B I B L I O T E C A
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
2004
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**EMPREGO DE SONDAS SOLVATOCRÔMICAS NO ESTUDO DE
SOLVATAÇÃO EM SOLVENTES PUROS, MISTURAS DE
SOLVENTES E SOLUÇÕES MICELARES**

Erika Batista Tada
Tese de Doutorado

Prof. Dr. Omar A. El Seoud
ORIENTADOR

SÃO PAULO
08 de outubro de 2004

DEDALUS - Acervo - CQ

30100010414

Ficha Catalográfica

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

Tada, Erika Batista
T121e Emprego de sondas solvatocrômicas no estudo de solvatação
em solventes puros, misturas de solventes e soluções
micelares / Erika Batista Tada. -- São Paulo, 2004.
1v (várias paginações)

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: El Seoud, Omar Abdel Monein

1. Solvente : Físico-química : Orgânica 2. Solução aquosa :
Físico-química : Orgânica 3. Tensoativos : Físico-química :
Orgânica 1. T. II: El Seoud, Omar Abdel Monein, orientador.

547.13482 CDD

“Emprego de sondas solvatocrômicas no estudo de solvatação em solventes puros, misturas de solventes e soluções micelares”

ERIKA BATISTA TADA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química – Área: Química Orgânica.

Aprovado(a) por:

Prof. Dr. OMAR ABDEL MONEIM ABOU EL SEOUD
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. ANTÔNIA TAVARES DO AMARAL
IQ – USP

Profa. Dra. ELIZABETH PINHEIRO GOMES ARÊAS
IQ – USP

Prof. Dr. PAULO MARCOS DONATE
FFCL – RP – USP

Prof. Dr. MARCOS NOGUEIRA EBERLIN
IQ - UNICAMP

SÃO PAULO
08 de OUTUBRO 2004

***A meus pais, Marlene e Euclides, e
à minha irmã, Dayane, sem mais,
porque toda justificativa
seria incompleta***

“Tendo Deus, é menos grave se descuidar um pouquinho, pois, no fim dá certo. Mas, se não tem Deus, então, a gente não tem licença de coisa nenhuma”

**João Guimarães Rosa
Grande Sertão: Veredas**

AGRADECIMENTOS

São objetos de meu agradecimento:

Prof. Omar, que dedicou a mim e a meu trabalho atenção e paciência inestimáveis e de quem absorvi ensinamentos para a vida inteira – marco definitivo na minha trajetória.

O pessoal do laboratório Ana Luíza, D. Euzita, Diogo, Lilliane, Luzia, Mauro, Paulo e Valdinéia, que direta ou indiretamente contribuíram para este trabalho.

Os amigos Cezar, Clarissa e Naiara, que me acompanharam, ajudaram, animaram...

Paula, minha amiga e primeira estagiária, que cumpriu com afinco a tarefa de nos visitar sempre e alegrar o ambiente.

Priscilla, minha ajudante oficial, que me auxiliou durante todo meu doutorado com presteza e dedicação extremadas.

A amiga Susana, com quem compartilhei toda a graduação e doutorado e cuja companhia tornou mais leve cada dia dedicado à Química.

Os professores Marie-Françoise Ruasse e Antonious Maged, importantes colaboradores.

O pessoal da central analítica e da secretaria de pós-graduação.

A FAPESP, que financiou este trabalho.

Meus pais, minha irmã e todos os membros da minha família (avós, tios e primos), que torceram pelo meu sucesso e celebraram cada conquista.

RESUMO

Neste trabalho, sondas solvatocrômicas foram empregadas no estudo da solvatação em solventes puros e misturas aquosas de solventes polares próticos e apróticos. A partir da polaridade de misturas aquosas de solventes orgânicos, determinou-se a concentração de água interfacial de micelas catiônicas. Finalmente, avaliou-se o efeito da polaridade e força iônica interfaciais de micelas catiônicas sobre a velocidade da reação entre p-nitrofenildifenilfosfato e o íon fluoreto.

No estudo de misturas aquosas de solventes orgânicos, um novo modelo de solvatação preferencial foi elaborado, segundo o qual três espécies presentes em solução competem pela camada de solvatação da sonda: água, solvente orgânico e o "complexo" formado por uma molécula de água e outra de solvente orgânico (Solv-Água). Através deste modelo, analisou-se o efeito da temperatura e das propriedades das sondas e dos solventes orgânicos sobre o fenômeno da solvatação.

Em soluções aquosas de micelas catiônicas, observou-se uma desidratação da interface em função do aumento do grupo hidrofílico do tensotativo e da mudança de geometria micelar de esférica para cilíndrica.

Verificou-se que a velocidade da reação entre p-nitrofenildifenilfosfato e fluoreto é pouco afetada pela interface micelar e pode ser reproduzida, na ausência de micelas, em soluções com mesma concentração de água e força iônica que as micelas.

ABSTRACT

Solvatochromic probes have been employed to study the polarity of pure solvents and binary mixtures of water with protic and aprotic polar solvents. From polarity data of aqueous organic mixtures, the concentration of interfacial water of cationic micelles has been determined. In aqueous solutions of cationic micelles, the dehydration of interfacial region has been observed as a result of increasing the volume of the surfactant head group and changing micellar geometry from spherical to cylindrical. Finally, the effect of interfacial polarity and ionic force on the rate of the reaction between 4-nitrophenyldiphenylphosphate and fluoride ion has been evaluated.

In studying aqueous organic mixtures, a new preferential solvation model has been developed, that considers the competition between three species in solution for the probe micro-solvation shell: water, organic solvent and a 1:1 "complex" formed by water and organic solvent (Solv-Água). Based on this new model, the effect of temperature, as well as probe and organic solvent properties on solvation has been analyzed.

It has been observed that the rate of the reaction between p-nitrophenyldiphenylphosphate and fluoride ion shows little dependence on the properties of interfacial region of cationic micelles and can be reproduced, in the absence of micelles, in solutions containing the same water concentration and ionic force as the micellar pseudo-phase.

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

α_{solv} : parâmetro solvatocrômico que indica a habilidade do solvente de doar ligações de hidrogênio

β_{solv} : arâmetro solvatocrômico que indica a habilidade do solvente de doar ligações de hidrogênio

$\phi(\text{Água/Solv})$: fator de fracionamento do solvente, referente à substituição do solvente orgânico pela água na camada de solvatação de uma sonda solvatocrômica

$\phi(\text{Solv-Água/Solv})$: fator de fracionamento do solvente, referente à substituição do solvente orgânico pelo “complexo” Solv-Água na camada de solvatação de uma sonda solvatocrômica

$\phi(\text{Solv-Água/Água})$: fator de fracionamento do solvente, referente à substituição da água pelo “complexo” Solv-Água na camada de solvatação de uma sonda solvatocrômica

δ : parâmetro solvatocrômico que corrige a polarizabilidade do termo π^*_{solv}

λ_{max} : comprimento de onda de máxima absorbância da banda de absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ da sonda

π^*_{solv} : parâmetro solvatocrômico que indica a polarizabilidade / dipolaridade do solvente

$A_{\text{água}}$: absorbância da sonda na ausência de tensoativo

A_{mic} : absorbância da sonda ligada à micela

A_{obs} : absorbância observada em soluções aquosas de tensoativo

$C_{10\text{OH}}$: 1-decanol; $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-OH}$

c.m.c.: concentração micelar crítica

CPyBr: brometo de cetilpiridínio

C_{NaBr}: micela de geometria cilíndrica provocada por adição de brometo de sódio

C_{NaBr+CROH}: micela de geometria cilíndrica provocada por adição de brometo de sódio e 1-decanol

C_[tensoativo]: micela de geometria cilíndrica provocada por altas concentrações tensoativo

CTACl: cloreto de cetiltrimetilamônio

DoMe₃ABr: brometo de dodeciltrimetilamônio

DoEt₃ABr: brometo de dodeciltri-etilamônio

DoPr₃ABr: brometo de dodeciltri-n-propilamônio

DoBu₃ABr: brometo de dodeciltri-n-butilamônio

E: micela de geometria esférica

E_T(30): escala de polaridade baseada na sonda RB

E_T(33): escala de polaridade baseada na sonda WB

E_T(MC): escala de polaridade baseada na sonda MC

E_T(QB): escala de polaridade baseada na sonda QB

E_T(QBS): escala de polaridade baseada na sonda QBS

(E_T^{norm})_{TMS}: escala de polaridade normalizada em relação ao TMS

(E_T^{norm})_{Acetato}: escala de polaridade normalizada em relação ao acetato de etila

f_{água}: fração de sonda livre (não ligada à micela)

f_{mic}: fração de sonda ligada à micela

K_{assoc}: constante de associação

Ligação de H: ligação de hidrogênio

MC: sonda solvatocrômica 1-metil-4-[2-(4-hidróxifenil)etenil piridínio

Me₄NCl: cloreto de tetrametilamônio

n: número de monômeros de tensoativos associados com cada molécula de sonda

QB: sonda solvatocrômica 1-metil-8-óxido-quinolínio

QBS: sonda solvatocrômica 1-metil-5-sulfonato-8-óxido-quinolínio de sódio

RB: sonda solvatocrômica de Reichardt, 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-N-piridínio)

Solv-Água: "complexo" formado por uma molécula de solvente orgânico polar e outra de água

T: temperatura

Tris: 2-Amino-2-(hidroximetil)-1,3-propanediol

x_i^{Efetiva} : fração molar efetiva da espécie "*i*" em solução

x_i^{Sonda} : fração molar da espécie "*i*" na camada de solvatação da sonda

WB: sonda solvatocrômica de Wolfbeis, fenolato de 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-N-piridínio)

