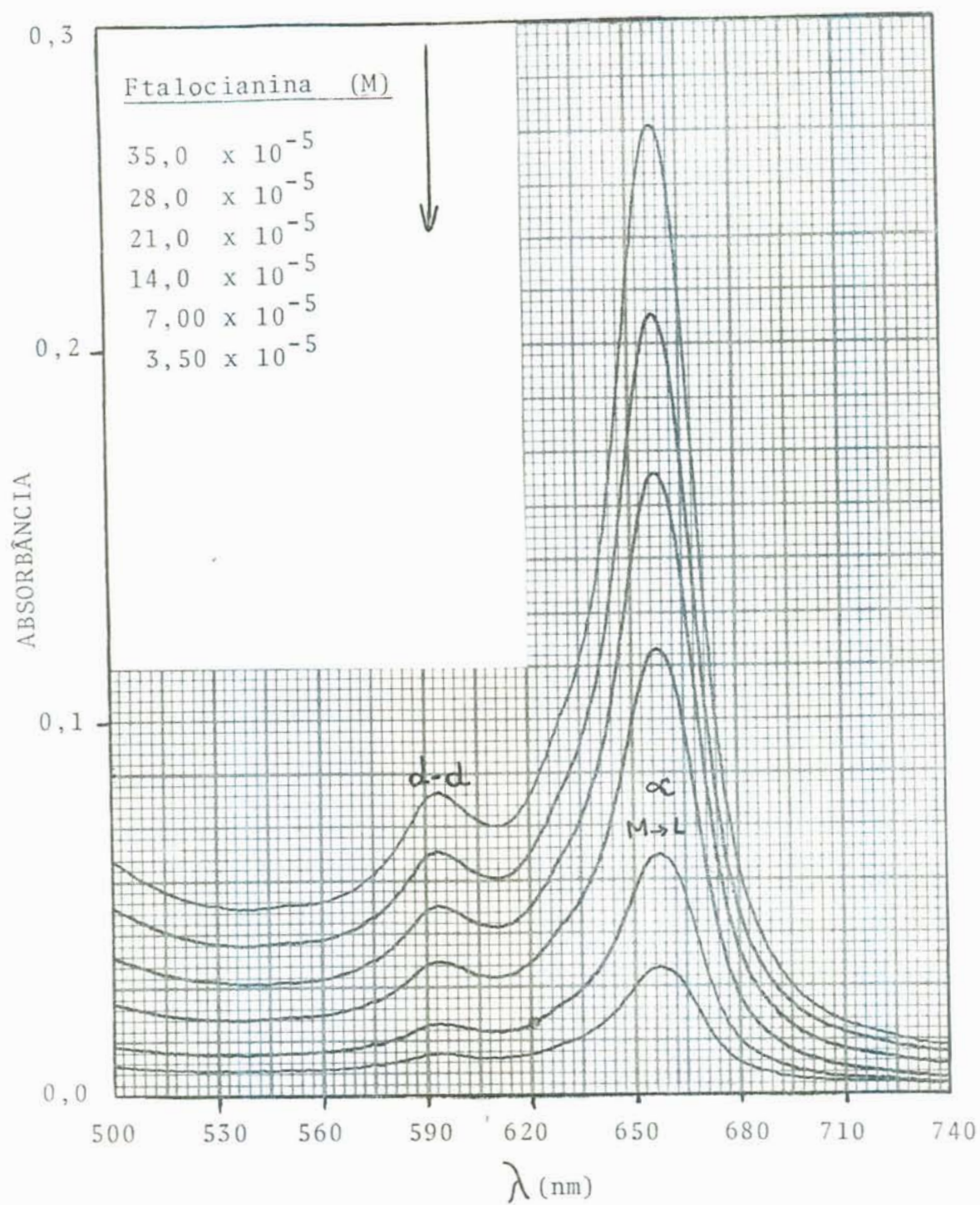


FIGURA 44 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE COBALTO FTALOCIANINA EM N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF),  $\tilde{\lambda}$  25 °C.

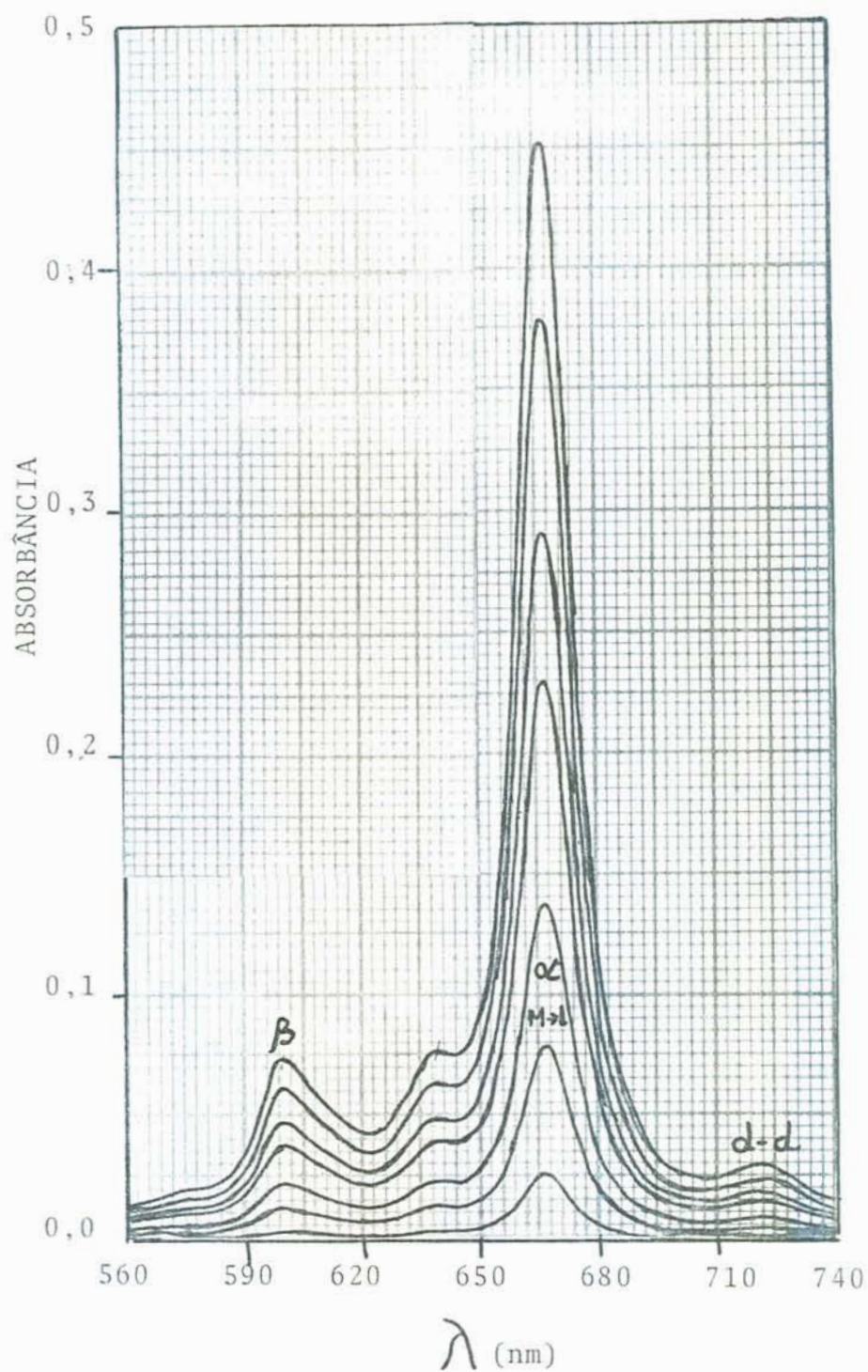


FIGURA 45 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE NÍQUEL FTALOCIANINA EM *o*-DICLOROBENZENO,  $\lambda$  25 °C.

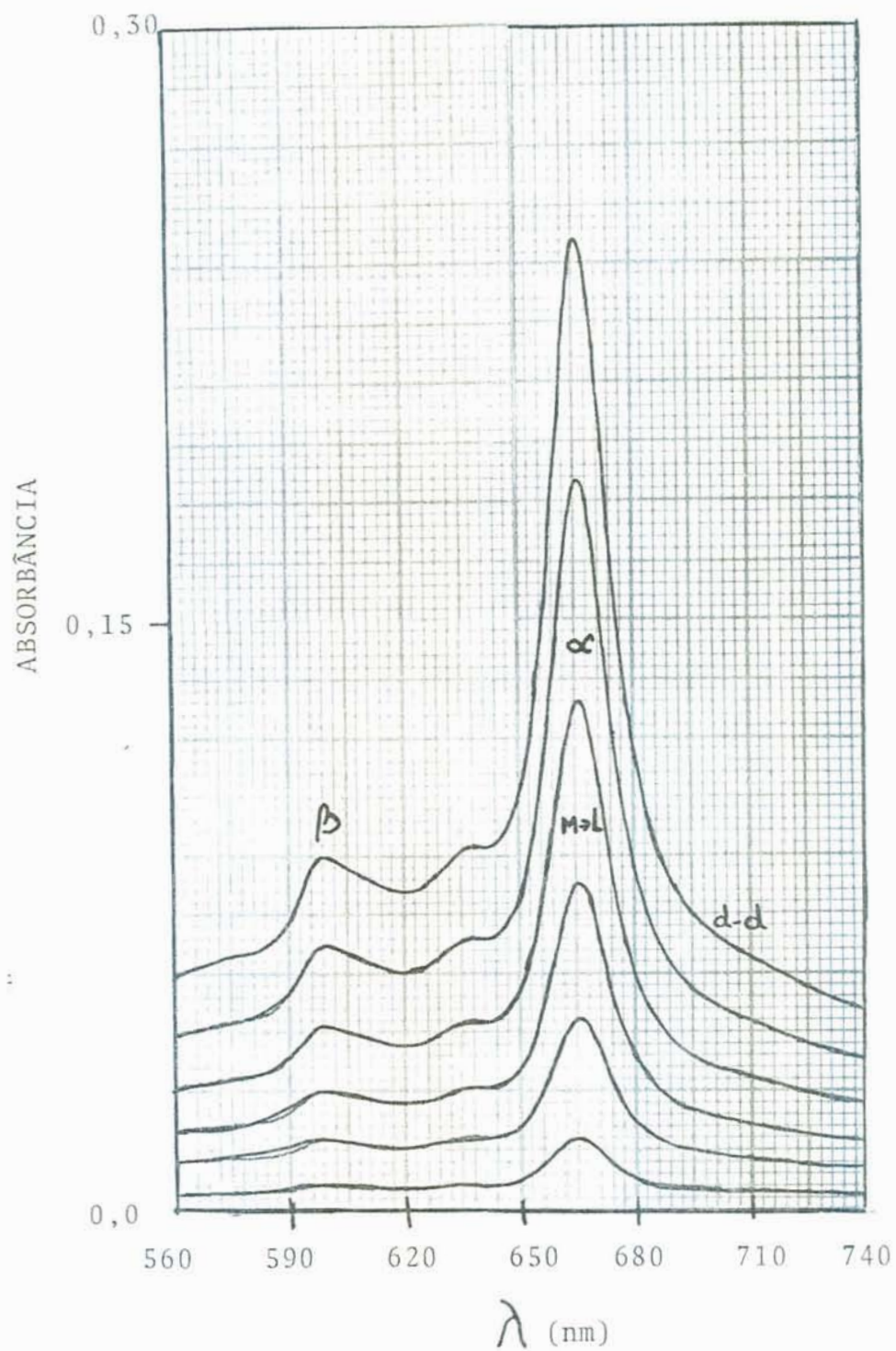


FIGURA 46 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE NÍQUEL FTALOCIANINA EM PIRIDINA, À 25 °C.

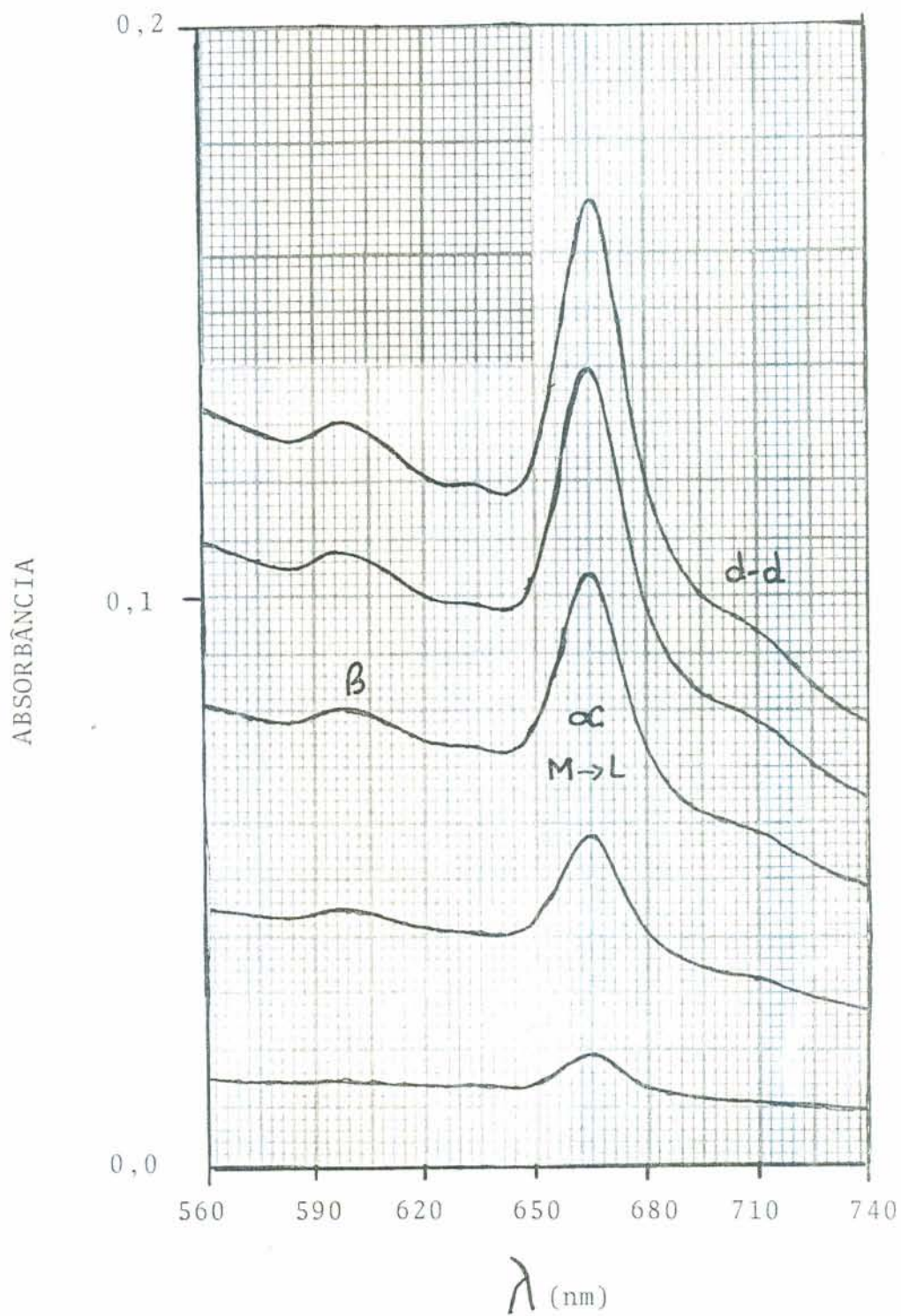


FIGURA 47 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE NÍQUEL FTA-  
 LOCIANINA EM N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF),  $\lambda$   
 25 °C.

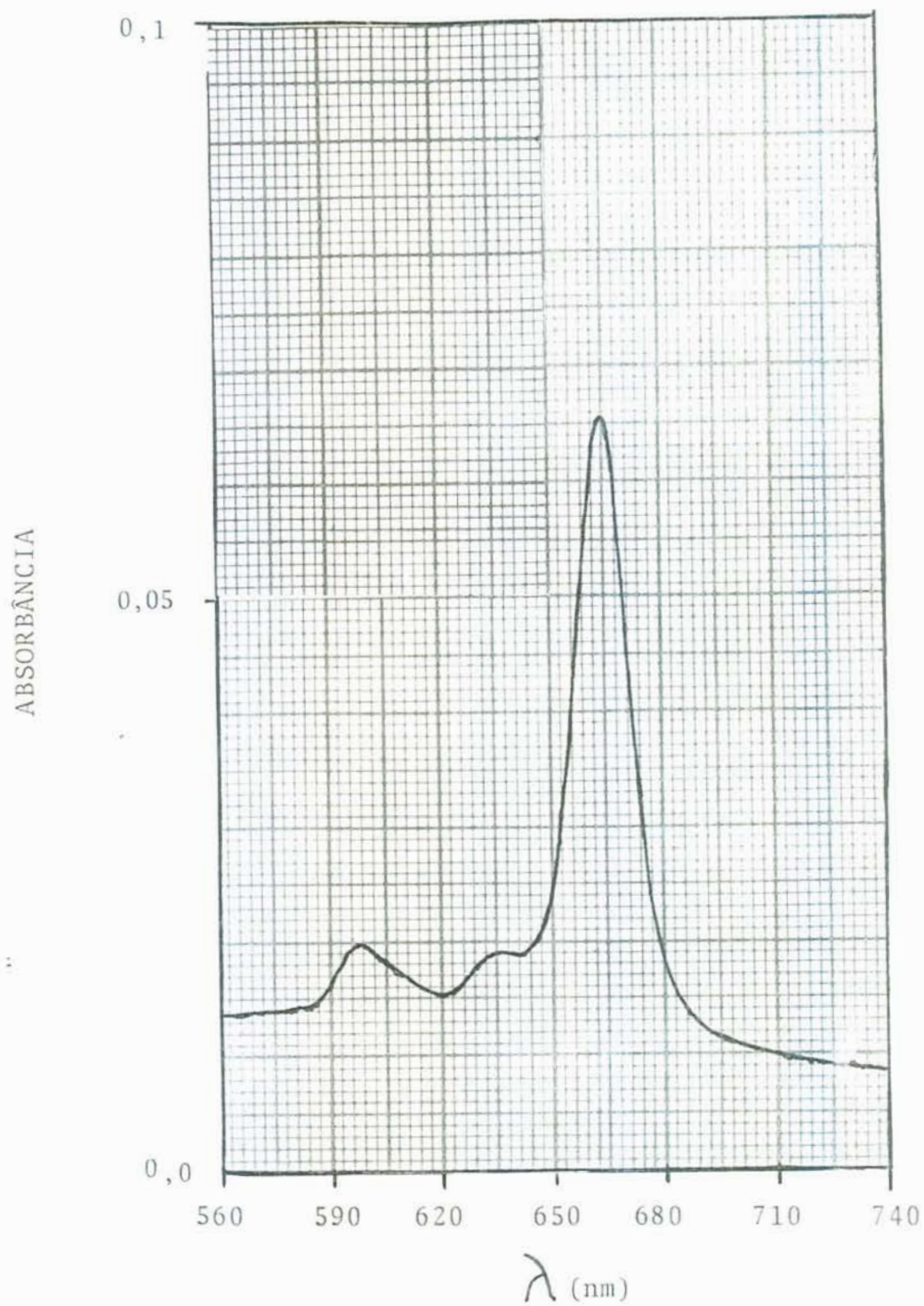


FIGURA 48 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE NÍQUEL FTALOCIANINA EM CLOROFÓRMIO, À 25 °C.

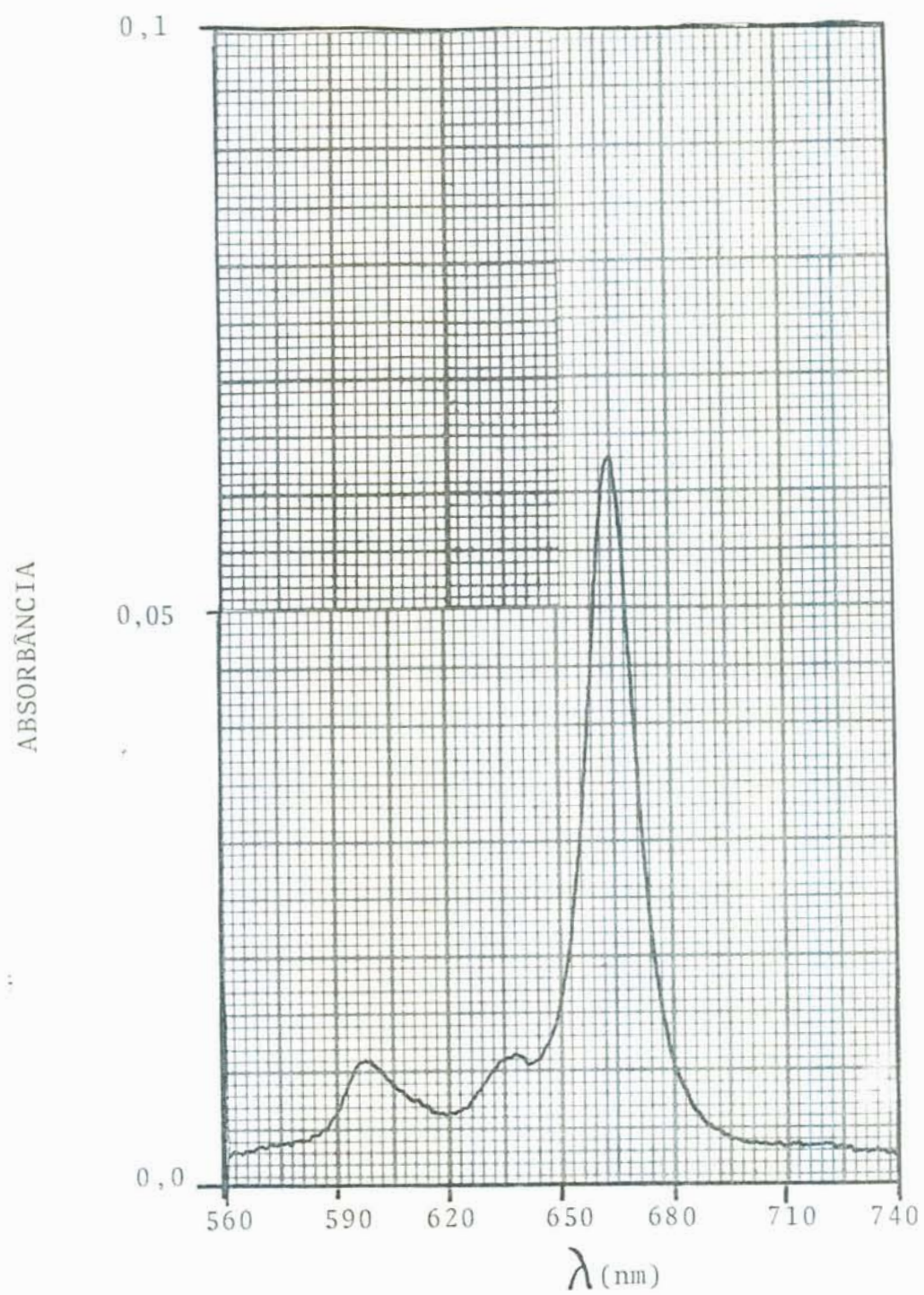


FIGURA 49 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÃO DE NÍQUEL FTA-  
LOCIANINA EM MONOCLOROBENZENO,  $\bar{\lambda}$  25 °C.



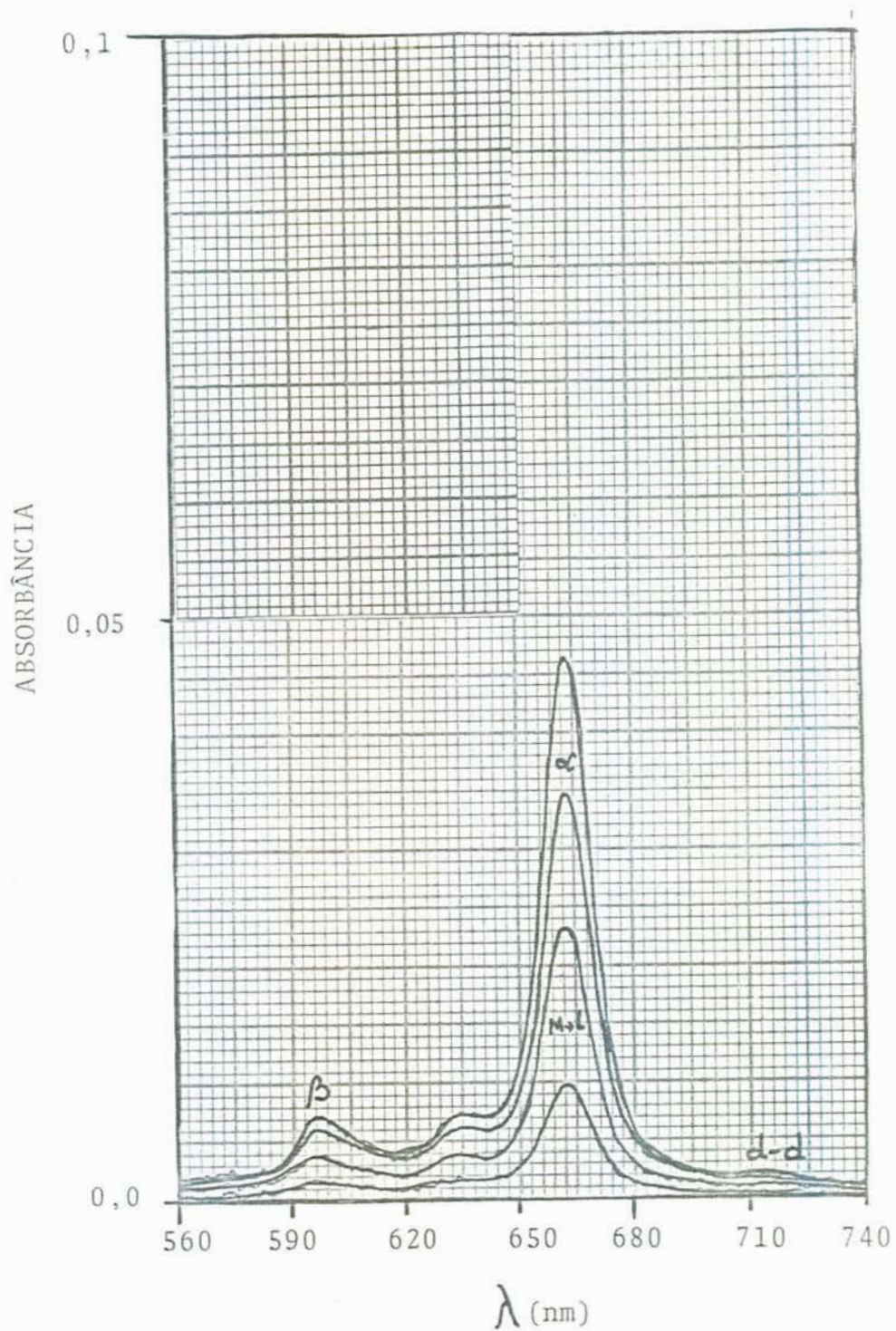


FIGURA 50 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE NÍQUEL FTA-  
LOCIANINA EM TOLUENO,  $\bar{\lambda}$  25° C.

vel de valência  $3d^7$ , com os seguintes sub-estados para campo forte:  $t_{2g}^3$ ;  $t_{2g}^2 eg^1$ ;  $t_{2g}^1 eg^2$ ;  $eg^3$ . As transições permitidas de acordo com a regra Tanabe-Sugano, segundo Sutton (59), são:

$${}^2t_{1g} + {}^2eg$$

$${}^2t_{2g} +$$

$${}^2a_{1g} +$$

$${}^2a_{2g} +$$

O parâmetro de Racah, B, desconsiderando as repulsões intereletrônicas, apresenta o valor de B igual a  $860 \text{ cm}^{-1}$ . As transições assumirão as seguintes posições:

$${}^2t_{1g} + {}^2eg \leftrightarrow 19 \times 860 \approx 16.300 \text{ cm}^{-1}$$

$${}^2t_{2g} + \quad \leftrightarrow 20 \times 860 \approx 17.200 \text{ cm}^{-1}$$

Tendo em vista a proximidade, pode-se considerá-las simultâneas.

