UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDOS DE INCORPORAÇÃO DE SOLUTOS NÃO IÔNICOS EM
MICELAS DE DETERGENTES ZWITTERIÔNICOS

Adilson Alves de Freitas

Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Frank Herbert Quina

SÃO PAULO

18/04/2001

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documenação do Conjunto das Químicas da USP.

F866e Freitas, Adilson Alves de
Estudos de incorporação de solutos não-iônicos em micelas de
detergentes zwitteriônicos / Adilson Alves de Freitas. -- São
Paulo, 2001.
86p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Quina, Frank Herbert

1. Físico química : Orgânica 2. Química coloidal I. T. II.
Quina, Frank Herbert, orientador.

547.13 CDD

"Estudos de Incorporação de Solutos Não-Iônicos em Micelas de Detergentes Zwitteriônicos"

ADILSON ALVES DE FREITAS

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Físico-Química.

Aprovado por:

Prof. Dr. FRANK HERBERT QUINA
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. MARCELO HENRIQUE GEHLEN
IQ SC - USP

Prof. Dr. WATSON LOH
IQ -UNICAMP

SÃO PAULO
18 DE ABRIL 2001.

Agradecimentos

ao Prof. Dr. Frank Herbert Quina, pela orientação, paciência e amizade durante tantos anos;

à Karina, cujo apoio tem sido fundamental em todos os momentos;

aos colegas do laboratório, pela ajuda nos momentos necessários, e especialmente ao Prof. Dr. Oscar W. Leiva (Universidade de Tarapacá, Arica, Chile);

ao Prof. Dr. Omar El Seoud, pela colaboração com equipamentos e reagentes;

ao Prof. Dr. João P. S. Farah, aos colegas do seu grupo de pesquisa e ao Luís G. Dias, pela constante troca de idéias;

à FAPESP, pela bolsa concedida (projeto no. 98/15895-1).

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABELAS.....	iv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	vi
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Tensoativos	1
1.2 Detergentes Zwitteriônicos	6
1.3 Incorporação de Solutos em Soluções Micelares	9
1.4 Relação Entre a Estrutura Molecular do Solute e a Natureza do Detergente – Relações Lineares de Energia Livre (LSER)	12
2. OBJETIVOS	18
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	19
3.1 MATERIAIS	19
3.2 APARELHOS	20
3.3 MÉTODOS.....	21
3.3.1 Síntese e caracterização do detergente CDAPS	21
3.3.2 Determinação da concentração micelar crítica (cmc) do CDAPS	22
3.3.3 Determinação de constantes de incorporação de solutos em micelas de CDAPS	22

3.3.4 Recuperação do CDAPS utilizado na cromatografia líquida micelar.....	31
3.3.5 Síntese e caracterização do detergente DDAO	31
3.3.6 Preparação das soluções de DDAOH ⁺	35
3.3.7 Determinação da concentração micelar crítica (cmc) do DDAO e DDAOH ⁺	35
3.3.8 Determinação de constantes de incorporação de solutos em micelas de DDAO e DDAOH ⁺	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 Determinação da concentração micelar crítica (cmc) do CDAPS, DDAOH ⁺ e DDAO	44
4.2 Determinação de constantes de incorporação de solutos em micelas de CDAPS, DDAOH ⁺ e DDAO.....	48
4.3 Relação Entre a Estrutura Molecular do Solute e a Natureza do Detergente	61
5. CONCLUSÕES	83
6. BIBLIOGRAFIA.....	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação das variações de algumas propriedades físico-químicas de uma solução micelar em função da concentração de surfactante.	4
Figura 2: Estruturas dos surfactantes estudados.	8
Figura 3: Representação do significado físico dos parâmetros do soluto em uma relação linear de energia livre de solvatação.....	15
Figura 4: Curva de decaimento de fluorescência de pireno em solução aquosa de DDAO 0,040 M.....	34
Figura 5: Gráfico para a determinação da cmc para CDAPS.	45
Figura 6: Gráfico para a determinação da cmc para DDAO.....	46
Figura 7: Gráfico para a determinação da cmc para DDAOH ⁺	47
Figura 8: Gráfico de $1/k'$ em função da concentração de CDAPS micelizado para nitrobenzeno, fenol, resorcinol e p-cianofenol.....	50
Figura 9: Gráfico de $1/k'$ em função da concentração de DDAO micelizado para benzoato de etila, fenol, p-cresol, β -naftol e naftaleno.....	50
Figura 10: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência de pireno por iodopropano em CDAPS. As linhas pontilhadas horizontais indicam os valores fixados como constantes de número de ocupação médio de micelas pelo supressor.	53
Figura 11: Gráfico de $[Q_T]$ em função da concentração de CDAPS micelizado para a supressão de fluorescência de pireno por iodopropano.	53
Figura 12: Gráfico de S_T/S_0 em função da concentração de DDAOH ⁺ micelizado para antraceno e acenafteno.	56
Figura 13: Gráfico de A_0/A_f versus [DDAO] micelizado para acetona, butanona e pentanona.	59
Figura 14: Comparação dos valores calculados e experimentais para $\log K_s$ dos solutos estudados em CDAPS.	66
Figura 15: Comparação dos valores calculados e experimentais para $\log K_s$ dos solutos estudados em DDAO.....	71
Figura 16: Comparação dos valores calculados e experimentais para $\log K_s$ dos solutos estudados em DDAOH ⁺	76

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Estrutura de alguns surfatantes.	2
Tabela 2: Solutos estudados por Cromatografia Líquida Micelar em CDAPS.	24
Tabela 3: Solutos analisados por supressão de fluorescência de Pireno em CDAPS.	26
Tabela 4: Compostos estudados pelo método de solubilização em saturação, comprimentos de onda, valores de absorvidade molar utilizados e valores para a solubilidade em água, $[S_0]$, dos solutos.	28
Tabela 5: Compostos estudados por cromatografia a gás em CDAPS.	30
Tabela 6: Solutos estudados por Cromatografia Líquida Micelar em DDAO e $DDAOH^+$	37
Tabela 7: Solutos analisados por supressão de fluorescência de pireno em soluções micelares de $DDAOH^+$ e em DDAO.	39
Tabela 8: Compostos estudados pelo método de solubilização em saturação em $DDAOH^+$ e em DDAO, comprimentos de onda, valores de absorvidade molar utilizados e valores para a solubilidade em água, $[S_0]$, dos solutos.	42
Tabela 9: Solutos analisados por cromatografia a gás em $DDAOH^+$ e DDAO.	43
Tabela 10: Valores de K_s e $\log K_s$ dos compostos estudados por cromatografia líquida micelar.	51
Tabela 11: Valores de K_s e $\log K_s$ dos compostos estudados por supressão de fluorescência de pireno.	54
Tabela 12: Valores de K_s e $\log K_s$ dos solutos determinados através de solubilização em saturação para CDAPS, $DDAOH^+$ e DDAO.	57
Tabela 13: Valores de K_s e $\log K_s$ dos solutos determinados por cromatografia a gás.	60
Tabela 14: Constantes de incorporação e parâmetros de soluto dos compostos estudados em CDAPS, $DDAOH^+$ e DDAO. Método: cromatografia líquida micelar (MLC), cromatografia gasosa (HSGC), supressão de fluorescência (SF) e solubilização em saturação (SS).	62
Tabela 15: Matriz de correlação de $\Sigma\alpha_2$, $\Sigma\beta_2$, π_2 , R_2 , V_x , valores máximo, mínimo e médio dos parâmetros do soluto.	65
Tabela 16: Valores de F parciais e erros para os coeficientes da equação determinada para CDAPS.	65

Tabela 17: Coeficientes das correlações adicionais dos subgrupos para CDAPS com os respectivos valores de R, teste F e número de pontos.....	67
Tabela 18: Matrizes de correlação dos subgrupos para CDAPS.....	68
Tabela 19: Matriz de correlação de $\Sigma\alpha_2$, $\Sigma\beta_2$, π_2 , R_2 , V_x , valores máximo, mínimo e médio dos parâmetros do soluto.	70
Tabela 20: Valores de F parciais e erros para os coeficientes da equação determinada para DDAO.....	70
Tabela 21: Coeficientes das correlações adicionais dos subgrupos para DDAO com os respectivos valores de R, teste F e número de pontos.	72
Tabela 22: Matrizes de correlação dos subgrupos para DDAO.....	73
Tabela 23: Matriz de correlação de $\Sigma\alpha_2$, $\Sigma\beta_2$, π_2 , R_2 , V_x , valores máximo, mínimo e médio dos parâmetros do soluto.	75
Tabela 24: Valores de F parciais e erros para os coeficientes da equação determinada para DDAOH ⁺	75
Tabela 25: Coeficientes das correlações adicionais dos subgrupos para DDAOH ⁺ com os respectivos valores de R, teste F e número de pontos.....	77
Tabela 26: Matrizes de correlação dos subgrupos para DDAOH ⁺	78
Tabela 27: Valores dos coeficientes de LSERs para a incorporação de solutos neutros em alguns sistemas micelares.	80

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$\Sigma\alpha_2$	acidez do soluto com relação à formação de pontes de hidrogênio
$\Sigma\beta_2$	basicidade do soluto com relação à formação de pontes de hidrogênio
π_2	dipolaridade do soluto
A_0	área do pico cromatográfico na ausência de detergente
A_f	área do pico cromatográfico na presença de detergente
CDAPS	3-(dimetil-hexadecilamônio)-propanosulfonato
$[C_D]$	concentração de detergente micelizado
cmc	concentração micelar crítica
CTAB	brometo de trimetil-hexadecilamônio
DDAO	N-óxido de dimetil-dodecilamina (forma neutra)
DDAOH ⁺	N-óxido de dimetil-dodecilamina (forma protonada)
DTAB	brometo de trimetil-dodecilamônio
HPLC	Cromatografia Líquida de Alto Desempenho
k'	fator de capacidade
K_s	coeficiente de incorporação micelar
LSER	Relações Lineares de Energia Livre
MLC	Cromatografia Líquida Micelar
N	número médio de agregação
$\langle n \rangle$	número médio de ocupação de micelas pelo supressor
PEG	poli(etilenoglicol)
$[Q_T]$	concentração total de supressor
R_2	refração molar em excesso do soluto
S_0	concentração de soluto na fase aquosa

SDS	dodecilsulfato de sódio
$[S]_g$	concentração de soluto na fase gasosa
S_{mic}	concentração de soluto na fase micelar
S_T	concentração total de soluto
t_d	tempo morto da coluna
t_l	tempo morto do sistema
t_r	tempo de retenção do soluto
V_x	volume molar de McGowan do soluto

RESUMO

Entre as mais importantes propriedades de soluções aquosas micelares está a capacidade de incorporar substâncias orgânicas com diferentes polaridades e graus de hidrofobicidade. Como demonstrado por Quina et al. (*J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 11708-11714), um dos métodos mais promissores para a obtenção de correlações entre a eficiência de solubilização em micelas e as estruturas do soluto e do detergente é através do uso de relações lineares de energia livre (LSERs).

No presente trabalho, investigou-se a incorporação de uma série de solutos neutros em micelas dos detergentes zwitteriônicos dimetil-hexadecilamônio-propano sulfonato (CDAPS; 31 solutos) e o N-óxido de dimetil-dodecilamina (DDAO; 33 solutos), bem como em micelas catiônicas da forma protonada de DDAO (DDAOH^+ ; 33 solutos). As constantes de incorporação dos solutos foram determinadas experimentalmente por meio de técnicas fotofísicas, métodos de solubilização e cromatografia líquida e gasosa. A análise dos resultados foi efetuada através de técnicas de regressão múltipla, obtendo-se as seguintes LSERs:

$$\text{CDAPS: } \log K_s = -0,55 + 0,99 R_2 - 0,82 \pi_2 + 0,36 \Sigma\alpha_2 - 0,99 \Sigma\beta_2 + 2,73 V_x$$

$$\text{DDAOH}^+: \log K_s = -0,68 + 1,30 R_2 - 0,78 \pi_2 + 0,67 \Sigma\alpha_2 - 1,45 \Sigma\beta_2 + 2,29 V_x$$

$$\text{DDAO: } \log K_s = -0,46 + 0,89 R_2 - 0,61 \pi_2 + 0,82 \Sigma\alpha_2 - 1,66 \Sigma\beta_2 + 2,59 V_x$$

onde $\Sigma\alpha_2$ e $\Sigma\beta_2$ representam a "acidez" e a "basicidade" do soluto, com relação à formação de pontes de hidrogênio, R_2 corresponde à refração molar em excesso, π_2 representa a dipolaridade e V_x é o volume molar do soluto.

As LSERs obtidas indicam que os detergentes zwitteriônicos formam sistemas distintos dos demais estudados até o momento. No entanto, os sistemas DDAO e DDAOH^+ apresentam LSERs muito semelhantes entre si, sugerindo que a incorporação dos solutos não é afetada por uma mudança da estrutura (carga) da cabeça do detergente.

ABSTRACT

One of the most important properties of aqueous micellar solutions is their capacity to incorporate organic solutes with different degrees of polarity and hydrophobicity. As demonstrated by Quina et al. (*J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 11708-11714), one of the most promising methods for obtaining correlations between solubilization efficiency and the solute and surfactant structure is via the use of linear solvation energy relationships (LSERs).

The present work investigates the incorporation of a series of neutral solutes in micelles of the zwitterionic detergents hexadecyldimethylammonium-propanesulfonate (CDAPS; 31 solutes) and the N-oxide of dodecyldimethylamine (DDAO; 33 solutes), as well as in the cationic micelles of the protonated form of DDAO (DDAOH⁺; 33 solutes). The incorporation constants were determined experimentally by photophysical techniques, from solubility measurements and by liquid and gas chromatographic methods. Analysis of the results by multiple regression techniques led to the following LSERs:

$$\begin{aligned} \text{CDAPS: } \log K_s &= -0.55 + 0.99 R_2 - 0.82 \pi_2 + 0.36 \Sigma\alpha_2 - 0.99 \Sigma\beta_2 + 2.73 V_x \\ \text{DDAOH}^+: \log K_s &= -0.68 + 1.30 R_2 - 0.78 \pi_2 + 0.67 \Sigma\alpha_2 - 1.45 \Sigma\beta_2 + 2.29 V_x \\ \text{DDAO: } \log K_s &= -0.46 + 0.89 R_2 - 0.61 \pi_2 + 0.82 \Sigma\alpha_2 - 1.66 \Sigma\beta_2 + 2.59 V_x \end{aligned}$$

where $\Sigma\alpha_2$ and $\Sigma\beta_2$ are the hydrogen bond acidity and basicity of the solute, R_2 is the excess molar refraction, π_2 is the dipolarity and V_x corresponds to the molar volume of the solute.