SUMÁRIO

1-INTRODUÇÃO.....	1
1.1- Efeitos de solventes.....	1
1.1.1- Efeitos de solventes puros.....	1
1.1.2- Efeitos de misturas de solventes.....	3
1.1.3 - Uso de Equações Multi-parâmetros para Descrever os Efeitos de Solventes Sobre Fenômenos Químicos.....	9
1.1.4- Solvatocromismo.....	10
1.2- Sistemas organizados e fenômenos químicos.....	20
1.2.1- Tensoativos e suas soluções aquosas.....	20
1.2.2 - Efeito de sistemas organizados sobre fenômenos químicos.....	22
2-OBJETIVOS.....	31
3-PARTE EXPERIMENTAL.....	32
3.1- Solventes.....	32
3.2- Reagentes.....	33
3.3- Tensoativos.....	33
3.3.1- Purificação dos tensoativos comerciais.....	33
3.3.2- Síntese dos tensoativos.....	34
3.3.2.1- Brometo de dodeciltrietilamônio (DoEt ₃ ABr)	34
3.3.2.2- Brometo de dodecil-tri-n-propilamônio (DoPr ₃ ABr).....	34
3.3.2.3- Brometo de dodeciltri-n-butilamônio, (DoBu ₃ ABr).....	35
3.4- Sondas Solvatocrômicas.....	35
3.4.1- Síntese de sondas solvatocrômicas.....	35
3.4.1.1- Fenolato de 2,6-diclorol-4-(2,4,6-trifenil-N-piridínio) (WB).....	35
3.4.1.2- 1-metil-4-[2-(4-hidróxifenil)etenil piridínio (MC).....	37
3.5- Aparelhagem.....	39
3.6- Medidas de Polaridade por espectrometria de UV-Vis.....	40
3.6.1- Medidas de polaridade de solventes puros.....	40
3.6.2- Medidas de polaridade de misturas aquosas de solventes orgânicos.....	41
3.6.3- Medidas de polaridade microscópica de micelas aquosas.....	41

3.6.3.1- Medidas da polaridade microscópica de micelas aquosas da série DoR ₃ ABr (R = Me, Et, n-Pr e n-Bu).....	41
3.6.3.2- Medidas da polaridade microscópica de micelas aquosas CTABr e CPyBr.....	41
3.7- Determinação do sítio médio de solubilização de sondas solvatocrômicas em micelas aquosas por RMN de ¹ H.....	42
3.7.1- Medidas do deslocamento químico dos prótons (δ) de em função da concentração de sondas solvatocrômicas.....	42
3.7.2- Medidas do deslocamento químico dos prótons (δ) de sondas solvatocrômicas em diferentes meios.....	43
3.8- Medidas de densidade.....	43
3.9- Medidas de cinética da reação de PNDPP e F ⁻	44
3.10- Medidas de viscosidade.....	44
3.11-Cálculos.....	45
4- RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1- Estudos em Solventes Puros.....	46
4.1.1- Correlações Entre as Escalas de Polaridade E _T (30) e E _T (33)	47
4.1.2- Correlação Múltipla da Escala de Polaridade E _T (33) com os Parâmetros Solvatocrômicos dos Solventes.....	49
4.2- Estudos em Misturas Aquosas de Solventes Polares Próticos e Apróticos.....	52
4.2.1- Um Novo Modelo de Solvatação Preferencial.....	54
4.2.2- Estudo da associação entre água e solventes orgânicos.....	58
4.2.3- Estudo da solvatação em misturas aquosas de solventes polares apróticos.....	71
4.2.3- Estudo da solvatação em misturas aquosas de solventes polares próticos.....	78
4.3- Estudo de Solvatação em Soluções Aquosas de Micelas Catiônicas.....	103
4.3.1- Estudo do Efeito do Volume do Grupo Hidrofílico de Tensoativo Sobre a Polaridade Microscópica da Água Interfacial de Micelas Catiônicas.....	106
4.3.1.1. Determinação do sítio médio de solubilização das sondas solvatocrômicas em micelas de DoMe ₃ ABr e DoBu ₃ ABr.....	115

4.3.1.2. Efeito do meio sobre o deslocamento químico (δ) dos prótons da sonda.....	119
4.3.1.3. Deteminação da Concentração de Água Interfacial.....	123
4.3.2- Estudo do efeito da forma micelar sobre a polaridade microscópica da água interfacial.....	127
4.3.2.1. Determinação do sítio médio de solubilização das sondas WB e QB em micelas de CTABr de geometria esférica, E, e cilíndrica com (NaBr + C ₁₀ OH), C _{NaBr+C10OH}	137
4.3.1.2. Efeito do meio sobre o deslocamento químico (δ) dos prótons da sonda QB.....	140
4.4- Análise dos efeitos de polaridade e força iônica sobre a hidrólise do éster p-nitrofenildifenilfosfato (DPNPP), catalisada pelo íon fluoreto na presença de micelas aquosas de cloreto de cetiltrimetilamônio (CTACl).....	144
4.4.1- Estudo da reação entre o éster p-nitrofenildifenilfosfato (PNDPP) e o íon fluoreto em micelas de cloreto de cetiltrimetilamônio.....	145
4.4.2 - Análise do efeito da interface micelar sobre a velocidade da reação investigada.....	147
4.4.3- Estudo da reação entre o éster p-nitrofenildifenilfosfato (PNDPP) e o íon fluoreto fora do domínio micelar.....	148
4.4.3.1- Determinação de Efeito da Polaridade.....	148
4.4.3.2- Efeito da Força Iônica.....	149
4.4.3.3- Efeitos da Polaridade e da Força Iônica Combinados.....	151
5-CONCLUSÕES.....	157
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	160

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1-	Esquema da descarboxilação espontânea do carboxilato de 3-benzisoxazol.....	1
Figura 1.2-	Equilíbrio ceto-enólico de acetilacetona.....	2
Figura 1.3-	Esquema da reação entre fenóis e o radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazil....	3
Figura 1.4-	Esquema da isomerização térmica cis-trans de 4-dietilamino-4'-nitroazobenzeno.....	3
Figura 1.5-	Esquema da hidrólise independente de pH de carbonato de 2,4-dinitrofenila.....	3
Figura 1.6-	Dependência de $\log(k_{obs})$ da hidrólise de de carbonato de 2,4-dinitrofenila em função da concentração de água a 25,0 °C.....	4
Figura 1.7-	Esquema da hidrólise de 1,1-dicloroacetato de 4-nitrofenila.....	5
Figura 1.8-	Gráficos de $\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$ e $-T\Delta S^\ddagger$ em função da fração molar de água (ou D ₂ O) para a hidrólise neutra de 1,1-dicloroacetato de 4-nitrofenila em misturas aquosas de 2-metil-2-propanol a 25°C.....	5
Figura 1.9-	Esquema da reação entre 4-nitrofenóxido de sódio e iodometano.....	6
Figura 1.10-	Dependência da constante de velocidade de segunda ordem, k' , da reação entre 4-nitrofenóxido de sódio e iodometano em função da fração molar de água, $x_{\text{Água}}$, a 30,0 °C.....	6
Figura 1.11-	Esquema da formação de carbânions.....	7
Figura 1.12-	Esquema da reação entre 1-flúor-2,4-dinitrobenzeno e morfolina.....	7
Figura 1.13-	Representação dos estados fundamental e excitado do fenolato de 2,6-difenil -4-(2,4,6-trifenil-N-piridínio), RB.....	11
Figura 1.14-	Representação esquemática do solvatocromismo positivo e negativo.....	16
Figura 1.15-	Esquema ilustrativo da distribuição e reação de um substrato nas pseudo-fases aquosa e micelar.....	24
Figura 1.16-	Esquema da reação entre 1-fluoro-2,4-dinitrobenzeno e piperidina.....	25
Figura 1.17-	Esquema da reação entre 4-alkil-2,6-dimetilbenzenodiazônio com água e contra-íons do tensoativo, X = Br ⁻ , Cl ⁻	27
Figura 1.18-	Estrutura de 2-(4-dimetilaminoestiril)benzoxazol, DMASBO.....	27

Figura 1.19-	Esquema da reação do naftaleno -2-sulfonato de metila com os íons hidróxido, cloreto e brometo.....	29
Figura 1.20-	Estrutura de fenolato de 1-alkil-4-[(oxociclohexadienoilideno)etilideno]-1,4-dihidropiridinas.....	30
Figura 3.1-	Esquema da síntese da sonda fenolato de 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-N-piridínio), WB.....	35
Figura 3.2-	Designação dos prótons da sonda WB.....	37
Figura 3.3-	Esquema da síntese do fenolato de 4-[2-(1-metilpiridínio-4-il)etenil], MC.....	37
Figura 3.4-	Designação dos prótons da sonda MC.....	39
Figura 4.1.1-	Estruturas das sondas empregadas no estudo de solventes puros.....	47
Figura 4.2.1-	Estruturas das sondas solvatocrômicas empregadas no estudo de misturas aquosas de solvente polares próticos e apróticos.....	52
Figura 4.2.2-	Dependência da fração molar efetiva de cada espécie em relação à fração molar analítica de água em misturas aquosas de dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF) e piridina a 25 °C. Água (■); Solv (●, ★, ►); ROH-Água (○, ☆, ▷).....	63
Figura 4.2.3-	Dependência da fração molar efetiva de cada espécie em relação à fração molar analítica de água em misturas aquosas de acetona, 1,4-dioxano e acetonitrila a 25 °C. Água (■); Solv (▼, ◆, ▲); ROH-Água (▽, ◇, △).....	64
Figura 4.2.4-	Distribuição das espécies presentes em solução para misturas aquosas de MeOH, EtOH e 1-propanol a 25 °C. Água (■); ROH (●, ▲, ★); ROH-Água (○, △, ☆).....	70
Figura 4.2.5-	Distribuição das espécies presentes em solução para misturas aquosas de 2-PrOH e 2-Me-2-PrOH a 25 °C. Água (■); ROH (▼, ◆); ROH-Água (▽, ◇).....	70
Figura 4.2.6-	Distribuição das espécies presentes em solução para misturas aquosas de MeOEtOH, EtOEtOH, PrOEtOH, BuOEtOH a 25 °C. Água (■); ROH (◆, ●, ▲, ▼); ROH-Água (◇, ○, △, ▽).....	71
Figura 4.2.7-	Gráficos da polaridade observada, E_T^{obs} , versus fração molar efetiva de água, $\chi_{\text{Água}}$, medida por WB em DMSO / água (■), QB em acetona / água (●) e MC em acetonitrila / água (▲).....	72