As transições  ${}^2a_{1g} + {}^2eg$

${}^2a_{2g} +$ , através de cálculo semelhante,

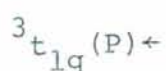
não comparecem no espectro, pois ocupam posições elevadas em energia, não estudadas no presente trabalho.

Assim sendo, o pico,  $\lambda \approx 17.000 \text{ m}^{-1} \approx 590 \text{ nm}$  pode representar as transições d-d.

A Ni-Pc apresenta o Ni na forma de Íon Ni (II), com nível de valência  $3d^8$ .

Para ligante campo forte apresenta os seguintes sub-

estados:  $t_{2g}^2$ ;  $t_{2g}^1 eg^1$ ;  $eg^2$ . As transições permitidas, segundo as regras Tanabe-Sugano<sup>(59)</sup> são:



Considerando  $B = 860 \text{ cm}^{-1}$ , a transição  ${}^3t_{1g}(P) \leftarrow {}^3a_{2g}$ :  $15 \times 860 = 12.900 \text{ cm}^{-1} \approx 770 \text{ nm}$ , pode ser a transição d-d, uma vez que as transições  ${}^3t_{2g} \leftrightarrow {}^3a_{2g} \leftrightarrow 860 \times 2 = 1.700 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^3t_{1g} \leftrightarrow \leftrightarrow 860 \times 4 = 3.440 \text{ cm}^{-1}$ , estão em comprimento de onda muito elevados.

Na Tabela XII estão apresentados valores experimentais obtidos para  $\lambda$ -máx da banda  $\alpha$  e do  $\lambda$ -máx da banda d-d, para Co-Pc e Ni-Pc em diferentes solventes a  $25^\circ\text{C}$ .

Os poucos resultados descritos na literatura estão em concordância com os resultados do presente trabalho. Segundo Whalley, M.<sup>(90)</sup>, Co-Pc em piridina apresenta  $\lambda$ -máx da banda  $\alpha = 657 \text{ nm}$ .

Como pode ser visto na Tabela XII, os valores de  $\lambda$ -máx para duas bandas,  $\alpha$  e d-d, para Co-Pc, são constantes para todos os solventes estudados. As bandas  $\alpha$  e d-d para Ni-Pc, apresentam tendência à alterações energéticas nas transições eletrônicas, em função do solvente em que estiver interagindo. Em função do exposto, Ni-Pc apresenta possibilidades de interações mais débeis e preferencialmente com solventes que permitem o estabelecimento de interações mais fracas.

Os espectros experimentais de Co-Pc e Ni-Pc (alguns

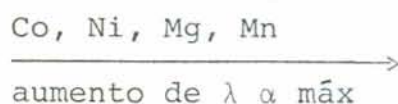
TABELA XII. Valores experimentais de  $\lambda$  máx da banda  $\alpha$  e de  $\lambda$  máx da Banda d-d da Cobalto-Ftalocianina e Níquel-Ftalocianina em vários solventes à 25°C.

Co-Pc / Solventes	$\lambda$ máx (nm) da banda $\alpha$	$\lambda$ máx (nm) da banda da transição d-d
DMSO	655 $\pm$ 1	595 $\pm$ 1
Piridina	656	595
DMF	657	594
Ni-Pc / Solventes	$\lambda$ máx (nm) da banda $\alpha$	$\lambda$ máx (nm) da banda da transição d-d
Tolueno	663 $\pm$ 1	710 $\pm$ 1
DMF	665	710
Clorofórmio	665	710
Monoclorobenzeno	665	710
Piridina	666	710
⋮		
O-Diclorobenzeno	667	725

ilustrados nas Figuras 42 à 50) foram analisados em termos da Lei de Beer considerando o  $\lambda$  máx da banda  $\alpha$ . Em ambos os casos não houve concordância com a Lei de Beer. Foi possível apenas, constatar uma tendência de aumento de solubilização. A Co-Pc apresenta comportamento semelhante à Mg-Pc com aumento de solubilidade em solventes dipolares apróticos com EF<sup>(79)</sup> e levado e solventes aromáticos que apresentam o anel ativado. Em função do exposto, a Co-Pc pode ser considerada um indicador básico. A Ni-Pc apresenta comportamento análogo à Mn-Pc, podendo ser considerada um indicador ácido.

#### 4.4 - COMPARAÇÃO ENTRE METALOFALOCIANINAS (Mn, Mg, Co e Ni) EM FUNÇÃO DAS INTERAÇÕES E PROPRIEDADES DE SOLVENTES

O comportamento químico do complexo Metal-Ftalocianina sofre significativa contribuição do metal, podendo em função deste, apresentar diferentes características físico-químicas. Na Tabela XIII estão apresentados valores experimentais obtidos para  $\lambda$  máx da banda  $\alpha$  e o  $\log \epsilon$  para Mg, Mn, Co, e Ni Ftalocianina nos solventes estudados. Pelos valores de  $\lambda$  pode-se constatar que em geral a Mn-Pc apresenta o  $\lambda$  máx- $\alpha$  em comprimentos de onda maiores que a Mg-Pc; a Ni-Pc apresenta  $\lambda$  máx- $\alpha$  em comprimentos de onda maiores que a Co-Pc. A ordem genérica é a seguinte:



Como já foi descrito anteriormente no Capítulo 2, no caso de metaloporfirinas, o Mg e Ni, causam uma elevada densi

dade eletrônica nos nitrogênios do anel <sup>(58)</sup>. No caso de presente estudo, os espectros de Mg e Ni-Pc ilustrados nas Figuras 51 e 52 apresentam a banda  $\alpha$  bem definida (pouco alargamento). Por outro lado, na Figura 53 pode-se constatar o alargamento da banda  $\alpha$  da Co-Pc. Este fato pode ser explicado em analogia com as metaloporfirinas <sup>(58)</sup>, pela eletronegatividade do cobalto (menor densidade eletrônica no N do anel) aumentando a contribuição da transição  $M \rightarrow L$ .

A Figura 54 ilustra o espectro de absorção de Mn, Co, Ni e Mg-Pc, em piridina à 25°C. A piridina é um solvente que apresenta  $\epsilon \times \mu$  elevado e considerável densidade eletrônica no anel aromático, tendo principalmente interações através de sistemas de elétrons  $\Pi$ . O fato se confirma pois o  $\lambda$  máx- $\alpha$  se desloca no sentido do aumento da eletronegatividade para os metais d.

O Mn-Pc e Ni-Pc apresentam o  $\lambda$  máx- $\alpha$  suscetível à interações com solventes, mostrando pronunciados deslocamentos, ilustrados nas Figuras 52 à 56. Soukup, Schmid <sup>(84)</sup> e Bos Lifschitz <sup>(85)</sup> estudaram outros complexos metálicos com características de indicadores ácidos e constataram igualmente pronunciados deslocamentos no máximo da banda  $\alpha$ , em função do solvente. Pode-se deduzir que a suscetibilidade à delocalizações eletrônicas está ligada ao ordenamento estrutural das moléculas do soluto em relação ao solvente, tais sejam, moléculas com ordenamento menor (Ni-Pc e Mn-Pc) são mais facilmente moduláveis pelos efeitos de solvente.

Analisando os valores de absorvidade molar ( $\epsilon$ ), apresentados na Tabela XIII, pode-se concluir que a Mg-Pc é a

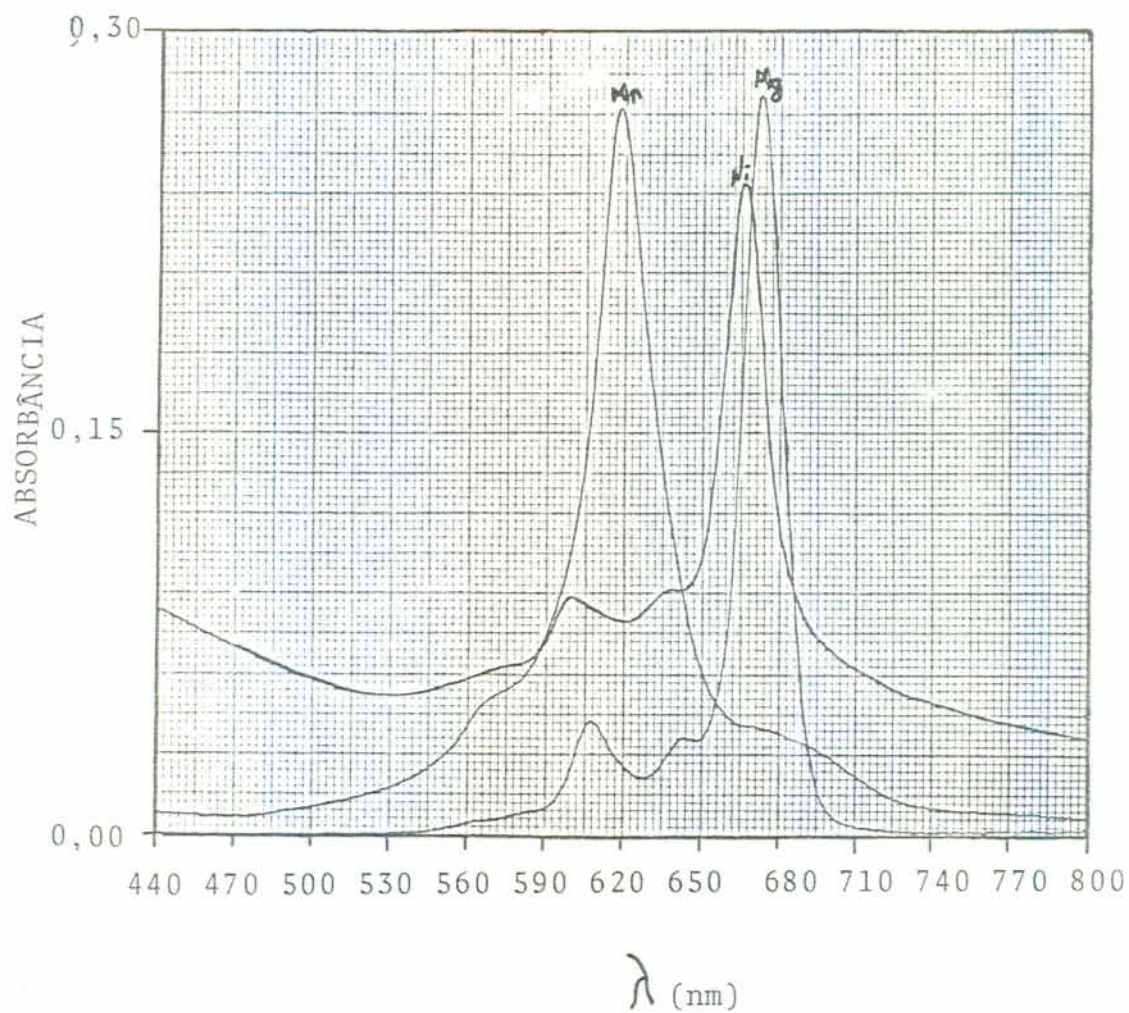


FIGURA 51 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MANGANÊS, NÍQUEL E MAGNÉSIO FTALOCIANINA EM PIRIDINA, À 25° C.

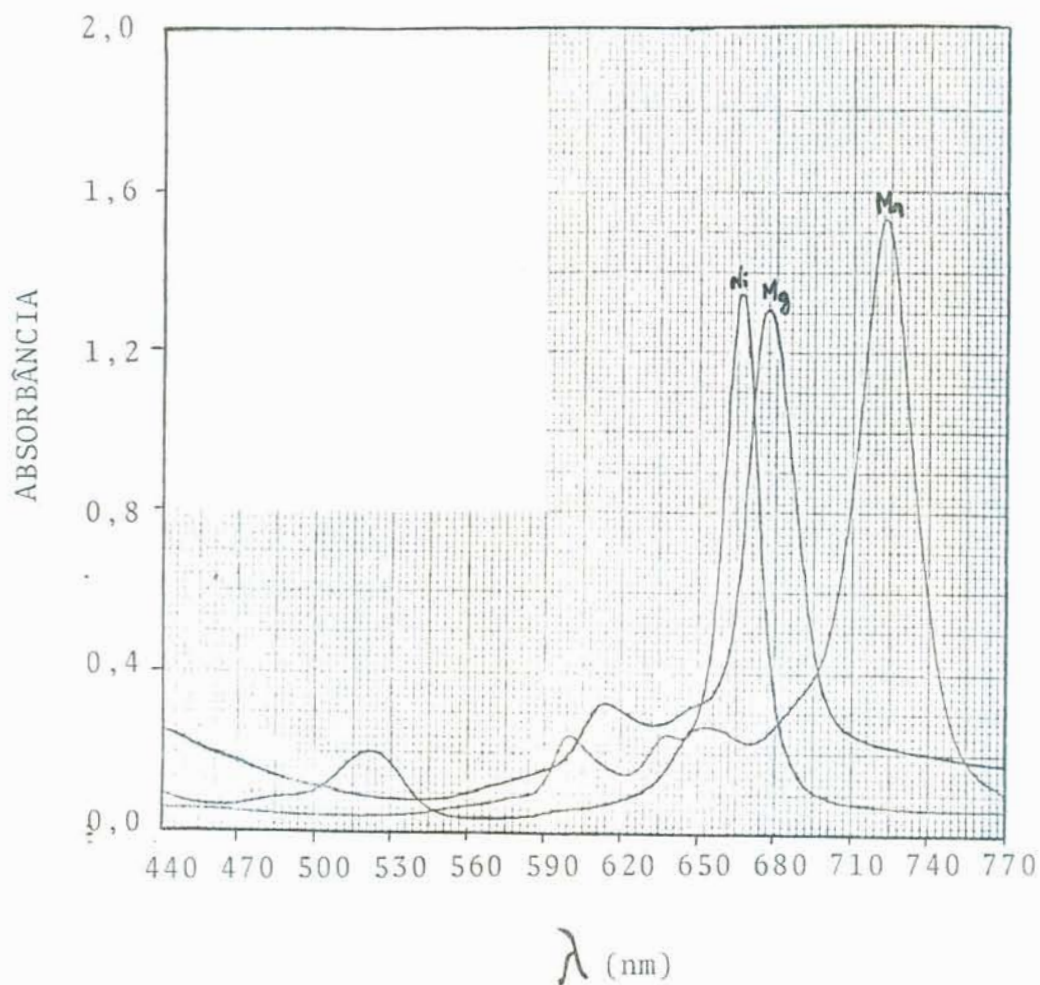


FIGURA 52 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE NÍQUEL, MAGNÉSIO E MANGANÊS FTALOCIANINA EM *o*-DICLORO-ROBENZENO À 25° C.



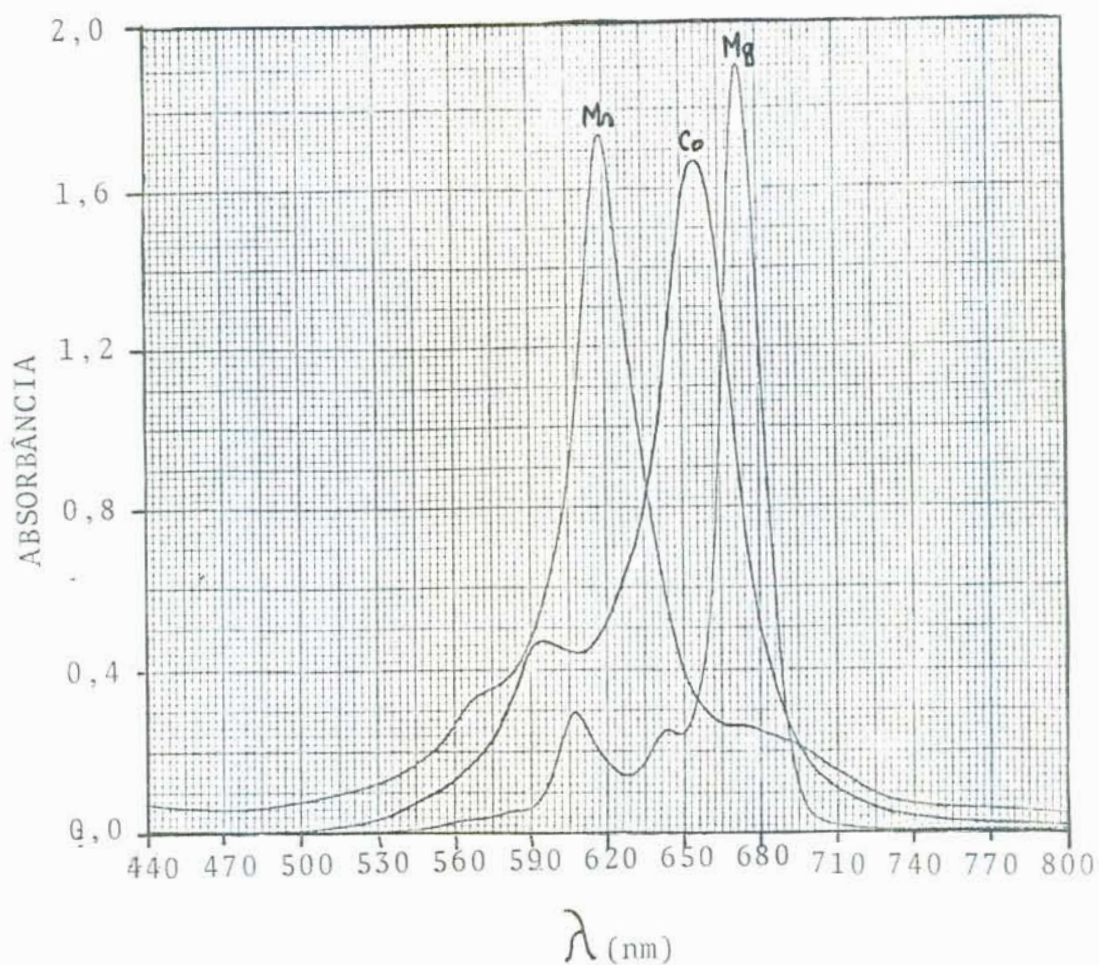


FIGURA 53 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MANGANÊS ( $35,2 \times 10^{-6}$  M); COBALTO ( $28,0 \times 10^{-6}$  M) E MAGNÉSIO ( $4,90 \times 10^{-6}$  M) FTALOCIANINA EM PIRIDINA,  $\lambda$  25° C.

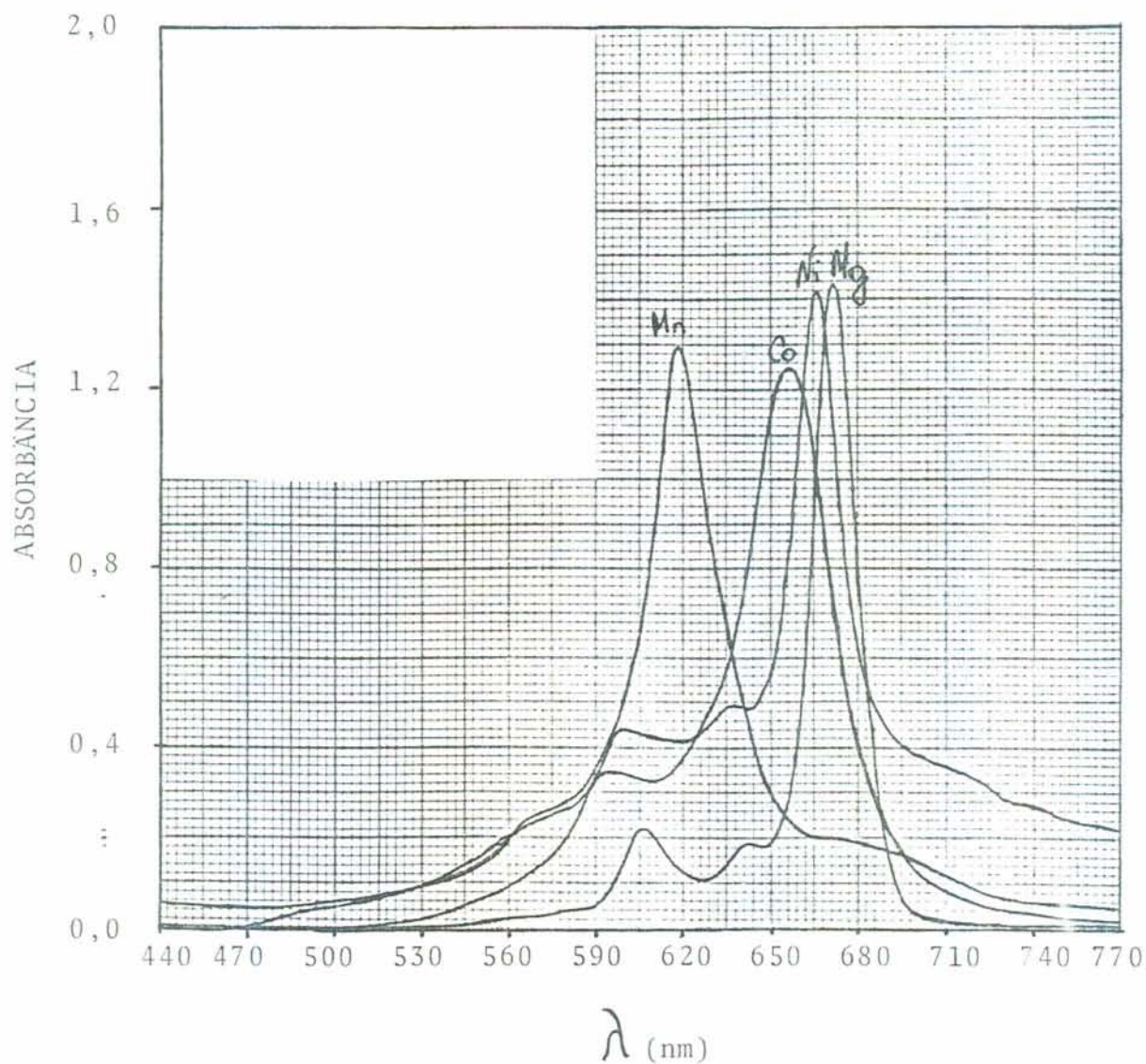


FIGURA 54 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MANGANÊS, COBALTO, NÍQUEL E MAGNÉSIO FTALOCIANINA EM PIRIDINA, À 25°C.

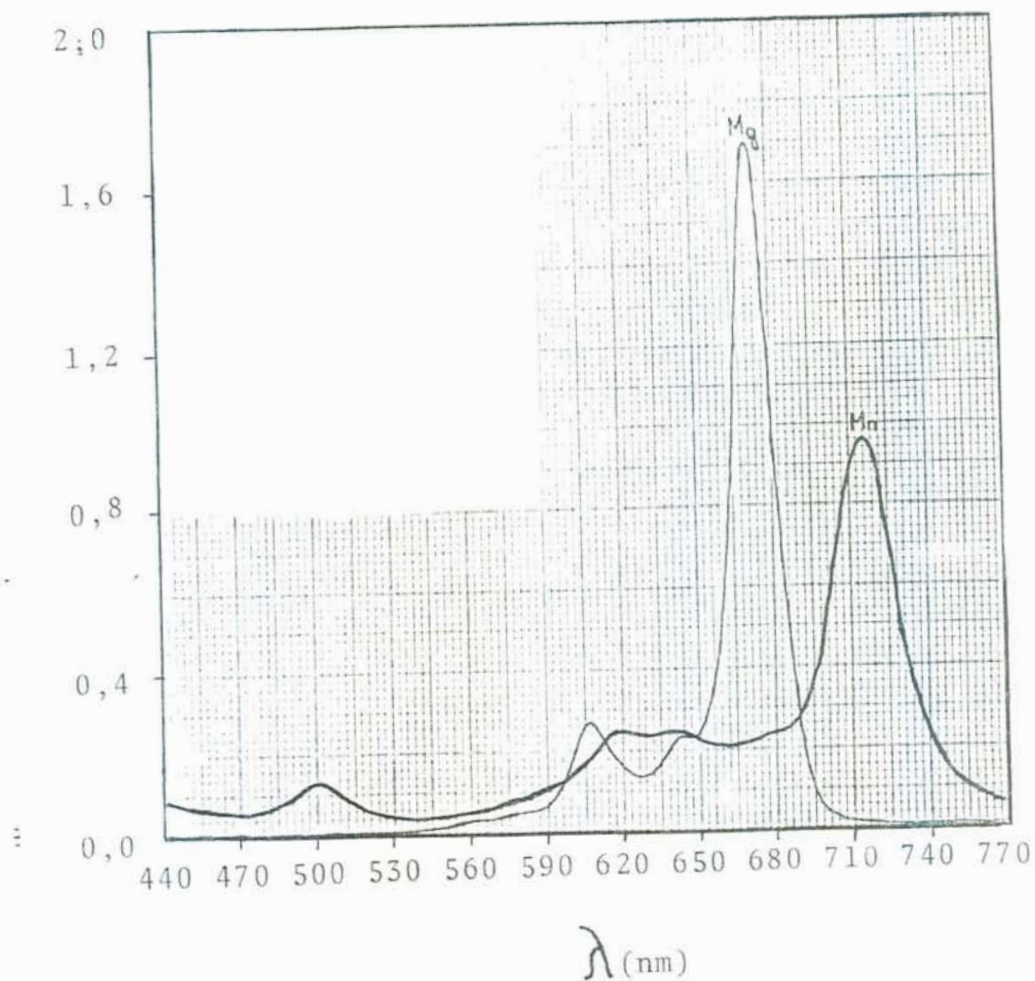


FIGURA 55 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MAGNÉSIO ( $-5 \times 10^{-4}$  M) e MANGANÊS ( $-5 \times 10^{-4}$  M) FTALOCIANINA EM DIMETILSULFÓXIDO (DMSO), À 25° C.