The LSERs obtained demonstrate that zwitterionic surfactants are distinct from the other systems investigated previously. However, the similarity of the LSERs of DDAO and DDAOH⁺ suggests that incorporation of solutes is not affected by changes in the structure (charge) of the polar headgroup.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Tensoativos

A estrutura dos compostos conhecidos como anfifílicos, detergentes ou tensoativos consiste de uma parte hidrofílica unida a uma parte hidrofóbica. A parte hidrofílica pode ser formada por um grupo iônico ou um grupo polar sem carga e a parte hidrofóbica é geralmente constituída por uma cadeia alquílica de 8 a 18 grupos metilênicos ou por uma cadeia alquil-aromática. Os detergentes são classificados, de acordo com o segmento hidrofílico, em aniônicos, catiônicos, não-iônicos e zwitteriônicos ou anfóteros. Na Tabela 1 encontram-se alguns exemplos dos diferentes grupos de detergentes.

Em soluções aquosas com concentrações baixas de tensoativo, os detergentes iônicos comportam-se como eletrólitos fortes e os detergentes não-iônicos estão dissolvidos como solutos orgânicos simples. A medida que se eleva a concentração de tensoativo na solução, as moléculas de detergente começam a se auto-agregar para formar estruturas conhecidas como micelas (Tanford, 1974), em um processo denominado micelização. A faixa de concentração correspondente à formação das micelas é conhecida como concentração micelar crítica (cmc) e é característica para cada detergente, sendo também dependente da temperatura, pressão, presença de aditivos ou impurezas (Kishimoto & Sumida, 1974). Em muitos casos esta faixa de concentração é suficientemente estreita para se considerar como um único ponto acima do qual formam-se micelas. Quando uma solução de detergente atinge a cmc, pode-se observar uma série de profundas alterações em suas propriedades físico-químicas como, por exemplo, tensão

Tabela 1: Estrutura de alguns surfactantes.

Tipo	Nome	Fórmula Molecular
aniônico	dodecilsulfato de sódio (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}^+$
	dodecanoato de sódio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}^+$
catiônico	brometo de trimetil- hexadecilamônio (CTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	cloreto de hexadecilpiridínio (CPyCl)
não-iônico	Polioxetileno (23) dodecil éter (Brij 35)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{23}\text{OH}$
zwitteriônico	3-(dimetil-hexadecilamônio)- propano sulfonato (CDAPS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$
	N-óxido de dimetil- dodecilamina (DDAO)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-O}^-$

superficial, condutividade, pressão osmótica e espalhamento de luz, como mostra a Figura 1. Dependendo de sua estrutura, o detergente pode agregar em solução aquosa para formar micelas (esféricas ou cilíndricas), vesículas ou, em concentrações muito mais elevadas, estruturas com organização macroscópica, como cristais líquidos liotrópicos.

Vários modelos foram propostos na tentativa de descrever as características micelares, entre eles os modelos da "gota de óleo", de Hartley (1939), de "micela porosa", de Menger (1979), o modelo de "blocos" de Fromherz (1980) e o modelo de "celas" (Dill & Flory, 1981). Basicamente, a estrutura de uma micela é composta por um núcleo formado pelas cadeias de hidrocarbonetos dos monômeros do detergente e a polaridade nesta região se assemelha à de hidrocarbonetos líquidos. A camada superficial é formada pelos grupos polares, em contato com moléculas de água. Para os detergentes iônicos, a região superficial (conhecida como camada de Stern) é composta pelos grupos iônicos e contra-íons ligados, mais as moléculas de água da primeira camada de solvatação. Ao redor desta primeira camada se distribuem os contra-íons que não estão ligados e que se encontram solvatados, em uma região conhecida como dupla camada de Gouy-Chapmann.

Vale ressaltar que a formação dos agregados micelares é um processo dinâmico, de modo que a micela se encontra em equilíbrio com os monômeros livres do detergente em solução, e pode ser representado pelo equilíbrio:

Figura 1: Representação das variações de algumas propriedades físico-químicas de uma solução micelar em função da concentração de surfactante.

O processo de troca entre os monômeros ocorre na escala de tempo de microssegundos. Um segundo processo, que seria o equilíbrio entre a formação e dissolução das micelas, ocorre na escala de tempo de milissegundos.

Além do processo de troca dos monômeros, em micelas iônicas há também a troca entre os contra-íons associados à micela e os que se encontram livres na fase aquosa. Esta troca ocorre na escala de nanossegundos para contra-íons monovalentes (Chaimovich et al., 1982), sendo representada pelo seguinte equilíbrio:

onde X_{mic} e Y_{mic} são os íons na fase micelar e Y_{aq} e X_{aq} correspondem aos íons em fase aquosa.

A termodinâmica de formação micelar é geralmente descrita através de dois modelos. O modelo de pseudo-fase supõe que, a partir da cmc, ocorre uma separação de fases e as micelas passam a existir como uma fase distinta, dispersa na solução, e os potenciais químicos dos monômeros do detergente podem ser representados pelas seguintes expressões (supondo-se os coeficientes de atividade como unitários):

$$m_s = m_s^0 + RT \ln(X_s) \quad (3)$$

$$m_m = m_m^0 \quad (4)$$

Nestas equações, os subscritos s e m correspondem as fases aquosa e micelar e o superescrito 0 representa o estado padrão. O termo X_s é a fração molar de monômero livre na fase aquosa, R é a constante universal dos gases e T refere-se à temperatura absoluta. Na condição de equilíbrio, o potencial químico do monômero do detergente na solução é igual ao potencial químico do monômero na pseudo-fase micelar. Então, tem-se que:

$$\ln(X_s) = \frac{(m_m^0 - m_s^0)}{RT} \quad (5)$$

Considerando que a atividade do monômero livre em solução será constante acima da cmc, pode-se substituir o termo X_s pela concentração micelar crítica expressa em termos de fração molar, X_{cmc} . Deste modo, a energia livre de formação micelar será:

$$\Delta G_m^0 = RT \ln(X_{cmc}) \quad (6)$$

O modelo de pseudo-fase não consegue interpretar o fenômeno de pré-micelização e se aplica melhor para detergentes de cadeias longas, que possuem valores de cmc baixos e bem definidos e números de agregação mais altos.

Um segundo modelo de micelização utilizado se baseia na lei de ação das massas e supõe que o sistema é formado por apenas uma só fase. Deste modo, o processo de micelização é representado pelo seguinte equilíbrio (supondo que o comportamento da solução seja ideal):

onde N é o número médio de agregação. Relacionando a constante de equilíbrio com a energia livre de formação das micelas, pode-se chegar na seguinte equação:

$$\Delta G_m^0 = RT \ln(X_s) - \frac{RT \ln(X_m)}{N} \quad (8)$$

onde X_m é a fração molar do detergente micelizado.

1.2 Detergentes Zwitteriônicos

Os detergentes zwitteriônicos ou anfóteros possuem estruturas eletricamente neutras e suas moléculas têm grande momento de dipolo. O nome zwitteriônico deriva do

termo alemão *zwitter*, que significa hermafrodita. Este tipo de anfifílico vem sendo utilizado em conjunto com outros surfactantes na formulação de cosméticos, xampus infantis (por não causar irritação aos olhos), condicionadores, xampus com tinturas e amaciantes de roupas, entre outras aplicações (Christiansen, 1982; Ernst & Miller Jr., 1982). Diversos zwitteriônicos possuem propriedades antimicrobianas e sua atividade biológica pode ser potencializada através da utilização em conjunto com outros surfactantes (Birnie et al., 2000).

Os detergentes zwitteriônicos formam micelas dentro de uma ampla faixa de pH e possuem valores de cmc relativamente baixos, quando comparados com detergentes catiônicos e aniônicos análogos. Uma das explicações possíveis da baixa cmc é a existência de uma alta repulsão eletrostática entre os grupos polares dos detergentes aniônicos ou catiônicos, que dificulta a agregação e compensa as interações hidrofóbicas entre as cadeias alquílicas e a água, responsáveis pela agregação dos monômeros (Herrmann, 1966).

Os dois surfactantes estudados neste trabalho, DDAO e CDAPS (Figura 2), pertencem aos grupos dos N-óxidos de dimetil-alquilamina e das sulfobetaínas (mais especificamente do tipo dimetil-alquilamônio-propano sulfonato), respectivamente. As micelas de DDAO são influenciadas pelo pH da solução e podem passar da forma totalmente neutra, encontrada em meios neutros ou básicos, à forma totalmente protonada, encontrada em soluções de pH inferior a 3. Em soluções com acidez intermediária, formam-se micelas mistas entre as estruturas protonada e desprotonada, cuja composição varia de acordo com o pH do meio. Medidas de espalhamento de nêutrons de baixo ângulo (Garamus et al., 1999) mostraram que, na ausência de sal, o número médio de agregação do DDAO é igual a 70 monômeros por micela.

3-(dimetil-hexadecilamônio)-propano sulfonato (CDAPS)

N-óxido de dimetil-dodecilamina (DDAO)

$pK_a = 4,9$ (25 °C)

Figura 2: Estruturas dos surfactantes estudados.

As sulfobetainas não são influenciadas por variações de pH e soluções com altas concentrações de eletrólitos não afetam sua solubilidade através de fenômenos do tipo "salting out". (Ernst & Miller, 1982). Herrmann (1966) observou, por meio de técnicas de espalhamento de luz, que o número médio de agregação para CDAPS corresponde a 155 monômeros por micela.

1.3 Incorporação de Solutos em Soluções Micelares

Entre as mais importantes propriedades de soluções aquosas de detergentes (soluções micelares) está a capacidade de incorporar substâncias orgânicas pouco solúveis em água. Esta solubilização é capaz de afetar a velocidade de reações químicas, deslocar equilíbrios, controlar regiosseletividade e modificar o comportamento de espécies geradas fotoquimicamente (Fendler, 1982; Kalyanasundaram, 1987; Bunton et al., 1991). Ela também pode servir como uma base para a compreensão de fenômenos biológicos que ocorrem em ambientes hidrofóbicos próximos a uma interface aquosa, tais como membranas e enzimas (Sepulveda et al., 1986). O desenvolvimento de produtos de menor custo e menos poluentes tem levado a substituição total ou parcial de solventes orgânicos por água, tornando cada vez maior a presença de detergentes nas formulações sob a forma de agentes dispersantes, emulsificantes e estabilizantes.

Diferentemente do comportamento de solventes homogêneos, os sistemas micelares apresentam uma gama de possíveis microambientes de solubilização, que vão do núcleo apolar das micelas, formado pelas cadeias hidrocarbônicas, à interface polar micela-água. Deste modo, dependendo da polaridade, a molécula pode solubilizar no interior micelar, na região superficial ou orientar-se como os monômeros do detergente, nos casos de moléculas anfifílicas. Esta variação nas condições de solubilização está

refletido na forma como o soluto particiona entre o meio micelar e a água e pode revelar quais são os fatores que influenciam na solubilização.

Os dois modelos mais comumente utilizados na interpretação dos fenômenos de solubilização são o modelo de celas e o modelo da lei de ação das massas. No primeiro caso considera-se que a solução está dividida em um conjunto de celas idênticas e cada uma contém um agregado micelar e quantidades equivalentes das demais espécies presentes em solução. Em cada cela, a energia livre será a soma de fatores que dependem dos componentes presentes nas fases aquosa e micelar, da interface entre a fase aquosa e a fase micelar, da contribuição eletrostática por cela e de um termo resultante da mistura de componentes na micela (Sepulveda et al., 1986).

O modelo da lei de ação das massas trata o processo de solubilização através de uma série de equilíbrios envolvendo a incorporação do soluto neutro ao agregado micelar:

Algumas suposições são necessárias para simplificar o modelo: o número de agregação é constante para todos os agregados micelares; a velocidade de entrada do soluto na micela é independente do número de moléculas soluto presentes na micela; a velocidade de saída do soluto é proporcional ao número de solutos na micela e a capacidade de solubilização na micela é infinita (Sepulveda et al., 1986). Baseado nestas

suposições chega-se à seguinte constante de equilíbrio K_M :

$$K_M = \frac{[S_M]}{[S_W][M]} \quad (12)$$

onde $[S_W]$ representa a concentração de soluto na fase aquosa, $[S_M]$ representa a concentração de soluto incorporado à fase micelar e $[M]$ é a concentração de micelas, que é dada por:

$$[M] = \frac{[C_D]}{N} \quad (13)$$

onde N é o número médio de agregação e $[C_D]$ é a concentração de detergente micelizado, que é a concentração total de detergente $[C_T]$ menos a concentração micelar crítica:

$$[C_D] = [C_T] - cmc \quad (14)$$

Para se expressar a incorporação de solutos através de K_M , é necessário o conhecimento do número de agregação. Entretanto, a determinação de N é imprecisa e disponível apenas para poucos detergentes (Sepulveda et al., 1986). Uma forma mais conveniente de expressar o coeficiente de partição de um soluto neutro é em termos da concentração de detergente micelizado:

$$K_S = \frac{K_M}{N} = \frac{[S_M]}{[S_W][C_D]} \quad (15)$$

Desta forma, simplifica-se o processo de solubilização para uma condição onde o soluto se particiona entre a fase aquosa e uma pseudo-fase micelar.

Existe mais de uma dezena de métodos experimentais para a determinação de K_S que podem ser aplicados aos mais variados tipos de solutos. Entre eles podemos citar, além dos utilizados neste trabalho, os métodos de ultrafiltração, técnicas de ressonância magnética nuclear, deslocamento do espectro de absorção, diminuição da cmc e medidas

calorimétricas. No trabalho de Sepulveda et al. (1986) há uma grande discussão sobre os diferentes tipos de métodos utilizados para a determinação de constantes de incorporação.