Figura 4.2.8-	Diagramas de polaridade-composição do meio-temperatura de WB em mistura aquosa de MeOH e EtOH.....	81
Figura 4.2.9-	Diagramas de polaridade-composição do meio-temperatura de QB em mistura aquosa de 2-propanol e 2-Me-2-PrOH.....	82
Figura 4.2.10-	Diagramas de polaridade-composição do meio-temperatura de MC em mistura aquosa de EtOEtOH e BuOEtOH.....	83
Figura 4.3.1-	Variação de E_T^{obs} em função da [tensoativo].....	109
Figura 4.3.2	ependência da absorbância observada (A_{obs}) em relação à concentração de tensoativo de WB em DoMe ₃ ABr, a 500nm, e QBS em DoPr ₃ ABr, a 510nm.....	111
Figura 4.3.3-	Gráficos representativos da dependência de E_T^{obs} em função de f_{mic} para RB em DoBu ₃ ABr e QBS em DoEt ₃ ABr.....	112
Figura 4.3.4-	Designação dos grupos de prótons dos tensoativos investigados por RMN de ¹ H.....	116
Figura 4.3.5-	Gráficos típicos da dependência de $\Delta\delta_{tensoativo}$ em função da concentração da sonda, para os grupos de prótons de DoMe ₃ ABr (parte I) e DoBu ₃ ABr (parte II), na presença de WB e QBS, respectivamente.....	117
Figura 4.3.6-	Designação dos prótons das sondas investigadas por RMN de ¹ H.....	120
Figura 4.3.7-	Efeitos da solução micelar de DoMe ₃ ABr (●) e de DoBu ₃ ABr (■) sobre os deslocamentos químicos dos prótons de WB, QB e QBS.....	121
Figura 4.3.8-	Relação entre $[\text{água}]_{interfacial}$ e o número de átomos de carbono da cadeia R do grupo hidrofílico de tensoativos da série C ₁₂ H ₂₅ N ⁺ R ₃ Br ⁻ , para WB (●), QB (■) e QBS(▲), em 1,4-dioxano e n-propanol aquosos.....	125
Figura 4.3.9-	Dependência da polaridade reduzida em função da [CTABr] para QBS, QB e WB. Os dados foram determinados a 35 °C para os agregados E e C _{NaBr} , e a 40 °C para os agregados C _{NaBr+C10OH}	130
Figura 4.3.10-	Dependência da polaridade reduzida em função da [CPyBr] para QBS, QB e WB. Os dados foram determinados a 35 °C para os agregados E, C _[tensoativo] e C _{NaBr} , e a 40 °C para os agregados C _{NaBr+C10OH}	130

Figura 4.3.11- Designação dos prótons de CTABr.....	137
Figura 4.3.12- Gráficos típicos da dependência de $\Delta\delta_{\text{tensoativo}}$ sobre [WB], para os grupos de prótons de CTABr presente como micela esférica, E , e cilíndrica pela adição de NaBr e C ₁₀ OH, C _{NaBr+C10OH} , a 40 °C.....	138
Figura 4.3.13- Efeitos de CTABr, presente como micelas esféricas, E , C _[tensoativo] e C _{NaBr+ROH} , sobre o deslocamento químico dos prótons de QB, a 40 °C.....	142
Figura 4.4.1- Reação entre o éster PNDPP e o íon fluoreto.....	145
Figura 4.4.2- Variação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, k _{obs} , s ⁻¹ , da reação PNDPP-F ⁻ em função da [CTACl] a 25 °C.....	146
Figura 4.4.3- Representação do complexo ativado da reação entre o éster PNDPP e o íon F ⁻	156

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1-	Alguns exemplos do efeito de solventes sobre dados espectroscópicos.....	10
Tabela 1.2-	Seleção de alguns compostos solvatocrômicos representativos, seus respectivos valores de $\lambda_{\max}$ em solvente apolar e polar e o $\Delta\lambda_{\max}$ correspondente (Reichardt, 2003).....	13
Tabela 1.3-	Estruturas de alguns tensoativos mais usados.....	21
Tabela 1.4-	Propriedades da água interfacial e pura medidas em soluções de diferentes tensoativos e por diversas técnicas (El Seoud, 1997; Fayed, 2004; Soldi et al., 2000).....	28
Tabela 4.1.1-	Valores de E_T determinados por RB, escala $E_T(30)$, e WB, escala $E_T(33)$, em diferentes solventes puros.....	48
Tabela 4.1.2-	Parâmetros solvatocrômicos dos solventes empregados na correlação múltipla da sonda WB.....	50
Tabela 4.2.1-	Dependência da densidade da solução em relação à fração de volume de solvente orgânico (f_v), a 25 °C, para misturas aquosas de solventes polares apróticos, calculada de acordo com a equação: $d = A + B (f_v) + C (f_v)^2 + D (f_v)^3 + E (f_v)^4$	61
Tabela 4.2.2 -	Valores de K_{assoc} , a 25,0 °C, para misturas aquosas de solventes polares apróticos.....	62
Tabela 4.2.3-	Dependência da densidade da solução em relação à fração de volume do solvente orgânico (f_v), para misturas aquosas de solventes polares próticos, calculada de acordo com a equação: $d = A + B (f_v) + C (f_v)^2 + D (f_v)^3 + E (f_v)^4$	65
Tabela 4.2.4	Valores de K_{assoc} a diferentes temperaturas para misturas aquosas de solventes polares próticos.....	66
Tabela 4.2.5-	Valores de K_{assoc} , pKa e volume intrínseco de McGowan, V_x , empregados na correlação múltipla, dos nove solventes próticos estudados a 25 °C.....	68
Tabela 4.2.6-	Parâmetros de solvatação preferencial calculados para misturas aquosas de DMSO, DMF e piridina, com dados de polaridade reportados por WB, QB e MC a 25 °C.....	74

Tabela 4.2.7- Parâmetros de solvatação preferencial calculados para misturas aquosas de acetona, 1,4-dioxano e acetonitrila, com dados de polaridade reportados por WB, QB e MC a 25 °C.....	75
Tabela 4.2.8- Valores de momento de dipolo dos solventes polares apróticos estudados.....	76
Tabela 4.2.9- Polaridade dos solventes polares próticos medida pelas sondas WB, QB e MC a diferentes temperaturas.....	79
Tabela 4.2.10-Parâmetros de solvatação preferencial de WB, QB e MC em mistura de MeOH / água.....	85
Tabela 4.2.11-Parâmetros de solvatação preferencial de WB, QB e MC em mistura de EtOH / água.....	86
Tabela 4.2.12-Parâmetros de solvatação preferencial de WB, QB e MC em mistura de 1-PrOH / água.....	87
Tabela 4.2.13-Parâmetros de solvatação preferencial de WB, QB e MC em mistura de 2-PrOH / água.....	88
Tabela 4.2.14-Parâmetros de solvatação preferencial de WB, QB e MC em mistura de 2-Me-2-PrOH / água.....	89
Tabela 4.2.15-Parâmetros de solvatação preferencial de WB, QB e MC em mistura de MeOEtOH / água.....	90
Tabela 4.2.16-Parâmetros de solvatação preferencial de WB, QB e MC em mistura de EtOEtOH / água.....	91
Tabela 4.2.17-Parâmetros de solvatação preferencial de WB, QB e MC em mistura de PrOEtOH / água.....	92
Tabela 4.2.18-Parâmetros de solvatação preferencial de WB, QB e MC em mistura de BuOEtOH / água.....	93
Tabela 4.2.19-Energias de dessolvatação das sondas WB, QB e MC nos solventes polares próticos estudados.....	95
Tabela 4.2.20-Valores de calculados para todas as misturas aquosas de solventes próticos a 25 °C.....	99
Tabela 4.3.1- Coeficientes de Regressão para a Dependência de E_T^{obs} Sobre [tensoativo].	108
Tabela 4.3.2- Relação Entre as Estruturas da Sonda e do Tensoativo e: K_{assoc} , E_T^{obs} , E_T^{mic} , e E_T^{norm}	113

Tabela 4.3.3-	Coeficientes angulares dos gráficos entre $\Delta\delta_{\text{tensoativo}}$ e [sonda] para os prótons dos tensoativos.....	118
Tabela 4.3.4-	Valores de $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$, mol L ⁻¹ , nos sítios médios de solubilização das sondas.....	124
Tabela 4.3.5-	Valores de E_T^{mic} e E_T^{norm} para os diferentes tipos de micelas de CTABr e CPyBr.....	132
Tabela 4.3.6-	Valores de $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$, para os diferentes tipos de micelas de CTAB e CPyBr.....	133
Tabela 4.3.7-	Valores de ΔE_T^{NaBr} , $\Delta E_T^{\text{NaBr+C4OH}}$ e ΔE_T^{mic} dos agregados C_{NaBr} e $C_{\text{NaBr+C10OH}}$	136
Tabela 4.3.8-	Coeficientes angulares dos gráficos entre $\Delta\delta_{\text{tensoativo}}$ e [sonda] para os prótons dos tensoativos.....	139
Tabela 4.4.1-	Valores de constantes de velocidade da reação entre o éster PNDPP e o íon F ⁻ em misturas aquosas de 1,4-dioxano, k ₂ (água-dioxano), a 25,0 °C.....	149
Tabela 4.4.2-	Valores de constantes de velocidade da reação entre o éster PNDPP e o íon F ⁻ em soluções de Me ₄ NCl, k ₂ (água- Me ₄ NCl), a 25,0 °C.....	150
Tabela 4.4.3-	Valores de constantes de velocidade da reação entre o éster PNDPP e o íon F ⁻ em misturas de água e 1,4-dioxano, contendo Me ₄ NCl, k ₂ (água-dioxano-Me ₄ NCl), a 25,0 °C.....	152
Tabela 4.4.4-	Variação dos parâmetros de ativação da reação de PNDPP com F ⁻ em função da concentração de água em misturas de água e 1,4-dioxano, (água-dioxano) e misturas de água e 1,4-dioxano contendo Me ₄ NCl 0,5 mol L ⁻¹ (água-dioxano-Me ₄ NCl).....	154
Tabela 4.4.5-	Variação dos parâmetros de ativação da reação de PNDPP com F ⁻ em função da concentração de Me ₄ Cl em soluções de dioxano aquoso contendo Me ₄ NCl, (água-Me ₄ NCl).....	154

1- INTRODUÇÃO

O meio, seja ele composto de solventes puros, misturas de solventes ou sistemas organizados (por exemplo, micela aquosa, vesícula ou micro-emulsão) pode solvatar de maneira diferenciada reagentes e complexos ativados, reagentes e produtos e/ou de estados fundamental e excitado, efeito que se manifesta como mudanças de velocidade de reação, de posição de equilíbrios químicos e/ou de posição, intensidade e forma de bandas de absorção e emissão de energia nas diferentes regiões espectrais (Uv-vis, IV e RMN), respectivamente. A seguir, serão discutidos os efeitos de cada exemplo de meio sobre fenômenos químicos.