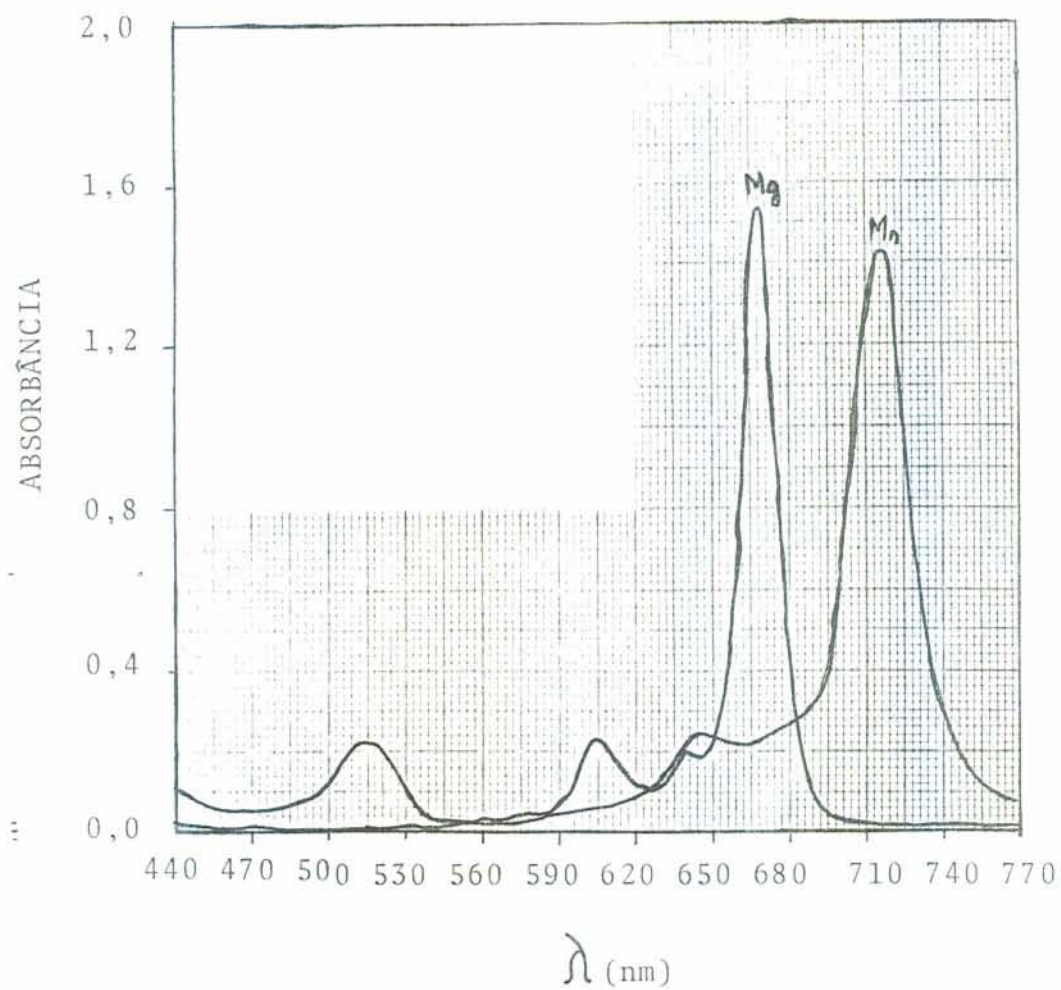


FIGURA 56 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE MAGNÉSIO ( $-5 \times 10^{-4}$  M) E MANGANÊS ( $-5 \times 10^{-4}$  M) FTALOCIANINA EM ETANOL À  $25^{\circ}$  C.

TABELA XIII. Valores experimentais de  $\lambda$  máx da banda  $\alpha$  e do  $\log \epsilon$  para Magnésio, Manganês, Cobalto e Níquel Ftalocianina em solventes, à 25°C.

Mg / Solvente	$\lambda$ máx $\alpha$	Log $\epsilon$ Experimental	Log $\epsilon$ Literatura
Propanol-2	667 $\pm$ 1	5,31	
DMSO	671	5,22	4,22 (23)
Butanol-1	669	5,15	
DMA	668	5,14	4,26 (23)
DMF	669	5,11	4,21 (23)
Piridina	673	5,10	4,94 (90)
Octanol-1	671	5,06	
Ó-Diclorobenzeno	677	4,93	
Propanol-1	669	4,81	
Etanol	667	4,58	4,25 (23)
Metanol	666	2,72	3,76 (23)
Mn / Solvente	$\lambda$ máx $\alpha$	Log $\epsilon$ Experimental	Log $\epsilon$ Literatura
O-Diclorobenzeno	723 $\pm$ 1	4,94	
Piridina	618	4,69	
DMA	705	4,62	3,28 (66)
Metanol	716	4,60	
Etanol	716	4,43	
DMSO	717	4,39	
Propanol-1	717	4,34	
Butanol-1	717	4,33	
DMF	706*		
Octanol-1	716	3,90	
Propanol-2	715	3,69	

Cont.

TABELA XIII. Continuação.

Co / Solvente	$\lambda_{\text{m\acute{a}x}-\alpha}$	Log $\epsilon$ Experimental	Log $\epsilon$ Literatura
Piridina	656 $\pm$ 1	4,78	5,07 (90)
DMSO	655	~ 3,75	
DMF	657	~ 2,89	
Ni / Solvente	$\lambda_{\text{m\acute{a}x}-\alpha}$	Log $\epsilon$ Experimental	Log $\epsilon$ Literatura
Piridina	666	~ 3,62	

mais solúvel. Pode-se sugerir também a seguinte tendência em solubilidade,  $Ni < Mn < Co < Mg$ , salientando porém que os resultados para Ni-Pc e Co-Pc são de caráter preliminar.

Os resultados experimentais de solubilidade para Mg e Mn-Pc obedecem a Lei de Beer. Uma comparação das duas metalo-ftalocianinas está ilustrada na Figura 57. Como pode ser visto existe uma separação nítida entre os dois complexos metálicos para todos os solventes, com exceção do metanol. A Mg-Pc apresenta maior solubilidade que a Mn-Pc, é um indicador básico e exhibe principalmente interações de caráter eletrostático em função do seu ordenamento estrutural.

Fatores tais como, campo eletrostático gerado pelo ligante, a ligação  $\sigma$  entre metal e ligante, a ligação  $\Pi$  entre metal e ligante, devem ser considerados no estudo das interações de solventes com complexos metálicos.

O magnésio, um metal 3s, apresenta sistema  $\sigma$  de ligação com o ligante ftalocianato. A coordenação acceptora com o solvente através do metal, significa que o Mg deve estar "nũ" de elétrons, com o N da Pc apresentando elevada densidade eletrônica (84,85). Sugere-se que, estas condições favorecem preferencialmente as transições  $n \rightarrow \Pi^*$ .

O Manganês, um metal 3d, transfere elétrons do metal para o ligante ( $M \rightarrow L$ ), através do sistema  $\Pi$ . O ligante ftalocianato (campo forte) transfere elétrons para o Mn ( $L \rightarrow M$ ) através do sistema  $\sigma$  e  $\Pi$ . No presente caso, o sistema  $M \rightarrow L$  é favorecido, pois ocorre  $\Pi$ -retrodoação, o que acarreta a presença de elétrons dispersos no ligante e induz à interações doadoras com solventes próticos ou solventes capazes de esta

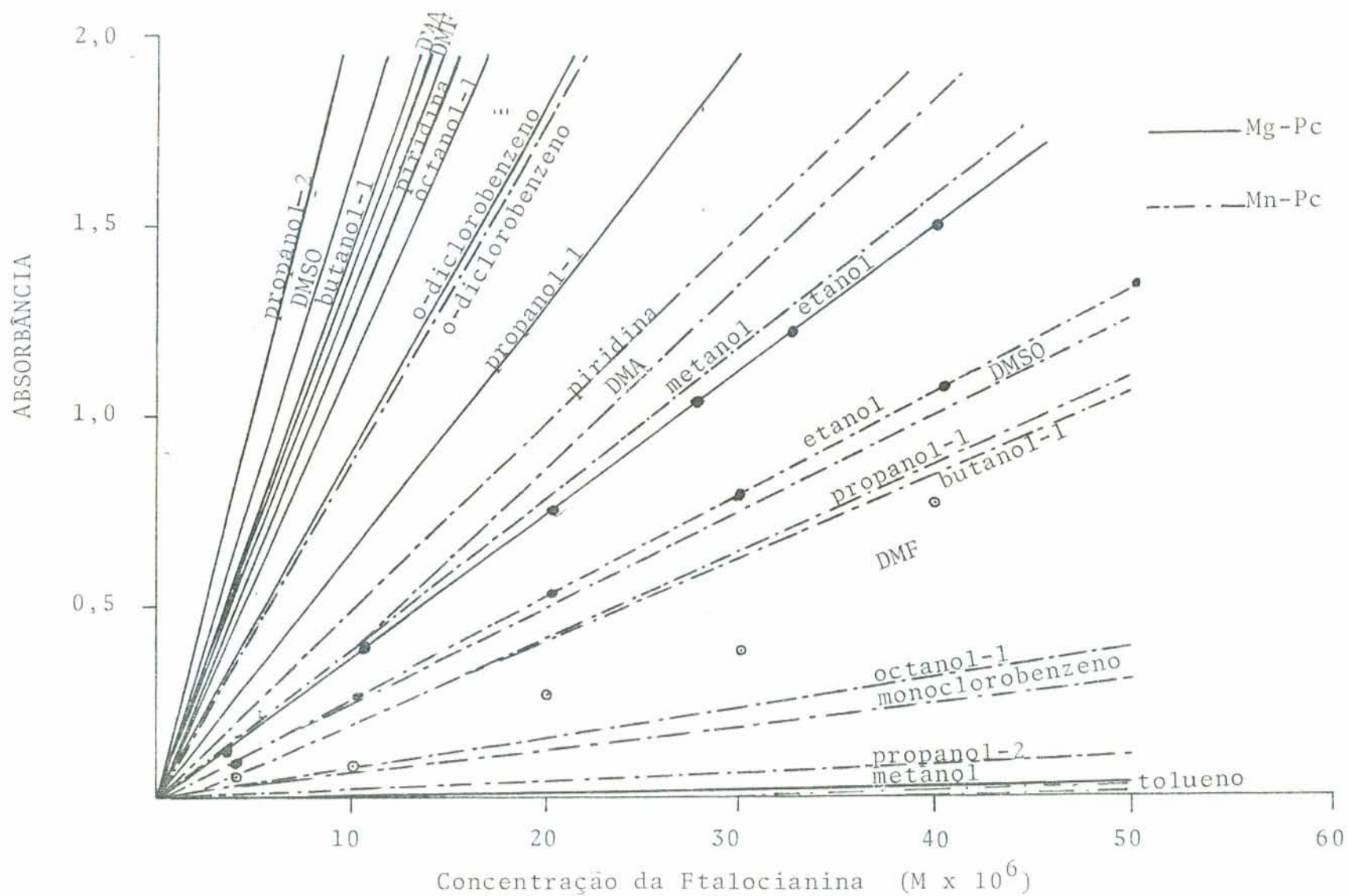


FIGURA 57 - REPRESENTAÇÃO DE CURVAS DE BEER PARA MAGNÉSIO E MANGANÊS FTALOCIANINA EM DIFERENTES SOLVENTES,  $\lambda$  25 ° C.



belecer pontes de hidrogênio: o solvente se coordena com o ligante.

De maneira geral, pode-se concluir que Mg e Co-Pc evidenciam interações de caráter eletrostático, apresentando coordenação  $\sigma$ -doadora com os solventes e com características de indicador básico. O Mn e Ni-Pc apresentam elétrons dispersos no ligante, com o solvente apresentando coordenação  $\sigma$ -doadora, característico de indicadores ácidos. Uma identificação mais completa da interação do metal (Mn e Ni) com o solvente deve ser feita por sondas mais específicas.

#### 4.5 - SOLUBILIZAÇÃO DE MANGANÊS E MAGNÉSIO FTALOCIANINA EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE VÁRIOS SURFATANTES

A solubilidade da Mn e Mg -ftalocianina foi estudada em soluções aquosas de vários surfatantes, tais sejam: CTAB, CTACl,  $(CTA)_2SO_4$ , CPCl, CPBr, NaLS, Triton X-100, Brij-35, cloreto de metildodecilbenziltrimetilamonio, brometo de cetildimetiletilamonio, brometo de laurilisoquinolínio. Para Mn-Pc além dos surfatantes anteriormente descritos, foram utilizados também, polioxietileno n-octilfenol, cloreto de octilfenoxietildimetilbenzilamônio, brometo de dilaurildimetilamônio.

Os surfatantes e sistemas micelares podem, em alguns casos, substituir os solventes orgânicos. Além da solubilização, a interação dos diferentes tipos de surfatante (aniônico, catiônico, não-iônico), nos permite presumir estrutura e comportamento químico de complexos metálicos<sup>(12,13,33,34)</sup>. A

Mn-Pc apresentou pouca solubilidade nos surfatantes estudados. Somente em Brij-35 e Triton X-100, ocorreu solubilização significativa, conforme ilustração nas Figuras 58 e 59. A Mg-Pc em todos os surfatantes empregados, apresentou boa solubilidade, como pode ser visto nas Figuras 60 à 68.

Surfatantes não-iônicos, tais como Brij-35 e Triton X-100, apresentam baixa ionicidade na parte hidrofílica da molécula. Pelo processo da solubilização o complexo metálico é incorporado para o interior da micela e interage com os monômeros que a compõem, através de pontes de hidrogênio (12). Estas interações mais fracas são características de surfatantes não-iônicos. No Capítulo 4 - seção 1, foram descritas interações semelhantes para Mn-Pc com solventes.

As ftalocianinas são consideradas substâncias lipofílicas e não polares (19) e em função do  $\lambda_{max}$ , pode-se comparar o interior da micela em que a Pc foi incorporada, com solventes. O comprimento de onda máxima da banda  $\alpha(\lambda_{max\alpha})$  para Mn-Pc nos surfatantes Brij-35 e Triton X-100 ( $\lambda_{max\alpha} = 718$  nm), nos permite afirmar que o ambiente destas micelas é compatível com os alcoóis estudados, monoclorobenzeno e DMSO, pois igualmente apresentam  $\lambda_{max\alpha} = 718$  nm. Em analogia ao estudo feito para solventes, podemos considerar a Mn-Pc um corante aniônico.

A Mg-Pc apresenta diferentes valores de  $\lambda_{max}$  para os surfatantes estudados, podendo ser correlacionado com os solventes do presente trabalho. Pode-se estabelecer as seguintes relações:

(1) Brometo de cetildimetiletílamônio ( $\lambda_{max\alpha} = 672$  nm)  $\rightarrow$  octa

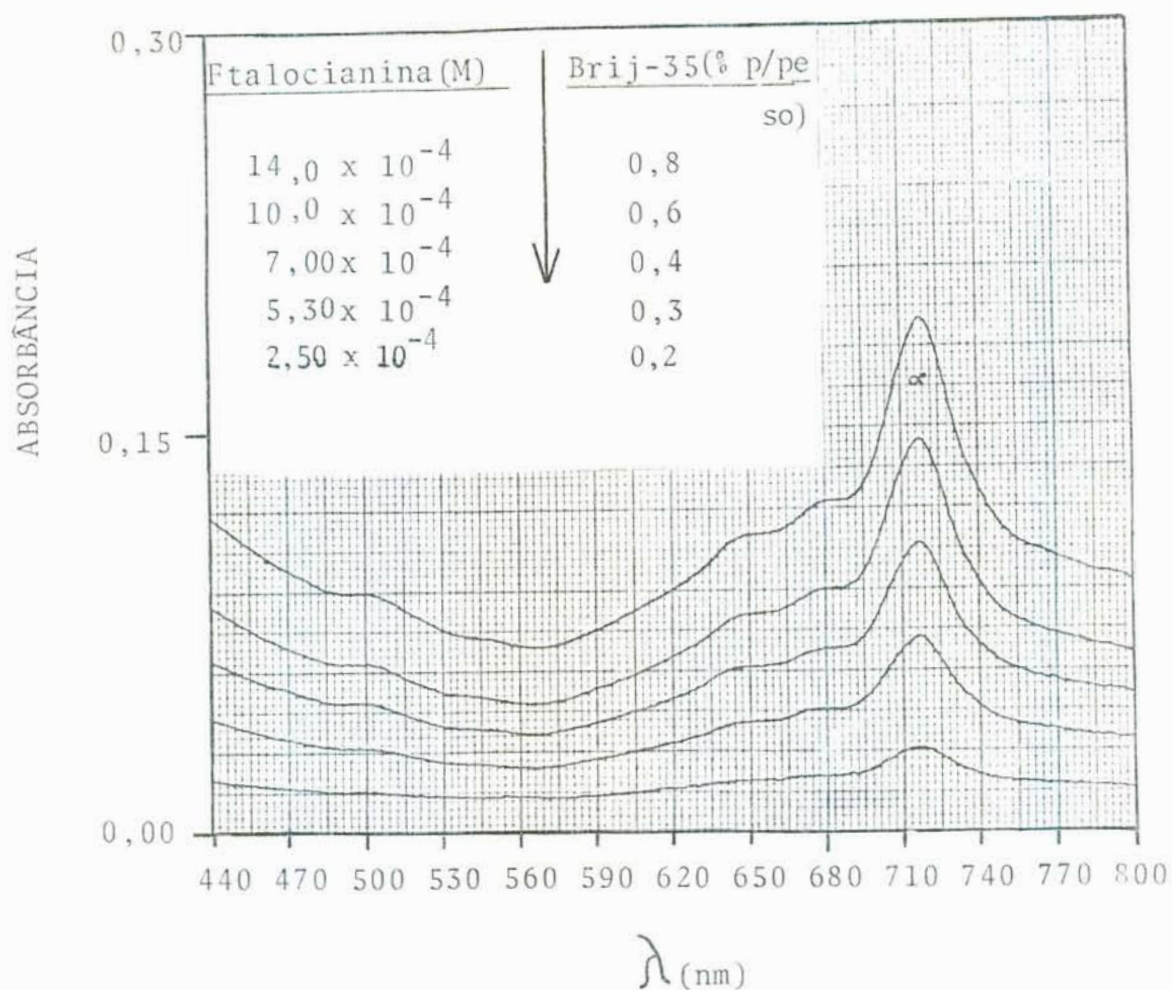


FIGURA 58 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE MANGANÊS FTALOCIANINA NA PRESENÇA DE MICELAS DE BRIJ-35, EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES,  $\lambda$  25 ° C.

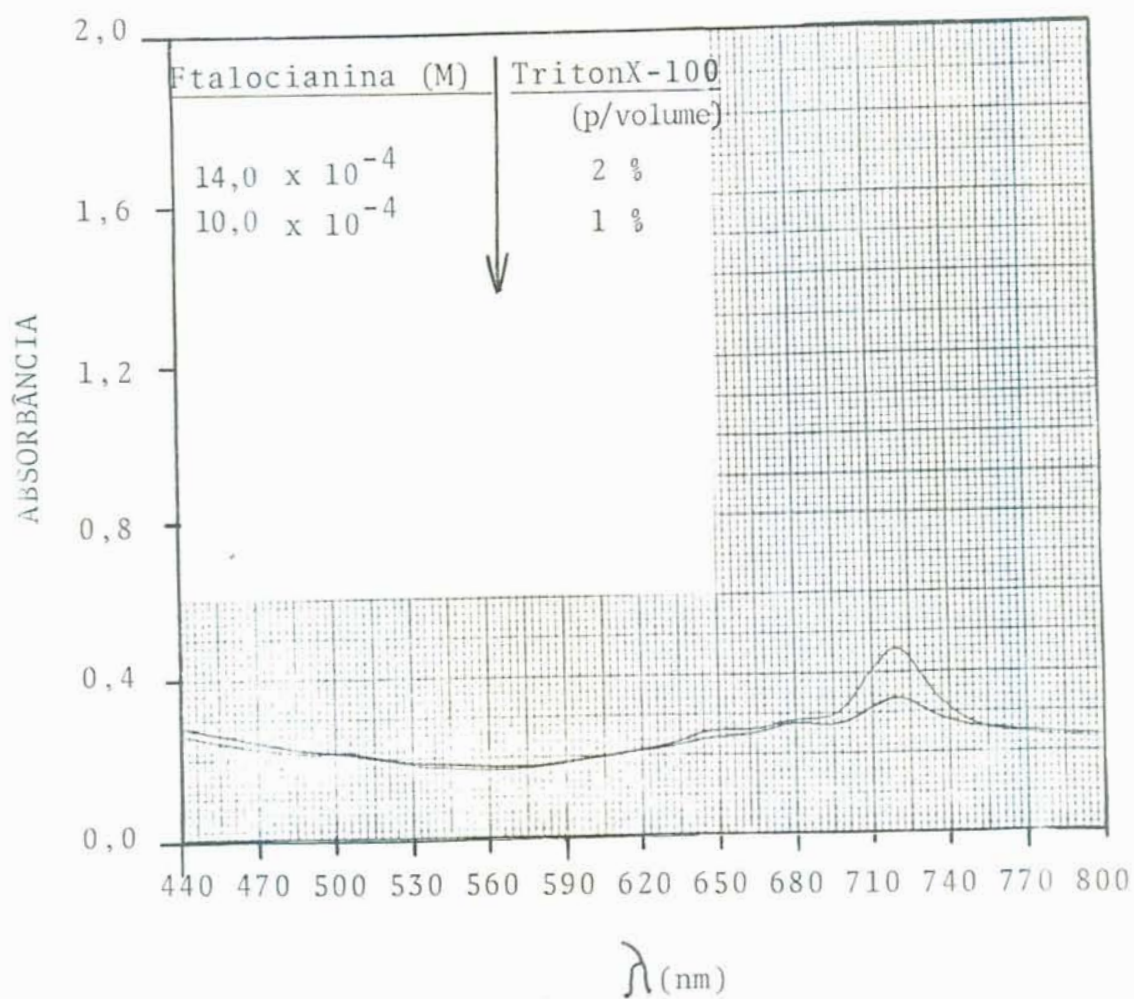


FIGURA 59 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE MANGANÊS FTALOCIANINA NA PRESENÇA DE MICELAS DE TRITON X-100, EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES,  $\lambda$  25° C.

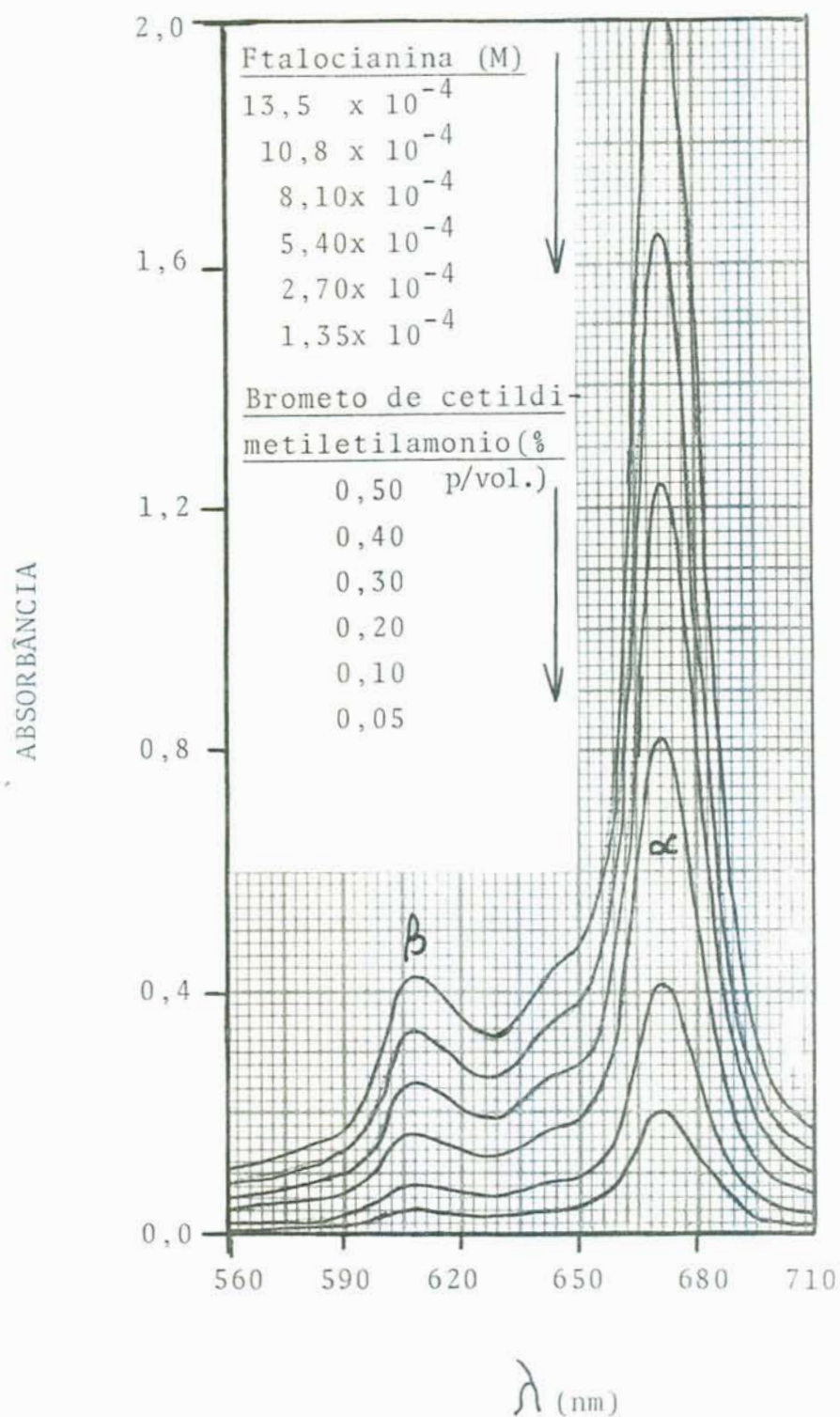
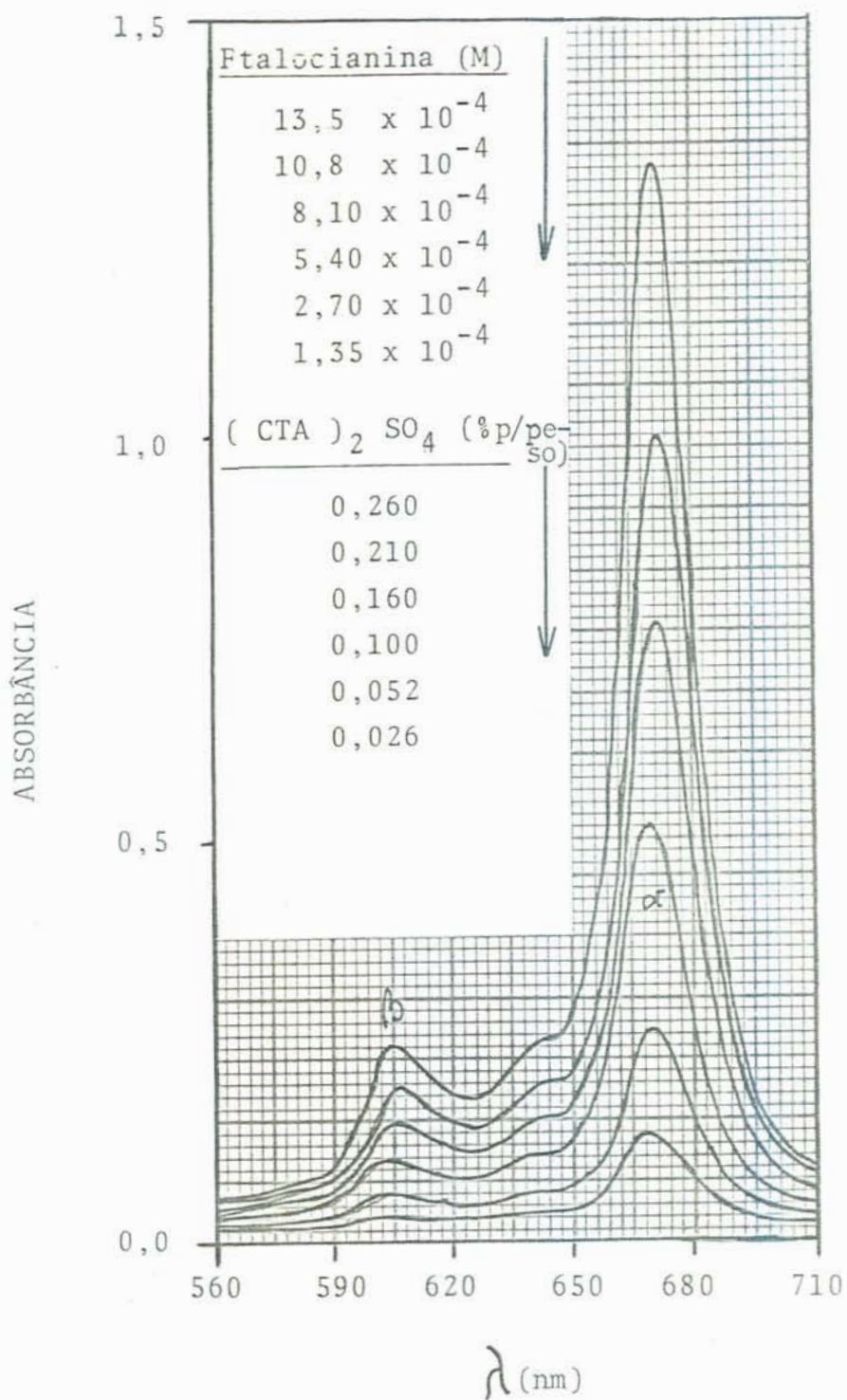


FIGURA 60 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE MAGNÉSIO FTALOCIANINA NA PRESENÇA DE MICELAS DE BROMETO DE CETILDIMETILETILAMONIO, EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES,  $\lambda$  25° C.