1.4 Relação Entre a Estrutura Molecular do Soluta e a Natureza do Detergente – Relações Lineares de Energia Livre (LSER)

O modelo de Abraham (1993; Abraham et al., 1988, 1994), baseado em relações lineares de energia livre (LSER), sugere que a adição de um soluto a um solvente pode ser conceitualmente dividida em várias etapas: (a) a criação de uma cavidade no solvente, proporcional ao tamanho do soluto; (b) reorganização do solvente em torno da cavidade; (c) introdução do soluto na cavidade e surgimento de interações solvente-soluta. A energia necessária para se abrir a cavidade depende das forças de coesão entre as moléculas do solvente e do tamanho da cavidade, podendo ser quantificada através do parâmetro de densidade de energia coesiva de Hildebrand (Abraham et al., 1988), definido como a entalpia de vaporização do solvente (ΔH_u^0) a 298 K por unidade de volume do solvente ∇_1 :

$$(\mathbf{d}_H^2)_1 = \frac{(\Delta H_u^0 - RT)}{\nabla_1} \quad (16)$$

Uma primeira aproximação considera que o tamanho da cavidade é proporcional ao volume do soluto (V_x) e a energia de reorganização das moléculas de solvente em torno da cavidade não é importante quando comparada à energia necessária para se formar a cavidade. A introdução do soluto na cavidade envolve uma série de interações que dependem da natureza do solvente e do soluto.

Interações do tipo ácido-base ocorrem quando o solvente é uma base (β_1) e o soluto é um ácido ($\Sigma\alpha_2$), ou quando o solvente é o doador (α_1) e o soluto é o aceptor

($\Sigma\beta_2$) de pontes de hidrogênio. Em conjunto, podem ocorrer interações não específicas do tipo dipolo-dipolo ou dipolo-dipolo induzido entre o soluto (π_2) e o solvente (π_1) e interações devidas à polarizabilidade do soluto (R_2) e o solvente (δ_1). A expressão geral com todos os parâmetros é dada pela equação 17:

$$\Delta G^0 = \Delta G_0^0 + a\mathbf{b}_1\Sigma\mathbf{a}_2 + b\mathbf{a}_1\Sigma\mathbf{b}_2 + d\mathbf{p}_1\mathbf{p}_2 + r\mathbf{d}_1R_2 + v\mathbf{d}_H^2V_x \quad (17)$$

onde **a**, **b**, **d**, **r** e **v** são os coeficientes de proporcionalidade e os subscritos 1 e 2 referem-se aos parâmetros do solvente e do soluto, respectivamente. Na condição de um solvente ou um par de solventes e uma série de solutos, pode-se considerar que todos os parâmetros referentes aos solventes são constantes e a equação da energia livre de solvatação dos solutos será:

$$\Delta G^0 = c + a \Sigma\alpha_2 + b \Sigma\beta_2 + d \pi_2 + r R_2 + v V_x \quad (18)$$

Os parâmetros $\Sigma\alpha_2$ e $\Sigma\beta_2$ geralmente são denominados de "acidez" e "basicidade" do soluto, no que tange à formação de pontes de hidrogênio, e são determinados experimentalmente a partir de medidas de constantes de complexação, medidas de coeficientes de partição ou medidas cromatográficas (Abraham, 1993b, Taft et al., 1985). O parâmetro de volume (V_x) é calculado diretamente a partir da estrutura molecular do soluto (Abraham & McGowan, 1987). O parâmetro π_2 , que representa a dipolaridade do soluto, é obtido através de medidas cromatográficas (Kamlet et al., 1981, Abraham et al., 1991) e a refração molar em excesso (R_2) do soluto é determinada a partir do índice de refração (Abraham & Whiting, 1990). Na Figura 3 há uma representação esquemática do significado físico dos parâmetros de soluto de uma LSER para a transferência do soluto da fase gasosa para uma fase condensada.

A utilização de correlações lineares de energia livre de solvatação (LSER) tem se mostrado muito eficiente na compreensão dos processos que envolvem a transferência de

solutos entre fases condensadas e foi inicialmente utilizada por Quina et al. (1995) no desenvolvimento de um modelo físico-químico que permite a previsão das eficiências de incorporação de solutos em micelas, com base na estrutura molecular do soluto e na natureza dos detergentes que compõem a micela. Para esta finalidade, foi utilizada uma LSER do tipo:

$$\text{Log } K_s = c + a \Sigma \alpha_2 + b \Sigma \beta_2 + d \pi_2 + r R_2 + v V_x \quad (19)$$

onde $\text{Log } K_s$ representa o logaritmo da constante de incorporação dos solutos nos sistemas micelares. Atualmente, diversos grupos (Vitha et al., 1996b; 1997; Vitha & Carr, 1998; Abraham et al., 1997) vêm aplicando esta metodologia ao problema de solubilização em sistemas micelares.

Para detergentes catiônicos (brometo de dodecil- e trimetil-hexadecilamônio, DTAB e CTAB, respectivamente), aniônicos (dodecilsulfato de sódio, SDS) e não-iônicos (Brij-35), os coeficientes mais importantes são os do volume (todos positivos, indicando que K_s aumenta com V_x) e de basicidade (todos negativos, indicando que K_s diminui com $\Sigma \beta_2$) do soluto (Quina et al., 1995). Surpreendentemente, a dipolaridade do soluto contribui pouco à solubilização em todos estes casos.

Figura 3: Representação do significado físico dos parâmetros do soluto em uma relação linear de energia livre de solvatação.

Esta abordagem vem demonstrando também a sua utilidade na análise de solubilização em agregados detergente-polímero e micelas mistas de detergentes catiônicos-não iônicos. Utilizando esta metodologia de LSERs, foi demonstrado que o microambiente de solubilização de moléculas orgânicas nos agregados de SDS formados na presença de poli(etilenoglicol) (PEG) é distinto daquele de micelas puras de SDS (Leiva, 1996; Leiva et al., 1998) e o mesmo comportamento foi observado para micelas mistas de CTAB/Brij-35 em relação às micelas de CTAB e Brij-35 puras (Rodrigues et al., 1999).

No que tange à previsão de propriedades fundamentais de interfaces como as tensões interfaciais e superficiais, foi desenvolvida uma LSER que correlaciona o trabalho de adesão (definido com a soma das tensões superficiais dos dois líquidos menos a tensão interfacial entre eles) entre água e líquidos orgânicos imiscíveis com parâmetros de soluto da molécula orgânica (Freitas et al., 1997). Com base nesta última LSER, desenvolveu-se uma nova relação entre o trabalho de adesão e o logaritmo da constante de Henry para a partição água-fase gasosa da molécula orgânica (Freitas et al., 1997). Visto que as constantes de Henry de moléculas orgânicas podem ser estimadas a partir de sua estrutura molecular (Hine & Mookerjee, 1975; Suzuki et al., 1992; Coe, 1995), esta última relação sugere que a adesão interfacial também poderá ser estimada da mesma maneira. Numa extensão deste trabalho foi demonstrado a existência de uma correlação bastante razoável entre os parâmetros de soluto de Abraham e a tensão superficial de mais do que 300 líquidos orgânicos (Freitas et al., 2000).

No caso dos detergentes zwitteriônicos, Milioto et al. (1987, 1994) determinaram constantes de incorporação de uma série homóloga de álcoois alifáticos em DDAO, porém aparentemente sem se preocupar com o controle do pH do meio. Para os detergentes do tipo sulfobetaína, encontrou-se na literatura dois estudos (Zibas & Cline-Love, 1994; Guermouche et al., 1998) mais abrangentes da incorporação de derivados de benzeno em

micelas do 3-(dimetil-dodecilamônio)-propano sulfonato (DDAPS). No primeiro destes (Zibas & Cline-Love, 1994) há problemas evidentes com a magnitude de alguns dos valores relativos de K_s (por exemplo, K_s para incorporação de tolueno maior do que K_s para incorporação de *n*-butilbenzeno). No segundo estudo, Guermouche et al. (1998) ensaiam uma análise dos resultados em termos de uma LSER baseada em parâmetros de solvente; não obstante, a LSER obtida provavelmente carece de validade estatística. A faixa de variação dos valores de K_s é bastante estreita (aproximadamente 1,5 ordens de magnitude, apenas) e os valores de K_s para oito dos quinze solutos estudados situam-se no intervalo de 30 – 45 M⁻¹. Além do mais, para os três solutos comuns aos dois estudos, não há uma boa concordância entre os valores de K_s encontrados.

2. OBJETIVOS

A meta principal deste trabalho é correlacionar as eficiências de incorporação de moléculas orgânicas neutras em micelas de detergentes zwitteriônicos e dipolares com a estrutura molecular do soluto. A relação entre a estrutura do soluto, a eficiência de solubilização e a estrutura do detergente foi analisada através de correlações lineares de energia livre de solvatação (LSER) baseadas em parâmetros de soluto (Abraham, 1993).

Os detergentes escolhidos para este estudo foram o 3-(dimetil-hexadecilamônio)-propano sulfonato (CDAPS), do tipo sulfobetaína, e o N-óxido de dimetil-dodecilamina (DDAO). Ao contrário da sulfobetaína, as propriedades do DDAO e de suas micelas são influenciadas pelo pH do meio, de modo que em $\text{pH} \geq 7$, o DDAO encontra-se na forma dipolar (totalmente desprotonada):

e as micelas não possuem carga líquida. Por outro lado, em $\text{pH} \leq 2$, encontra-se na forma catiônica (totalmente protonada) as micelas também são catiônicas:

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Os seguintes reagentes foram utilizados como recebidos: acetona p.a. (Merck), 1,3-propano sultona 97% (Aldrich), N,N-dimetil-hexadecilamina (Hoechst), acetonitrila para cromatografia (Mallinckrodt), benzeno p.a. (Merck), tolueno p.a. (Merck), β -naftol para síntese (Merck), benzoato de metila p.a. (Merck), benzoato de etila p.a. (Merck), álcool benzílico para cromatografia (Riedel), clorobenzeno p.a. (Merck), fenol p.a. (Merck), naftaleno 99% (Aldrich), nitrobenzeno p.a. (Merck), resorcinol (Aldrich), *p*-cresol (Aldrich), *p*-cianofenol 99% (Aldrich), 1,2-dibromobenzeno 98% (Aldrich), 1,3-dibromobenzeno 97% (Aldrich), 1,4-dibromobenzeno 99% (Aldrich), pireno 99% (Aldrich), iodometano 99% (Aldrich), iodoetano 99% (Aldrich), iodopropano 99% (Aldrich), iodobutano 99% (Aldrich), tetracloreto de carbono para espectroscopia (Merck), naftaleno p.a. (Merck), butanona p.a. (Merck), 2-pentanona 97% (Aldrich), metanol para cromatografia (Merck), etanol p.a. (Merck), álcool isopropílico p.a. (Merck), n-butanol para cromatografia (Riedel de Häen), H_2O_2 30% (Synth), Na_2SO_3 p.a. (Merck), CaSO_4 p.a. (Merck), éter de petróleo (30-60) p.a. (Synth), paládio em carvão 10% (Aldrich), P_2O_5 p.a. (Merck) e ácido clorídrico 35 % (Merck).

Antes de se iniciar a síntese do DDAO foi feita a análise elementar do N,N-dimetildodecilamina 97% (Aldrich): calculado 78,87 % C, 14,53 % H, 6,60 % N; encontrado (laboratório de microanálise, IQ-USP) 78,07 % C, 13,96 % H, 6,83 % N.

Todas as soluções aquosas foram preparadas com água purificada por um sistema Milli-Q da Millipore. É importante ressaltar os cuidados necessários na manipulação de alguns dos compostos citados por serem cancerígenos e extremamente tóxicos.

3.2 APARELHOS

Para as medidas de tensão superficial, utilizou-se um tensiômetro Lauda modelo TE-1C e um tensiômetro tipo do Noüy da Büchi modelo B 8, equipado com anel de platina.

Para os estudos de cromatografia líquida micelar (MLC) empregou-se um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), o qual consiste de um controlador de sistema modelo SCL-6A, duas bombas modelo LC-9A, um injetor Rheodyne com loop de injeção de 20 μ L, um detector espectrofotométrico uv-vis modelo SPD-6AV e um módulo de comunicação CBM-011, todo este equipamento da Shimadzu. A coluna utilizada para as medidas com CDAPS foi uma coluna de fase reversa Hypersil ODS 5 μ m 150x4,6 mm; para as medidas com DDAO e DDAOH⁺ foi empregada uma coluna de fase reversa Spherisorb ODS 5 μ m 250x4,6 mm, ambas da Sigma-Aldrich. O equipamento de HPLC está conectado a um computador PC 486 para a coleta e tratamento dos cromatogramas.

As medidas de supressão de fluorescência foram feitas em um fluorímetro Hitachi modelo F-4500 e as medidas de decaimento de fluorescência foram feitas em um fluorímetro FL 900 da Edinburgh Analytical Instruments.

As medidas espectrofotométricas para o método de saturação foram feitas em um espectrofotômetro Diode Array 8452A da Hewlett Packard e uma centrífuga Marathon 21k da Fisher Scientific foi usada na preparação das amostras.

Na preparação do DDAO utilizou-se um liofilizador Lyph Lock 4.5 da Labconco.

Medidas de pH e condutividade foram feitas com um medidor de pH/condutividade da Fisher Scientific, modelo Accumet 50.

Para a cromatografia gasosa utilizou-se um sistema de cromatografia a gás da Shimadzu composto por um cromatógrafo GC-17A com um detector de ionização por chama e um módulo de comunicação CBM-011. A coluna empregada foi uma coluna apolar capilar de sílica fundida modelo Supelco SBP com 30 metros de comprimento e diâmetro interno de 0,25 mm. O sistema de GC era controlado por um computador PC 586.

3.3 MÉTODOS

3.3.1 Síntese e caracterização do detergente CDAPS

O CDAPS foi preparado a partir do método descrito por Clunie et al. (1967) e Fendler et al. (1972), adicionando-se 75 g de 1,3 propano sultona e 150 g de N,N-dimetil-hexadecilamina em acetona (Esquema 1). A mistura foi refluxada a 50 °C por uma noite. Para obter-se um maior grau de pureza, o produto obtido foi recristalizado em etanol. A análise elementar forneceu o seguinte resultado: calculado 64,45 % C, 11,51 % H, 3,50 % N, 8,18 % S ; encontrado (laboratório de mic roanálise, IQ-USP) 64,20 % C, 11,41 % H, 3,47 % N, 8,15 % S.