1.1- Efeitos de solventes

1.1.1- Efeitos de solventes puros

São inúmeros os exemplos de como o meio afeta fenômenos químicos. O valor da constante observada de velocidade da decomposição espontânea do carboxilato de 3-benzisoxasol (Figura 1.1) aumenta de $7,4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, em água, para $7,0 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$, quando a reação ocorre em hexametilfosforamida, HMPA (Kemp & Paul, 1975). Uma reação de primeira ordem está praticamente concluída após $7 t_{0,5}$ (99,2% completa), o que significa que a referida reação termina em 7,6 dias e 0,007 s, em água e HMPA, respectivamente.

Figura 1.1- Esquema da descarboxilação espontânea do carboxilato de 3-benzisoxasol (Kemp & Paul, 1975)

A substituição de metanol por DMSO torna a reação de troca de H/D, catalisada pelo íon metóxido, e a conseqüente racemização de 2-metil-3-propionitrila 10^9 vezes mais rápida (Carey & Sundberg, 2000). Aumento da velocidade de diversas reações de S_N2 , inversão da ordem de nucleofilicidade, por exemplo, dos íons haletos, e até mesmo alteração do mecanismo de reações, por exemplo, de S_N2 para S_N1 , estão entre os possíveis efeitos provocados pela troca de um solvente prótico por um aprótico (Carey & Sundberg, 2000; Reichardt, 2003). As energias livres de ativação de reações de derivados funcionais de ácidos carboxílicos, catalisadas por íons fortemente solvatados, como os íons hidróxidos e alcóxidos, são controladas, pelo menos parcialmente, pela barreira necessária para a dessolvatação da base, com a introdução do reagente neutro na sua camada de solvatação (Dewar & Storch, 1989). O equilíbrio entre os tautômeros de acetilacetona (Figura 1.2) é deslocado na direção da forma enólica por solventes apolares em comparação com solventes polares próticos e apróticos (Reichardt, 2003).

Figura 1.2- Equilíbrio ceto-enólico de acetilacetona (Reichardt, 2003)

Outros exemplos dos efeitos de solventes puros sobre reações químicas são: aumento, provocado por álcoois, do valor da constante da velocidade da reação de abstração de hidrogênio de fenóis pelo radical 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (dpph[•]), Figura 1.3 (Litwinienko & Ingold, 2003); aumento da velocidade de isomerização térmica cis-trans de 4-dietilamino-4'-nitroazobenzeno, Figura 1.4, por um fator de 10^4 vezes com a mudança de n-hexano a N,N-dimetilformamida (Wildes et al., 1971); aumento da velocidade e do peso molecular do produto da polimerização do acrilato de metila, na presença do líquido iônico hexafluorofosfato de 1-metil-3-metilimidazólio (Harrisson, et al., 2003).

Figura 1.3- Esquema da reação entre fenóis e o radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (Litwinienko & Ingold, 2003)

Figura 1.4- Esquema da isomerização térmica cis-trans de 4-dietilamino-4'-nitroazobenzeno (Wildes et al., 1971)

1.1.2- Efeitos de misturas de solventes

Nesta parte da Introdução, serão considerados somente os efeitos de misturas binárias, uma vez que os efeitos de misturas de ordem maior ainda são descritos somente qualitativamente. Como o sistema binário é complexo, devido às interações solvente-solvente e soluto-solvente, esta discussão será limitada a reações relativamente simples. Por exemplo, a hidrólise, independente de pH, de carbonato de 2,4-dinitrofenila (Figura 1.5) em misturas binárias de água-acetonitrila (El Seoud et al., 1997).

Figura 1.5- Esquema da hidrólise independente de pH de carbonato de 2,4-dinitrofenila (El Seoud et al., 1997)

A relação entre os valores das constantes de velocidade, a 25,0 °C, e a concentração de água é mostrada na Figura 1.6.

Figura 1.6- Dependência de $\log(k_{\text{obs}})$ da hidrólise de de carbonato de 2,4-dinitrofenila em função da concentração de água a 25,0 °C (El Seoud et al., 1997)

O valor do coeficiente angular do gráfico de $\log(k_{\text{obs}})$ em função de $\log[\text{Água}]$ permite a determinação da ordem cinética da reação em relação à água. O problema é que tal coeficiente varia em função da água, (entre 1 e 4), de acordo com a faixa de concentração deste componente. É difícil imaginar que o número de moléculas de água que participam no complexo ativado diminui e, depois, aumenta. De fato, a aplicação da técnica de inventário protônico mostrou que a ordem em relação à água é constante, em toda a faixa de composição. Os parâmetros de ativação, $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$, desta e de outras reações, também independentes de pH, como, por exemplo, a hidrólise de 1,1-dicloroacetato de 4-nitrofenila, Figura 1.7 (Engberts, 1982), mostram dependências complexas em relação à composição do meio, em que há compensação entre os efeitos dos dois parâmetros sobre a energia livre de ativação da reação, Figura 1.8.

Figura 1.7- Esquema da hidrólise de 1,1-dicloroacetato de 4-nitrofenila (Engberts, 1982)

Figura 1.8- Gráficos de $\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$ e $-T\Delta S^\ddagger$ em função da fração molar de água (ou D₂O), $x_{\text{água}}$, para a hidrólise neutra de 1,1-dicloroacetato de 4-nitrofenila em misturas aquosas de 2-metil-2-propanol a 25 °C (Engberts, 1982)

Outra reação relativamente simples é a reação entre 4-nitrofenóxido de sódio e iodometano (S_N2), estudada em mistura binária de água-acetona (Figura 1.9).

Figura 1.9- Esquema da reação entre 4-nitrofenóxido de sódio e iodometano (Humeres et al., 2001)

Como observado na Figura 1.10, esta reação é rapidamente inibida por concentrações relativamente pequenas de água, o que não pode ser explicado, por exemplo, por variação drástica no valor da constante dielétrica do meio. (Humeres et al., 2001).

Figura 1.10- Dependência do valor da constante de velocidade de segunda ordem, k' , da reação entre 4-nitrofenóxido de sódio e iodometano, em função da fração molar de água, $x_{\text{Água}}$, a 30,0 °C (Humeres et al., 2001)

Outros exemplos do efeito de misturas binárias sobre fenômenos químicos: aumento do valor da constante de velocidade intrínseca da formação

de carbânions, em misturas de água-dimetilsulfóxido, com o aumento da concentração do solvente orgânico, Figura 1.11 (Bernasconi, 1987); e sinergismo cinético observado na reação de 1-fluoro-2,4-dinitrobenzeno e morfolina, em misturas de acetato de etila-clorofórmio e acetato de etila-diclorometano, Figura 1.12 (Mancini, et al., 1999).

R e R' = H, Ph, CH₃CO

Y = NO₂, CH₃CO

Figura 1.11- Esquema da formação de carbânions (Bernasconi, 1987)

Figura 1.12- Esquema da reação entre 1-flúor-2,4-dinitrobenzeno e morfolina (Mancini, et al., 1999)

O estudo do efeito de misturas de solventes é ainda mais complexo, por causa do fenômeno da solvatação preferencial. Este termo é usado quando o soluto (reagentes, complexos ativados e/ou produtos) interage de maneira e intensidade diferente com os dois componentes da mistura, passando a ser mais solvatado por apenas um deles (Ghoneim, 2001; Migron & Marcus, 1991 a e b; Toselli & Anunziata, 1988). Estudos envolvendo espectroscopia de RMN de ¹H-NOESY (Bagno et al., 1997 e 2002), de infravermelho (Jamroz et al., 1993) e de fluorescência estão entre aqueles que detectaram a solvatação preferencial de compostos orgânicos. O fenômeno da solvatação preferencial é resultado de contribuições do (i) "enriquecimento dielétrico" da camada de

solvatação da sonda pelo componente da mistura de maior constante dielétrica e (ii) interações específicas entre sonda e solvente, em particular, ligações de hidrogênio (Boggetti et al., 1994; Cattana et al., 1992; Lerf & Suppan, 1992; Nitsche & Suppan, 1982; Suppan, 1990; Toselli et al., 1988). Muitas misturas ainda apresentam micro-heterogeneidade, em pelo menos uma faixa de composição, situação em que um dos componentes prefere a "vizinhança" de outras moléculas iguais, criando agregados microscópicos de solvente na solução, também chamados de "clusters" de solvente. A presença destes agregados de solventes foi detectada, através de experimentos de espectrometria de massa e fluorescência, em misturas aquosas de álcoois (Shulgin & Ruckenstein, 1999 a e b; Wakisaka et al., 2001; Zana & Eljebari, 1993), acetonitrila (Wakisaka et al., 1992, 1995) e dimetilsulfóxido (Shin et al., 2001). A auto-associação de solventes em misturas binárias também é sustentada por resultados de cálculos integrais de Kirkwood-Buff (Marcus, 1991 a e b, 2001). Este fenômeno independe da presença do soluto, mas acresce outra complexidade ao entendimento das forças atuantes na sua solvatação, já que ele pode ser solubilizado no interior destes agregados microscópicos (Guillaume & Guinchard, 1998; Shin et al., 2001). *A consequência mais relevante da solvatação preferencial é que a composição da camada de solvatação do soluto difere daquela em solução.*

Estes e outros resultados suscitam a seguinte pergunta: é possível racionalizar os efeitos de solventes puros e misturas de solventes em termos das suas propriedades? Tentativas de racionalizar o efeito de solventes sobre fenômenos químicos, através da correlação de valores de constantes de velocidade e/ou de equilíbrios com uma única propriedade do meio não proporcionam, em geral, resultados satisfatórios. Novamente, a decomposição espontânea do carboxilato de 3-benzisoxasol constitui um bom exemplo, porque foi estudada em número relativamente grande de solventes (24 solventes puros). Valores de $\log(k_{\text{obs}})$ da reação foram correlacionados com algumas propriedades de solventes puros, tendo sido obtidos os seguintes

coeficientes de correlação, c.c., - 0,2798; 0,6058 e 0,1259 para constante dielétrica, momento dipolar e índice de refração, respectivamente. Para a reação entre 4-nitrofenóxido de sódio e iodometano, não há boa correlação entre $\log(k_2)$ e constante dielétrica (c.c. = 0,1301) ou índice de refração (c.c. = - 0,4766) da mistura binária. Em resumo, os efeitos de solventes e suas misturas sobre fenômenos químicos são complexos e devem ser resultado da combinação de diversas propriedades do meio (Kemp & Paul, 1975; Politzer & Murray, 1994). Com o objetivo de considerar mais do que uma propriedade do meio, foram desenvolvidas equações de multi-parâmetros, entre as quais destaca-se a equação introduzida por Kamlet et al. (1976, 1981), que usa os chamados parâmetros solvatocrômicos para descrever os efeitos de solventes sobre o fenômeno estudado.