DIGURA 61 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE MAGNÉSIO FTALOCIANINA NA PRESENÇA DE MICE - LAS DE SULFATO DE CETILTRIMETILAMONIO /  $[(CTA)_2SO_4]$ , EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES,  $\lambda$  25° C.

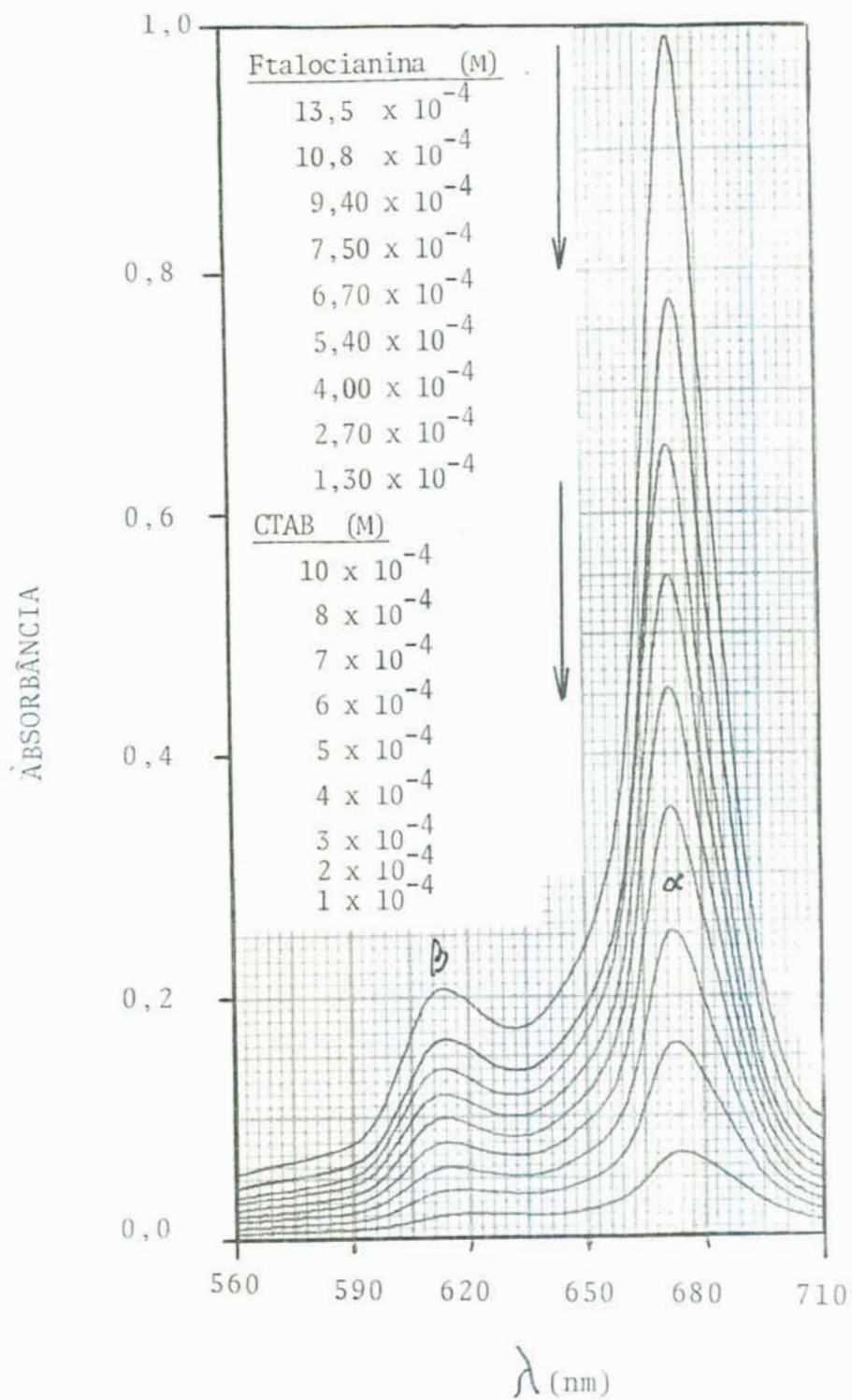


FIGURA 62 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE MAGNÉ-  
SIO FTALOCIANINA NA PRESENÇA DE MICELAS DE BROMETO  
DE CETILTRIMETILAMONIO (CTAB) EM DIFERENTES CONCEN-  
TRAÇÕES,  $\lambda$  25° C.

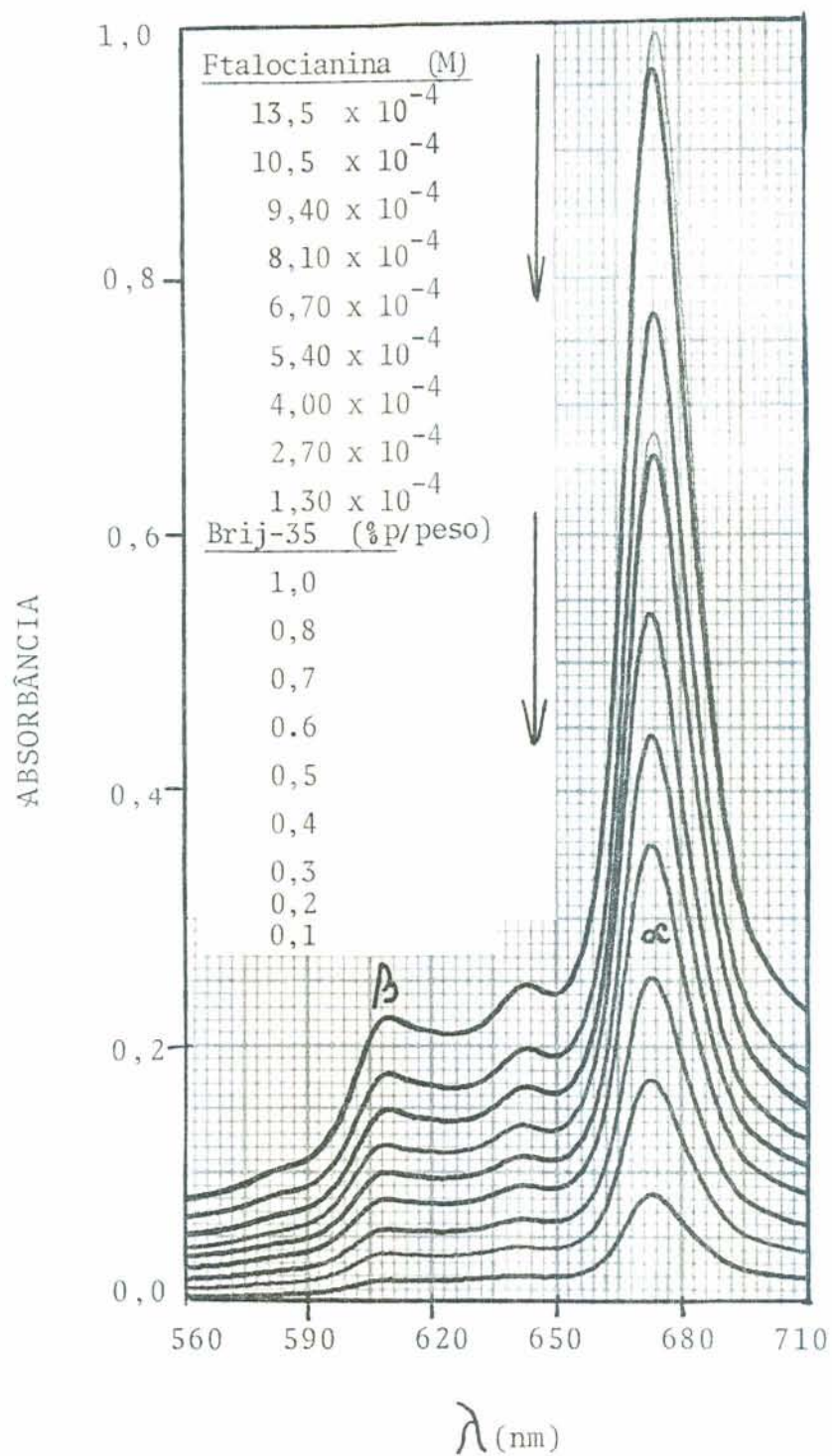


FIGURA 63 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE MAGNÉ-  
 SIO FTALOCIANINA NA PRESENÇA DE MICELAS DE BRIJ-35,  
 EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES,  $\lambda$  25° C.



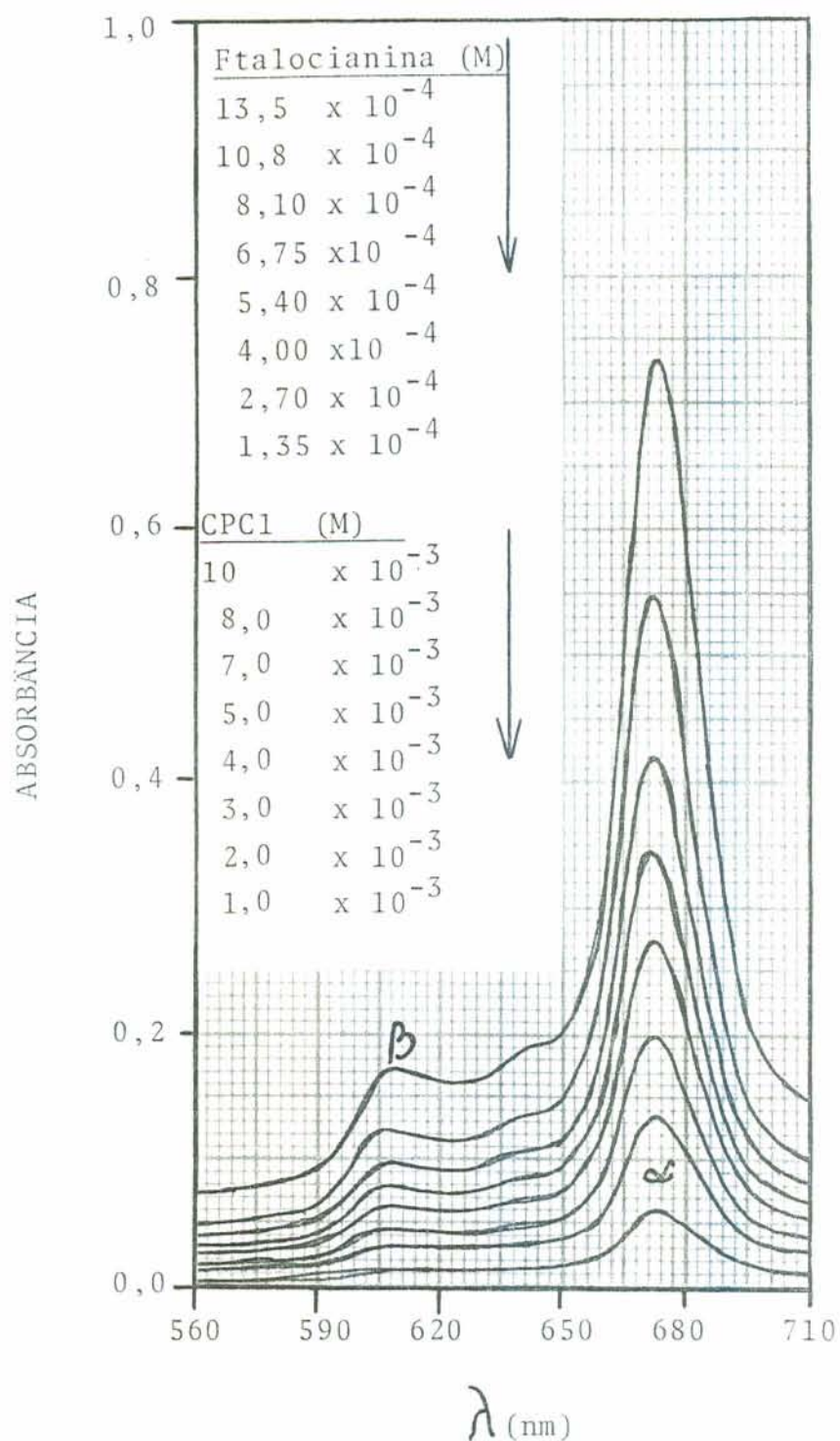


FIGURA 64 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE MAGNÉSIO FTALOCIANINA NA PRESENÇA DE MICELAS DE CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPCl), EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES, À 25° C.

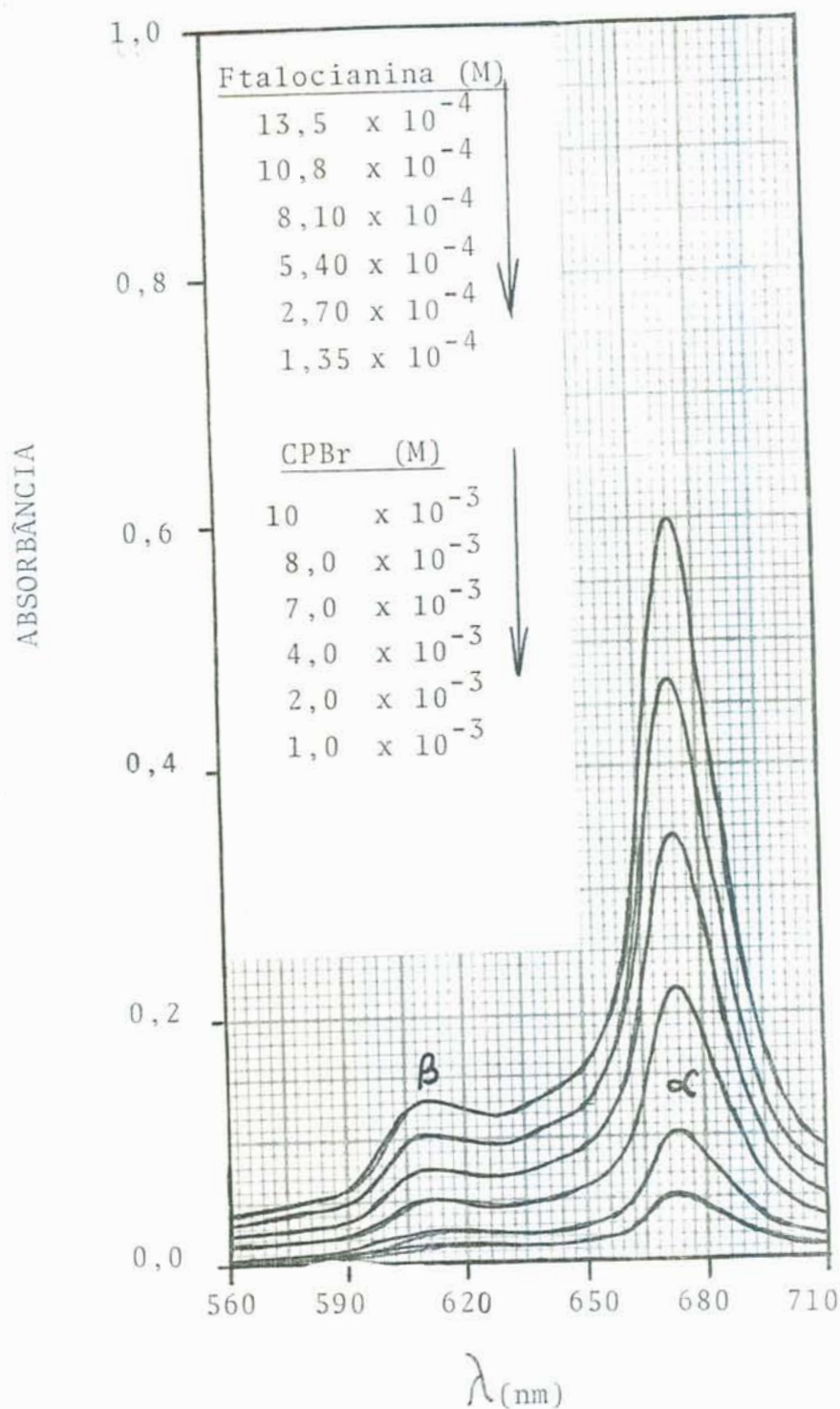


FIGURA 65 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE MAGNÉSIO FTALOCIANINA NA PRESENÇA DE MICELAS DE BROMETO DE CETILPIRIDÍNIO (CPBr), EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES, À 25° C.

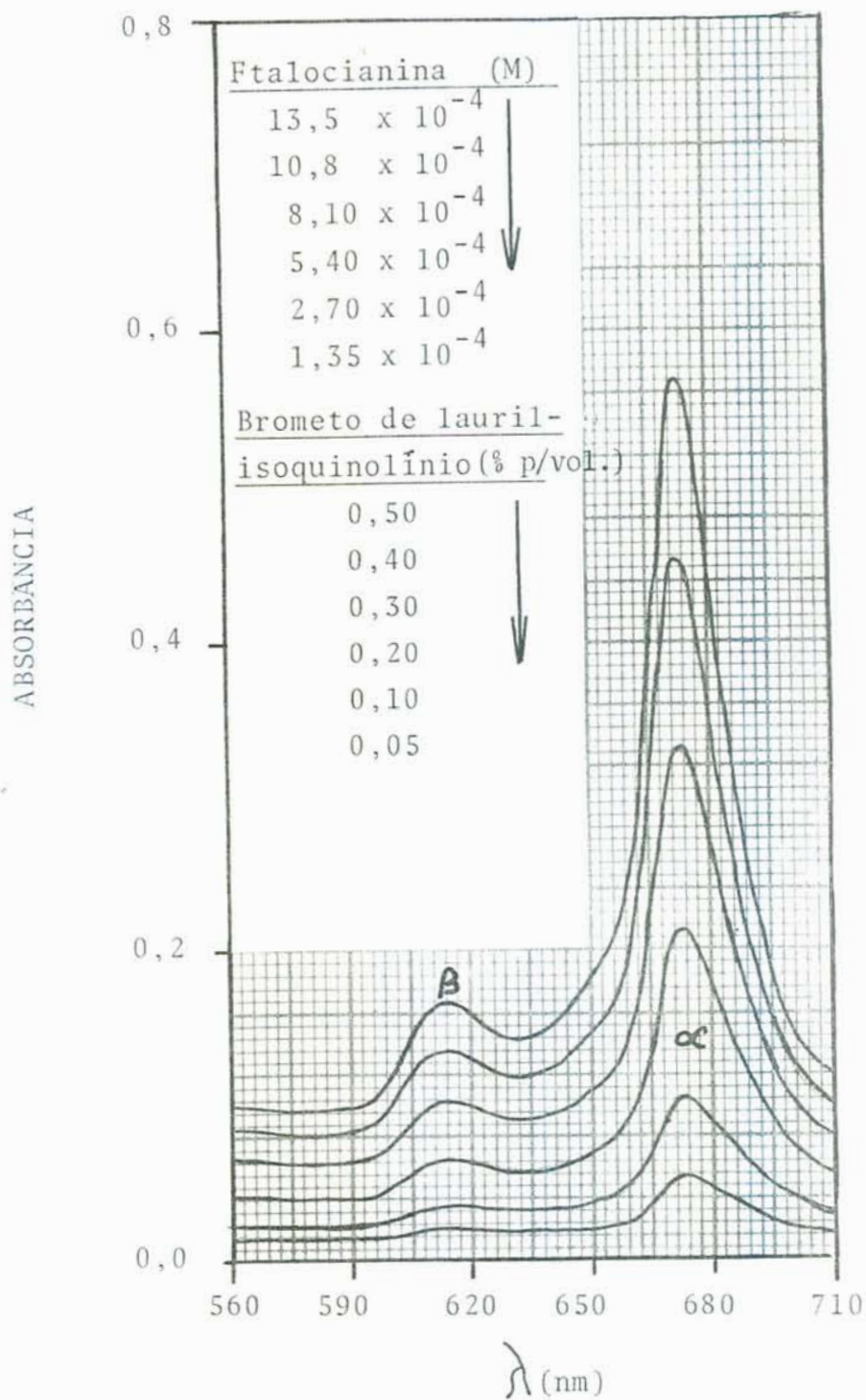


FIGURA 66 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE MAGNÉSIO FTALOCIANINA NA PRESENÇA DE MICELAS DE BROMETO DE LAURILISOQUINOLÍNIO, EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES,  $\lambda$  25° C.

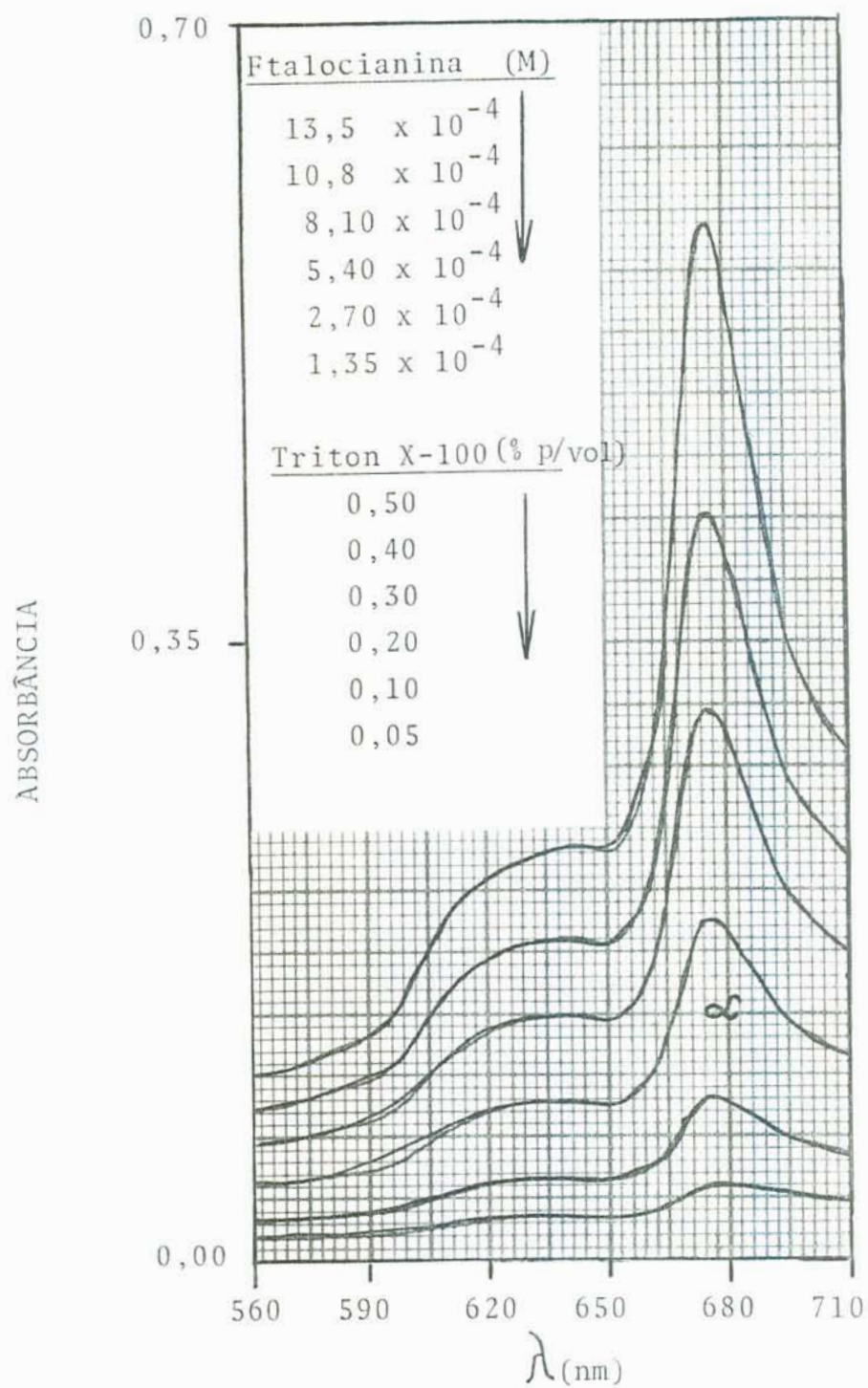


FIGURA 67 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE MAGNÉ-  
SIO FTALOCIANINA NA PRESENÇA DE MICELAS DE TRITON-  
-X-100, EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES,  $\lambda$  25° C.