Esquema 1: Síntese do detergente CDAPS

3.3.2 Determinação da concentração micelar crítica (cmc) do CDAPS

Uma alíquota de 30 mL de água purificada em um sistema Milli-Q foi adicionada a um recipiente termostatizado a $30,0 \pm 0,1$ °C. Após a primeira medida da tensão superficial da água adicionou-se alíquotas sucessivas de 50 µL de solução CDAPS $1,0 \times 10^{-3}$ M, com o auxílio de uma microseringa da Scientific Glass Engineering, até que se obtivesse um valor constante para a tensão superficial. O valor da cmc foi obtido a partir do gráfico da tensão superficial em função do logaritmo da concentração total do detergente.

3.3.3 Determinação de constantes de incorporação de solutos em micelas de CDAPS

Cromatografia Líquida Micelar

Inicialmente preparou-se soluções-estoque 1 M em acetonitrila ou etanol, dependendo da solubilidade do composto, dos seguintes solutos: fenol, naftaleno, β -naftol, resorcinol, p-cresol e p-cianofenol (Tabela 2). Em seguida, a partir das soluções-estoque preparou-se soluções 1×10^{-3} M do soluto em CDAPS 0,040 M. Para os solutos líquidos diluiu-se uma alíquota de 1 µL diretamente em 10 mL de CDAPS 0,040 M. Todas as soluções foram sonicadas, filtradas a pressão reduzida através de filtro 0,22 µm da Millipore e sonicadas novamente antes de serem utilizadas no HPLC.

Para fazer os registros dos tempos de retenção foi necessária a saturação prévia da coluna com uma solução de CDAPS 0,040 M a uma temperatura constante de $30,0 \pm 0,1$ °C, por cerca de 1 hora e fluxo de 1 mL/min. O comprimento de onda do detector foi

fixado em 260 nm. Em seguida injetou-se 20 μL das soluções dos solutos em CDAPS 0,040 M e armazenou-se os cromatogramas para análise posterior.

Ao término de cada sessão de experimentos, a coluna foi lavada com uma mistura metanol/água 50 % (v/v) por pelo menos 12 horas. Repetiu-se o procedimento de saturação da coluna para a determinação dos tempos de retenção dos solutos em concentrações de CDAPS 0,030 M e 0,020 M.

A determinação do tempo morto do sistema (coluna + tubulação de interconexão) foi feita injetando-se uma amostra contendo apenas água no sistema saturado com CDAPS 0,040 M e registrando-se o sinal negativo.

Para a determinação do tempo morto da tubulação de interconexão, a coluna foi substituída por uma junção com volume morto nulo e injetou-se novamente apenas água. O tempo morto da coluna foi então calculado a partir da diferença entre o tempo morto do sistema e o tempo morto da tubulação de interconexão.

Tabela 2: Solutos estudados por Cromatografia Líquida Micelar em CDAPS.

No.	Soluto
1	fenol
2	naftaleno
3	β -naftol
4	resorcinol
5	p-cresol
6	p-cianofenol
7	benzeno
8	tolueno
9	nitrobenzeno
10	clorobenzeno
11	álcool benzílico
12	benzoato de metila
13	benzoato de etila

Supressão de Sonda Fluorescente

Utilizou-se como sonda fluorescente o pireno (solução-estoque 1×10^{-3} M em acetonitrila) e como supressores soluções em acetonitrila dos compostos listados na Tabela 3. Fixou-se o comprimento de onda de excitação em 337 nm e o de emissão em 383 nm (fendas de excitação/emissão 5/5 mm).

Em uma cubeta de fluorescência de quartzo (Hellma) com caminho óptico de 1 cm e termostatizada a $30,0 \pm 0,1$ °C, foi adicionado 2 mL de CDAPS 0,060 M e 2 µL de solução-estoque de pireno e mediu-se a fluorescência na ausência de supressor. Em seguida, adicionou-se alíquotas de 5 µL de supressor até atingir o volume de 30 µL, medindo-se a fluorescência após cada adição. As medidas de intensidade de fluorescência na ausência e presença de supressor foram repetidas para as concentrações de CDAPS 0,040 M, 0,020 M e 0,010 M.

Tabela 3: Solutos analisados por supressão de fluorescência de Pireno em CDAPS.

No.	Soluto	Concentração da solução-estoque (M)
1	iodometano	0,21
2	iodoetano	0,20
3	iodopropano	0,21
4	iodobutano	0,20
5	tetracloreto de carbono	0,15
6	1,2-dibromobenzeno	0,10
7	1,3-dibromobenzeno	0,10
8	1,4-dibromobenzeno	0,10

Solubilização em Saturação

Para este método foram utilizados os solutos da Tabela 4. Antes do início do experimento foi determinada a absorvidade molar (ϵ_0) dos solutos em acetonitrila. Para cada soluto preparou-se 4 frascos de vidro contendo 20 mL de água e CDAPS nas concentrações de 0,020 M, 0,040 M e 0,060 M. Em cada um dos frascos foi adicionado composto suficiente de modo que se formasse uma camada de excesso de soluto no fundo dos frascos. Os frascos foram fechados, termostatizados a $30,0 \pm 0,1$ °C e agitados por uma semana.

No final do período as soluções foram centrifugadas a 4000 rpm por 2 minutos e suas concentrações foram determinadas através das absorbâncias medidas nos respectivos comprimentos de onda característicos para cada soluto, após a diluição de uma alíquota da solução em acetonitrila, utilizando-se acetonitrila como branco.

Tabela 4: Compostos estudados pelo método de solubilização em saturação, comprimentos de onda, valores de absorvidade molar utilizados e valores para a solubilidade em água, $[S_0]$, dos solutos.

No.	Soluto	λ (nm)	$\log \epsilon_0$	$[S_0]$
1	perileno	434	4,522	$1,6 \times 10^{-9}$ *
2	antraceno	358	3,901	$2,2 \times 10^{-7}$ *
3	acenafteno	290	3,796	$2,1 \times 10^{-6}$ †
4	bifenilo	256	4,047	$5,5 \times 10^{-6}$ *
5	naftaleno	276	3,643	$2,5 \times 10^{-5}$ †

* Valores de Almgren et al. (1979)

† Valores de Leiva (1996)

Análise da Fase Vapor por Cromatografia a Gás

Os solutos analisados por este método foram divididos em dois grupos: cetonas + benzeno e álcoois (Tabela 5). Para o primeiro grupo preparou-se uma única solução-estoque dos solutos em 250 mL de água. A partir da solução-estoque das cetonas e benzeno foram preparadas as soluções de CDAPS 0,060 M, 0,040 M e 0,020 M, de modo que a concentração total dos solutos nas soluções de detergente fosse mantida constante.

Para o segundo grupo, foram preparadas soluções-estoque individuais dos solutos em 100 mL de água e em seguida preparou-se para cada um dos álcoois soluções de CDAPS 0,060 M, 0,040 M e 0,020 M, mantendo-se sempre constante a concentração total do soluto nas soluções de detergente.

Após o preparo das soluções de detergente, uma alíquota de 10 mL de cada solução de CDAPS com os solutos e das soluções-estoque de água + soluto foi colocada em frascos de vidro lacráveis com septos de borracha, próprios para análise da fase vapor, com cerca de 22 mL de volume total. Os frascos foram mantidos em temperatura constante de $30,0 \pm 0,1$ °C por cerca de 1 hora. Após o período de equilíbrio, foi retirada com uma seringa Gastight da Halmilton uma alíquota de 60 µL da fase vapor dos frascos e sua composição foi determinada por cromatografia gasosa. A análise foi repetida 6 vezes para cada frasco e guardou-se os cromatogramas para análise posterior. As integrações dos picos foram obtidas através do programa de análise dos dados que acompanha o cromatógrafo a gás. Todas as análises foram feitas isotermicamente e as temperaturas da válvula de injeção, coluna e detector foram fixadas em 190, 60, 250 °C, respectivamente.

Tabela 5: Compostos estudados por cromatografia a gás em CDAPS.

No.	Solutos	Concentração nos frascos (M)
Grupo 1		
1	acetona	$2,0 \times 10^{-4}$
2	butanona	$2,0 \times 10^{-4}$
3	pentanona	$2,0 \times 10^{-4}$
4	benzeno	$8,1 \times 10^{-5}$
Grupo 2		
5	etanol	$2,0 \times 10^{-3}$
6	2-propanol	$2,0 \times 10^{-3}$
7	butanol	$2,0 \times 10^{-3}$

3.3.4 Recuperação do CDAPS utilizado na cromatografia líquida micelar

A recuperação das soluções de CDAPS utilizadas na cromatografia líquida micelar foi feita guardando-se inicialmente as soluções à baixa temperatura por uma semana, para que ocorresse a precipitação do CDAPS. Posteriormente, a solução foi filtrada a frio sob pressão reduzida e o CDAPS obtido foi recristalizado em etanol.

3.3.5 Síntese e caracterização do detergente DDAO

Inicialmente uma síntese em pequena escala do detergente DDAO foi realizada conforme o método descrito por Desnoyers et al. (1982), adicionando-se 21,3 g (0,1 mol) de N,N-dimetildodecilamina e 8,3 mL (0,1 mol) de H_2O_2 30 % em 18 mL de metanol (Esquema 2). A mistura foi mantida em refluxo a 50 °C por 6 horas e depois foi agitada em temperatura ambiente por mais 24 horas. Em seguida, adicionou-se 6,2 g de Na_2SO_3 para destruir o excesso de H_2O_2 . A mistura foi então filtrada e lavada com éter de petróleo 3 vezes para a retirada da amina que não reagiu. A eliminação da água foi feita adicionando-se 2-propanol à mistura para formar um azeótropo e destilando-se a pressão reduzida. O procedimento de adição de 2-propanol e destilação foi repetido várias vezes e o sólido obtido foi recristalizado 2 vezes em acetona tratada com CaSO_4 . O DDAO foi mantido sob vácuo e com P_2O_5 por 10 dias antes de ser usado. A síntese apresentou problemas de baixo rendimento, indicando que a relação amina/ H_2O_2 não poderia ser de 1:1.

Esquema 2: Síntese do detergente DDAO.

Um método geral de oxidação de aminas descrito por Fieser & Fieser (1969), que utilizava uma proporção de amina/ H_2O_2 de 1:3, foi adaptado para esta situação. A síntese descrita acima foi repetida, apenas alterando-se a quantidade de H_2O_2 utilizada para 25 mL (0,3 mol). O rendimento melhorou sensivelmente, mas o resultado da microanálise feita pelo laboratório de microanálise do IQ-USP mostrou que o DDAO obtido estava contaminado (calculado 73,3 % C, 13,62 % H, 6,11 % N; encontrado 65,16 % C, 11,57 % H, 5,68 % N). Análises qualitativas posteriores e medidas de condutividade indicaram contaminação por sulfato, provavelmente proveniente da oxidação do Na_2SO_3 por H_2O_2 em excesso. Uma porção do DDAO foi novamente recristalizada 2 vezes em acetona e mantida sob vácuo e P_2O_5 por 10 dias. Uma nova microanálise foi feita, mas os resultados indicaram que ainda havia contaminação (encontrado 64,43% C, 12,69% H, 5,60% N).

Uma nova alíquota de DDAO foi preparada conforme o método descrito por Kaiamoto et al. (1994), onde a eliminação da amina e H_2O_2 que não reagiram é feita de forma diferente dos procedimentos iniciais. Reagiu-se 64 g (0,3 mol) de N,N-dimetildodecilamina e 71 mL (0,9 mol) de H_2O_2 30 % em 400 mL de etanol a temperatura ambiente por 3 horas. Em seguida, adicionou-se 300 mL de água destilada e aqueceu-se a mistura a 75 °C por 35 horas. Adicionou-se então paládio em carvão 10 %, para a decomposição do excesso de H_2O_2 e reduziu-se a temperatura para 60 °C, mantendo-a neste valor por 10 horas. A mistura foi filtrada e concentrada. O concentrado foi então

liofilizado e o sólido obtido foi suspenso em n-hexano, agitado vigorosamente por 1 hora e filtrado. O procedimento de lavagem com n-hexano foi repetido 5 vezes e recristalizou-se então o DDAO 4 vezes em acetona. O DDAO obtido foi mantido sob vácuo por 10 dias antes de ser enviado para a microanálise. O resultado da microanálise apresentou valores ainda abaixo do esperado (encontrado 69,11% C, 13,70% H, 6,26% N). Para certificar que o detergente sintetizado não estava contaminado com amina não reagida (supressora de fluorescência), verificou-se o decaimento de fluorescência de pireno em uma solução aquosa de DDAO 0,040 M equilibrado com ar. A curva apresentou um decaimento monoexponencial com um tempo de vida de cerca de 166 ns (Figura 4). Este valor é coerente com o valor de cerca de 170 ns encontrado por Orädd et al. (1992) para o decaimento de fluorescência de pireno em soluções aquosas de DDAO em condições semelhantes.

Figura 4: Curva de decaimento de fluorescência de pireno em solução aquosa de DDAO 0,040 M.

3.3.6 Preparação das soluções de DDAOH⁺

As soluções de DDAOH⁺ foram preparadas dissolvendo-se o detergente DDAO em água e adicionando-se HCl concentrado na quantidade calculada para se ter uma solução final de pH igual a 2. O pH final das soluções foi verificado com papel indicador universal Carlo Erba.

3.3.7 Determinação da concentração micelar crítica (cmc) do DDAO e DDAOH⁺

Uma alíquota de 30 mL de água foi adicionada a um recipiente termostatizado a $27,0 \pm 0,1$ °C. Após a primeira medida da tensão superficial da água, foram adicionadas alíquotas sucessivas de 50 µL de solução DDAO 0,040 M, com o auxílio de uma microsseringa da Scientific Glass Engineering, até que se obtivesse um valor constante para a tensão superficial. O valor da cmc foi obtido a partir do gráfico da tensão superficial em função do logaritmo da concentração total do detergente. Repetiu-se o mesmo procedimento para a determinação da cmc para uma solução de DDAOH⁺.

3.3.8 Determinação de constantes de incorporação de solutos em micelas de DDAO e DDAOH⁺

As constantes de incorporação dos solutos em DDAOH⁺ e DDAO foram obtidas por cromatografia líquida micelar, supressão de sonda fluorescente e solubilização em saturação e análise da fase vapor por cromatografia a gás.

Cromatografia Líquida Micelar

Soluções-estoque 1 M em acetonitrila ou etanol, dependendo da solubilidade do composto, foram preparadas para os compostos mostrados na Tabela 6. Em seguida, a partir das soluções-estoque preparou-se soluções 1 mM do soluto em DDAOH⁺ 0,060 M. Para os solutos líquidos, também mostrados na Tabela 6, foi diluída uma alíquota de 1 µL diretamente em 10 mL de DDAOH⁺ 0,060 M. Todas as soluções foram sonicadas, filtradas a pressão reduzida através de filtro 0,22 µm da Millipore e sonicadas novamente antes de serem utilizadas no HPLC.