1.1.3- Uso de Equações Multi-parâmetros para Descrever os Efeitos de Solventes Sobre Fenômenos Químicos

Entre as equações de multi-parâmetros mais empregadas na investigação do efeito do meio sobre fenômenos químicos, pode ser citada a equação de Kamlet & Taft, como apresentada na eq.(1.1).

$$PDS = \text{Constante} + s (\pi^*_{\text{solv}} + d\delta) + a \alpha_{\text{solv}} + b \beta_{\text{solv}} + h (\delta^2_{\text{H}}) \quad 1.1$$

De acordo com esta equação, uma propriedade dependente do solvente (PDS), por exemplo, constante de velocidade, de equilíbrio, deslocamento espectroscópico, entre outros, é descrita pelos parâmetros (π^*_{solv}) , α_{solv} e β_{solv} do solvente, referentes à sua dipolaridade/polarizabilidade, capacidade de doar e receber ligações de hidrogênio, respectivamente, além da energia envolvida na criação de uma cavidade no solvente para acomodar o soluto, (δ^2_{H}) . O parâmetro π^*_{solv} é corrigido por um fator de correção da polarizabilidade do solvente, δ , que equivale a 1,0 para solventes aromáticos, 0,5 para solventes alifáticos clorados e 0 para solventes alifáticos não clorados. Os parâmetros $(\pi^*_{\text{solv}} + d\delta)$, α_{solv} e β_{solv} são conhecidos como parâmetros solvatocrômicos do

solvente, porque foram determinados a partir do solvatocromismo de compostos orgânicos, fenômeno que será discutido logo a seguir.

No caso da decomposição espontânea do carboxilato de 3-benzisoxazol, a constante dielétrica do meio, unicamente, não é capaz de explicar a variação do valor da constante de velocidade observada (k) nos diferentes solventes puros, conforme discutido anteriormente. O emprego da eq.(1.1), no entanto, fornece um resultado de qualidade superior, apresentado na eq.(1.2), em que N representa o número de solventes em que a reação foi estudada, enquanto c.c., F e SD referem-se ao coeficiente de correlação múltipla, fator estatístico F e desvio padrão, respectivamente (Politzer & Murray, 1994).

$$\log k = -2,97 + 5,45 \pi^*_{\text{solv}} - 1,46 \delta - 3,03 \alpha_{\text{solv}} + 1,18 \beta_{\text{solv}} - 1,06 (\delta^2_{\text{H}})$$

$N = 20$ c.c. = 0,976 $F = 56,2$ $SD = 0,582$ 1.2

1.1.4- Solvatocromismo

Os efeitos do meio sobre dados espectroscópicos são, provavelmente, os exemplos mais diretos e ilustrativos das interações soluto-solvente e solvente-solvente. Na Tabela 1.1, são apresentados alguns exemplos de efeitos de solventes sobre dados espectroscópicos.

Tabela 1.1- Alguns exemplos do efeito de solventes sobre dados espectroscópicos (Reichardt, 2003)

Composto	Técnica	Efeito
Acetona, $(\text{CH}_3)_2^{13}\text{C}=\text{O}$	RMN de ^{13}C	$\Delta\delta$ $\delta(\text{acetona}) - \delta(\text{acetona}+\text{água}) = 9,1 \text{ ppm}$
fenilacetileno, $\text{ArC}\equiv\text{C}-\text{H}$	RMN de ^1H	$\Delta\delta$ $\delta(\text{DMF}) - \delta(\text{ciclohexano}) = 1,61 \text{ ppm}$
1-cloropropano, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	IV	$\Delta\nu_{\text{C-Cl}}$ $\nu(\text{n-hexano}) - \nu(\text{DMSO}) = 168 \text{ cm}^{-1}$

Denomina-se solvatocromismo o efeito do meio sobre espectros de absorção e/ou emissão de certos compostos, resultando numa mudança de

posição, intensidade, e forma da banda de absorção. Os compostos que exibem o fenômeno de solvatocromismo, funcionam como sondas de polaridade: suas soluções em diferentes solventes apresentam cores distintas. Um exemplo de sonda amplamente estudada é o 1-fenolato de 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio), denominada por nosso grupo como RB (Reichardt betaine), em homenagem a C. Reichardt, que a sintetizou e que tem contribuído bastante para o desenvolvimento desta área de pesquisa (Dimroth et al. 1963). Na Figura 1.13, estão representados os estados fundamental e excitado desta sonda.

Figura 1.13- Representação dos estados fundamental e excitado do fenolato de 2,6-difenil -4-(2,4,6-trifenil-N-piridínio), RB (Reichardt, 2003)

Sobre RB e as demais sondas, é relevante ressaltar:

(i)- Seu solvatocromismo é visualmente evidenciado pela coloração de suas soluções compostas por solventes: vermelha, roxa e verde, em metanol, etanol e acetona, respectivamente. O valor de λ_{max} de seu espectro de absorção desloca-se de 453 nm para 677,5 nm, em misturas binárias de água-acetona, um fato que foi empregado para a determinação de traços de água em solventes orgânicos (Vitha, 2001);

(ii)-Como mostrado na Figura 1.13, os estados fundamental e excitado da sonda tem caráter de zwitteriôn e biradical, respectivamente. A diferença de momento dipolar do estado fundamental e excitado da sonda é significativa ($\mu_g = 15$ D; $\mu_e = 6$ D), devido à transferência intra-molecular de carga (do átomo de oxigênio fenólico para o átomo de nitrogênio quaternário, $O^- \rightarrow N^+$). No primeiro estado, os dipolos do solvente estão alinhados na direção do dipolo, para estabilizá-lo. Ocorrendo absorção de luz, tais dipolos deveriam mudar sua orientação para estabilizar o biradical resultante. Entretanto, o tempo de excitação eletrônica é bem menor (10^{-15} s) que o tempo necessário para a re-orientação dos dipolos de solvente (10^{-12} - 10^{-10} s) (Kosower, 1968). Conseqüentemente, há grande diferença entre a estabilização dos estados fundamental e excitado pelos solventes;

(iii)- Tal diferença de energia é obtida através da eq.(1.3), em que h , ν e N_A se referem à constante de Plank, à frequência da luz absorvida e ao número de Avogadro, respectivamente. O termo λ_{max} representa o comprimento de onda de máxima absorbância da banda de absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ da sonda. O emprego de dados com unidades adequadas ($h = 1,58367 \times 10^{-34}$ cal s; $c = 2,99792 \times 10^{17}$ nm s⁻¹; $N_A = 6,02214 \times 10^{23}$ mol⁻¹) permite o cálculo de E_T em kcal mol⁻¹.

$$\Delta E = E_T(\text{sonda}) = h\nu N_A = hc N_A / \lambda_{max} = 28591 / \lambda_{max} \quad 1.3$$

A eq.(1.3) fornece a diferença entre as energias de interação (solvatação) do solvente com os estados fundamental e excitado. Como o último estado interage muito pouco com o solvente, a escala E_T reflete, essencialmente, a solvatação do estado fundamental, e quantifica a mesma, em termos de energia;

(iv)-Para o mesmo conjunto de solventes, a referida escala *empírica* de polaridade depende da estrutura da sonda, uma vez que sondas de carga, pKa e caráter hidrofóbico/hidrofílico diferentes interagem diferentemente com os solventes. Na Tabela 1.2, estão reunidos alguns compostos solvatocrômicos com os respectivos valores de λ_{max} em solvente apolar e polar e o $\Delta\lambda_{max}$ correspondente (Reichardt, 2003).

Tabela 1.2- Seleção de alguns compostos solvatocrômicos representativos, seus respectivos valores de $\lambda_{\max}$ em solvente apolar e polar e o $\Delta\lambda_{\max}$ correspondente (Reichardt, 2003)

No.	Sonda Solvatocrômica	$\lambda_{\max}$ (solvente apolar ou menos polar)	$\lambda_{\max}$ (solvente polar)	$\Delta\lambda_{\max}$
1		331,5 (n-hexano)	382,6 (água)	51,1
2		365,0 (ciclohexano)	430,5 (água)	65,5
3		521,1 (benzeno)	620 (dimetilsulfóxido)	98,9
4		414,9 (ciclohexano)	425,5 (metanol)	10,6
5		230,6 (iso-octano)	242,6 (água)	12,0
6		526,0 (benzeno)	452,9 (água)	73,1
7		620 (clorofórmio)	442 (água)	178,0

continua

continuação

8		690,6 (benzeno)	407,3 (água)	283,3
9		574,1 (benzeno)	443,3 (água)	130,8
10		529,5 (N,N- dimetilformamida)	440,5 (água)	89,0

Dentre as sondas apresentadas na Tabela 1.2, são destacadas as designadas pelos números 7, 8, 9 e 10. A sonda número 7, fenolato de 4-[2-(1-metil-4-piridínio)etenila, denominada por nosso grupo de MC, por se tratar de uma *merocianina*, foi primeiramente sintetizada por Brooker et al (1951) e estudada em diversos solventes puros, misturas de solventes e soluções micelares (Catalán et al., 1993; Jacques, 1986; Minch & Shah, 1979; Tada et al., 2003 a e b). A sonda número 8 é o 1-fenolato de 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio), denominada por nosso grupo de WB (Wolfbeis betaine), em homenagem a O. S. Wolfbeis, que a sintetizou. WB é estruturalmente semelhante a RB, mas a substituição dos dois anéis fenílicos desta última sonda por dois átomos de cloro resultou numa significativa diferença de pKa dos dois indicadores: 8,65, para RB, e 4,78, para WB. Uma vez que possui baixo pKa e exibe um deslocamento solvatocrômico praticamente igual ao observado com RB, a sonda WB mostra-se bastante adequada a estudos de solventes puros, misturas de solventes e soluções aquosas de tensoativos catiônicos (Kessler & Wolfbeis, 1988; Tada et al., 2000, 2001, 2003 a e b; Tada

& El Seoud, 2002). Embora o 1-metil-8-óxido-quinolínio, sonda número 9, que nosso grupo denomina de QB (Quinolinium Betaine), apresente um menor deslocamento solvatocrômico, se comparado com as sondas discutidas anteriormente, também foi bastante empregado em estudos de solvatação em solventes puros, misturas de solventes e soluções micelares (Drummond et al., 1991; Stafford et al., 1959; Tada et al., 2000, 2001, 2003 a e b; Tada & El Seoud, 2002; Ueda et al., 1994,). A sulfonação de QB possibilitou a síntese da sonda número 10, 1-metil-5-sulfonato-8-óxido-quinolínio de sódio, que nosso grupo chama de QBS (QB sulfonada), importante ferramenta na investigação da solvatação por apresentar carga negativa (Novaki & El Seoud, 1996, 1997 a e b; Tada et al., 2000 e 2001; Tada & El Seoud, 2002).