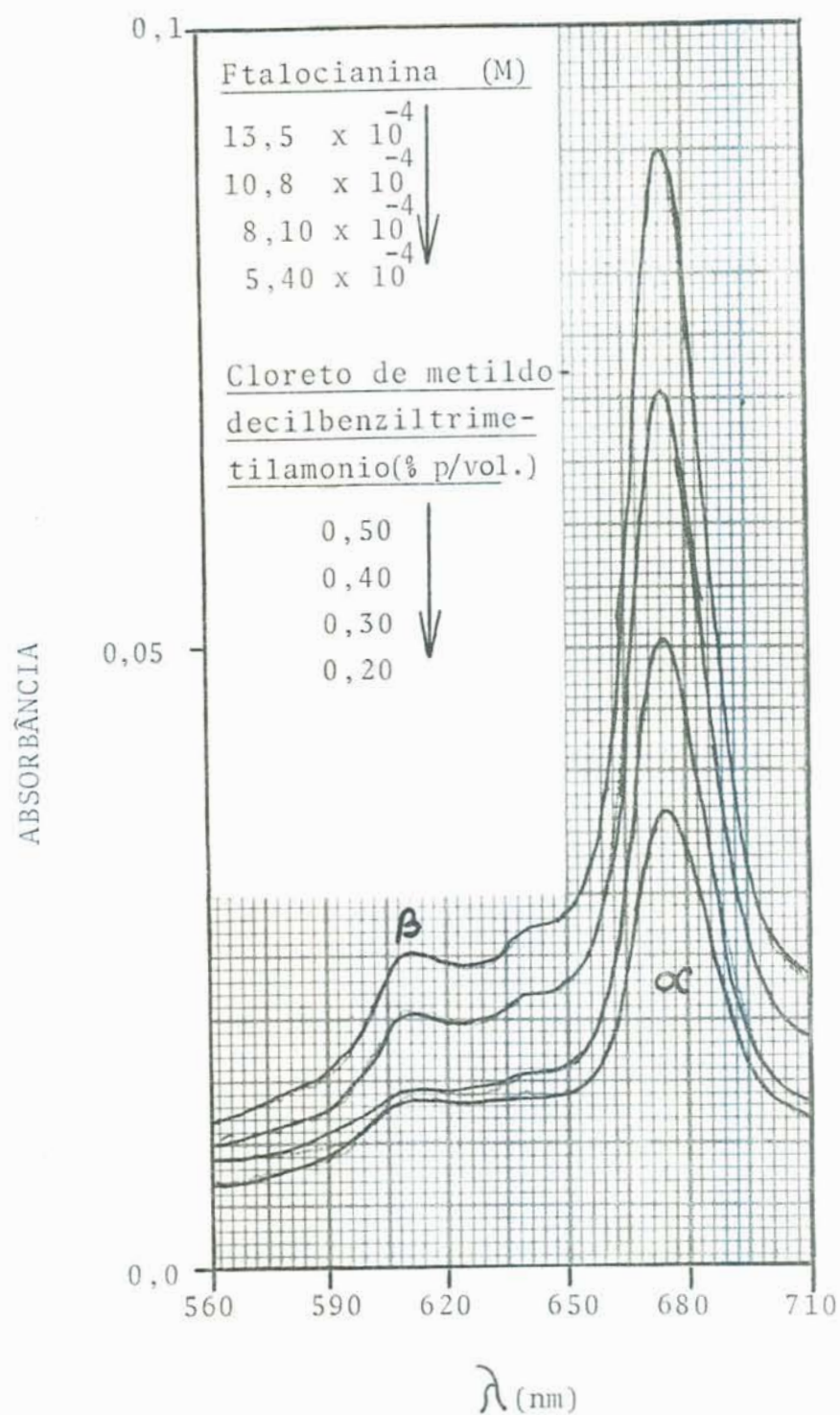


FIGURA 68 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE MAGNÉSIO FTALOCIANINA NA PRESENÇA DE MICELAS DE CLORETO DE METILDODECILBENZILTRIMETILAMÔNIO, EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES, À 25° C.

nol-1, DMSO.

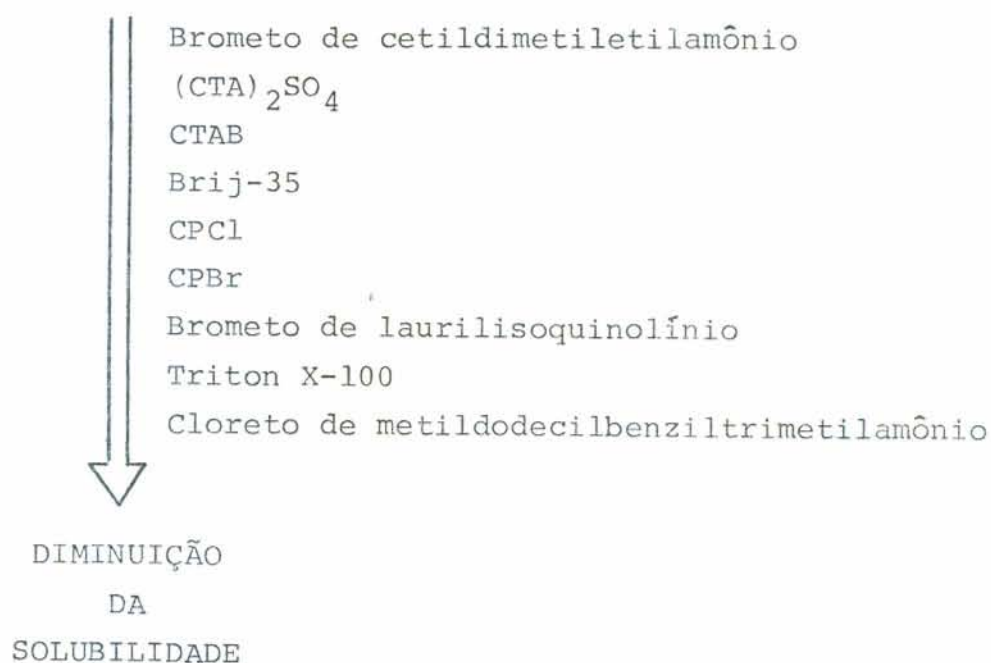
(2)  $(CTA)_2SO_4$ , CPBr, CTAB, Brij-35, brometo de laurilisoquinolínio ( $\lambda_{m\acute{a}x} \alpha = 673 \text{ nm}$ )  $\rightarrow$  tolueno, piridina.

(3) Cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio ( $\lambda_{max} \alpha = 675 \text{ nm}$ )  $\rightarrow$  monoclorobenzeno.

(4) Triton X-100 ( $\lambda_{m\acute{a}x} \alpha = 676 \text{ nm}$ )  $\rightarrow$  monoclorobenzeno, o-diclorobenzeno.

Na Tabela XIV estão caracterizados os surfatantes de acordo com a solubilidade da Mg-Pc, a  $25^{\circ}C$ ; pode-se constatar sua interação preferencial com surfatantes catiônicos de elevada polaridade na superfície micelar. De acordo com a Tabela XIV e em analogia ao estudo feito para solventes (Capítulo 4 - seção 2), pode-se considerar a Mg-Pc um corante catiônico.

TABELA XIV - Caracterização dos surfatantes de acordo com a solubilidade da magnésio ftalocianina, à  $25^{\circ}C$ .



O efeito salino sobre a solubilidade da Mg-Pc em soluções aquosas de surfatantes foi estudado adicionando cloreto de sódio (NaCl), em concentrações que variaram de  $10^{-1}$  a  $10^{-2}$  M. A solubilidade de Mg-Pc é sensível à sal, para brometo de cetildimetiletilamônio,  $(CTA)_2SO_4$ , CTAB e Brij-35, sendo observado um decréscimo significativo da solubilidade para os últimos dois surfatantes. Esta observação está de acordo com resultados descritos na literatura para sistemas semelhantes (3, 7, 14, 23).

#### 4.6 - ESPECTROS DE 1,4-DI(ISOPROPILAMINA) - ANTRAQUINONA - 9,10 [ OIL BLUE A ] EM VÁRIOS SOLVENTES E SOLUÇÕES AQUOSAS DE SURFATANTES

Os resultados experimentais demonstram que o Oil Blue A não é solúvel em água, apresentando porém grande solubilidade em muitos solventes orgânicos, tais como, DMSO, DMA, DMF, benzeno, piridina, monoclorobenzeno, tolueno, metanol, etanol, propanol-1, propanol-2, butanol-1, octanol-1. Alguns espectros experimentais representativos obtidos para soluções de Oil Blue A nos vários solventes estão ilustrados nas Figuras 69 à 73.

Foi também estudada a solubilização de Oil Blue A em soluções aquosas de vários surfatantes, incluindo NaLS, CTACl, brometo de cetildimetiletilamônio, Triton X-100, CPCl, Brij-35, cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio, brometo de laurilisoquinolínio, CTAB, CPBr. Os espectros experimentais representativos para algumas soluções aquosas de surfatantes estão ilustradas nas Figuras 74 à 81.

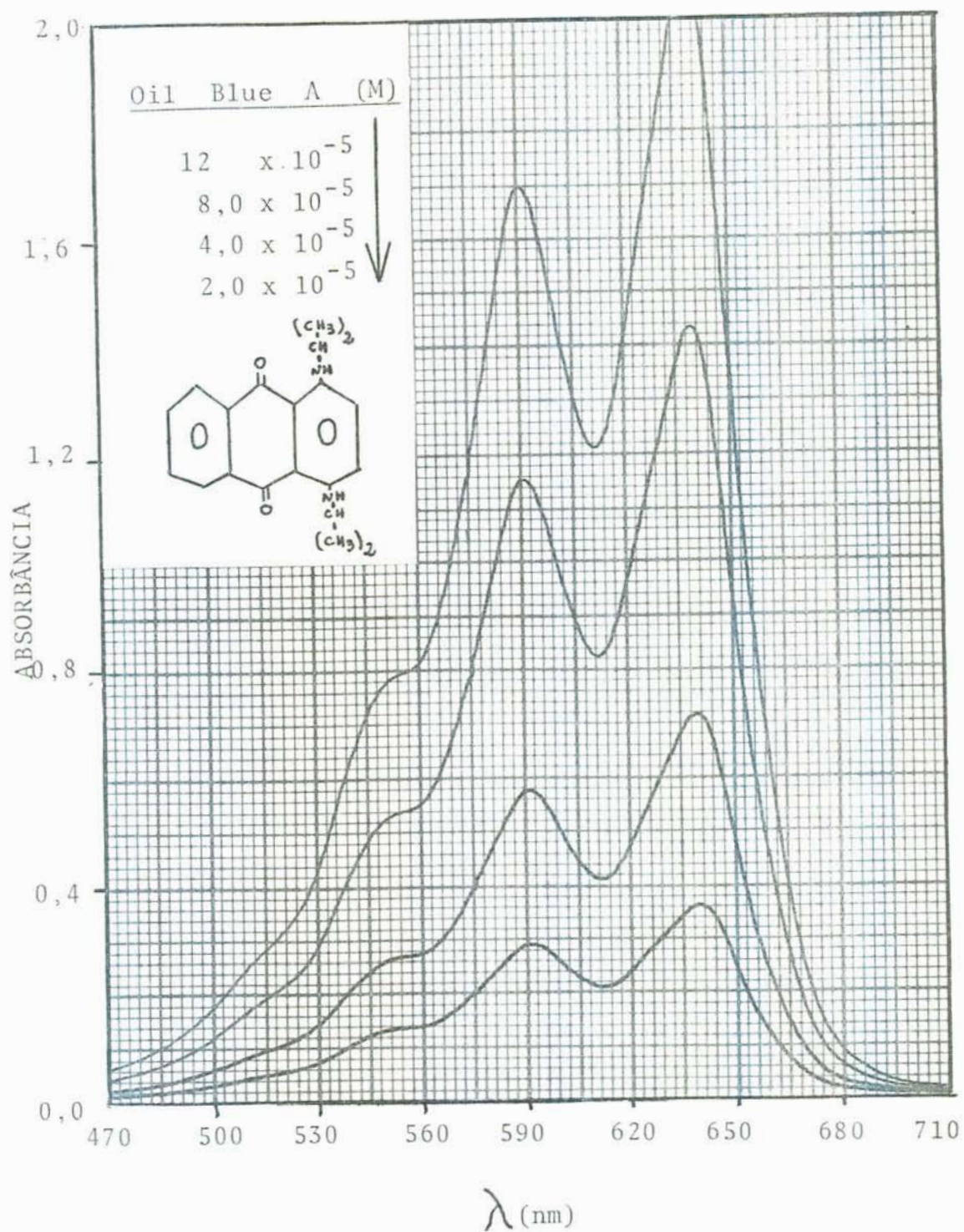


FIGURA 69 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE OIL BLUE A EM ETANOL À 25 ° C.



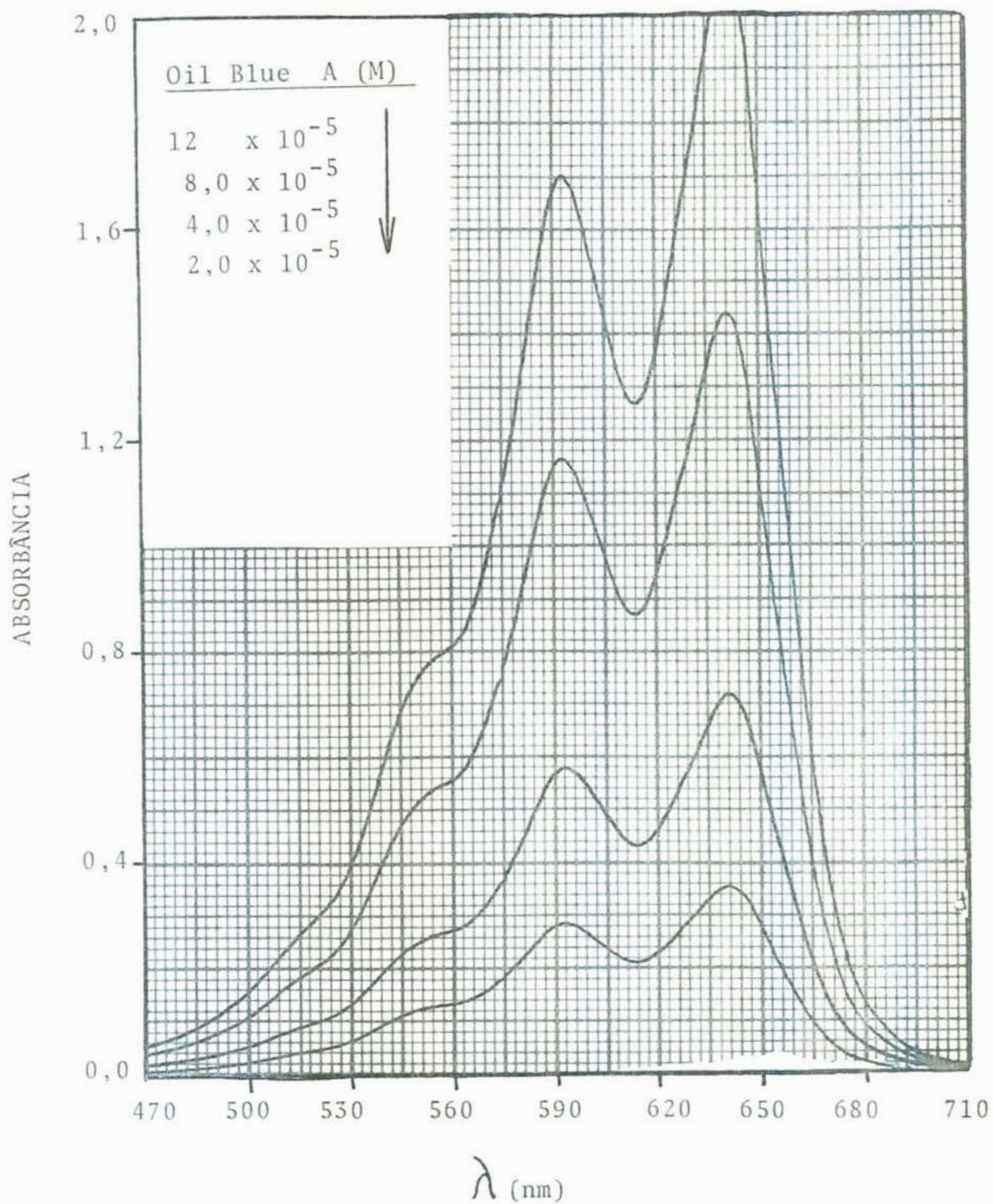


FIGURA 70 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE OIL BLUE A EM DIMETILSULFÓXIDO (DMSO),  $\lambda$  25° C.

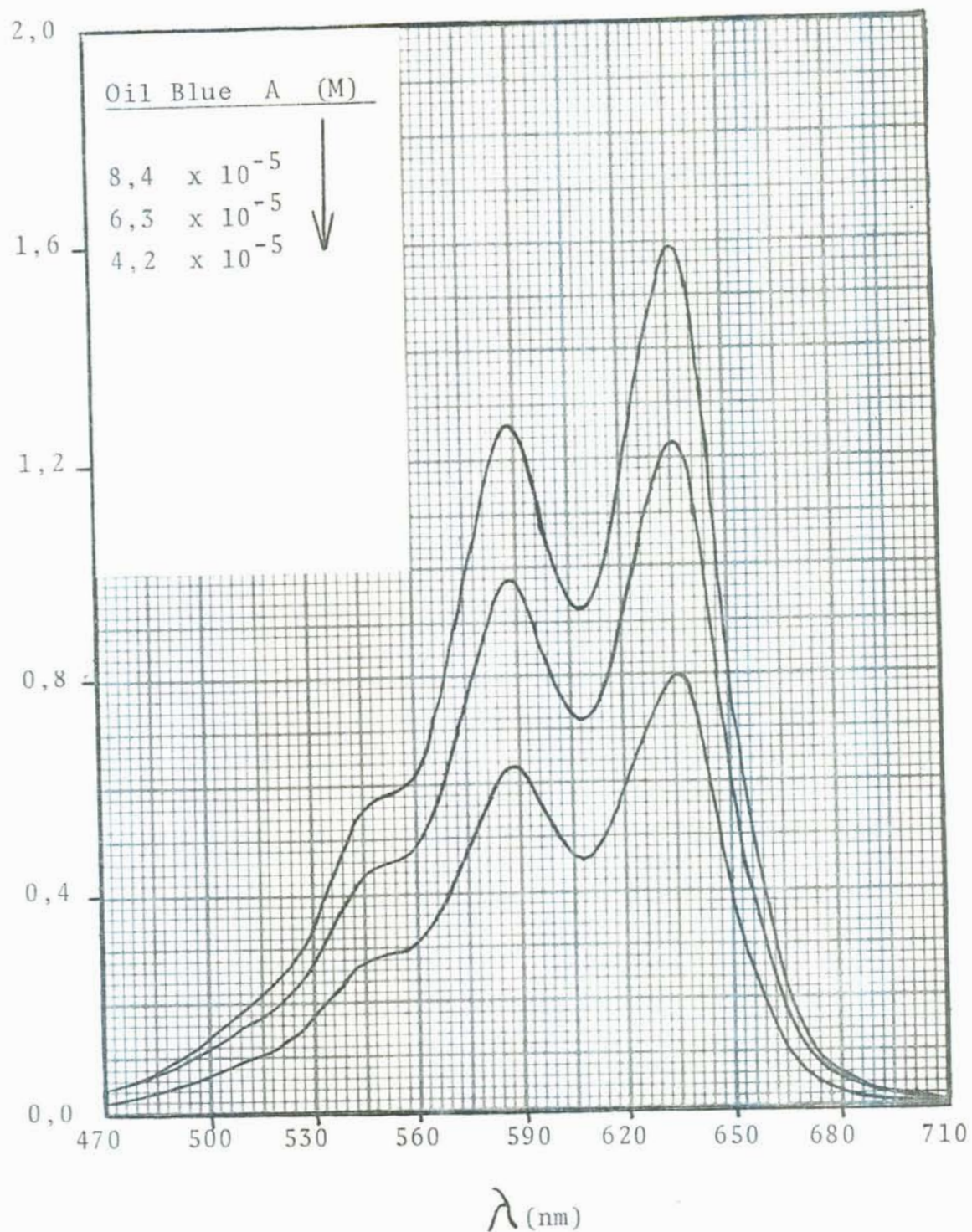


FIGURA 71 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE OIL BLUE A EM METANOL,  $\bar{\lambda}$  25° C.

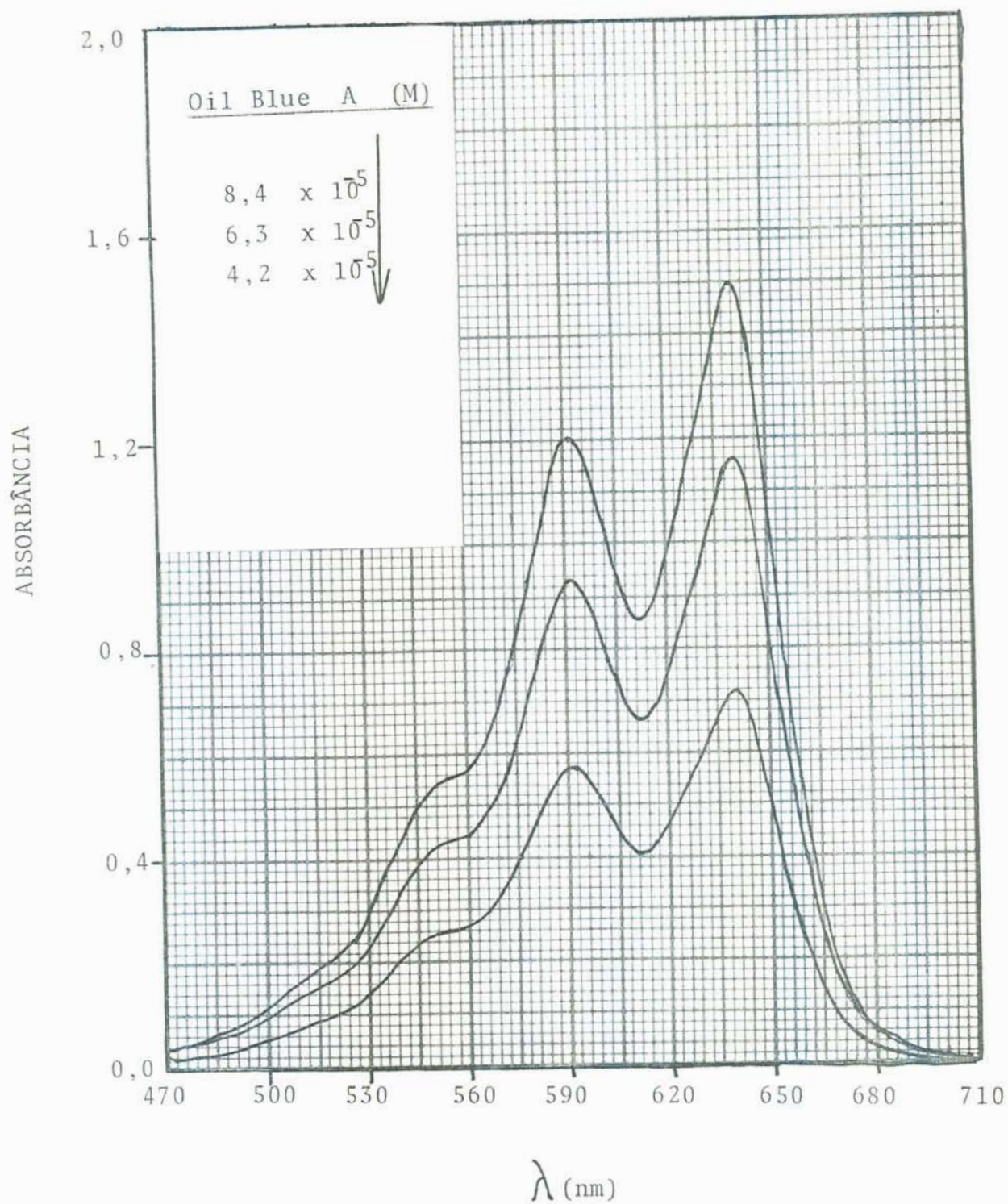


FIGURA 72 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE OIL BLUE A EM BUTANOL-1,  $\tilde{\Lambda}$  25° C.

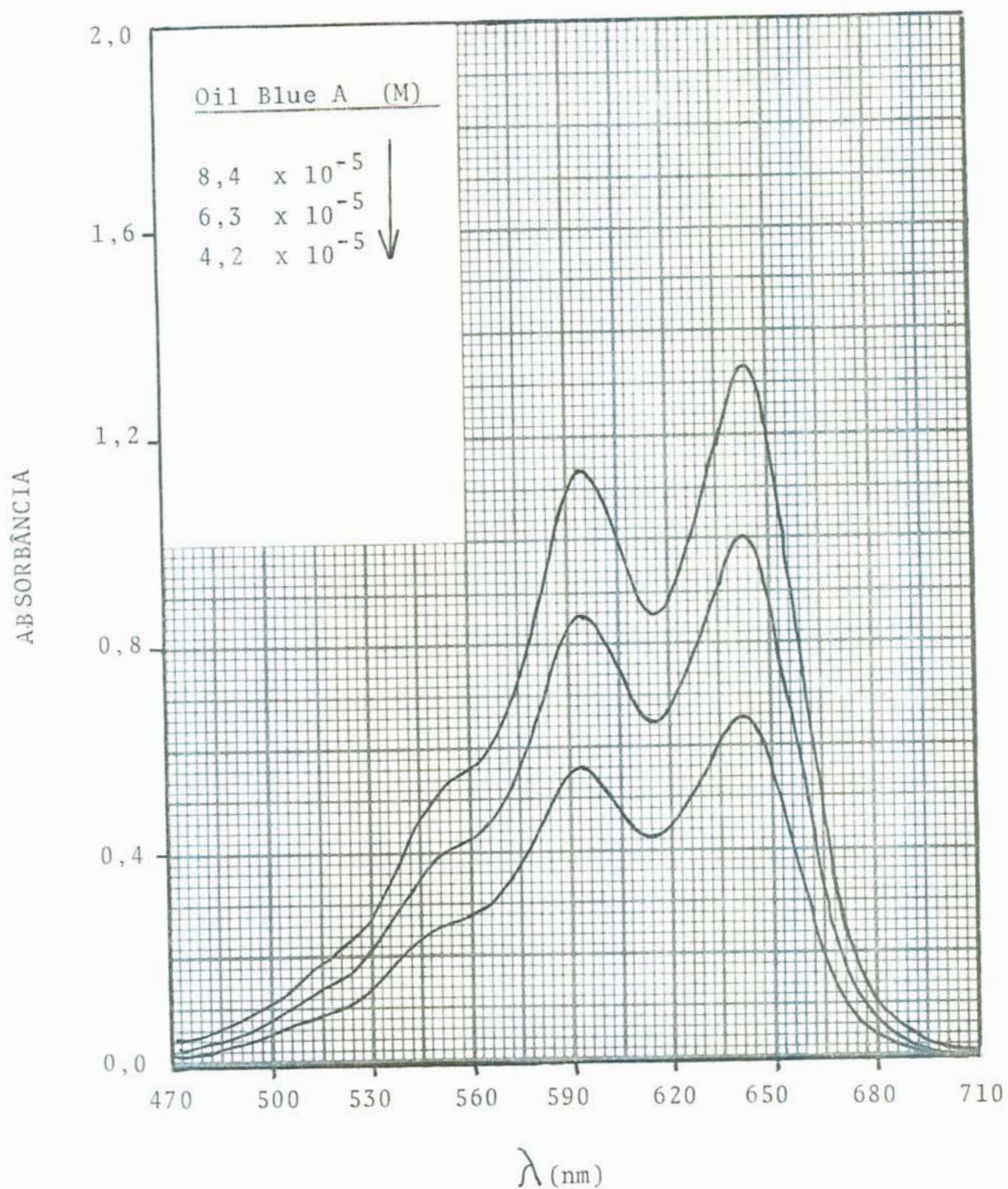


FIGURA 73 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE OIL BLUE A EM TOLUENO,  $\lambda$  25° C.