Foi feita a saturação prévia da coluna com DDAOH⁺ 0,060 M a uma temperatura constante de $30,0 \pm 0,1$ °C, por cerca de 1 hora, a uma velocidade de fluxo constante de 1 mL/min. O comprimento de onda no detector foi fixado em 260 nm. Em seguida injetou-se 20 µL das soluções dos solutos em DDAOH⁺ 0,060 M e armazenou-se os cromatogramas para análise posterior.

Ao final de cada sessão de experimentos e antes de guardar a coluna, esta foi lavada com uma mistura metanol/água 50 % (v/v) por pelo menos 12 horas. O procedimento de saturação da coluna foi repetido para a determinação dos tempos de retenção dos solutos em concentrações de DDAOH⁺ 0,040 M e 0,020 M.

A determinação do tempo morto do sistema (coluna + tubulação de interconexão) foi feita do mesmo modo anteriormente descrito para CDAPS: injetando-se uma amostra contendo apenas água no sistema saturado com DDAOH⁺ 0,060 M e registrando-se o pico negativo. Para a determinação do tempo morto da tubulação de interconexão substituiu-se a coluna por uma junção com volume morto

Tabela 6: Solutos estudados por Cromatografia Líquida Micelar em DDAO e DDAOH⁺.

No.	Soluto
1	fenol
2	β -naftol
3	resorcinol
4	p-cresol
5	p-cianofenol
6	nitrobenzeno
7	álcool benzílico
8	benzoato de metila
9	benzoato de etila
10	naftaleno

nulo e injetou-se novamente apenas água. O tempo morto da coluna foi então calculado a partir da diferença entre o tempo morto do sistema e o tempo morto da tubulação de interconexão.

O mesmo procedimento de preparação e análise das amostras descrito acima foi repetido utilizando soluções micelares aquosas de DDAO como fase móvel.

Supressão de Sonda Fluorescente

Utilizou-se uma solução-estoque de pireno 1×10^{-3} M em acetonitrila como sonda fluorescente e como supressores soluções em acetonitrila dos solutos da Tabela 7. O comprimento de onda de excitação foi fixado em 337 nm e o de emissão em 383 nm (fendas de excitação/emissão 5/5 mm).

Em uma cubeta de fluorescência de quartzo com caminho óptico de 1 cm termostatizada a $30,0 \pm 0,1$ °C adicionou-se 2 mL de DDAOH^+ 0,060 M e 2 μL de pireno e mediu-se a intensidade de fluorescência na ausência de supressor. Em seguida, para 1,2-dibromobenzeno, 1,3-dibromobenzeno, 1,4-dibromobenzeno e tetracloreto de carbono adicionou-se alíquotas de 2 μL de supressor até atingir o volume de 14 μL e mediu-se a intensidade de fluorescência após cada adição. Para iodometano, iodoetano, iodopropano e iodobutano adicionou-se alíquotas de 5 μL de supressor até se atingir o volume de 35 μL e também mediu-se a intensidade de fluorescência após cada adição. As medidas de intensidade de fluorescência na ausência e presença de supressor foram repetidas para as concentrações de DDAOH^+ de 0,040 M, 0,030 M e 0,020 M. As constantes de incorporação dos solutos em soluções micelares aquosas de DDAO foram determinadas utilizando-se o mesmo procedimento.

Tabela 7: Solutos analisados por supressão de fluorescência de pireno em soluções micelares de DDAOH⁺ e em DDAO.

No.	Soluto	Concentração da solução-estoque (M)
1	iodometano	0,40
2	iodoetano	0,40
3	iodopropano	0,40
4	iodobutano	0,40
5	tetracloreto de carbono	0,40
6	1,2-dibromobenzeno	0,15
7	1,3-dibromobenzeno	0,15
8	1,4-dibromobenzeno	0,15

Solubilização em Saturação

Através deste método foram analisados os solutos mostrados na Tabela 8 e o procedimento foi seguido conforme o descrito para CDAPS. As concentrações de DDAOH⁺ e DDAO utilizadas foram 0,020 M, 0,030 M, 0,040 M e 0,060 M.

Análise da Fase Vapor por Cromatografia a Gás

Os solutos analisados foram divididos em 4 grupos, conforme mostra a Tabela 9. Para o grupo das cetonas + benzeno preparou-se uma única solução-estoque dos solutos em 250 mL de água. A partir desta solução-estoque, preparou-se as soluções de DDAOH⁺ 0,060 M, 0,040 M, 0,030 M e 0,020 M, de modo que a concentração total dos solutos nas soluções de detergente fosse mantida constante.

Para o grupo dos álcoois, preparou-se soluções-estoque individuais dos solutos em 100 mL de água e em seguida preparou-se para cada um dos álcoois soluções de DDAOH⁺ 0,060 M, 0,040 M, 0,030 M e 0,020 M, mantendo-se sempre constante a concentração total do soluto nas soluções de detergente.

Para o par benzeno + tolueno, preparou-se uma solução-estoque de benzeno e tolueno e a partir desta solução preparou-se as soluções de DDAOH⁺ 0,060 M, 0,040 M, 0,030 M e 0,020 M.

Para o par benzeno + clorobenzeno, preparou-se uma solução-estoque com os solutos e então preparou-se as soluções de DDAOH⁺.

As análises foram feitas conforme o método já descrito para CDAPS. As análises foram feitas isotermicamente e as temperaturas da válvula de injeção, coluna e detector

foram fixadas respectivamente em 190, 60, 250 °C, para as análises dos álcoois e cetonas, e 190, 90 e 250 °C para as análises de benzeno, tolueno e clorobenzeno.

O mesmo procedimento e condições foram repetidos na preparação e análise das amostras de DDAO.

Tabela 8: Compostos estudados pelo método de solubilização em saturação em DDAOH⁺ e em DDAO, comprimentos de onda, valores de absortividade molar utilizados e valores para a solubilidade em água, [S₀], dos solutos.

No.	Soluto	l (nm)	log e ₀	[S ₀]
1	pireno	336	4,506	6,0 x 10 ⁻⁷ *
2	perileno	434	4,522	1,6 x 10 ⁻⁹ *
3	antraceno	358	3,901	2,2 x 10 ⁻⁷ *
4	acenafteno	290	3,796	2,1 x 10 ⁻⁶ †
5	bifenilo	256	4,047	5,5 x 10 ⁻⁶ *
6	benzofenona	252	5,198	5,3 x 10 ⁻⁵

* Valores de Almgren et al. (1979)

† Valor de Leiva (1996)

Tabela 9: Solutos analisados por cromatografia a gás em DDAOH⁺ e DDAO.

No.	Solutos	Concentração nos frascos (M)
Grupo 1		
1	acetona	$2,0 \times 10^{-4}$
2	butanona	$2,0 \times 10^{-4}$
3	pentanona	$2,0 \times 10^{-4}$
4	benzeno	$2,0 \times 10^{-5}$
Grupo 2		
5	etanol	$1,0 \times 10^{-3}$
6	2-propanol	$1,0 \times 10^{-3}$
7	butanol	$1,0 \times 10^{-3}$
Grupo 3		
8	benzeno	$2,0 \times 10^{-5}$
9	tolueno	$2,4 \times 10^{-5}$
Grupo 4		
10	benzeno	$2,0 \times 10^{-5}$
11	clorobenzeno	$2,0 \times 10^{-5}$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação da concentração micelar crítica (cmc) do CDAPS, DDAOH⁺ e DDAO

Com os dados de tensão superficial obtidos, foram construídos os gráficos (Figuras 5-7) da tensão superficial vs $\ln$ [Detergente]. A concentração micelar crítica corresponde ao ponto de intersecção das duas retas.

O valor de cmc encontrado para CDAPS foi de $2,6 \times 10^{-5}$ M. Este valor está de acordo com o valor de $3,3 \times 10^{-5}$ M obtido anteriormente por Leiva (1989) em água na mesma temperatura.

Para micelas de DDAO e DDAOH⁺, os valores encontrados foram de $1,4 \times 10^{-3}$ M e $6,7 \times 10^{-3}$ M, respectivamente. Estes dados concordam razoavelmente com os valores de $2,1 \times 10^{-3}$ M e $7,1 \times 10^{-3}$ M obtidos por Herrmann (1962) em água na mesma temperatura.

Nos cálculos da concentração de detergente micelizado ($[C_D]$) foram usados os dados de cmc obtidos experimentalmente neste trabalho.

Figura 5: Gráfico para a determinação da cmc para CDAPS.

Figura 6: Gráfico para a determinação da cmc para DDAO.

Figura 7: Gráfico para a determinação da cmc para DDAOH⁺.

4.2 Determinação de constantes de incorporação de solutos em micelas de CDAPS, DDAOH⁺ e DDAO

Cromatografia Líquida Micelar

A MLC é uma modalidade de cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) de fase reversa em que se usa uma solução micelar como fase móvel. Como em qualquer processo cromatográfico, a retenção de um soluto na coluna depende da sua partição entre as fases estacionária e móvel. O aspecto que diferencia a MLC da HPLC convencional é a existência de uma partição adicional do soluto entre a água e as micelas da fase móvel. Portanto, a retenção do soluto em MLC também depende da magnitude de sua constante de incorporação nas micelas, permitindo a determinação de K_s a partir de tempos de retenção do soluto em função da concentração de detergente na fase móvel micelar (Armstrong & Nome, 1981; Hinze & Armstrong, 1987; McIntire, 1990).

Sob condições de fluxo constante, o fator de capacidade (k') pode ser relacionado com a constante de incorporação através da seguinte equação:

$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{fK_{aq}} + \frac{K_s[C_D]}{fK_{aq}} \quad (20)$$

onde ϕ está relacionado com as características da coluna e magnitude da vazão e K_{aq} é a constante de partição entre o soluto na fase aquosa e na fase estacionária.

Os tempos de retenção (t_r) dos solutos foram determinados em três concentrações dos detergentes CDAPS, DDAOH⁺ e DDAO. A partir dos valores de tempo morto da coluna (t_d) e do tempo morto do sistema (t_l), converteu-se os valores de tempo de retenção nos sistemas micelares em valores de fator de capacidade, que pode ser definido como:

$$k' = \frac{(t_r - t_l)}{t_d} \quad (21)$$

Para CDAPS, o tempo morto da coluna encontrado foi de 1,29 minutos e o tempo morto do sistema foi de 1,42 minutos. Para os sistemas DDAOH⁺ e DDAO, os valores de t_d e t_l são respectivamente, 1,82 e 2,03 minutos.

Os valores de k' obtidos foram colocados em um gráfico $1/k'$ vs $[C_D]$, concentração de detergente micelizado (Figuras 8 e 9). A partir da razão entre o coeficiente angular e o coeficiente linear destas retas, obtém-se os valores de K_s para cada soluto, que estão listados na Tabela 10.

Figura 8: Gráfico de $1/k'$ em função da concentração de CDAPS micelizado para nitrobenzeno, fenol, resorcinol e p-cianofenol.

Figura 9: Gráfico de $1/k'$ em função da concentração de DDAO micelizado para benzoato de etila, fenol, p-cresol, β-naftol e naftaleno.

Tabela 10: Valores de K_s e $\log K_s$ dos compostos estudados por cromatografia líquida micelar.

#	composto	K_s	$\log K_s$	K_s	$\log K_s$	K_s	$\log K_s$
		CDAPS	CDAPS	DDAOH ⁺	DDAOH ⁺	DDAO	DDAO
1	Álcool Benzfílico	16	1,20	6,3	0,80	11	1,03
2	Benzeno	35	1,54	—	—	—	—
3	Benzoato de Metila	150	2,18	21	1,33	72	1,86
4	Benzoato de Etila	130	2,11	47	1,67	240	2,37
5	Clorobenzeno	30	1,48	—	—	—	—
6	Fenol	73	1,86	25	1,40	31	1,49
7	Naftaleno	560	2,75	640	2,81	250	2,39
8	Nitrobenzeno	27	1,43	18	1,25	27	1,42
9	Tolueno	120	2,08	—	—	—	—
10	β -Naftol	940	2,97	880	2,94	710	2,85
11	Resorcinol	40	1,60	77	1,89	370	2,56
12	p-Cresol	210	2,32	27	1,44	83	1,92
13	p-Cianofenol	32	1,51	37	1,57	87	1,94

A cromatografia líquida micelar mostra-se muito útil na determinação das constantes de incorporação para uma ampla variedade de compostos, mas torna-se pouco prática no caso de solutos muito solúveis em água ou para compostos com problemas de detecção no uv-vis como álcoois alifáticos.

Supressão de Sonda Fluorescente

Encinas & Lissi (1982) desenvolveram um método utilizando fluorescência para a determinação de constantes de incorporação de solutos não-iônicos em micelas. Neste método, a sonda fluorescente está totalmente incorporada às micelas, enquanto que o supressor (o soluto escolhido) particiona entre as fases aquosa e micelar. Relacionado-se a concentração total de supressor Q_T com a constante de incorporação temos:

$$[Q_T] = \frac{\langle n \rangle}{K_s} + \langle n \rangle [C_D] \quad (22)$$

onde $\langle n \rangle$ é o número médio de ocupação de micelas pelo supressor e $[C_D]$ é a concentração de detergente micelizado. Graficando-se Φ^0/Φ (intensidade de fluorescência na ausência e presença de supressor) em função de $[Q_T]$ obtém-se um gráfico de Stern-Volmer para cada concentração de detergente, como mostra a Figura 10. Fixando-se os valores de Φ^0/Φ , ou seja, $\langle n \rangle$ constante, obtém-se os valores de $[Q_T]$ e $[C_D]$. Sendo o número de ocupação médio constante nestas condições para diferentes concentrações de detergente, o gráfico de $[Q_T]$ vs $[C_D]$ fornece-nos o valor de K_s (Figura 11). Na Tabela 11 temos a relação dos compostos estudados e os respectivos valores de K_s e $\log K_s$.

Figura 10: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão de fluorescência de pireno por iodopropano em CDAPS. As linhas pontilhadas horizontais indicam os valores fixados como constantes de número de ocupação médio de micelas pelo supressor.

Figura 11: Gráfico de $[Q_T]$ em função da concentração de CDAPS micelizado para a supressão de fluorescência de pireno por iodopropano.