(v)-Empregam-se os termos solvatocromismo negativo e positivo para designar as situações onde λ_{max} de absorção diminui ou aumenta em função do aumento da polaridade de solvente, respectivamente. Por exemplo, RB apresenta solvatocromismo negativo, porque o estado fundamental é bem mais polar que o excitado, sendo o primeiro estabilizado pela solvatação. Quanto mais polar for o solvente, maior será a estabilização do estado fundamental da sonda por ele promovida, resultando numa maior energia de transição, E_T , ou seja, menor o valor de λ_{max} da eq.(1.3) (deslocamento para o azul). O solvatocromismo é denominado positivo, se λ_{max} aumenta com o aumento da polaridade de solvente (deslocamento para o vermelho). Este tipo de solvatocromismo é observado no caso de sondas neutras e fluorescentes, em que o estado excitado tripleto é bem mais polar que o estado fundamental e é estabilizado pela solvatação devido a seu tempo de vida relativamente longo (na faixa de 10^{-8} s). Os dois tipos de solvatocromismo estão representados esquematicamente na Figura 1.14 (Reichardt, 2003).

Figura 1.14- Representação esquemática do solvatocromismo positivo e negativo (Reichardt, 2003)

(vi) A temperatura também afeta o valor de E_T reportado pelas sondas, porque as interações intermoleculares entre sonda-solvente e solvente-solvente dependem da temperatura, sendo menos favoráveis a temperaturas mais altas. O estudo do solvatocromismo em diferentes temperaturas, denominado termo-solvatocromismo, contribui para uma investigação mais aprofundada do efeito da temperatura sobre solvatação em solventes puros e misturas de solventes, bem como da energia envolvida neste processo. Por exemplo, a determinação de k_{obs} a várias temperaturas permite determinar $\Delta H^\ddagger$ global da reação (reagentes solvatados), mas não possibilita o cálculo da contribuição da energia de dessolvatação, uma quantia importante, especialmente para reações envolvendo espécies muito solvatadas. Foram poucos os estudos de termo-solvatocromismo; por exemplo, a sonda RB foi estudada em solventes puros e misturas aquosas de 1,4-dioxano, acetonitrila, dimetilsulfóxido, nitrometano, 2-propanol, 2-metil-2-propanol, 2-n-butóxietanol, trimetilfosfato, trietilfosfato, e em misturas binárias de etanol-tri-n-butilfosfato, etanol-clorofórmio, clorofórmio-acetona, no intervalo de 30,0–80,0 °C (Bosch et al., 1996 a e b; Haak & Engberts, 1986; Linert & Jameson, 1993; Zalewski et al., 1990).

Solvatocromismo em misturas binárias de solventes

A polaridade (E_T^{obs}) de misturas binárias de solventes varia de forma não linear com a sua composição, designada, no caso de misturas aquosas, pela fração molar de água, $x_{Água}$. Este desvio da linearidade é consequência do fenômeno da solvatação preferencial da sonda solvatocrômica por um dos componentes da mistura e depende da sua estrutura e do co-solvente orgânico que compõe a mistura binária (Banerjee et al., 1995; Boggetti et al., 1994; Bosch & Rosés, 1996; Bosch et al., 1996 a e b; Buhvestov et al. 1998; Cattana et al., 1992; Chatterjee et al., 1992; Dawber et al., 1988; Haak & Engberts, 1986; Laha et al., 1996; Machado et al., 1997; Novaki & El Seoud, 1997 a e b; Ortega et al., 1996; Ràflos et al., 1997; Rosés et al. 1995 a e b; Skwierczynski & Connors, 1994; Soroka & Soroka, 1997; Tada et al. 2000, 2003 a e b; Zalewski et al., 1990).

Modelos para Descrever a Composição da Camada de Solvatação em Misturas binárias de Solventes

Diversos modelos de solvatação preferencial foram propostos para a quantificação da solvatação de sondas de estruturas variadas em misturas binárias. De acordo com o primeiro modelo de Bosh & Rosés (1992), os dois componentes da mistura binária são as únicas espécies em competição pela camada de solvatação da sonda. A polaridade de uma mistura ideal é descrita pela média da polaridade dos dois solventes que a compõem (E_{T1} e E_{T2}), segundo a composição da mesma, em termos da fração molar de cada componente (x_1 e x_2), como apresentado na eq.(1.4).

$$E_T^{obs} = x_1 E_{T1} + x_2 E_{T2} \quad 1.4$$

Para os casos em que a sonda é solvatada preferencialmente por um dos componentes da mistura, são introduzidos fatores de correção f_1 e f_2 ,

eq.(1.5) e (1.6), que correlacionam a composição da camada de solvatação da sonda (χ_1^{Sonda} e χ_2^{Sonda}) com aquela da solução (χ_1 e χ_2).

$$f_1 = \frac{\chi_1^{\text{Sonda}}}{\chi_1} \quad 1.5$$

$$f_2 = \frac{\chi_2^{\text{Sonda}}}{\chi_2} \quad 1.6$$

A polaridade da mistura passa, então, a ser descrita pela eq.(1.7) e a solvatação preferencial é expressa pelo fator de solvatação preferencial (f_2/f_1).

$$E_T - E_{T1} = a \chi_2 (1 + b \chi_2) \quad 1.7$$

em que (a) e (b) são definidos como segue (eq.(1.8) e (1.9)):

$$a = (f_2/f_1) (E_{T2} - E_{T1}) \quad 1.8$$

$$b = (f_2/f_1) - 1 \quad 1.9$$

Este modelo revelou-se demasiadamente simples, já que suas equações não puderam ser ajustadas aos dados de polaridade de algumas misturas aquosas de solventes polares próticos e apróticos, coletados em todo o intervalo de composição. A divisão do conjunto de dados de E_T destas misturas, por sua vez, deu origem a resultados incoerentes: por exemplo, a sonda RB, praticamente insolúvel em água (solubilidade em água = 2×10^{-6} mol L⁻¹), revela-se preferencialmente solvatada pela água em misturas aquosas de 2-metil-2-propanol no intervalo de fração molar de água ($x_{\text{Água}}$) de 0 a 0,6 (Novaki & El Seoud, 1997 a).

Com o intuito de contornar este problema, outro modelo foi proposto (Bosch et al., 1996 a e b; Buhvestov et al., 1998, Herodes et al., 1999; Ortega et al., 1996; Ràfols et al., 1997; Rosés et al., 1995 a e b, 1997), em que três espécies competem pela camada de solvatação das sondas - a água, o solvente orgânico (Solv), e o agregado formado por uma molécula de solvente orgânico e outra de água (Solv-Água), sendo que este último se forma *apenas na camada ou micro-esfera de solvatação da sonda*. Diversos resultados experimentais evidenciam a presença do agregado e sustentam esta proposta: a variação não linear com a composição de densidade, viscosidade, índice de refração de misturas aquosas de 1,4-dioxano (Skulski & kinart, 1992), análises de espectros de espalhamento de raio X a baixo ângulo de misturas aquosas de 2-metil-2-propanol (Nishikawa et al., 1989) e de espectros de infravermelho de misturas de água e 1-propanol (Max et al., 2002), além de cálculos de integrais de Kirkwood-Buff (Huelsekopf & Ludwig, 2000; Marcus, 2001). Nigham et al. (2000) também confirmou a presença de três componentes em misturas aquosas de metanol e acetonitrila a partir da análise de espectros de UV-Vis a diferentes composições.

Este modelo é descrito pelos equilíbrios apresentados nas eq.(1.10)-(1.12), em que (m) representa o número de moléculas de solvente, cuja troca, na camada de solvatação da sonda, afeta o valor de E_T^{obs} , e o emprego do quociente (m/2) é necessário para manter o número de solventes na camada de solvatação da sonda constante.

Apesar de fornecer resultados estatisticamente satisfatórios, este modelo apresenta algumas incoerências, que serão apontadas em *Resultados e Discussão*, quando for apresentado um novo modelo de solvatação preferencial que considera, explicitamente, a presença das espécies água, Solv e Solv-Água no seio do solvente.

1.2- Sistemas organizados e fenômenos químicos

O efeito de sistemas organizados sobre fenômenos químicos será precedido por uma breve introdução às propriedades de tensoativos e sua agregação em soluções aquosas.

1.2.1- Tensoativos e suas soluções aquosas

É denominado tensoativo o composto que apresente na sua estrutura duas regiões de polaridade diferentes: uma polar ou hidrofílica e outra apolar ou hidrofóbica. A região hidrofóbica é normalmente constituída por uma ou duas cadeias alquílicas ou alquilfenílicas (com ou sem ramificações), formadas de oito a dezesseis átomos de carbono. A região hidrofílica pode ser constituída por grupos iônicos (catiônico ou aniônico), não iônicos polares ou zwitteriônicos ligados à cadeia carbônica. A presença destas duas regiões de polaridades distintas confere ao tensoativo a capacidade de se adsorver em interfaces ar/água, óleo/água, etc.

Os tensoativos são classificados, de acordo com a carga de seu grupo hidrofílico, como aniônicos, catiônicos, zwitteriônicos e não iônicos, como mostram os exemplos da Tabela 1.3.