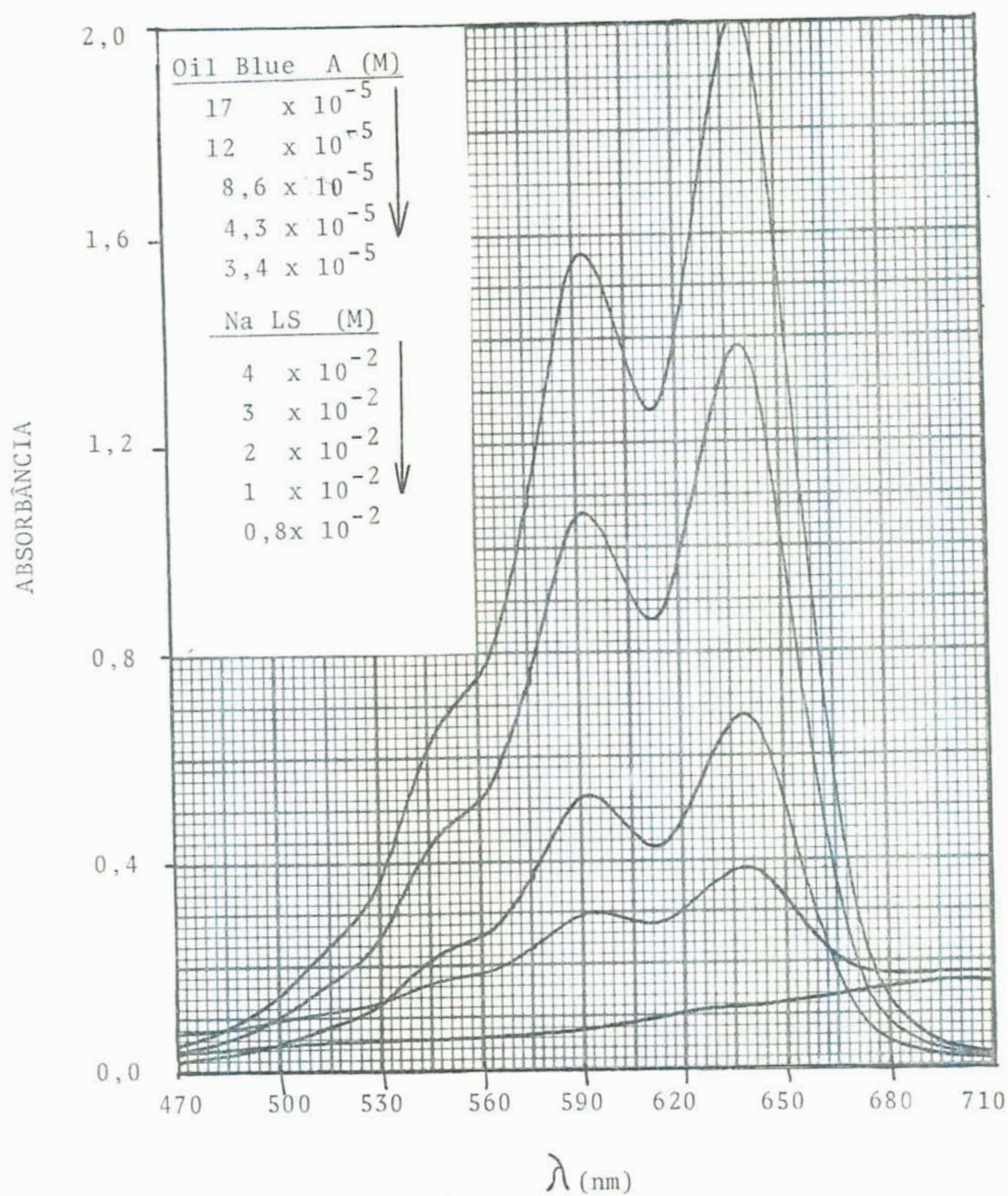


FIGURA 74 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE OIL BLUE A NA PRESENÇA DE MICELAS DE SÓDIO LAURIL SULFATO (NaLS) , EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES,  $\lambda$  25° C.

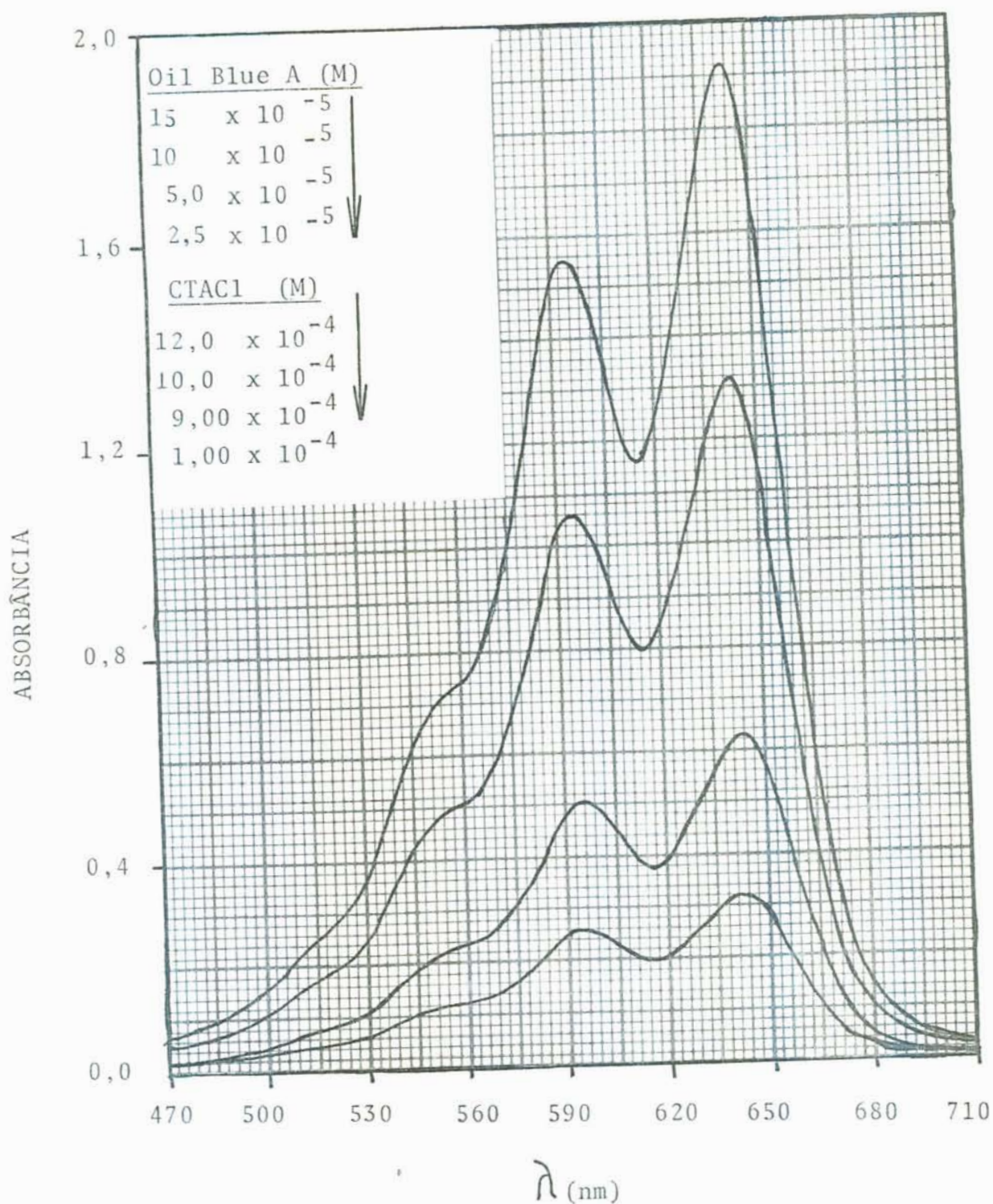


FIGURA 75 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE OIL BLUE A NA PRESENÇA DE MICELAS DE CLORETO DE CETILTRIMETILAMONIO (CTACl), EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES, À 25° C.

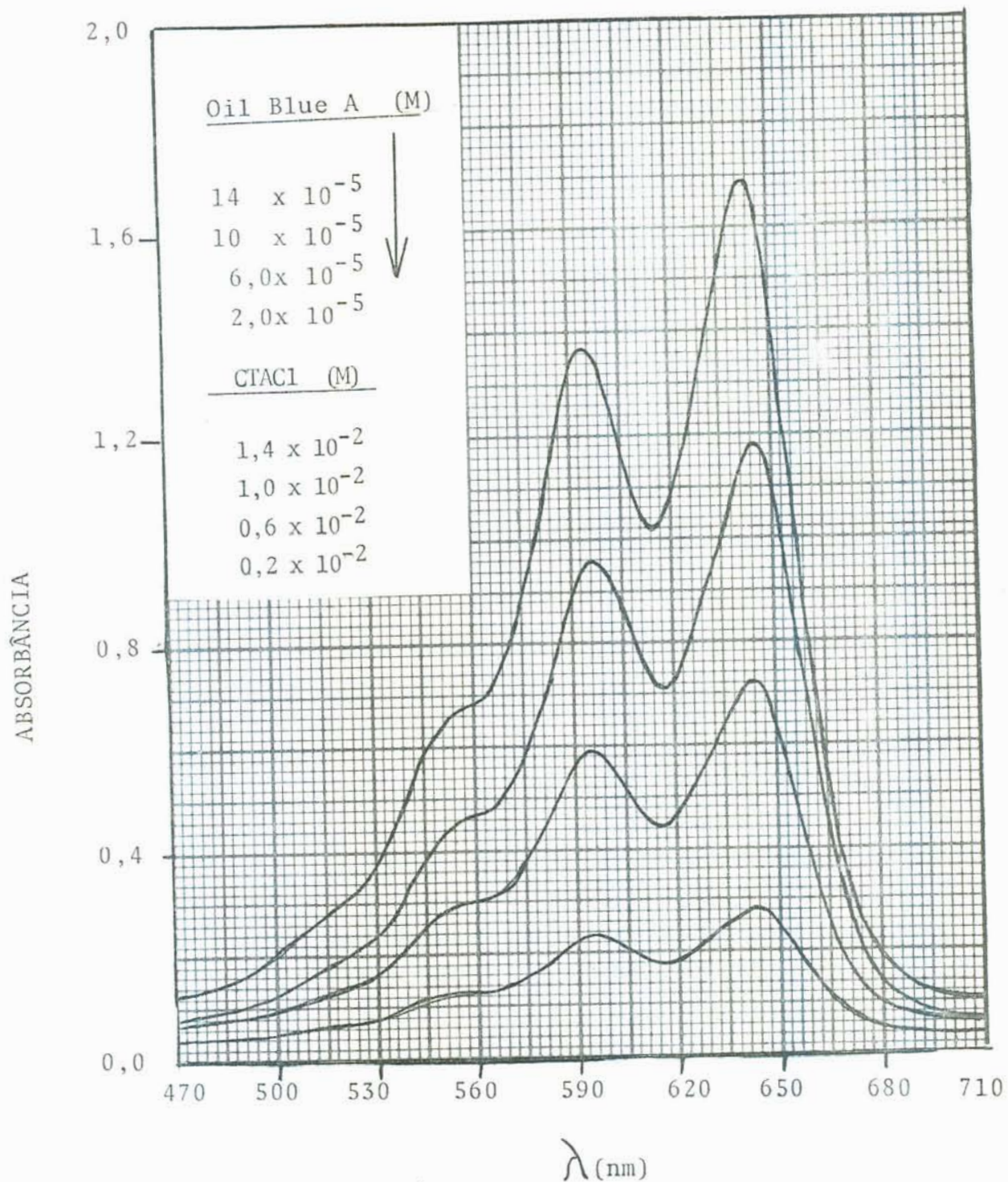


FIGURA 76 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE OIL BLUE A NA PRESENÇA DE MICELAS DE BROMETO DE CETILDIMETIL ETILAMONIO, EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES, À 25° C.

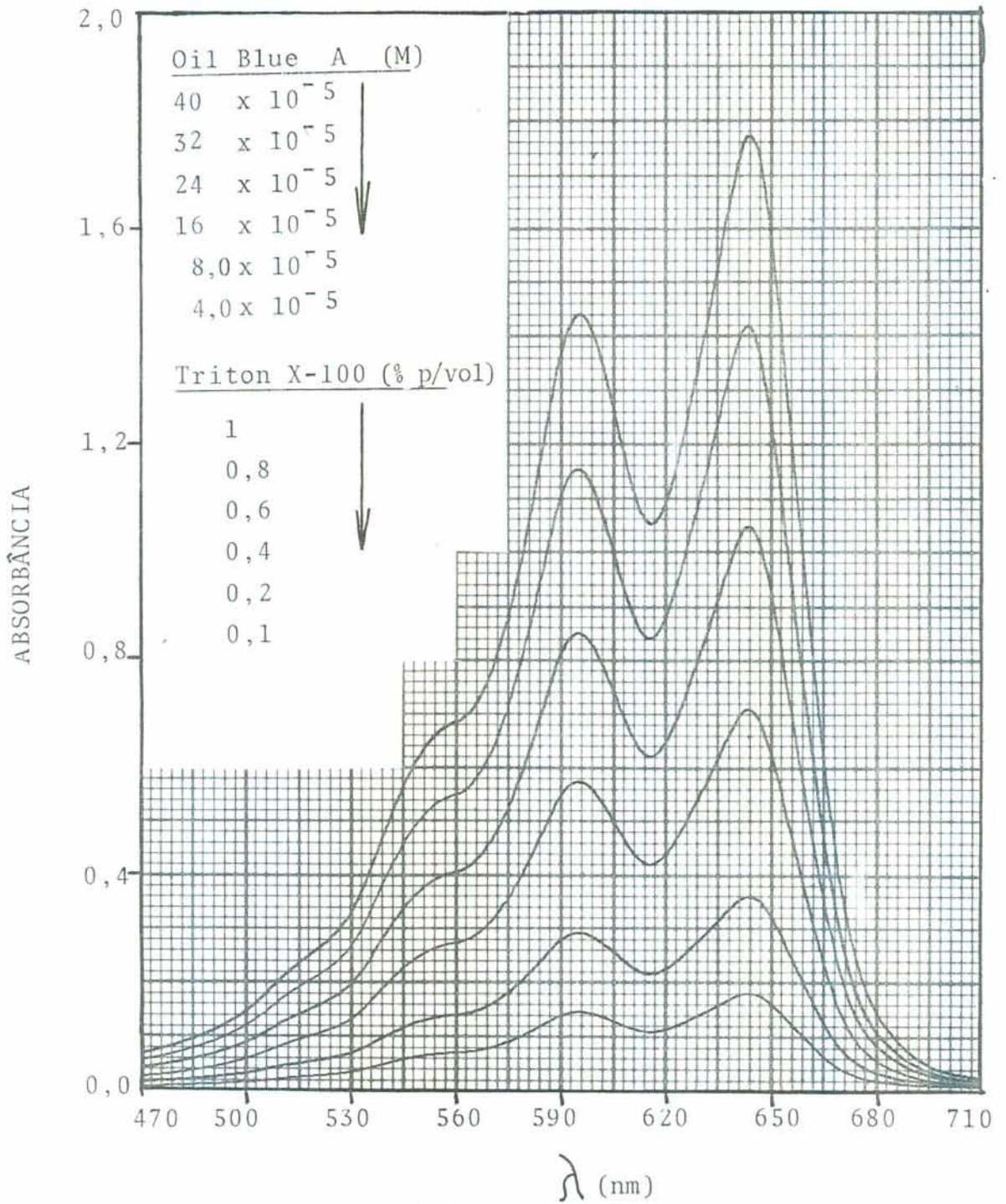


FIGURA 77 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE OIL BLUE A NA PRESENÇA DE MICELAS DE TRITON X-100, EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES, À 25° C.



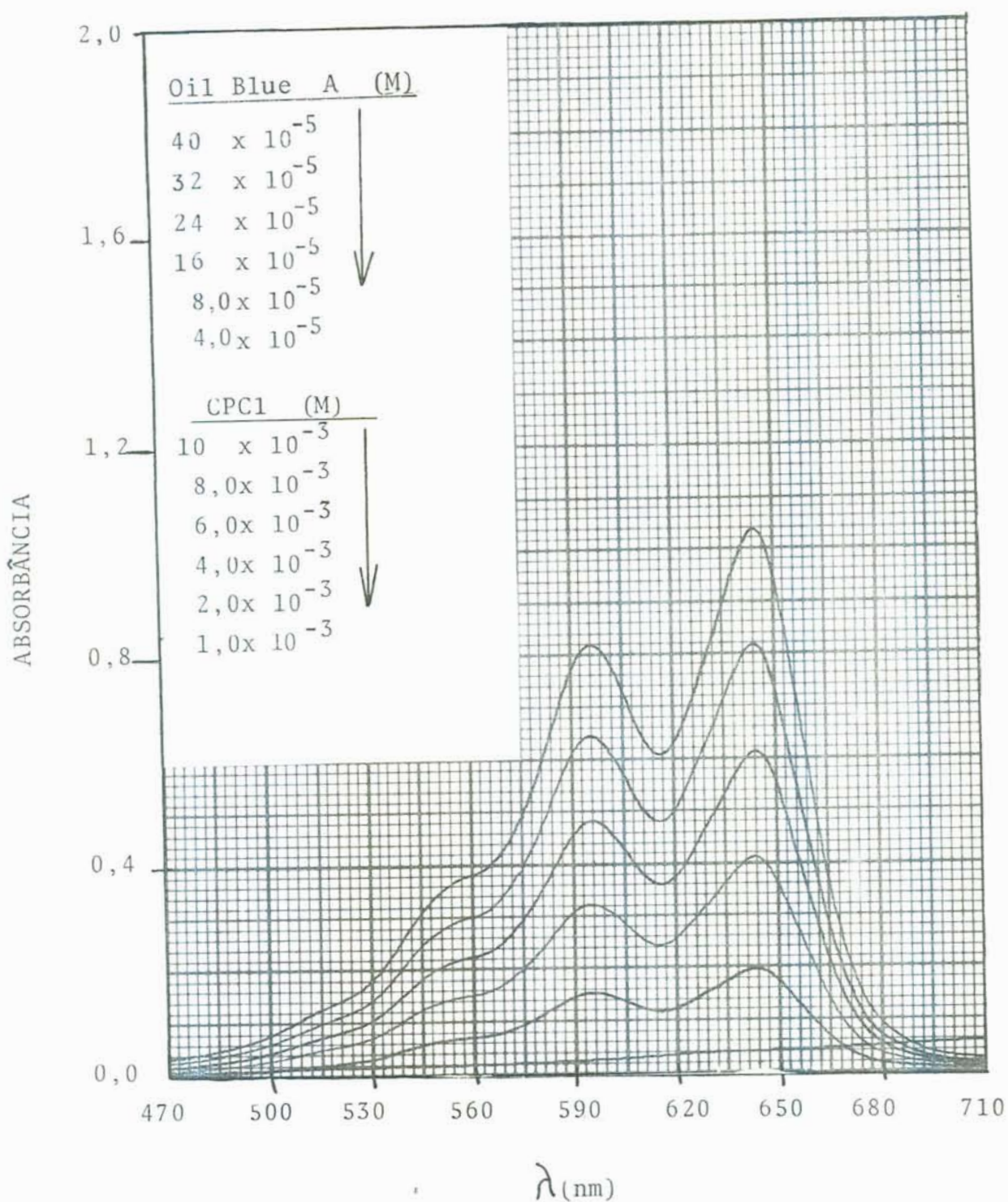


FIGURA 78 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE OIL BLUE A NA PRESENÇA DE MICELAS DE CLORETO DE CETILPIRIDÍ- NIO (CPC1), EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES, À 25° C.

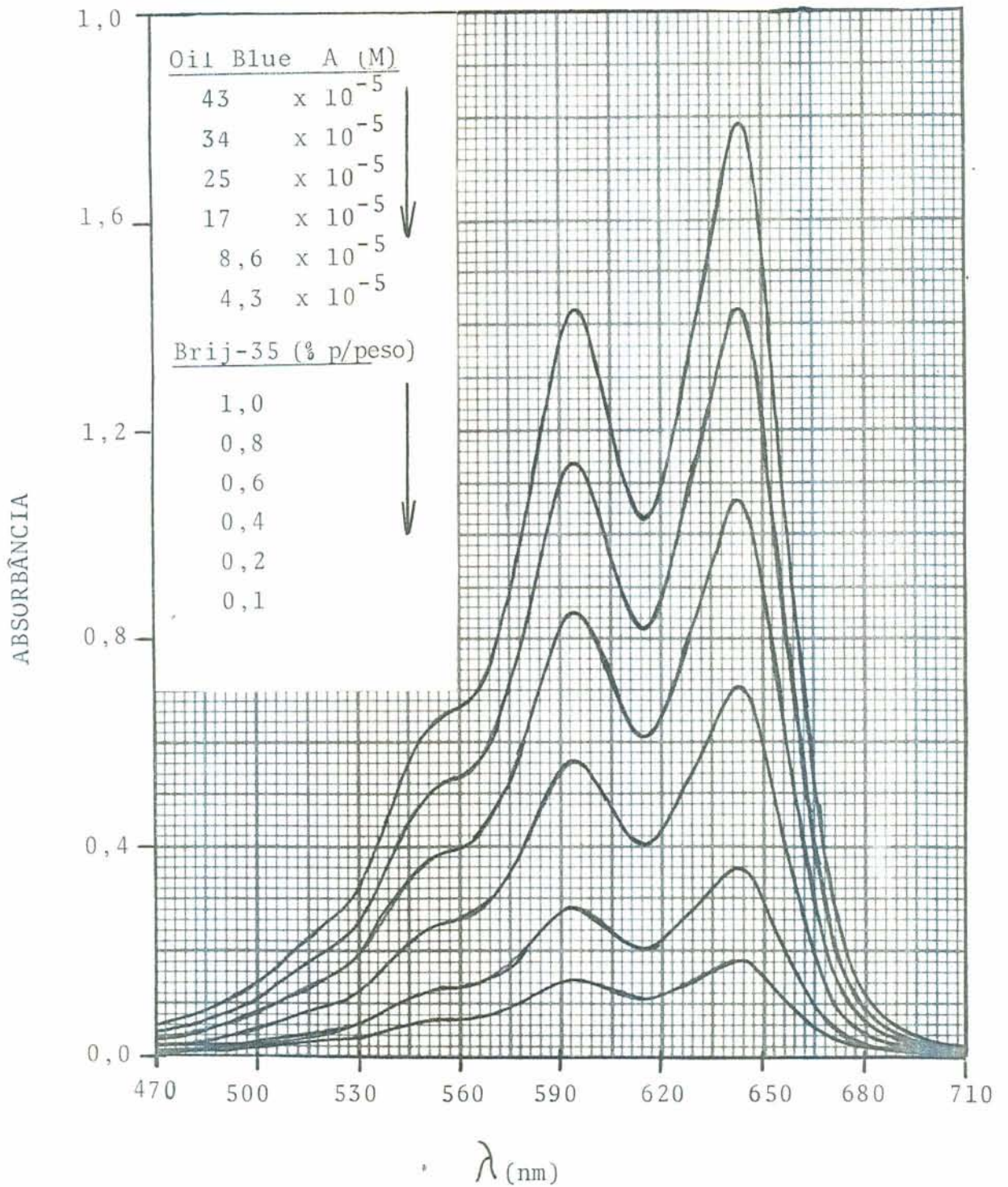


FIGURA 79 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE OIL BLUE A NA PRESENÇA DE MICELAS DE BRIJ-35, EM DIFERENTES / CONCENTRAÇÕES, À 25° C.

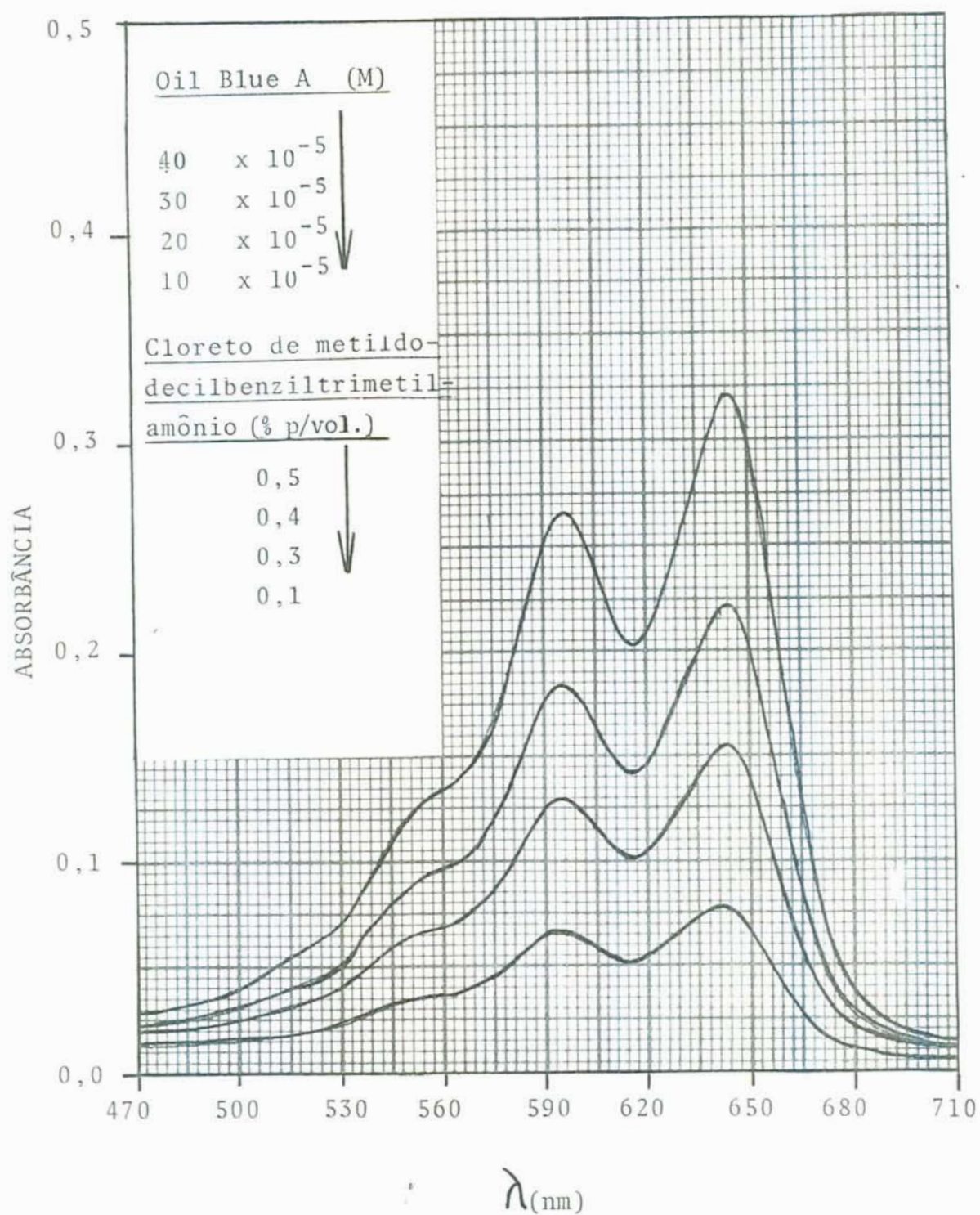


FIGURA 80 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE OIL BLUE A NA PRESENÇA DE MICELAS DE CLORETO DE METILDODECIL-BENZILTRIMETILAMÔNIO, EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES, À 25° C.