Tabela 11: Valores de K_s e $\log K_s$ dos compostos estudados por supressão de fluorescência de pireno.

#	composto	K_s	$\log K_s$	K_s	$\log K_s$	K_s	$\log K_s$
		CDAPS	CDAPS	DDAOH ⁺	DDAOH ⁺	DDAO	DDAO
1	1,2-Dibromobenzeno	450	2,65	110	2,04	400	2,60
2	1,3-Dibromobenzeno	230	2,36	150	2,17	610	2,79
3	1,4-Dibromobenzeno	580	2,76	110	2,04	860	2,93
4	Tetraclorometano	82	1,91	61	1,79	91	1,96
5	Iodometano	7,2	0,86	7,3	0,86	9,9	1,00
6	Iodoetano	20	1,30	13	1,11	38	1,58
7	Iodopropano	60	1,78	27	1,43	68	1,83
8	Iodobutano	170	2,23	54	1,73	100	2,00

O método de determinação das constantes de incorporação dos solutos por supressão de fluorescência é um método rápido de ser efetuado, mas exige que os solutos analisados sejam bons supressores para a sonda fluorescente utilizada.

Solubilização em Saturação

As constantes de incorporação para os solutos muito pouco solúveis foram determinadas pelo método descrito por Sepulveda et al. (1986), baseado no aumento de solubilidade do soluto com o aumento da concentração do detergente. Assim, considerando-se S_0 como a concentração de soluto na ausência de micelas e S_{mic} a concentração de soluto nas micelas, temos que a concentração total de soluto será:

$$S_T = S_0 + S_{mic} \quad (23)$$

que nos fornece a seguinte expressão:

$$\frac{S_T}{S_0} = 1 + K_s [C_D] \quad (24)$$

e o valor de K_s pode ser obtido a partir da inclinação de um gráfico S_T/S_0 vs $[C_D]$, como mostra a Figura 12. Na Tabela 12 estão listados os valores de K_s e $\log K_s$ para os três sistemas micelares. Os valores de S_0 utilizados para a determinação das constantes de incorporação foram os tabelados por Leiva (1996) e Almgren et al. (1979).

Figura 12: Gráfico de S_T/S_0 em função da concentração de DDAOH^+ micelizado para antraceno e acenafteno.

Tabela 12: Valores de K_s e $\log K_s$ dos solutos determinados através de solubilização em saturação para CDAPS, DDAOH⁺ e DDAO.

# composto	K_s	$\log K_s$	K_s	$\log K_s$	K_s	$\log K_s$
	CDAPS	CDAPS	DDAOH ⁺	DDAOH ⁺	DDAO	DDAO
1 Naftaleno	560	2,75	—	—	—	—
2 Bifenilo	1100	3,04	2200	3,34	2200	3,35
3 Acenafteno	1200	3,08	1800	3,25	1900	3,27
4 Antraceno	41000	4,61	24000	4,38	16000	4,20
5 Pireno	—	—	140000	5,13	84000	4,92
6 Perileno	$1,90 \times 10^6$	6,28	$6,90 \times 10^5$	5,84	$4,40 \times 10^5$	5,64
7 Benzofenona	—	—	430	2,64	390	2,59

O método de saturação mostra-se bastante útil na determinação de K_s para compostos muito pouco solúveis em água e que acabariam consumindo muito tempo e reagentes na determinação da constante de incorporação por cromatografia líquida micelar.

Análise da Fase Vapor por Cromatografia a Gás

Para os solutos voláteis utilizou-se o método descrito por Vitha et al. (1996a) para a análise da fase vapor ("headspace gas chromatographic analysis"), que relaciona a diminuição da concentração de soluto na fase vapor com o aumento da concentração de detergente na solução. A concentração na fase vapor é relacionada diretamente com a área A do pico no cromatograma através da relação:

$$A = g[S]_g \quad (25)$$

onde γ é o fator de resposta cromatográfica e $[S]_g$ é a concentração do soluto na fase gasosa. A partir da relação entre a área do pico cromatográfico na ausência (A_0) e presença de detergente (A_f) e considerando-se que γ não varia significativamente entre as medidas, chega-se a seguinte expressão:

$$\frac{A_0}{A_f} = 1 + K_s[C_D] \quad (26)$$

de modo que a inclinação da reta em um gráfico de A_0/A_f por $[C_D]$ fornece a constante de incorporação (Figura 13). A Tabela 13 apresenta as constantes de incorporação determinadas e os respectivos logaritmos para o conjunto de solutos estudados.

Figura 13: Gráfico de A_0/A_f versus $[DDAO]_{\text{micelizado}}$ para acetona, butanona e pentanona.

Tabela 13: Valores de K_s e $\log K_s$ dos solutos determinados por cromatografia a gás.

#	composto	K_s	$\log K_s$	K_s	$\log K_s$	K_s	$\log K_s$
		CDAPS	CDAPS	DDAOH ⁺	DDAOH ⁺	DDAO	DDAO
1	Benzeno	35	1,54	15	1,18	26	1,41
2	Clorobenzeno	—	—	39	1,59	30	1,47
3	Tolueno	—	—	28	1,45	21	1,32
4	Acetona	1,4	0,15	0,36	-0,44	1,5	0,19
5	Butanona	4,8	0,68	0,56	-0,25	2,1	0,33
6	2-Pentanona	7,5	0,88	2,3	0,35	4,2	0,63
7	Etanol	2,1	0,32	1,0	0,02	1,2	0,09
8	2-Propanol	1,8	0,26	0,75	-0,13	1,5	0,18
9	n-Butanol	6,8	0,83	2,8	0,44	4,6	0,67

4.3 Relação Entre a Estrutura Molecular do Solutos e a Natureza do Detergente

Os valores de constante de incorporação obtidos para a série de solutos analisados foram estudados através dos parâmetros de Abraham, com o objetivo de se obter uma relação entre o soluto, eficiência de solubilização e a estrutura do detergente. Na Tabela 14 encontram-se reunidos os dados de K_s obtidos, os parâmetros de Abraham para os solutos e o método utilizado para a determinação da constante. A determinação dos coeficientes das equações foi feita através de técnicas de regressão múltipla, onde $\log K_s$ é a variável dependente e $\Sigma\alpha_2$, $\Sigma\beta_2$, π_2 , R_2 e V_x são as variáveis independentes

Tabela 14: Constantes de incorporação e parâmetros de soluto dos compostos estudados em CDAPS, DDAOH⁺ e DDAO. Método: cromatografia

líquida micelar (MLC), cromatografia gasosa (HSGC), supressão de fluorescência (SF) e solubilização em saturação (SS).

#	Composto	Método utilizado	CDAPS			DDAOH ⁺			DDAO			R ₂	p ₂	Sa ₂	Sb ₂	Vx
			K _S	log K _S	log K _S calc.	K _S	log K _S	log K _S calc.	K _S	log K _S	log K _S calc.					
1	Álcool Benzílico	MLC	16	1,20	1,57	6,3	0,80	1,19	11	1,03	1,45	0,803	0,87	0,33	0,56	0,916
2	Benzeno	MLC/HSGC	35 ^a	1,54	1,43	15 ^c	1,18	1,14	21 ^c	1,31	1,39	0,610	0,52	0	0,14	0,716
3	Benzoato de Metila	MLC	150	2,18	1,94	21	1,33	1,40	72	1,86	1,70	0,733	0,85	0	0,46	1,073
4	Benzoato de Etila	MLC	130	2,11	2,30	47	1,67	1,66	240	2,37	2,02	0,689	0,85	0	0,46	1,214
5	Clorobenzeno	MLC/HSGC	30 ^a	1,48	1,84	39 ^c	1,59	1,56	30 ^c	1,47	1,85	0,718	0,65	0	0,07	0,839
6	Fenol	MLC	73	1,86	1,54	25	1,40	1,41	31	1,49	1,72	0,805	0,89	0,60	0,30	0,775
7	Naftaleno	MLC/SS	560 ^b	2,75	2,74	640 ^a	2,81	2,54	250 ^a	2,39	2,66	1,340	0,92	0	0,20	1,085
8	Nitrobenzeno	MLC	27	1,43	1,51	18	1,25	1,22	27	1,42	1,49	0,871	1,11	0	0,28	0,891
9	Tolueno	MLC/HSGC	120 ^a	2,08	1,83	28 ^c	1,45	1,45	24 ^c	1,37	1,75	0,601	0,52	0	0,14	0,857
10	β-Naftol	MLC	940	2,97	3,04	880	2,94	2,96	710	2,85	3,11	1,520	1,05	0,61	0,37	1,144
11	Resorcinol	MLC	40	1,60	1,69	77	1,89	1,61	370	2,56	1,91	0,980	1,00	1,10	0,58	0,834
12	p-Cresol	MLC	210	2,32	1,95	27	1,44	1,73	83	1,92	2,07	0,820	0,87	0,57	0,31	0,916
13	p-Cianofenol	MLC	32	1,51	1,55	37	1,57	1,50	87	1,94	1,97	0,940	1,63	0,79	0,29	0,930
14	Acetona	HSGC	1,4	0,15	0,05	0,36	-0,44	-0,43	1,5	0,19	-0,09	0,179	0,70	0,04	0,49	0,547
15	Butanona	HSGC	4,8	0,68	0,40	0,56	-0,25	-0,18	2,1	0,33	0,20	0,166	0,70	0	0,51	0,688
16	2-Pentanona	HSGC	7,5	0,88	0,80	2,3	0,35	0,13	4,2	0,63	0,56	0,143	0,68	0	0,51	0,829
17	Etanol	HSGC	2,1	0,32	0,22	1,0	0,02	-0,11	1,2	0,09	0,18	0,246	0,42	0,37	0,48	0,449
18	2-Propanol	HSGC	1,8	0,26	0,54	0,75	-0,13	0,07	1,5	0,18	0,39	0,212	0,36	0,33	0,56	0,590
19	n-Butanol	HSGC	6,8	0,83	1,01	2,8	0,44	0,50	4,6	0,67	0,89	0,224	0,42	0,37	0,48	0,731

Tabela 14: Continuação

#	Composto	Método utilizado	CDAPS			DDAOH ⁺			DDAO			R ₂	p ₂	Sa ₂	Sb ₂	Vx
			K _S	log K _S	log K _S calc.	K _S	log K _S	log K _S calc.	K _S	log K _S	log K _S calc.					
20	1,2-Dibromobenzeno	SF	450	2,65	2,68	110	2,04	2,50	400	2,60	2,72	1,190	0,96	0	0,04	1,066
21	1,3-Dibromobenzeno	SF	230	2,36	2,74	150	2,17	2,54	610	2,78	2,75	1,170	0,88	0	0,04	1,066
22	1,4-Dibromobenzeno	SF	580	2,76	2,73	110	2,04	2,53	860	2,93	2,74	1,150	0,86	0	0,04	1,066
23	Tetraclorometano	SF	82	1,91	1,63	61	1,79	1,31	91	1,96	1,64	0,458	0,38	0	0	0,739
24	Iodometano	SF	7,2	0,86	0,99	7,3	0,86	0,83	9,9	1,00	0,98	0,676	0,43	0	0,13	0,508
25	Iodoetano	SF	20	1,30	1,36	13	1,11	1,11	38	1,58	1,30	0,640	0,40	0	0,15	0,649
26	Iodopropano	SF	60	1,78	1,76	27	1,43	1,42	68	1,83	1,66	0,634	0,40	0	0,15	0,790
27	Iodobutano	SF	170	2,23	2,15	54	1,73	1,73	100	2,01	2,02	0,628	0,40	0	0,15	0,930
28	Bifenilo	SS	1100	3,04	3,16	2200	3,34	2,74	2200	3,35	3,02	1,136	0,99	0	0,22	1,324
29	Acenafteno	SS	1200	3,08	3,37	1800	3,25	3,18	1900	3,27	3,27	1,604	1,05	0	0,20	1,259
30	Antraceno	SS	41000	4,61	4,24	24000	4,38	4,20	16000	4,21	4,11	2,290	1,34	0	0,26	1,454
31	Pireno	SS	—	—	—	140000	5,13	4,84	84000	4,92	4,63	2,808	1,71	0	0,29	1,585
32	Perileno	SS	1,90x10 ⁶	6,28	6,04	6,90x10 ⁵	5,84	6,07	4,40x10 ⁵	5,64	5,78	3,256	1,76	0	0,4	1,954
33	Benzofenona	SS	—	—	—	430	2,64	2,69	390	2,59	2,93	1,447	1,50	0	0,50	1,481

^a determinada por MLC; ^b determinada por MLC e SS; ^c determinada por HSGC

Para CDAPS, a análise por regressão múltipla e por regressão passo a passo (Draper & Smith, 1981; Wittink, 1988) forneceu a seguinte equação como a melhor correlação:

$$\text{Log } K_s = - 0,55 + 0,99 R_2 - 0,82 \pi_2 + 0,36 \Sigma\alpha_2 - 0,99 \Sigma\beta_2 + 2,73 V_x \quad (27)$$

com coeficiente de correlação da regressão múltipla de $R = 0,9848$, um desvio padrão de $dp = 0,24$ e um teste F de 160, para um total de 31 solutos. A Tabela 15 apresenta a matriz de correlação das variáveis independentes, os máximos, mínimos e valor médio dos parâmetros do soluto, a Tabela 16 mostra os valores de F parciais e os erros para os termos da equação 27 e na Figura 14 tem-se o gráfico dos valores de $\log K_s$ calculados em função dos $\log K_s$ experimentais.

A partir da matriz de correlação dos parâmetros do soluto pode-se observar que $\Sigma\alpha_2$ é estatisticamente pouco significativo (considerando-se que um parâmetro passa a ter significado estatístico com um F parcial maior que 4). Observa-se também uma forte colinearidade entre R_2 e V_x e, em menor grau, π_2 e V_x e entre R_2 e π_2 . Para comprovar a validade estatística da correlação obtida submeteu-se os dados da Tabela 14 referentes ao CDAPS a uma análise adicional conforme a descrita por Leiva (1996), onde os dados foram divididos em três subgrupos, de acordo com os métodos utilizados na determinação das constantes de incorporação. Cada subgrupo foi submetido a uma nova análise por regressão múltipla e determinação da matriz de correlação, obtendo-se as equações cujos coeficientes estão mostrados na Tabela 17. Na Tabela 18 encontram-se as matrizes de correlação dos parâmetros para cada subgrupo analisado.