Tabela 1.3- Estruturas de alguns tensoativos mais usados

<i>Aniônicos</i>	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	dodecilsulfato de sódio (SDS)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	dodecilbenzenosulfato de sódio
<i>Catiônicos</i>	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$	cloreto de tetradeciltrimetilamônio
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+ \text{Cl}^-$	cloreto de hexadecilpiridínio (CPyCl)
<i>Não iônicos</i>	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{OH}$	éter hexadecil (20)-polioxietileno (Brij-58)
$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{OH}$	éter 2,2,4-trimetil-pentil-fenil (9,5)-polioxietilênico (Triton X-100)
<i>Zwitteriônicos</i>	
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	N-dodecil-N,N-dimetil-betaína
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$	3-(N-dodecil-N,N-dimetilamônio)-propano-1-sulfonato

Em soluções aquosas diluídas, os tensoativos iônicos estão totalmente dissociados, comportando-se como eletrólitos fortes, enquanto que os tensoativos não iônicos comportam-se como substâncias orgânicas simples, como, por exemplo, álcoois. A solubilização de moléculas (ou monômeros) de tensoativo é desfavorável no que se refere à alta tensão superficial água/hidrocarboneto e à diminuição da entropia do sistema pela estruturação das moléculas de água ao redor da cadeia de hidrocarbonetos e pela diminuição dos graus de liberdade da cadeia hidrofóbica do tensoativo. A baixas concentrações, entretanto, esta perda de entropia é compensada pelo aumento da entropia devido à dissociação do grupo hidrofílico (caso de tensoativos iônicos), pela solvatação do grupo hidrofílico e pelo aumento da entropia configuracional dos grupos hidrofílicos de tensoativos não iônicos.

O aumento da concentração do tensoativo, provoca um desequilíbrio do balanço destes fatores, ocorrendo um aumento da energia livre do sistema. Para minimizar a energia livre total, os monômeros passam a se adsorver na interface ar/água, voltando suas cadeias de hidrocarbonetos para fora da solução (em direção ao ar) e mantendo seus grupos hidrofílicos na interface aquosa. Esta disposição dos monômeros reduz a energia interfacial água/hidrocarboneto e aumenta a entropia, porque as moléculas de água estruturadas ao redor da cadeia carbônica do tensoativo são liberadas.

O aumento da concentração de tensoativo além da saturação da interface ar/água, leva à sua associação em dímeros, trímeros, tetrâmetros, como forma de diminuir o contato da água com as cadeias de hidrocarboneto e, conseqüentemente, a energia livre do sistema. O resultado final é a formação de agregados denominados de micelas, em que as partes hidrofóbicas dos monômeros se agrupam, formando o núcleo micelar, e os grupos hidrofílicos permanecem na superfície, voltados para o solvente (água). No caso de micelas iônicas, o formato da micela é resultado do balanço das forças de repulsão entre os grupos hidrofílicos de mesma carga e as interações atrativas entre as cadeias de hidrocarboneto.

Com a formação de micelas em soluções aquosas, cria-se também uma interface entre o seio aquoso e o núcleo micelar, com propriedades bastante distintas daquelas apresentadas pela água pura, como será detalhado mais adiante. A interface de micelas iônicas também apresenta carga, por causa da dissociação de parte dos contra-íons dos monômeros.

1.2.2 - Efeito de sistemas organizados sobre fenômenos químicos

Uma das características mais importantes de sistemas organizados (micelas aquosas e inversas, vesículas, micro-emulsões, etc.) é que as propriedades físico-químicas da interface diferem daquelas apresentadas pela solução e pelo interior micelar. A polaridade e a força iônica (para agregados iônicos) desta interface são responsáveis pelo chamado "efeito do meio" sobre diversos fenômenos químicos. Para interfaces iônicas, há ainda as interações eletrostáticas entre a interface e as espécies pertinentes (reagentes, produtos,

complexos ativados, estados fundamental e/ou excitado), ocasionadas pela carga interfacial (Tascioglu, 1996; El Seoud, 1997; Evans & Wennerström, 1999; Soldi et al., 2000).

A princípio, a análise do efeito de sistemas organizados sobre reações químicas era baseada em valores observados de constantes de velocidade, o que levava a uma superestimação destes efeitos, indicando uma capacidade impressionante dos agregados de acelerar ou retardar reações químicas. Constatou-se, a seguir, que sistemas organizados podem acelerar ou retardar uma reação química por dois efeitos distintos:

a- efeito de concentração dos reagentes no “micro-ambiente” de micelas, vesículas, etc., em que os reagentes são solubilizados, o que resulta num aumento da velocidade da reação. Entretanto, como sistemas organizados proporcionam diferentes “micro-ambientes” para diferentes moléculas, situações inversas também são observadas: uma diminuição do valor da constante de velocidade, devido a um isolamento dos reagentes.

b- efeito do meio, por causa das propriedades peculiares do “micro-ambiente” proporcionado aos reagentes nos agregados: menor polaridade, maior força iônica e a existência de carga, no caso de micelas iônicas.

Passou-se, então, a destacar a importância de se separar o efeito do meio do efeito de concentração exercido por sistemas organizados. Esta distinção é feita através da determinação de valores de constantes de velocidade micelares ou intrínsecas de reações (k_M), ou seja, constantes de velocidades corrigidas com valores de concentração efetiva dos reagentes na pseuso-fase micelar. Tal correção baseia-se em valores de coeficientes de distribuição de solutos neutros entre o seio da solução e pseudo-fase micelar, ou de coeficientes de troca com contra-íons do tensoativo, no caso de solutos iônicos em micelas iônicas. A análise do efeito micelar sobre reações químicas

deve, portanto, ser feita pela comparação de valores de (k_M) com constantes de velocidades fora do domínio micelar.

O tratamento quantitativo de velocidades de reações em sistemas micelares pode ser feito com a aplicação do modelo da pseudo-fase. Este modelo considera que um equilíbrio seja mantido entre as pseudo-fases aquosa e micelar (designado pelos subscritos Água e M, respectivamente), de modo que a velocidade total da reação será a soma das velocidades em água e na micela e, portanto, dependerá da distribuição dos reagentes entre as duas pseudo-fases, e das correspondentes constantes de velocidade (Bunton e Savelli, 1986), como mostra a Figura 1.15 para uma reação unimolecular (Bunton et al, 1968):

Figura 1.15- Esquema ilustrativo da distribuição e reação de um substrato nas pseudo-fases aquosa e micelar

No Esquema da Figura 1.15, D_n representa o tensoativo micelizado, S é o substrato, os subscritos *Água* e *M* referem-se às pseudo-fases aquosa e micelar, respectivamente, e $k_{\text{Água}}$ e k_M as constantes de primeira ordem referentes à pseudo-fase aquosa e micelar. A constante de associação, K_s , é escrita em termos de molaridade do tensoativo micelizado ou em função da molaridade de micelas. As duas constantes diferem em magnitude pelo número de agregação micelar (Bunton e Savelli, 1986). A concentração de tensoativo micelizado, $[D_n]$, eq.(1.13), é a diferença entre a concentração total de tensoativo, $[\text{tensoativo}]_{\text{Total}}$, e a concentração de monômeros em equilíbrio, sendo que esta última é fornecida pela concentração micelar crítica (c.m.c.).

$$[D_n] = [\text{tensoativo}]_{\text{Total}} - \text{c.m.c.} \quad 1.13$$

O valor da constante de velocidade de primeira ordem observada, k_{obs} é, então, descrita pela eq.(1.14):

$$k_{obs} = \frac{k_{\text{Água}} + k_M K_S ([D_n] - cmc)}{1 + K_S ([D_n] - cmc)} \quad 1.14$$

Para uma reação entre dois reagentes neutros, usa-se equação semelhante a 1.14, contendo os dois valores de K_S dos reagentes. Para uma reação entre um reagente neutro e um íon, com carga semelhante à do contra-íon do tensoativo, usa-se o mesmo enfoque, introduzindo a constante de troca entre o íon reativo e o contra-íon do tensoativo, como será mostrado na parte 4.4 de *Resultados e Discussão*.

O estudo da reação entre 1-bromo-2-(4-clorofenil)etano e o íon hidróxido, mostrou que a eliminação é duas vezes mais rápida na presença de brometo de cetiltrimetilamônio do que em água pura (Wilk & Burczyk, 1989). A reação de substituição nucleofílica aromática entre 1-fluoro-2,4-dinitrobenzeno e piperidina em micelas inversas de cloreto de cetildimetilbenzilamônio é 10^3 vezes mais rápida do que em benzeno, Figura 1.16 (Correa et al., 2000).

Figura 1.16- Esquema da reação entre 1-fluoro-2,4-dinitrobenzeno e piperidina (Correa et al., 2000)

Outro efeito marcante de sistemas organizados é a alteração da acidez de ácidos fracos ao serem solubilizados no interior de agregados. Valores de pK_a podem sofrer um aumento ou uma diminuição, dependendo da

estabilização relativa da forma protonada e da base conjugada. Tal estabilização é promovida pela menor polaridade da pseudo-fase micelar e pelas interações eletrostáticas das duas espécies com a interface carregada, no caso de micelas iônicas. O fato de que a polaridade contribui para o efeito micelar sobre valores de pKa é sustentado pela constatação de que micelas não-iônicas, cuja interface não possui carga, também afetam a acidez de solubilizados. Whiddon et al. (2003) e Da Silva et al. (2002) observaram um aumento da acidez de até duas e três unidades de pKa para o ácido tetradecanóico, em micelas de alquilglucosídeos, e ácido dodecanóico em micelas aniônicas (dodecilsulfato de sódio e lítio), catiônicas (cloreto e brometo de cetiltrimetilamônio) e não-iônicas (n-dodecil-octaoxiétilenoglicol mono éter), respectivamente. Nestes mesmos trabalhos, enfatizou-se a significativa contribuição de efeitos não eletrostáticos à alteração de pKa.