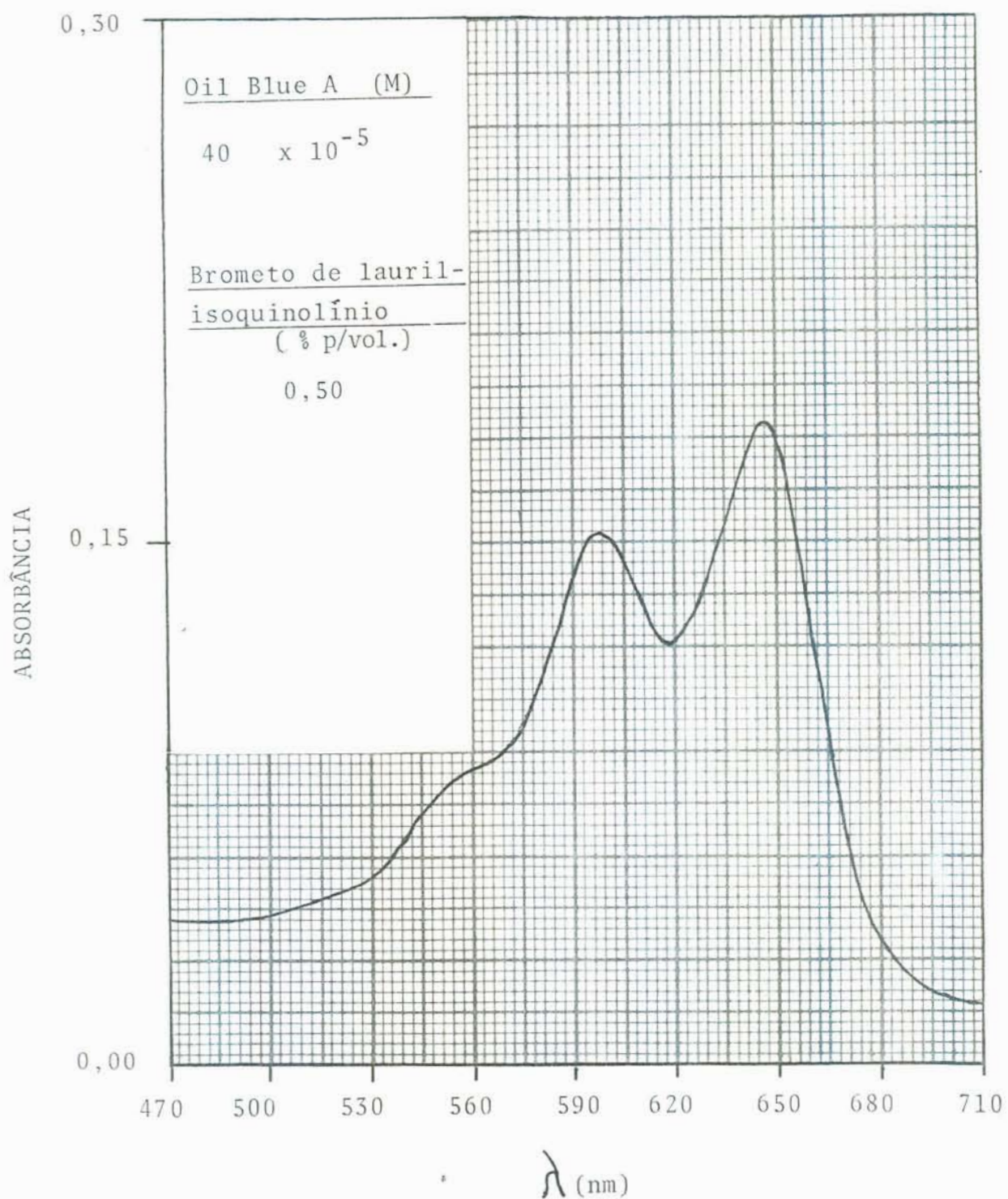


FIGURA 81 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÃO AQUOSA DE OIL BLUE A NA PRESENÇA DE MICELAS DE BROMETO DE LAURILISOQUINOLÍNIO, À 25° C.

O corante Oil Blue A apresentou diferentes valores de  $\lambda$  máx para os solventes e para os surfatantes estudados. Na Tabela XV está ilustrada a análise da correlação do  $\lambda$  máx dos solventes com o  $\lambda$  máx dos surfatantes.

Os espectros experimentais do Oil Blue A, em solventes (Figuras 69 à 73) e em soluções aquosas de surfatantes (Figuras 74 à 81), foram analisados em termos da Lei de Beer. A Figura 82 apresenta resultados obtidos em escala expandida, para todos os solventes estudados; a Figura 83 apresenta resultados obtidos para alguns surfatantes. O corante Oil Blue A apresenta relação linear da absorvância em função da concentração obedecendo a Lei de Beer, para os solventes e surfatantes estudados.

A Tabela XV foi obtida por análise das Figuras 82 e 83 e caracteriza a solubilidade e a interação do Oil Blue A nos diferentes solventes e soluções aquosas de surfatantes, constatando-se que o aumento do  $\lambda$  máx pode ser relacionado com a diminuição da solubilidade do corante orgânico, ou seja, a energia do sistema está em relação direta com a solubilidade do corante.

O corante 1,4-di(isopropilamina)-antraquinona-9,10, não apresenta propriedades ótimas de indicador, pois é sonda pouco sensível de acidez e basicidade, uma vez que sua solubilidade não varia significativamente em função do solvente.

A interação preferencial com o surfatante aniônico (NaLS) caracteriza o Oil Blue A como corante aniônico, estando em concordância com os estudos de cinética feitos por Miyashita e Hayano (38), que mediam taxas de penetração de co

TABELA XV. Análise do efeito do meio sobre o  $\lambda$  máx e caracterização dos solventes e surfatantes de acordo com a solubilidade de 1,4-Di(isopropilamina) - Antraquinona - 9,10 (Oil Blue A).

SOLVENTE $\lambda$ máx (nm)		SURFATANTE $\lambda$ máx (nm)
Metanol	- 637	
Etanol	- 639	NaLS - 639
Propanol-2	- 640	
DMA	- 640	
DMF	- 640	
DMSO	- 641	
Propanol-1	- 641	
Butanol-1	- 642	
		- CTACl - 644
Piridina	- 644	- Brometo de cetildimetilamônio - 644
Tolueno	- 644	- Triton X-100 - 644
Octanol-1	- 644	- CPCl - 644
		- Brij-35 - 644
		- Cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio - 644
Benzeno	- 645	
Monoclorobenzeno	- 647	- Brometo de laurilisoquinolínio - 646

↓  
DIMINUIÇÃO  
DA  
SOLUBILIDADE

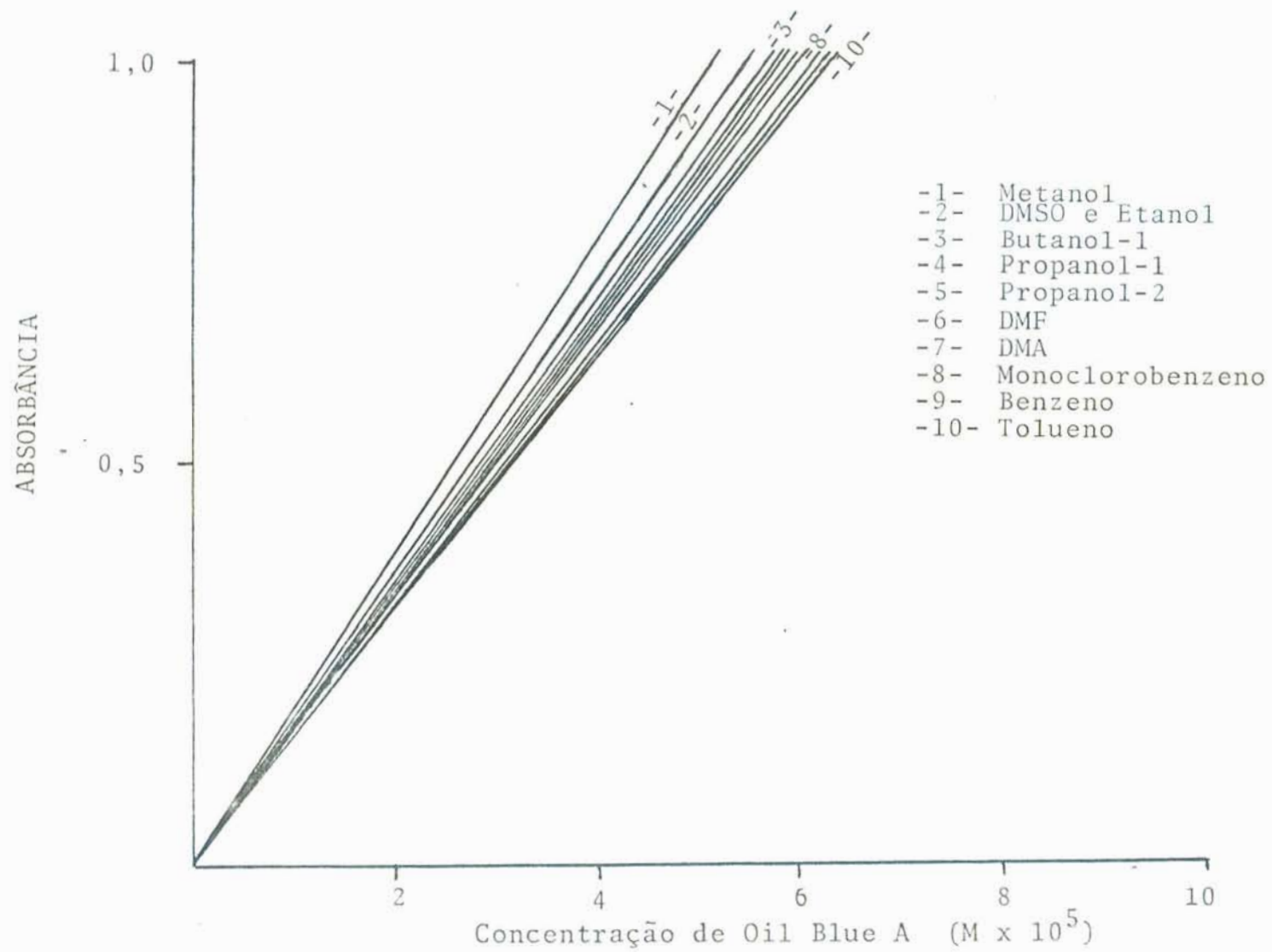


FIGURA 82 - REPRESENTAÇÃO DAS CURVAS DE BEER PARA 1,4-DI(ISOPROPILAMINA)-ANTRAQUINONA-9,10 [OIL BLUE A], EM DIFERENTES SOLVENTES,  $\lambda$  25° C.

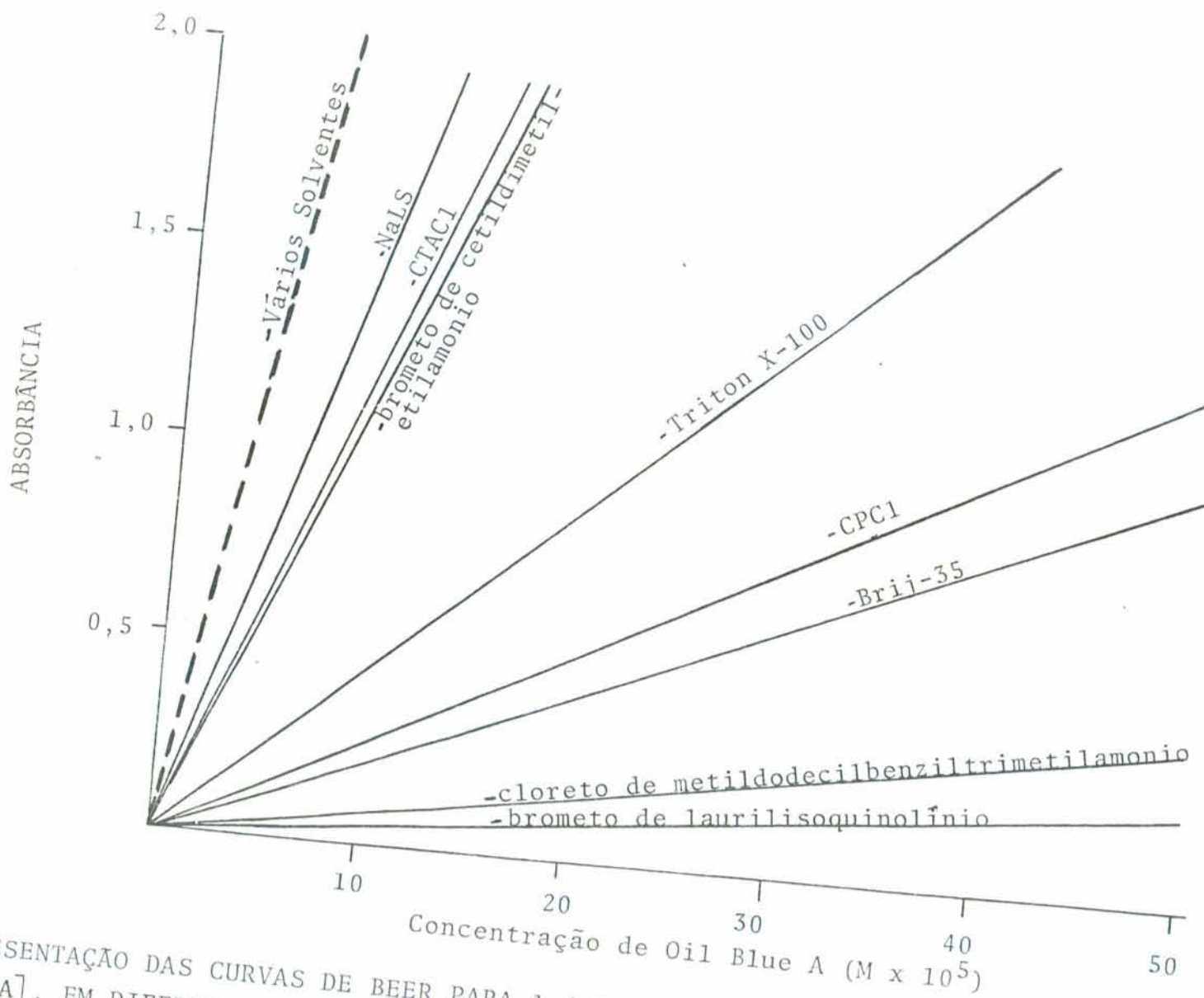


FIGURA 83 - REPRESENTAÇÃO DAS CURVAS DE BEER PARA 1,4-DI(ISOPROPILAMINA)-ANTRAQUINONA-9,10 [OIL BLUE A], EM DIFERENTES SOLUÇÕES AQUOSAS DE SURFATANTES, À 25° C.



rantes quinoídicos em micelas.

Um fato peculiar foi constatado em relação aos surfactantes catiônicos CTAB e CPBr, não ocorrendo interação entre as micelas e o pigmento, como se o  $\text{Br}^-$  atuasse como inibidor. Sugere-se impedimento espacial (efeitos estruturais)<sup>(78)</sup> e/ou, redução de polaridade na extremidade hidrofílica da micela<sup>(38)</sup>, em função da massa e volume atômico do bromo. O  $\text{Br}^-$  altera a polaridade na superfície micelar, tornando-a insuficiente e inibindo a interação com o corante.

O efeito salino foi estudado adicionando cloreto de sódio (NaCl), em concentrações que variram de  $10^{-1}$  à  $10^{-2}$  M. A solubilidade do Oil Blue A é modificada pela adição de sal para NaLS e CPCL, observando-se um significativo decréscimo de solubilidade em NaLS. Este fato confirma a classificação do Oil Blue A como corante catiônico<sup>(38, 93,94)</sup>.

Os resultados obtidos no presente trabalho são de interesse também devido à utilização do Oil Blue A, na determinação de coeficientes de difusão, em cristais líquidos<sup>(95,96)</sup>.

## C A P Í T U L O V

### CONCLUSÕES

Pelos resultados do presente trabalho, pode-se chegar à seguintes conclusões:

1 - Vários solventes orgânicos, tais como, o-dicloro**u**benzeno, piridina, monoclorobenzeno, tolueno, DMA, DMSO, DMF, N-metil-formamida, formamida, metanol, etanol, propanol-1, propanol-2, butanol-1, octanol-1, solubilizam significativamente Mg e Mn-Ftalocianina, sendo que Mg-Pc apresenta solubilidade maior, comparativamente à Mn-Pc. A Ni-Pc apresenta solubilidade em solventes tais como piridina, o-diclorobenzeno, tolueno, e a Co-Pc em piridina, o-diclorobenzeno, DMSO, DMF, sendo que a Co-Pc apresenta solubilidade mais pronunciada que Ni-Pc.

2 - A Mg e Mn-Ftalocianina são solubilizadas por diferentes soluções aquosas de surfatantes. A Mg-Pc apresenta solubilidade nos seguintes surfatantes: CTAB, CTACl, (CTA)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CPCl, CPBr, NaLS, Triton X-100, Brij-35, cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio; brometo de laurilisoquinolínio. A Mn-Pc apresenta solubilidade em Brij-35 e Triton X-100. A Mg-Pc apresenta solubilidade bem mais significativa que Mn-Pc, com os surfatantes estudados.

3 - Em função da interação com solventes a Mn-Pc pode ser classificada com o um indicador ácido e Mg-Pc um indicador básico. Pelos estudos feitos, por analogia eletrônica, Ni-Pc é um indicador ácido e Co-Pc um indicador básico.

4 - Para o indicador ácido, Mn-Pc, foi confirmada uma alta suscetibilidade do máximo da banda  $\alpha$  em função do solvente. As variações energéticas que ocorrem nas transições eletrônicas são atribuídas ao ordenamento estrutural do soluto em relação ao meio. Mn-Pc apresenta moléculas menos ordenadas e mais facilmente moduláveis pelos efeitos de solvente.

5 - Considerando a interação com surfatantes, pode-se caracterizar a Mn-Pc como corante aniônico e a Mg-Pc como corante catiônico.

6 - Os espectros de Mn e Mg-Pc apresentam propriedades espectroscópicas similares, uma vez que as transições  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$  caracterizam as bandas do espectro das ftalocianinas; tais transições foram descritas neste trabalho. Tendo em vista ser o Mn um metal d, foram também identificadas as bandas  $M \rightarrow L$  e d-d para Mn-Pc. As transições d-d faltam para o Mg, tendo este elemento somente elétrons 3s na esfera de coordenação.

7 - O corante Oil Blue A é solúvel em vários solventes orgânicos, tais como, DMSO, DMF, DMA, tolueno, benzeno, piridina, monoclorobenzeno, álcoois ( 1 a 8 carbonos ), e apresenta solubilidade em soluções aquosas de surfatantes, tais como, NaLS, CPCl, Triton X-100, Brij-35, brometo de cetildimetiletilamônio, cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio, brometo de laurilisoquinolínio.

8 - Em função da interação com solventes, pode-se deduzir que o corante 1,4 - di (isopropilamina) - antraquinona - 9,10 [Oil Blue A] , é um indicador ácido-básico pouco sensível.

9 - Em função de sua interação com surfatantes, ficam evidenciadas características de corante aniônico.

## C A P Í T U L O VI

### SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Sugere-se continuar o presente trabalho com um número maior de solventes que apresentem propriedades de solubilização dos pigmentos em estudo. O mesmo procedimento pode ser tomado em relação à surfatantes com tais características. Para identificar a posição do "analyte" (Pc e corante) na micela, torna-se necessária a utilização de sondas analíticas mais específicas, tais sejam, fluorescência, infra-vermelho (IV), ressonância nuclear magnética (RNM), o que enriquecerá substancialmente a continuação deste trabalho.

O estudo das ftalocianinas pode ser ampliado com um número maior de metais de mesmo período, podendo ser estendido à comparações de raio atômico entre metais de períodos diferentes. Objeto de investigação semelhante pode ser feito à ftalocianinas de metais de transição interna (lantanídeos e actinídeos), tendo em vista a importância teórico-prática.

Um outro aspecto interessante seria o estudo das propriedades físico-químicas, de películas de ftalocianinas e surfatantes.

## CAPÍTULO VII

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) HARTLEY, G.S. *Aqueous Solution of Paraffin Chain Salts*. Hermann, Paris, 1936.
- (2) ELWORTHY, P.H.; FLORENCE, A.T.; Mc FAIRLANE, C.B. *Solubilization by Surface Active Agents and its Applications in Chemistry and Biological Sciences*. Chapman and Hall, London, 1968.
- (3) FENDLER, J.H. & FENDLER, E.J. *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*. Academic Press, New York, 1975.
- (4) TANFORD, C. *The Hydrophobic Effect; Formation of Micelles and Biological Membranes*. John Wiley and Sons, New York, 1973.
- (5) IONESCU, L.G. *Surfactants and Micelles*. Monograph, University of Detroit, Detroit, Michigan, 1976.
- (6) MITTAL, K.L. & MUKERJEE, P. *The Wide World of Micelles in Micellization, Solubilization and Microemulsions*. K.L. Mittal Ed., Plenum Press, New York, p.1, 1977.
- (7) AIDO, H.M.T. *Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas na Presença de Sais*. Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, SC., 1981.
- (8) DE PAULA SOARES MOL FILHO, F. *Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas de Alcoóis*. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC., 1980.
- (9) TURRO, N.J.; GRÄTZEL, M.; BRAUN, A.M. Photophysical and Photochemical Processes in Micellar Systems. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19: 675-696, 1980.
- (10) NAGY, J.B. Structure, Solubilizing Properties and Catalysis by Reversed Micelles, in *Solution Behaviour of Surfactants*. K.L. Mittal & E.J. Fendler, Eds. Plenum Press, New York, Vol.2, p.743, 1982.
- (11) FENDLER, J.H. Interactions and Reactions in Reversed Micellar Systems. *Acc. Chem. Res.*, 9: 153, 1976.
- (12) LOVE, L.J.C.; DORSEY, J.G.; HABARTA, J.G. The Micelle - Analytical Chemistry Interface. *Anal. Chem.*, 56(11): 1132A-1148A, 1984.

- (13) HINZE, W.L. Use of Surfactant and Micellar Systems in Analytical Chemistry in *Solution Chemistry of Surfactants*. K.L. Mittal, Ed. Vol.1, p.79, 1979.
- (14) BUNTON, C.A. Micellar Catalysis and Inhibition. *Pure Appl. Chem.*, 49: 969, 1977.
- (15) ADAMSON, A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*. Interscience, New York, 1967.
- (16) SHAW, D.J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. Butterworths, London, 1980.
- (17) CALLAHAN, J.H. & COOK, K.D. Mechanism of Surfactant-Induced Changes in the Visible Spectrometry of Metal-Chrome Azurol S Complexes. *Anal. Chem.*, 56: 9, 1984.
- (18) ALMGREN, M.; GRIESER, F.; THOMAS, J.K. Dynamic and Static Aspects of Solubilization of Neutral Arenes in Ionic Micellar Solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 101(2): 279-291, 1979.
- (19) GILLES, P. *Instant. Chim.*, 5: 27-31, 1970.
- (20) STRYER, L. *Biochemistry*. W.H. Freeman and Company, San Francisco, 1975.
- (21) WOLD, F. *Macromolecules: Structure and Function*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1971.
- (22) TSANG, J.K. *Interaction of Respiratory Pigments with Surfactants*. Master's Thesis, New Mexico Highlands University, Las Vegas, New Mexico, 1975.
- (23) PREVIATI, M. *Interação de Pigmentos Biológicos com Agentes Tenso-Ativos*. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC., 1983.
- (24) PARSONS, D.S. *Biological Membranes*. Clarendon Press, Oxford, 1975.
- (25) VILLANUEVA, J.R. & PONS, F. *Membranes: Structure and Function*. Academic Press, London, 1970.
- (26) JONES, M.N. *Biological Interfaces*. Elsevier, Amsterdam, 1975.
- (27) CADENHEAD, D.A. Film Balance Studies of Membrane Lipids and Related Molecules. *J. Chem. Educ.*, 49(3), 1973.
- (28) GORTER, E. & GREDEL, F. On Bimolecular Layers of Lipids on the Chromocytes of the Blood. *J. Exp. Med.*, 41: 439, 1925.

- (29) DANIELLI, J.F. & DAVSON, H. The Permeability of thin Films. *J. Cellular Comp. Physiol.*, 5: 495-508, 1935.
- (30) BENSON, A.A. A Dynamic Model for Biological Membranes. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 43: 265, 1956.
- (31) SINGER, S.J. & NICOLSON, G.L. Fluid Mosaic Model of the Structure of Cell Membranes. *Science*, 175: 720-731, 1972.
- (32) VANDERKOOI, G. & GREEN, D.E. Biological Membrane Structure. I. The Protein Crystal Model for Membranes. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, 66: 615-621, 1970.
- (33) TUNDO, P.; KIPPENBERGER, D.J.; KLAHN, P.L.; PRIETO, N.E.; JAO, T.C.; FENDLER, J.H. Functionally Polymerized Surfactant Vesicles. Synthesis and Characterization. *J. Am. Chem. Soc.*, 104: 456-461, 1982.
- (34) FENDLER, J.H. Microemulsions, Micelles and Vesicles as Media for Membrane Mimetic Photochemistry. *J. Phys. Chem.*, 84: 1485, 1980.
- (35) RIECHE, A. *Grundriss der Technischen Organischen Chemie*. S. Hirzel Verlag, Leipzig, D.D.R., 1967.
- (36) FÚRIA, A. *Noções de Tecnologia Química Especializada*. Ed. Rev. Bras. de Química, Vol.III, 1971.
- (37) BUTLER, I.S. & FURBACHER, R.J. Chemistry and Artists' Pigments. *J. Chem. Educ.*, 62(4): 334-336, 1985.
- (38) MIYASHITA, Y. & HAYANO, S. Kinetic Study Penetration of an Anionic Dye into Surfactant Micelles - Chemistry Letters. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 987-990, 1978.
- (39) BATTERSBY, A.R. & Mc DONALD, E. Origin of the Pigments of Life: The Type III Problem in Porphyrin Biosynthesis. *J. Am. Chem. Soc.*, 12: 14, 1979.
- (40) BOGORAD, L. *Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments* - T.W. Goodwin - Chlorophyll Biosynthesis. Cap.2, 1965.
- (41) GOUTERMAN, M. Spectra of Porphyrins. *J. Mol. Spectrosc.*, 6: 138, 1961.
- (42) WHITTINGHAM, C.P. *Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments* - T.W. Goodwin - Function in Photosynthesis. Cap. 13, 1965.
- (43) BURNETT, J.H. *Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments* - T.W. Goodwin - Function of Carotenoids other than in Photosynthesis. Cap.14, 1965.