Tabela 15: Matriz de correlação de $\Sigma\alpha_2$, $\Sigma\beta_2$, π_2 , R_2 , V_x , valores máximo, mínimo e médio dos parâmetros do soluto.

	R_2	π_2	$\Sigma\alpha_2$	$\Sigma\beta_2$	V_x	máximo	mínimo	média
R_2	1					3,256	0,143	0,88
π_2	0,778	1				1,76	0,36	0,80
$\Sigma\alpha_2$	-0,054	0,228	1			1,1	0	0,16
$\Sigma\beta_2$	-0,179	0,112	0,452	1		0,58	0	0,29
V_x	0,890	0,765	-0,172	-0,089	1	1,954	0,449	0,93

Tabela 16: Valores de F parciais e erros para os coeficientes da equação determinada para CDAPS.

	Coeficiente	Erro	F parcial
R_2	0,99	0,17	31,5
π_2	-0,82	0,24	11,2
$\Sigma\alpha_2$	0,36	0,20	3,0
$\Sigma\beta_2$	-0,99	0,29	11,4
V_x	2,73	0,37	53,9
constante	-0,55	0,21

Figura 14: Comparação dos valores calculados e experimentais para $\log K_s$ dos solutos estudados em CDAPS.

Tabela 17: Coeficientes das correlações adicionais dos subgrupos para CDAPS com os respectivos valores de R, teste F e número de pontos.

sub-grupo	c	r	d	a	b	v	R	F	n
MLC-HSGC	- 0,37	0,75	- 0,75	0,46	- 1,44	2,81	0,964	34	19
MLC-SF	- 0,48	0,54	- 1,05	0,81	- 1,54	3,31	0,940	23	21
MLC-HSGC-SF	- 0,45	0,57	- 0,77	0,59	- 1,48	3,03	0,968	62	27

Tabela 18: Matrizes de correlação dos subgrupos para CDAPS.

Subgrupo MLC-HSGC					
	R_2	π_2	$\Sigma\alpha_2$	$\Sigma\beta_2$	V_x
R_2	1				
π_2	0,656	1			
$\Sigma\alpha_2$	0,347	0,425	1		
$\Sigma\beta_2$	-0,392	-0,111	0,272	1	
V_x	0,736	0,560	-0,014	-0,212	1
Subgrupo MLC-SF					
	R_2	π_2	$\Sigma\alpha_2$	$\Sigma\beta_2$	V_x
R_2	1				
π_2	0,615	1			
$\Sigma\alpha_2$	0,292	0,584	1		
$\Sigma\beta_2$	0,091	0,437	0,608	1	
V_x	0,621	0,527	0,017	0,252	1
Subgrupo MLC-HSGC-SF					
	R_2	π_2	$\Sigma\alpha_2$	$\Sigma\beta_2$	V_x
R_2	1				
π_2	0,610	1			
$\Sigma\alpha_2$	0,201	0,452	1		
$\Sigma\beta_2$	-0,409	0,111	0,460	1	
V_x	0,728	0,585	-0,019	-0,182	1

Para todos os subgrupos, houve uma diminuição na colinearidade entre os parâmetros. Pode-se observar que, para o subgrupo MLC-HSGC, o número de solutos é menor que o proposto para se definir os coeficientes de uma LSER, que é de pelo menos três ou quatro solutos que cubram uma grande faixa de interação do parâmetro (Vitha et al., 1997), mas a equação do subgrupo permite um estudo qualitativo da correlação principal. Nota-se que as correlações dos subgrupos são semelhantes entre si e pode-se considerar que elas são equivalentes à correlação principal, dentro do erro, mostrando que a colinearidade entre os parâmetros não afeta a validade da equação final.

No caso do DDAO, a análise por regressão múltipla e por regressão passo a passo forneceu como melhor correlação a seguinte equação:

$$\text{Log } K_s = - 0,46 + 0,89 R_2 - 0,61 \pi_2 + 0,82 \Sigma \alpha_2 - 1,66 \Sigma \beta_2 + 2,59 V_x \quad (28)$$

com um coeficiente de regressão de $R = 0,9810$, um desvio padrão de $dp = 0,28$ e um teste F de 138, para um conjunto de 33 solutos. Na Tabela 19 estão reunidos os dados referentes à matriz de correlação das variáveis independentes, os valores máximos, mínimos e médios dos parâmetros do soluto. A Tabela 20 apresenta os valores de F parciais e os erros para os respectivos termos da equação 28 e na Figura 15 tem-se o gráfico dos valores de $\log K_s$ calculados em função dos $\log K_s$ experimentais.

Pode-se observar, a partir da matriz de correlação dos parâmetros do soluto, uma forte colinearidade entre R_2 e V_x , π_2 e V_x e entre R_2 e π_2 , como no caso do CDAPS. Para certificar a validade da correlação, submeteu-se os dados referentes ao DDAO listados na Tabela 14 a uma análise adicional conforme descrito anteriormente e os coeficientes das equações e as matrizes de correlação estão listados nas Tabelas 21 e 22.

Tabela 19: Matriz de correlação de $\Sigma\alpha_2$, $\Sigma\beta_2$, π_2 , R_2 , V_x , valores máximo, mínimo e médio dos parâmetros do soluto.

	R_2	π_2	$\Sigma\alpha_2$	$\Sigma\beta_2$	V_x	máximo	mínimo	média
R_2	1					3,256	0,143	0,96
π_2	0,814	1				1,76	0,36	0,85
$\Sigma\alpha_2$	-0,106	0,127	1			1,10	0	0,16
$\Sigma\beta_2$	-0,128	0,155	0,418	1		0,58	0	0,30
V_x	0,894	0,815	-0,214	-0,021	1	1,954	0,449	0,97

Tabela 20: Valores de F parciais e erros para os coeficientes da equação determinada para DDAO.

	Coeficiente	Erro	F parcial
R_2	0,89	0,18	25,6
π_2	-0,61	0,27	5,2
$\Sigma\alpha_2$	0,82	0,22	13,7
$\Sigma\beta_2$	-1,66	0,33	25,2
V_x	2,59	0,33	42,0
constante	-0,46	0,22

Figura 15: Comparação dos valores calculados e experimentais para $\log K_s$ dos solutos estudados em DDAO.

Tabela 21: Coeficientes das correlações adicionais dos subgrupos para DDAO com os respectivos valores de R, teste F e número de pontos.

sub- grupo	c	r	d	a	b	v	R	F	n
MLC- HSGC	- 1,08	0,64	- 0,25	0,85	- 0,92	2,76	0,966	36	19
MLC- SF	- 0,25	0,41	- 0,86	1,16	- 1,96	3,10	0,918	13	18
MLC- HSGC- SF	- 0,48	0,69	- 0,56	0,89	- 1,73	2,73	0,956	44	27

Tabela 22: Matrizes de correlação dos subgrupos para DDAO.

Subgrupo MLC-HSGC					
	R_2	π_2	$\Sigma\alpha_2$	$\Sigma\beta_2$	V_x
R_2	1				
π_2	0,656	1			
$\Sigma\alpha_2$	0,347	0,425	1		
$\Sigma\beta_2$	-0,392	-0,111	0,272	1	
V_x	0,736	0,560	-0,014	-0,212	1
Subgrupo MLC-SF					
	R_2	π_2	$\Sigma\alpha_2$	$\Sigma\beta_2$	V_x
R_2	1				
π_2	0,572	1			
$\Sigma\alpha_2$	0,234	0,556	1		
$\Sigma\beta_2$	0,009	0,395	0,582	1	
V_x	0,596	0,494	-0,043	0,206	1
Subgrupo MLC-HSGC-SF					
	R_2	π_2	$\Sigma\alpha_2$	$\Sigma\beta_2$	V_x
R_2	1				
π_2	0,610	1			
$\Sigma\alpha_2$	0,201	0,452	1		
$\Sigma\beta_2$	-0,409	0,111	0,460	1	
V_x	0,728	0,585	-0,019	-0,182	1

Como no caso do CDAPS, há uma diminuição na colinearidade entre os parâmetros. Como já foi discutido no caso do CDAPS, os subgrupos MLC-HSGC e MLC-SF possuem um número de solutos menor que o necessário para se definir os coeficientes de uma LSER, permitindo apenas uma análise qualitativa da correlação principal. As correlações dos subgrupos são semelhantes entre si e pode-se considerar que elas são equivalentes à correlação principal, indicando que a colinearidade entre os parâmetros não está afetando a validade da equação final.

No caso do DDAOH⁺, a análise por regressão múltipla e por regressão passo a passo forneceu a seguinte equação:

$$\text{Log } K_s = - 0,68 + 1,30 R_2 - 0,78 \pi_2 + 0,67 \Sigma \alpha_2 - 1,45 \Sigma \beta_2 + 2,29 V_x \quad (29)$$

com um coeficiente de regressão de $R = 0,9857$, um desvio padrão de $dp = 0,26$ e um teste F de 185, para um conjunto de 33 solutos. As Tabelas 23 e 24 apresentam a matriz de correlação das variáveis independentes, os máximos, mínimos e valor médio dos parâmetros do soluto, os valores de F parciais e os erros para os termos da equação 29. Na Figura 16 apresenta-se o gráfico dos valores de $\log K_s$ calculados em função dos $\log K_s$ experimentais.

Observando a Tabela 23, há novamente uma forte colinearidade entre R_2 e V_x , π_2 e V_x e entre R_2 e π_2 . Os dados da Tabela 14 referentes ao DDAOH⁺ foram submetidos à análise adicional para comprovar a validade da correlação, obtendo-se então as equações cujos coeficientes se encontram listados na Tabela 25. Na Tabela 26 encontram-se as matrizes de correlação dos parâmetros dos subgrupos.

Tabela 23: Matriz de correlação de $\Sigma\alpha_2$, $\Sigma\beta_2$, π_2 , R_2 , V_x , valores máximo, mínimo e médio dos parâmetros do soluto.

	R_2	π_2	$\Sigma\alpha_2$	$\Sigma\beta_2$	V_x	máximo	mínimo	média
R_2	1					3,256	0,143	0,96
π_2	0,814	1				1,76	0,36	0,85
$\Sigma\alpha_2$	-0,106	0,127	1			1,10	0	0,16
$\Sigma\beta_2$	-0,128	0,155	0,418	1		0,58	0	0,30
V_x	0,894	0,815	-0,214	-0,021	1	1,954	0,449	0,97

Tabela 24: Valores de F parciais e erros para os coeficientes da equação determinada para DDAOH⁺.

	Coeficiente	Erro	F parcial
R_2	1,30	0,17	59,4
π_2	-0,78	0,25	9,9
$\Sigma\alpha_2$	0,67	0,21	9,9
$\Sigma\beta_2$	-1,45	0,31	21,2
V_x	2,29	0,31	36,2
constante	-0,68	0,21

Figura 16: Comparação dos valores calculados e experimentais para $\log K_s$ dos solutos estudados em DDAOH^+ .

Tabela 25: Coeficientes das correlações adicionais dos subgrupos para DDAOH⁺ com os respectivos valores de R, teste F e número de pontos.

sub-grupo	c	r	d	a	b	v	R	F	n
MLC-HSGC	- 0,59	1,38	- 0,68	0,62	- 1,57	2,09	0,985	84	19
MLC-SF	- 0,33	1,13	- 0,88	0,84	- 1,38	2,05	0,913	12	18
MLC-HSGC-SF	- 0,47	1,12	- 0,79	0,83	- 1,63	2,19	0,970	66	27

Tabela 26: Matrizes de correlação dos subgrupos para DDAOH⁺.

Subgrupo MLC-HSGC					
	R_2	π_2	$\Sigma\alpha_2$	$\Sigma\beta_2$	V_x
R_2	1				
π_2	0,656	1			
$\Sigma\alpha_2$	0,347	0,425	1		
$\Sigma\beta_2$	-0,392	-0,111	0,272	1	
V_x	0,736	0,560	-0,014	-0,212	1
Subgrupo MLC-SF					
	R_2	π_2	$\Sigma\alpha_2$	$\Sigma\beta_2$	V_x
R_2	1				
π_2	0,572	1			
$\Sigma\alpha_2$	0,234	0,556	1		
$\Sigma\beta_2$	0,009	0,395	0,582	1	
V_x	0,596	0,494	-0,043	0,206	1
Subgrupo MLC-HSGC-SF					
	R_2	π_2	$\Sigma\alpha_2$	$\Sigma\beta_2$	V_x
R_2	1				
π_2	0,610	1			
$\Sigma\alpha_2$	0,201	0,452	1		
$\Sigma\beta_2$	-0,409	0,111	0,460	1	
V_x	0,728	0,585	-0,019	-0,182	1

Para todos os subgrupos houve uma diminuição na colinearidade entre os parâmetros, como nos casos do CDAPS e DDAO. As correlações dos dois primeiros subgrupos também têm um número menor que o necessário para se definir os coeficientes de uma LSER, permitindo apenas a análise qualitativa, mas subgrupos também são semelhantes entre si (como nos dois casos anteriores) e pode-se considerar que a colinearidade entre os parâmetros não está afetando a validade da equação principal e que elas são equivalentes à correlação final.

Na Tabela 27 encontram-se os coeficientes de LSERs para a incorporação de solutos em alguns sistemas micelares, juntamente com os determinados neste trabalho.

Tabela 27: Valores dos coeficientes de LSERs para a incorporação de solutos neutros em alguns sistemas micelares.

Sistema Micelar	c	r	d	a	b	v
SDS ^a	-0,62	0,32	-0,57	-0,08	-1,84	3,25
SDS/NaCl 0,1 M ^b	-0,51	0,07	-0,61	-0,07	-1,55	3,38
SDS/PEG/NaCl 0,1 M ^b	-0,35	1,34	-0,22	0,08	-2,61	1,67
DTAB ^d	-0,13	0,31	-0,14	0,42	-2,71	3,12
CTAB ^c	-0,57	0,57	-0,15	0,85	-3,61	3,36
CTAB/Brij-35 (1:1) ^c	-0,52	0,81	-0,65	0,44	-2,20	3,06
Brij-35 ^c	-0,31	1,63	-0,15	1,06	-3,58	2,83
CDAPS	-0,55	0,99	-0,82	0,36	-0,99	2,73
DDAOH⁺	-0,68	1,30	-0,78	0,67	-1,45	2,29
DDAO	-0,46	0,89	-0,61	0,82	-1,66	2,59

^aQuina et al. (1995); ^bLeiva (1996); ^cRodrigues et al. (1999); ^dVitha & Carr (1998)

Pode-se observar que o coeficiente de V_x é o que mais contribui positivamente em todas as equações e mostra que a energia necessária para se produzir uma cavidade na estrutura da água é maior que a empregada para se abrir a cavidade na micela. Para CDAPS, v possui um valor intermediário, indicando que a região das micelas de CDAPS que incorpora o soluto apresenta um maior grau de coesão do que SDS, por exemplo, mas é muito menos coesa do que o agregado SDS/PEG. No caso do DDAO e DDAOH⁺, os coeficientes de volume não se alteram significativamente e indicam que, em relação ao DDAOH⁺, o grau de coesão dos sítios de solubilização das micelas de DDAO é ligeiramente menor.