- (44) IONESCU, L.G. & TSANG, J.K. Interaction of Ferrimyoglobin with Surfactants. *Rev. Roum. Biochim.*, 15: 211-218, 1978.
- (45) IONESCU, L.G. & TSANG, J.K. Interaction of Surfactants with Myoglobin. *Bull., N. Mex. Acad. Sci.*, 16(2): 27, 1975.
- (46) IONESCU, L.G. & CZERNIAWSKI, B.J. Interaction of Ferriprotoporphyrim IX with Cetyltrimethylammonium Bromide. *Rev. Roum. Biochim.*, 18: 103-111, 1981.
- (47) LEHNINGER, A.L. *Biochemistry*. Worth Publishers, Inc., 1975.
- (48) HUHEEY, J.R. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. New York, Harper & Row, Cap.16, 1972.
- (49) COTTON, F.A. & WILKINSON, G. *Advanced Inorganic Chemistry*. Interscience Publishers, New York, 1972.
- (50) DOUGLAS, B.E. & Mc DANIEL, D.H. *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*. Blaisdell Publishing Company, Waltham, Massachusetts, 1972.
- (51) OCHIAI, E.I. *Bioinorganic Chemistry - An Introduction*. Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1977.
- (52) SCHILDCROUT, S.M. Temperature - Dependent vs. Double Ionization in the Mass Spectra os Phthalocyanine and its Metal (II) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 105: 3852-3855, 1983.
- (53) GOUTERMAN, M. Study of the Effects of Substitution on the Absorption Spectra of Porphyrin. *J. Chem. Phys.*, 30: 1139, 1959.
- (54) GOUTERMAN, M. *The Porphyrins*. Academic Press Inc., Vol.III, Cap.1, 1978.
- (55) DAHLBERG, S.C. & MUSSER, M.E. The effect of the Central Ligand on the Surface Photovoltage of Phthalocyanine Films. *J. Chem. Phys.*, 70: 5021-5025, 1979.
- (56) MAROIE, S.; SAVY, M.; VERBIST, J.J. ESCA and EPR Studies of Monomer, Dimer, and Polymer Iron Phthalocyanines: Involvements for the Electrocatalysis of O<sub>2</sub> Reduction. *Inorg. Chem.*, 18: 2560-2567, 1979.
- (57) MULLINS, C.O. & KAPLAN, M. Perturbed Angular Correlation Studies of Indium Metalloporphyrin Complexes. *J. Chem. Phys.*, 79(9): 4475-4488, 1983.

- (58) KARWEIK, D.H. & WINOGRAD, N. Nitrogen Charge Distributions in Free-Base Porphyrins, Metalloporphyrins, and Their Reduced Analogues Observed by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Inorganic Chemistry*, 15(10): 2336-2342, 1976.
- (59) SUTTON, D. *Electronic Spectra of Transition Metal Complexes*. Mc Graw Hill, New York, 1968.
- (60) FÜSTÖSS-WEGNER, M. A Study of the Phase Behaviour of Metal-Free Phthalocyanine in a Differential Scanning Calorimeter. *Thermochim. Acta*, 23: 93-102, 1978.
- (61) ERCOLANI, C.; GARDIN, M.; MONACELLI, F.; PENNESI, G.; ROSSI, G. Interaction of (Phthalocyaninato) iron (II) with Molecular Oxygen: Synthesis and Characterization of Two Different Crystalline Forms of ( $\mu$  Oxo) bis (phthalocyaninato) iron (III). *Inorg. Chem.*, 22: 2584-2589, 1983.
- (62) DEBE, M.K. Extracting Physical Structure Information from Thin Organic Films with Reflection Absorption Infrared Spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 55(9): 3354-3366, 1984.
- (63) MITRA, S.; GREGSON, A.K.; HATFIELD, W.E.; WELLER, R. R. Crystal Magnetic Study on Ferromagnetic Manganese (II) Phthalocyaninate. *Inorg. Chem.*, 22: 1729-1732, 1983.
- (64) TUNULI, M.S. & FENDLER, J.H. In: *Inorganic Reactions in Organized Media*. S.L. Holt, Ed., ACS Symposium Series, No. 177, American Chemical Society, Washington, D.C., 1982.
- (65) TUNULI, M.S. & FENDLER, J.H. Aspects of Artificial Photosynthesis. Photosensitized Electron Transfer Across Bilayers, Charge Separation and Hydrogen Production in Anionic Surfactant Vesicles. *J. Am. Chem. Soc.*, 103: 2507, 1981.
- (66) LEVER, A.B.P.; WILSHIRE, J.P.; QUAN, S.K. A Manganese Phthalocyanine - Dioxygen Molecular Adduct. *J. Am. Chem. Soc.*, 101: 3668, 1979.
- (67) IZATT, R.M. & CHRISTENSEN, J.J. *Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds*. Academic Press Inc., New York, 1978.
- (68) HIRABURU, O.; NAKASE, T.; HANABUSA, K.; SHIRAI, H.; TAKEMOTO, K.; HOJO, N. Functional Metal - Porphyrine Derivatives and their Polymers: 13 Secondary Cells Using Metalphthalocyanine Bound to poly (2 - vinyl - pyridine - co - styrene) as Positive Electrodes. *Polymer Communications*, 25: 284-286, 1984.

- (69) ALLCOCK, H.R. Inorganic Macromolecules. *Chem. Eng. News*, 63(11): 22-36, 1985.
- (70) HOFFMAN, B.M. & IBERS, J.A. Porphyrinic Molecular Metals. *Acc. Chem. Res.*, 16: 15-21, 1983.
- (71) LEEMPOEL, P.; FAN, RU-FEN, F.; BARD, A.J. Semiconductor Electrodes. 50. Effect of Mode of Illumination and Doping on Photochemical Behaviour of Phthalocyanine Films. *J. Phys. Chem.*, 87: 2948-2955, 1983.
- (72) MINAMI, N. Photocurrent Spectra of Phthalocyanine Thin-Film Electrodes in the Visible to Near-Infrared. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 2(78): 1871-1880, 1982.
- (73) SASSEVILLE, R.L.; MCINTOSH, A.R.; BOLTON, J.R. Flash Photolysis Electron Paramagnetic Resonance Studies of Charge-Carrier Production in Sublimed Films of Phthalocyanine. *J. Phys. Chem.*, 88: 3139-3142, 1984.
- (74) OHNO, T.; KATO, S. - Electron - Transfer Reactions of Excited Phthalocyanines: Spin Restriction on Reaction Rate of Electron Transfer and Energy Transfer to Cobalt Compounds - *J. Phys. Chem.*, 88:1670-1674. 1984.
- (75) BARRETT, T.W.; WOHLTJEN, H.; SNOW, A. Electrical Conductivity in Phthalocyanines Modulated by Circularly Polarized Light. *Nature (London)*, 301: 694-695, 1983.
- (76) TCHOUBAR, B. Quelques Aspects du Rôle des Solvants en Chimie Organique. *Bull. Soc. Quim. France*, 2069, 1964.
- (77) ARNETT, E.M. Solvation Energies of Organic Ions. *J. Chem. Educ.*, 62(5): 385-391, 1985.
- (78) PARKER, A.J. Protic-Dipolar Aprotic Solvent Effects on Rates of Bimolecular Reactions. *Chem. Rev.*, 69(1), 1969.
- (79) DACK, M.R.J. The influence of Solvent on Chemical Reactivity. *Solution Solubilities. Part II - Technique of Organic - Chemistry.* A. Weissberger, Interscience Publishers, Vol. VIII, p.95, 1976.
- (80) PARKER, A.J. The Effects of Solvation on the Properties of Anions in Dipolar Aprotic Solvents. *Quart. Rev.*, 16: 163, 1962.
- (81) CRAVER, M.L. *Angew. Chem.*, 72: 618, 1960.
- (82) AGAMI, C. Le Diméthylsulfoxyde en Chimie Organique. *Bull. Soc. Chim. France*, 1021, 1965.

- (83) BLANDAMER, M.J. Kinetics of Organic Reactions in Water and Aqueous Mixtures. *Adv. Phys. Org. Chem.*, 14: 202-374, 1977.
- (84) SOUKUP, R.W. & SCHMID, R. Metal Complexes as Color Indicators for Solvent Parameters. *J. Chem. Educ.*, 62(6): 459-462, 1985.
- (85) BOS, J.G.; LIFSCHITZ, I.; DIJKEMA, K.M. *Z. Anorg. Chem.*, 242: 97, 1959.
- (86) IONESCU, L.G.; TOKUHIRO, T.; CZERNIAWSKI, B.J. Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water - N, N, - Dimethylformamide Solution. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 52: 922, 1979.
- (87) IONESCU, L.G.; ROMANESCO, L.S.; NOME, F. The Effect of Cossolvents on the Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solutions, in *Surfactants in Solution*. K.L. Mittal, Ed., Plenum Press, New York, p.1107-1120, 1984.
- (88) KETTLE, S.F.A. *Coordination Compounds*. Copyright S.F. A. Kettle, 1969.
- (89) ELVIDGE, J.A. & LEVER, A.B.P. A Manganese Phthalocyanine - Oxyge Adduct. *Proc. Chem. Soc.*, 195, 1959.
- (90) WHALLEY, M. Conjugated Macrocycles. Part XXXII. Absorption Spectra of Tetrazaporphins and Phthalocyanines. Formation of Pyridine Salts. *J. Chem. Soc.*, 866, 1961.
- (91) GONZALES, M.G. *Química de Superfícies e Colóides*. Indústrias Gessy-Lever Ltda., São Paulo, 1982.
- (92) KAGES, F. *Tratado de Química Orgânica*. Ed. Reverté, S.A., Buenos Aires, Vol. II, 1969.
- (93) SINGH, H. & HINZE, W.L. Micellar Enhanced Spectrofluorimetric Methods: Application to the Determination of Pyrene. *Anal. Lett.*, 15(A3): 221-243, 1982.
- (94) HINZE, W.L.; SINGH, H.N.; BABA, Y.; HARVEY, N.G. Micellar Enhanced Analytical Fluorimetry - Trends. *Anal. Chem.*, 3(8): 193-199, 1984.
- (95) GAULT, J.D. Medida da Constante de Difusão Micelar, no Sistema de Cristal Líquido Liotrópico - Cloreto de Decilamônio (DaCl)/Cloreto de Amônio/Água, em função da Temperatura e Concentração de Cloreto de Amônio. *Supl. Ciência e Cultura*, 36(7): 352, 1984.

- (96) GAULT, J.D. & DENARDIN, J.C. Difusão em Liomesofases -  
Variação da Concentração de Sal e Surfatante. *Supl.*  
*Ciência e Cultura*, 37(7): 465, 1985.

## C A P Í T U L O VIII

### 8.1 - ÍNDICE GERAL

	Página
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	10
CAPÍTULO 2 - DESENVOLVIMENTO DO TEMA.....	11
2.1 - Surfatantes e Micelas.....	11
2.1.1 - Micelas Reversas .....	15
2.1.2 - Uso de Micelas e Surfatantes.....	17
2.1.3 - Solubilização por Surfatantes.....	20
2.1.4 - Modelos de Membrana .....	22
2.2 - Corantes e Pigmentos.....	28
2.3 - Pigmentos Biológicos.....	32
2.3.1 - Pigmentos Respiratórios.....	33
2.3.2 - Pigmentos Vegetais.....	37
2.4 - Propriedades de Ftalocianinas.....	40
2.4.1 - Usos e Aplicações de Ftalocianinas..	49
2.5 - Propriedades e Classificação de Solven tes.....	56
2.5.1 - Classificação de Solventes segundo Dack.....	56
2.5.2 - Classificação de Solventes segundo Agami.....	61
2.5.3 - Classificação de Solventes de acordo com a Habilidade de Formação de Pon- tes de Hidrogênio.....	61
2.5.4 - Energias de Solvatação de Íons Orgâ- nicos.....	65
2.5.5 - Propriedades de Solventes em Função da Interação com Complexos Metálicos Coloridos.....	66

	Página
CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	70
3.1 - Materiais usados.....	70
3.2 - Preparação das Soluções de Ftalocianina em vários Solventes e em Água na Presença de Surfatantes.....	71
3.3 - Preparação das Soluções de Oil Blue A [1,4-Di(Isopropilamina) - Antraquinona - 9,10] em vários Solventes e em Água na Presença de Surfatantes.....	73
3.4 - Determinação dos Espectros das Soluções de Ftalocianinas e do Corante [1,4-Di(Isopropilamina) - Antraquinona-9,10] (Oil Blue A).....	74
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	85
4.1 - Espectros da Manganês - Ftalocianina em vários Solventes Orgânicos.....	85
4.2 - Espectros da Magnésio-Ftalocianina em vários Solventes Orgânicos.....	99
4.3 - Espectros de Cobalto-Ftalocianina e Níquel-Ftalocianina em Solventes Orgânicos.....	119
4.4 - Comparação entre Metaloftalocianinas (Mn, Mg, Co e Ni) em Função das Interações e Propriedades de Solventes.....	132
4.5 - Solubilização de Manganês e Magnésio Ftalocianina em Soluções Aquosas de Vários Surfatantes.....	144
4.6 - Espectros de [1,4-Di(Isopropilamina)- Antraquinona - 9,10] (Oil Blue A) em vários Solventes e Soluções Aquosas de Surfatantes.....	158
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	178
CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	180
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	181

## 8.2 - ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Estrutura de alguns surfatantes utilizados.....	
Figura 2 - Representação esquemática de uma micela esférica em solução aquosa.....	
Figura 3 - Representação esquemática da conversão de surfatantes em: (a) micelas esféricas; (b) micelas cilíndricas; (c) bicamadas ..	
Figura 4 - Diagrama da estrutura de uma bicamada lipídica.....	
Figura 5 - Modelo de membrana dinâmica de Benson.....	
Figura 6 - Modelo de membrana de cristal líquido ou proteína cristal.....	
Figura 7 - Estrutura da pirrola, porfirogênio e porfirina .....	
Figura 8 - Estrutura da molécula de Mioglobina.....	
Figura 9 - Análise qualitativa do alcance de captação de energia na região visível.....	
Figura 10 - Estrutura molecular de uma porfirina, ftalocianina e metaloftalocianina.....	
Figura 11 - Estrutura eletrônica mostrando a posição dos orbitais da ftalocianina e orbitais <u>d</u> do metal.....	
Figura 12 - Representação qualitativa dos orbitais moleculares para a ftalocianina.....	
Figura 13 - Representação esquemática de transições eletrônicas em ftalocianinas.....	
Figura 14 - Representação de polímeros de ftalocianinas .....	



- Figura 15 - Representação esquemática de mudanças con-  
figuracionais no metal (Cu) e no complexo  
metálicos, em função da capacidade  $\sigma$ -doado-  
ra do solvente.....
- Figura 16 - Espectro de absorção de soluções de Manga-  
nês Ftalocianina em metanol à 25°C.....
- Figura 17 - Espectro de absorção de soluções de Manga-  
nês Ftalocianina em etanol à 25°C.....
- Figura 18 - Espectro de absorção de soluções de Manga-  
nês Ftalocianina em propanol-1 à 25°C.....
- Figura 19 - Espectro de absorção de soluções de Manga-  
nês Ftalocianina em propanol-2 à 25°C.....
- Figura 20 - Espectro de absorção de soluções de Manga-  
nês Ftalocianina em butanol-1 à 25°C.....
- Figura 21 - Espectro de absorção de soluções de Manga-  
nês Ftalocianina em octanol-1 à 25°C.....
- Figura 22 - Espectro de absorção de soluções de Manga-  
nês Ftalocianina em N,N-dimetilacetamida  
(DMA) à 25°C .....
- Figura 23 - Espectro de absorção de soluções de Manga-  
nês Ftalocianina em dimetilsulfóxido (DMSO)  
à 25°C .....
- Figura 24 - Espectro de absorção de soluções de Manga-  
nês Ftalocianina em N,N-dimetilformamida  
(DMF) à 25°C .....
- Figura 25 - Espectros de absorção de soluções de Man-  
ganês Ftalocianina em piridina, tolueno,  
monoclorobenzeno e o-diclorobenzeno, res-  
pectivamente, à 25°C .....
- Figura 26 - Representação de curvas de Beer para Man-  
ganês Ftalocianina em diferentes solven-  
tes, à 25°C .....
- Figura 27 - Representação de curvas de Beer para Man-  
ganês Ftalocianina em solventes aromáti-  
cos, à 25°C .....
- Figura 28 - Espectro de absorção de soluções de Magné-  
sio Ftalocianina em propanol-2, à 25°C ...

- Figura 29 - Espectro de absorção de soluções de Magnésio Ftalocianina em dimetilsulfóxido (DMSO), à 25°C .....
- Figura 30 - Espectro de absorção de soluções de Magnésio Ftalocianina em butanol-1, à 25°C.....
- Figura 31 - Espectro de absorção de soluções de Magnésio Ftalocianina em N,N-dimetilacetamida (DMA), à 25°C .....
- Figura 32 - Espectro de absorção de soluções de Magnésio Ftalocianina em N,N-dimetilformamida (DMF), à 25°C -.....
- Figura 33 - Espectro de absorção de soluções de Magnésio Ftalocianina em piridina, à 25°C .....
- Figura 34 - Espectro de absorção de soluções de Magnésio Ftalocianina em octanol-1, à 25°C .....
- Figura 35 - Espectro de absorção de soluções de Magnésio Ftalocianina em o-diclorobenzeno, à 25°C .....
- Figura 36 - Espectro de absorção de soluções de Magnésio Ftalocianina em propanol-1, à 25°C.....
- Figura 37 - Espectro de absorção de soluções de Magnésio Ftalocianina em etanol, à 25°C.....
- Figura 38 - Espectro de absorção de soluções de Magnésio Ftalocianina em metanol, à 25°C .....
- Figura 39 - Espectro de absorção de soluções de Magnésio Ftalocianina em monoclorobenzeno, à 25°C .....
- Figura 40 - Espectro de absorção de soluções de Magnésio Ftalocianina em tolueno, à 25°C.....
- Figura 41 - Representação de curvas de Beer para Magnésio Ftalocianina em diferentes solventes, à 25°C .....
- Figura 42 - Espectro de absorção de soluções de Cobalto Ftalocianina em piridina, à 25°C .....
- Figura 43 - Espectro de absorção de soluções de Cobalto Ftalocianina em dimetilsulfóxido (DMSO), à 25°C .....

- Figura 44 - Espectro de absorção de soluções de Cobalto Ftalocianina em N,N-dimetilformamida (DMF), à 25°C .....
- Figura 45 - Espectro de absorção de soluções de Níquel Ftalocianina em o-diclorobenzeno, à 25°C..
- Figura 46 - Espectro de absorção de soluções de Níquel Ftalocianina em piridina, à 25°C .....
- Figura 47 - Espectro de absorção de soluções de Níquel Ftalocianina em N,N-dimetilformamida(DMF), à 25°C .....
- Figura 48 - Espectro de absorção de soluções de Níquel Ftalocianina em clorofórmio, à 25°C.....
- Figura 49 - Espectro de absorção de soluções de Níquel Ftalocianina em monoclorobenzeno, à 25°C..
- Figura 50 - Espectro de absorção de soluções de Níquel Ftalocianina em Tolueno, à 25°C .....
- Figura 51 - Espectros de absorção de soluções de Manganês, Níquel e Magnésio Ftalocianina em piridina, à 25°C .....
- Figura 52 - Espectros de absorção de soluções de Níquel, Magnésio e Manganês Ftalocianina em o-diclorobenzeno, à 25°C .....
- Figura 53 - Espectros de absorção de soluções de Manganês, Cobalto e Magnésio Ftalocianina em piridina, à 25°C .....
- Figura 54 - Espectros de absorção de soluções de Manganês, Cobalto, Níquel e Magnésio Ftalocianina em piridina, à 25°C .....
- Figura 55 - Espectros de absorção de soluções de Magnésio Ftalocianina ( $\sim 5 \times 10^{-4} M$ ) e Manganês Ftalocianina ( $\sim 5 \times 10^{-4} M$ ) em dimetilsulfóxido, à 25°C .....
- Figura 56 - Espectros de absorção de soluções de Magnésio Ftalocianina ( $\sim 5 \times 10^{-4} M$ ) e Manganês Ftalocianina ( $\sim 5 \times 10^{-4} M$ ) em etanol, a 25°C..
- Figura 57 - Representação das curvas de Beer para Magnésio e Manganês Ftalocianina em diferentes solventes, à 25°C.....

- Figura 58 - Espectro de absorção de soluções de Manganês Ftalocianina na presença de micelas de Brij-35, em diferentes concentrações, à 25°C .....
- Figura 59 - Espectro de absorção de Manganês Ftalocianina na presença de micelas de Triton X-100 em diferentes concentrações, à 25°C .....
- Figura 60 - Espectro de absorção de soluções de Magnésio Ftalocianina na presença de micelas de brometo de cetildimetiletilamônio em diferentes concentrações, à 25°C .....
- Figura 61 - Espectro de absorção de soluções de Magnésio Ftalocianina na presença de micelas de sulfato de cetiltrimetilamônio  $[(CTA)_2SO_4]$  em diferentes concentrações, à 25°C.....
- Figura 62 - Espectro de absorção de soluções de Magnésio Ftalocianina na presença de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em diferentes concentrações, à 25°C.....
- Figura 63 - Espectro de absorção de soluções de Magnésio Ftalocianina na presença de micelas de Brij-35 em diferentes concentrações, à 25°C .....
- Figura 64 - Espectro de absorção de soluções de Magnésio Ftalocianina na presença de micelas de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em diferentes concentrações, à 25°C .....
- Figura 65 - Espectro de absorção de soluções de Magnésio Ftalocianina na presença de micelas de brometo de cetilpiridínio (CPBr) em diferentes concentrações, à 25°C.....
- Figura 66 - Espectro de absorção de soluções de Magnésio Ftalocianina na presença de micelas de brometo de laurilisoquinolínio em diferentes concentrações, à 25°C .....
- Figura 67 - Espectro de absorção de soluções de Magnésio Ftalocianina na presença de micelas de Triton X-100 em diferentes concentrações, à 25°C .....

- Figura 68 - Espectro de absorção de soluções de Magnésio Ftalocianina na presença de micelas de cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio em diferentes concentrações, à 25°C...
- Figura 69 - Espectro de absorção de soluções de Oil Blue A em etanol, à 25°C .....
- Figura 70 - Espectro de absorção de soluções de Oil Blue A em dimetilsulfóxido (DMSO), à 25°C.
- Figura 71 - Espectro de absorção de soluções de Oil Blue A em metanol, à 25°C .....
- Figura 72 - Espectro de absorção de soluções de Oil Blue A em butanol-1, à 25°C.....
- Figura 73 - Espectro de absorção de soluções de Oil Blue A em tolueno, à 25°C .....
- Figura 74 - Espectro de absorção de soluções de Oil Blue A na presença de micelas de sódio lauril sulfato (NaLS) em diferentes concentrações, à 25°C .....
- Figura 75 - Espectro de absorção de soluções de Oil Blue A na presença de micelas de cloreto de cetiltrimetilamônio (CTACl) em diferentes concentrações, à 25°C .....
- Figura 76 - Espectro de absorção de soluções de Oil Blue A na presença de micelas de brometo de cetildimetiletetilamônio em diferentes concentrações, à 25°C .....
- Figura 77 - Espectro de absorção de soluções de Oil Blue A na presença de micelas de Triton X-100 em diferentes concentrações, à 25°C.
- Figura 78 - Espectro de absorção de soluções de Oil Blue A na presença de micelas de cloreto de cetilpiridínio (CPCl) em diferentes concentrações, à 25°C.....
- Figura 79 - Espectro de absorção de soluções de Oil Blue A na presença de micelas de Brij-35 em diferentes concentrações, à 25°C.....
- Figura 80 - Espectro de absorção de soluções de Oil Blue A na presença de micelas de cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio em diferentes concentrações, à 25°C.....

- Figura 81 - Espectro de absorção de solução de Oil Blue A na presença de micelas de brometo de laurilisoquinolínio, à 25°C.....
- Figura 82 - Representação de curvas de Beer para Oil Blue A em diferentes solventes, à 25°C....
- Figura 83 - Representação de curvas de Beer para Oil Blue A em diferentes soluções aquosas de surfatantes, à 25°C.....

### 8.3 - ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela I - Densidades eletrônicas de íons metálicos e de nitrogênio em metaloporfirinas e em metaloclorinas.....	47
Tabela II - Classificação de solventes orgânicos pelo fator eletrostático - EF.....	58
Tabela III - Exemplos de solventes, segundo a classificação de Agami.....	62
Tabela IV - Exemplos de solventes e sua habilidade de estabelecer pontes de hidrogênio.....	64
Tabela V - Valores experimentais de $\lambda$ máx da banda $\alpha$ e de $\lambda$ máx devido à transição d-d da Manganês Ftalocianina em vários solventes à 25°C .....	90
Tabela VI - Caracterização dos solventes de acordo com a solubilidade da Manganês Ftalocianina, à 25°C .....	95
Tabela VII - Caracterização das interações, de Manganês Ftalocianina com solventes próticos e solventes dipolares apróticos, à 25°C..	96
Tabela VIII - Relação da constante dielétrica ( $\epsilon$ ) para diferentes solventes.....	97
Tabela IX - Valores experimentais de $\lambda$ máx da banda $\alpha$ e de $\lambda$ máx da banda $\beta$ da Magnésio Ftalocianina em vários solventes, à 25°C.....	114
Tabela X - Caracterização dos solventes de acordo com a solubilidade da Magnésio Ftalocianina, à 25°C .....	117
Tabela XI - Caracterização das interações de Magnésio Ftalocianina com solventes próticos e solventes dipolares apróticos, à 25°C.....	118
Tabela XII - Valores experimentais de $\lambda$ máx da banda $\alpha$ e de $\lambda$ máx da banda d-d da Cobalto Ftalocianina e Níquel Ftalocianina em vários solventes à 25°C.....	131

## Página

Tabela XIII-	Valores experimentais de $\lambda$ máx da banda $\alpha$ e do $\log \epsilon$ para Magnésio, Manganês, Cobalto e Níquel Ftalocianina em solventes, à 25°C .....	140
Tabela XIV -	Caracterização dos surfatantes de acordo com a solubilidade da Magnésio Ftalocianina, à 25°C .....	157
Tabela XV -	Análise do efeito do meio sobre o $\lambda$ -máx e caracterização dos solventes e surfatantes de acordo com a solubilidade de 1,4-di(isopropilamina)-antraquinona-9,10 [Oil Blue A] .....	173