O coeficiente b mostra a capacidade do meio micelar de doar pontes de hidrogênio, em comparação com a água. Em todos os casos listados b é negativo, indicando que a água é melhor doadora de pontes de hidrogênio. O coeficiente de $\Sigma\beta_2$ para CDAPS é, em valores absolutos, o menor entre os sistemas listados na Tabela 27, revelando que existe uma maior concentração relativa de água nos sítios de solubilização das micelas de CDAPS em relação aos demais sistemas. Comparando-se os valores de b para DDAO e DDAOH⁺ observa-se que ambos os sítios de solubilização têm características coesivas semelhantes. Isto também foi verificado através da relação entre as bandas (I_1/I_3) do espectro de fluorescência de pireno nos três sistemas micelares. A relação entre as bandas é proporcional ao grau de contato do estado excitado singlete do pireno com a água dentro das micelas (Zana et al., 1982), ou seja, o pireno atua como um indicador de polaridade. Para CDAPS encontrou-se uma relação I_1/I_3 de 1,36 e para DDAO e DDAOH⁺ foram determinadas as relações I_1/I_3 de 1,25 e 1,21, respectivamente. Para SDS, a relação I_1/I_3 determinada foi de 1,16 e para CTAB foi de 1,33.

O parâmetro d indica uma diferença na dipolaridade entre a água e os sítios de solubilização das micelas de CDAPS mais acentuada do que para os demais sistemas

micelares, favorecendo a uma maior partição dos solutos dipolares na água e mostrando que a dipolaridade da água é maior do que a dipolaridade dos sítios de solubilização. O valor de d para DDAO estatisticamente tem pouca relevância, indicando que a dipolaridade dos sítios de solubilização da micela e da água são muito semelhantes. No caso do DDAOH^+ , há também uma grande semelhança entre a dipolaridade da água e dos sítios de solubilização. A relativa indiferença da constante de incorporação com relação à dipolaridade do soluto é atribuída ao fato de que as moléculas com dipolaridade significativa tendem a se solubilizarem próximas à interface micela-água, que tem características muito semelhantes a um meio alcoólico (Quina et al., 1995; Sepulveda et al., 1986).

Pode-se verificar que os coeficientes de R_2 para CDAPS, DDAO e DDAOH^+ possuem valores intermediários, indicando que os sítios de solubilização destes sistemas micelares são ambientes de solubilização levemente polarizáveis.

A capacidade de o meio micelar receber pontes de hidrogênio é expressa pelo coeficiente de $\Sigma\alpha_2$. O valor de a para CDAPS é estatisticamente pouco significativo e para DDAO e DDAOH^+ são razoavelmente semelhantes entre si, o que parece indicar que a acidez do soluto contribui fracamente na solubilização micelar e que a basicidade dos sítios de solubilização micelar é semelhante à basicidade da água.

5. CONCLUSÕES

A partir da LSER obtida pode-se verificar que as micelas de detergentes zwitteriônicos do tipo sulfobetaína formam um sistema distinto dos demais estudados até o momento e os coeficientes de volume e basicidade do soluto são os mais importantes, enquanto que a acidez do soluto tem pouca relevância. O coeficiente de V_x indica que o sítio de solubilização de CDAPS é mais coeso e tem um maior grau de contato com a água do que CTAB ou SDS, é semelhante a Brij-35 mas é muito menos coeso comparando-se com SDS-PEG. O coeficiente de $\Sigma\beta_2$, muito menor para CDAPS do que para os demais sistemas, sugere que a estrutura da água na superfície da micela não está muito perturbada.

Os sistemas DDAO e DDAOH⁺ apresentam LSERs distintas dos demais sistemas, mas muito semelhantes entre si, sugerindo que a incorporação dos solutos não é afetada por uma mudança da estrutura (carga) da cabeça do detergente. Inicialmente esperava-se que pelas diferenças entre as estruturas dos detergentes, isto é, pelo fato de o DDAO ser um bom aceptor de pontes de hidrogênio e o DDAOH⁺ ser exatamente o oposto, as correlações tivessem coeficientes de $\Sigma\alpha_2$ e $\Sigma\beta_2$ distintos (o que é quimicamente razoável), caso fosse a interação detergente/soluto que determinasse o ambiente do sítio de solubilização. Porém, as interações soluto/meio não chegam a ser tão sutis e não há evidências para a transmissão desta diferença de estrutura química para a estruturação local da água na superfície da micela. Portanto, as pequenas diferenças entre as duas LSERs parecem indicar que é a água que participa nas interações ácido-base com o soluto, mas sem uma organização imposta pelas diferenças de estrutura entre os dois detergentes, e que a estruturação da água é o fator preponderante na determinação das LSERs.

Dada a diferença entre os tipos de solutos com relação à estrutura molecular, volume e afinidades eletrônicas é interessante ressaltar que, a partir de uma única LSER para cada detergente, consegue-se correlacionar de maneira adequada todos os dados.

6. BIBLIOGRAFIA

- Abraham, M. H. (1993) *Chem. Soc. Rev.*, **22**, 73.
- Abraham, M. H. (1993b) *J. Phys. Org. Chem.*, **66**, 660.
- Abraham, M. H.; Chadha, H. S.; Dixon, J. P.; Rafols, C.; Treiner, C. (1997) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.*, 19.
- Abraham, M. H.; Doherty, R. M.; Shuely W. J. (1991) *J. Chromatogr.*, **587**, 213.
- Abraham, M. H.; Grellier, P. L.; Abboud, J. L. M.; Doherty, R. M.; Taft, R. W. (1988) *Can. J. Chem.*, **66**, 2673.
- Abraham, M. H.; Haftvan, J. A.; Whiting, G. S.; Leo, A. (1994) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.*, 1777.
- Abraham, M. H.; McGowan, J. C. (1987) *Chromatographia*, **23**, 243.
- Abraham, M. H.; Whiting, G. S.; Doherty, R. M.; Shuely W. J. (1990) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.*, 1451.
- Almgren, M.; Grieser, F.; Thomas, J. K. (1979) *J. Am. Chem. Soc.*, **37**, 223.
- Armstrong, D. W.; Nome, F. (1981) *Anal. Chem.*, **53**, 1662.
- Birnie C. R.; Malamud D.; Schnaare R. L. (2000) *Antimicrob. Agents Ch.*, **44**, 2514.
- Bunton, C. A.; Nome, F. J.; Quina, F. H.; Romsted, L. S. (1991) *Accounts Chem. Research*, **24**, 357.
- Chaimovich, H.; Aleixo, R. M. V.; Cuccovia, I. M.; Zanette, D.; Quina, F. H. (1982) in: *Solution Behavior of Surfactants - Theoretical and Applied Aspects*, K. L. Mittal & E. J. Fendler, Eds., Plenum Press, New York, NY; Vol. 2, pp. 949-973.
- Chevalier Y.; Kamenka N.; Chorro M.; Zana R. (1996) *Langmuir*, **12**, 3225.

- Christiansen, A. in: *Amphoteric Surfactants – Surfactant Science Series*, B. R. Bluenstein & C. L. Hilton, Eds., Marcel Dekker Inc., New York, NY; Vol. 12, pp. 1-69.
- Clunie, J. S.; Corkill, J. M.; Goodman, J. F.; Ogden, C. P. (1967) *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 505.
- Coe, D. A. (1995) *J. Chem. Inf. Computer Sci.*, **35**, 168.
- Desnoyers, J. E.; Roberts, D.; DeLisi, R.; Perron, G. (1982) in: *Solution Behavior of Surfactants - Theoretical and Applied Aspects*, K. L. Mittal & E. J. Fendler, Eds., Plenum Press, New York, NY; Vol. 1, pp. 343-358.
- Dill, K. A.; Flory, P. J. (1981) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **78**, 676.
- Draper, N. R.; Smith, H. (1981) “*Applied Regression Analysis*”, J. Wiley & Sons, New York.
- Encinas, M. V.; Lissi, E. (1982) *Chem. Phys. Lett.*, **91**, 55.
- Ernst, R.; Miller Jr., E. J. in: *Amphoteric Surfactants – Surfactant Science Series*, B. R. Bluenstein & C. L. Hilton, Eds., Marcel Dekker Inc., New York, NY; Vol. 12, pp. 72-173.
- Fendler, E. J.; Day, C. L.; Fendler, J. H. (1972) *J. Phys. Chem.*, **76**, 1460.
- Fendler, J. H. (1982) *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley: New York.
- Freitas, A. A.; Quina, F. H.; Carroll, F. A. (1997) *J. Phys. Chem. B*, **101**, 7488.
- Freitas, A. A.; Quina, F. H.; Carroll, F. A. (2000) *Langmuir*, **16**, 6689.
- Fromherz, P. (1980) *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **85**, 891.
- Garamus V.; Kameyama K.; Kakehashi R.; Maeda H. (1999) *Colloid Polym. Sci.*, **277**, 868.
- Guermouche, M. H.; Habel, D.; Guermouche, S. (1998) *Fluid Phase Equil.*, **147**, 301.
- Hartley, G. S. (1939) *Kolloid Z.*, **88**, 22.

- Herrmann, K. W. (1962) *J. Phys. Chem.*, **66**, 295.
- Herrmann, K. W. (1966) *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 352.
- Hine, J.; Mookerjee, P. K. (1975) *J. Org. Chem.*, **40**, 292.
- Hinze, W. L.; Armstrong, D. W. (1987) *Ordered Media in Chemical Separations*, ACS Symp. Ser., n° 342, Am. Chem. Soc., Washington, DC.
- Kaimoto, H.; Shoho, K.; Sasaki, S.; Maeda, H. (1994) *J. Phys. Chem.*, **98**, 10243.
- Kalyanasundaram, K. (1987) *Photochemistry in Microheterogeneous Systems*, Academic Press, Orlando.
- Kamlet, M. J.; Carr, P. W.; Taft, R. W.; Abraham, M. H. (1981) *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6062.
- Kishimoto, H.; Sumida, K. (1974) *Chem. Pharm. Bull. Jpn.*, **22**, 1108.
- Leiva, O. W. (1989) *Dissertação de Mestrado*, IQ-USP.
- Leiva, O. W. (1996) *Tese de Doutorado*, IQ-USP.
- Leiva, O. W.; Morales, M.; Freitas, A.A.; Quina, F. H. (1998) *Solubilization in Detergent-Polymer Aggregates*, trabalho apresentado na 14th International Conference on Physical Organic Chemistry, 16-21 de agosto de 1998, Florianópolis, SC; Abstract P94.
- McIntire, G. L. (1990) *Crit. Revs. Anal. Chem.*, **21**, 257
- Menger, F. M. (1979) *Acc. Chem. Res.*, **12**, 111.
- Milioto, S.; Crisantino, R.; DeLisi, R. (1994) *J. Thermal Anal.*, **41**, 1217.
- Milioto, S.; Romancino, D.; DeLisi, R. (1987) *J. Solution Chem.*, **16**, 943.
- Orädd, G.; Lindblom, G.; Johansson, L. B.-Å.; Wikander, G. (1992) *J. Phys. Chem.*, **96**, 5170.
- Quina, F. H.; Alonso, E. O.; Farah, J. P. S. (1995) *J. Phys. Chem.*, **99**, 11708.

- Rodrigues, M. A.; Alonso, E. O.; Yihwa, C.; Farah, J. P. S.; Quina, F. H. (1999) *Langmuir*, **15**, 6770.
- Sepúlveda, L.; Lissi, E.; Quina, F. H. (1986) *Adv. Colloid Interface Sci.*, **25**, 1.
- Suzuki, T., Ohtaguchi, K., Koide, K. (1992) *Computers Chem.*, **16**, 41.
- Taft, R. W.; Abraham, M. H.; Doherty, R. M.; Kamlet, M. J. (1985), *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3105.
- Tanford, C. (1974) *J. Phys. Chem.*, **78**, 2469.
- Vitha, M. F.; Carr, P. W. (1998) *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1888.
- Vitha, M. F.; Dallas, A. J.; Carr, P. W. (1996a) *J. Phys. Chem.*, **100**, 5050.
- Vitha, M. F.; Dallas, A. J.; Carr, P. W. (1997) *J. Colloid Interface Sci.*, **187**, 179.
- Vitha, M. F.; Weckwerth, J. D.; Odland, K.; Dema, V.; Carr, P. W. (1996b) *J. Phys. Chem.*, **100**, 18823.
- Wittnik, D. R. (1988), *The Application of Regression Analysis*, Allyn & Bacon, Boston.
- Zana, R.; Lang, J.; Lianos, P. (1982) *Polym. Prep. ACS.*, **23**, 39.
- Zibas, S. A.; Cline-Love, L. J. (1994) *Anal. Chim. Acta*, **299**, 17.

CURRICULUM VITAE

Nome: Adilson Alves de Freitas

Local e Data de Nascimento: 11 de setembro de 1974, São Paulo – SP

Educação

Ensino Médio:

E. E. S. G. Albino César, São Paulo, SP, 1991

Curso Superior:

Instituto de Química – USP – São Paulo, SP

1992 – 1998: Bacharelado em Química

1999 – 2001: Mestrado em Físico-Química

Bolsista: FAPESP

Publicações:

Freitas, A. A.; Quina, F. H.; Carroll, F. A. (2000) *Langmuir*, **16**, 6689.

Freitas, A. A.; Quina, F. H.; Carroll, F. A. (1997) *J. Phys. Chem. B*, **101**, 7488.

Farah, J. P. S.; Alonso, E. O.; Leiva, O. W.; Rodrigues, M.; Freitas, A. A.; Quina, F. H. (1995), *Atualidades de Físico-Química Orgânica* – 1995.