Estudos por RMN mostraram que a água interfacial é mais estruturada que aquela presente no seio da solução (El Seoud, 1997). Sua polaridade também se revelou inferior à da apresentada pela água do seio da solução (Brinchi et al., 1997; Bunton & Savelli, 1986; Bunton et al., 1991). De acordo com trabalhos baseados na técnica do "seqüestro" de nucleófilos por íons de diazônio associados à micelas catiônicas (Figura 1.17), a água localizada na região interfacial apresenta força iônica semelhante a de soluções de eletrólitos de concentração igual a $1,35 \text{ mol L}^{-1}$, no caso de cloreto de cetiltrimetilamônio. Esta técnica também permite a determinação da concentração de água interfacial, $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$, como foi feito para micelas cloreto e brometo de cetiltrimetilamônio: 37,8 e 42,2 mol L^{-1} , respectivamente (Chaudhuri et al., 1993 a e b; Cuccovia et al., 1999; Keiper et al., 2001; Menger et al., 2000; Soldi et al., 2000).

Figura 1.17- Esquema da reação entre 4-alkil-2,6-dimetilbenzenodiazônio com água e contra-íons do tensoativo, $\text{X} = \text{Br}^-, \text{Cl}^-$ (Soldi et al., 2000)

Outra estratégia de determinação da $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ faz uso de sondas solvatocrômicas, capazes de reportar a polaridade da interface micelar, E_T^{mic} (kcal mol^{-1}), que é, então, convertida em concentração de água, a partir do comportamento dos mesmos indicadores em soluções aquosas de solventes orgânicos. (Grieser & Drummond, 1988; Novaki & El Seoud, 2000; Tada et al., 2001, Tada & El Seoud, 2002). A comparação da fluorescência de 2-(4-dimetilaminoestiril)benzoxazol, DMASBO (Figura 1.18), em micelas de dodecil sulfato de sódio, brometo de cetiltrimetilamônio e Triton X-100 e em misturas aquosas de 1,4-dioxano permitiu a determinação da constante dielétrica do sítio médio de solubilização do referido composto na pseudo-fase micelar (Fayed, 2004).

Figura 1.18- Estrutura de 2-(4-dimetilaminoestiril)benzoxazol, DMASBO (Fayed, 2004)

Na Tabela 1.4, estão reunidas algumas das propriedades da água interfacial, em comparação com as propriedades da água pura, medidas em soluções de diferentes tensoativos e por diversas técnicas (El Seoud, 1997; Fayed, 2004; Soldi et al., 2000).

Tabela 1.4- Propriedades da água interfacial e pura medidas em soluções de diferentes tensoativos e por diversas técnicas (El Seoud, 1997; Fayed, 2004; Soldi et al., 2000)

Propriedade	Água interfacial	Água pura	Tensoativos	Método
Coeficiente de difusão, D , $10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	2,44	2,15	BCTA ^a	RMN de ^1H
Força iônica, μ , mol L^{-1}	0	1,35 – 1,84	CTABr ^b e CTACl ^c	seqüestro de nucleófilos por íons de diazônio
Viscosidade, cP	2,6 - 32	0,89	DAP ^d , $\mu\text{E-W/O}$ ^e	T1, RMN de ^{13}C
Constante Dielétrica, ϵ , D	40 - 53	78	SDS ^f , CTABr	Fluorescência de DMASBO ^g
Estrutura	$\Phi_{\text{D/H}}=1,06 - 1,14$	$\Phi_{\text{D/H}}=1$	iônicos	RMN, Fator de Fracionamento de D/H

a- dibrometo de N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-diheptadecil-1,4-butanodiamônio; b- CTABr = brometo de cetiltrimetilamônio; c- CTACl = cloreto de cetiltrimetilamônio; d- DAP = propionato de dodecilamônio; e- $\mu\text{E-W/O}$ = microemulsão de água em óleo; f- dodecil sulfato de sódio; g- 2-(4-dimetilaminoestiril)benzoxazol

A compreensão da natureza da região interfacial é primordial para que se possam controlar os fenômenos mediados por agregados em solução, entre eles, o processo de solubilização e catálise micelar (Bunton, 1991; Olea & Gamboa, 2003; Rho & Kang, 2004). Assim é igualmente importante que se conheça o efeito da alteração da estrutura do tensoativo sobre as propriedades das micelas que os mesmos formam. O aumento do volume do grupo hidrofílico de haletos de cetiltrialquilamônio, de trimetil para tri-n-butil, ocasionou aumento de velocidade da reação do naftaleno -2-sulfonato de metila com os íons hidróxido, cloreto e brometo (Figura 1.19), fato que foi atribuído à desidratação da região interfacial (Bacaloglu et al., 1989, 1990; Bonan et al., 1990; Brinchi et al., 1997; Broxton et al., 1993; Germani et al., 1989). Para esta mesma série de tensoativos, a descarboxilação de carboxilato de 3-benzisoxazol, Figura 1.1, é acelerada e o efeito micelar também aumenta,

conforme o grupo hidrofílico do tensoativo se torna mais apolar, (Brinch et al., 2000; Savelli et al., 1990).

Figura 1.19- Esquema da reação do naftaleno -2-sulfonato de metila com os íons hidróxido, cloreto e brometo (Bacaloglu et al., 1989)

A polaridade interfacial determinada pela fluorescência de 2-(4-dimetilaminoestiril)benzoxazol se mostrou dependente da natureza do grupo hidrofílico, sendo maior para tensoativo aniônico do que para catiônico e não-iônico, correspondendo a 89%, 85% e 79% da polaridade da água pura, respectivamente (Fayed, 2004; Saroja & Samanta, 1995). O efeito da temperatura sobre as interações existente entre as moléculas de água foi considerado o responsável pela separação de fases espontânea observada com o aquecimento de soluções aquosas de brometo de alquiltri-n-butilamônio (Buckingham et al., 1993). No caso de estudos em que solutos são empregados como sondas, os resultados dependem da localização destas sondas na micela, que varia não só com a estrutura do tensoativo, mas também com o caráter hidrofóbico e pKa de cada sonda, o que requer o uso de sondas com estrutura variada (Pal & Jana, 1996; Novaki & El Seoud, 2000; Tada et al., 2001, Tada & El Seoud, 2002). Minch & Shah (1979) comprovaram a variação do sítio médio de solubilização de 1-alkil-4-[(oxociclohexadienoilideno)etilideno]-1,4-dihidropiridinas, Figura 1.20, em micelas de dodecil sulfato de sódio e de brometo de cetiltrimetilamônio resultante do aumento do comprimento da cadeia do grupo alquílico, ou seja, do aumento da hidrofobicidade dos solubilizados.

Figura 1.20- Estrutura de fenolato de 1-alkuil-4-[(oxociclohexadienoilideno) etilideno]-1,4-dihidropiridinas

Em resumo, a agregação, especialmente de tensoativos iônicos, dá origem a micelas de propriedades bastante úteis em detergência, emulsificação, solubilização e catálise. O uso destes agregados depende do esclarecimento dos mecanismos de solubilização, por exemplo, dos reagentes e complexos ativados, e das interações que ocorrem na região interfacial. Tais interações são de dois tipos, eletrostática e do meio, razão do interesse pelo estudo da polaridade de água interfacial apresentado nesta Tese.

2- OBJETIVOS

Neste trabalho, estudou-se a solvatação de sondas solvatocrômicas em solventes puros e misturas aquosas de solventes polares próticos e apróticos. As informações reunidas foram empregadas na investigação de soluções aquosas de micelas catiônicas. Finalmente, investigou-se o efeito da polaridade e força iônica interfaciais de micelas catiônicas sobre a reação entre o éster p-nitrofenildifenilfosfato e o íon fluoreto.

O estudo de solventes puros com a sonda fenolato de 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-N-piridínio), WB, permite a investigação das interações estabelecidas entre esta sonda e os diversos solventes. As misturas aquosas de solventes próticos e apróticos foram estudadas com as sondas WB, QB (1-metil-8-óxido-quinolínio) e MC (1-metil-4-[2-(4-hidróxifenil)etenil piridínio). Os solventes, cujas misturas aquosas foram investigadas, são: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 2-metil-2-propanol, 2-metóxietanol, 2-etóxietanol, 2-n-propóxietanol e 2-n-butóxietanol, dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, piridina, acetona, 1,4-dioxano e acetonitrila. O objetivo desta parte do trabalho é determinar como a solvatação das sondas depende da sua estrutura e das propriedades do co-solvente orgânico.

No estudo de soluções aquosas de micelas catiônicas, empregaram-se as sondas RB, WB, QB e QBS (1-metil-5-sulfonato-8-óxido-quinolínio). O objetivo é determinar o efeito do volume do grupo hidrofílico de tensoativos da série dodeciltrialquilamônio (alquil = metil, etil, n-propil e n-butil) sobre a polaridade microscópica e a concentração de água interfacial de suas micelas. No caso dos tensoativos de brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) e cetilpiridínio (CPyBr), estudou-se o efeito da forma micelar sobre a polaridade microscópica da água interfacial.

O objetivo da última parte do trabalho é avaliar o efeito da interface de micelas de CTABr sobre a velocidade da reação entre o éster p-nitrofenildifenilfosfato e o íon fluoreto e tentar reproduzi-lo fora do domínio micelar.

3- PARTE EXPERIMENTAL

3.1- Solventes

Os solventes, obtidos da Acros, Aldrich e Merck foram purificados pelos métodos recomendados (Perrin & Armarego, 1988).

O etanol e metanol foram destilados de fio de sódio. O mesmo procedimento foi empregado para a purificação de : 1,4-dioxano, piridina, THF, éter etílico, etilenoglicol dimetil éter, EGDME, usando benzofenona como indicador de ausência de água e peróxidos (persistência da cor azul escura do íon radical do indicador).

Acetonitrila, benzeno, tolueno, 1-propanol, 2-propanol, 2-metil-2-propanol, 1-octanol, álcool benzílico, acetato de etila, DMF, DMSO foram refluxados e destilados de CaH_2 , à pressão reduzida quando necessário.

2-Metóxi-etanol, 2-etóxi-etanol, 2-n-propóxi-etanol, 2-n-butoxi-etanol, álcool isoamílico e acetona foram secos com K_2CO_3 anidro, e destilados.

Diclorometano foi lavado com ácido sulfúrico concentrado, água, solução e NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e novamente com água e destilado de CaH_2 .

Clorobenzeno sofreu lavagens com as seguintes soluções: ácido sulfúrico concentrado, água, solução aquosa de NaHCO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e água, foi seco com MgSO_4 anidro, e destilado a pressão reduzida.

Clorofórmio foi lavado com solução aquosa de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, seco com MgSO_4 e destilado na presença de P_4O_{10} .

Para evitar a absorção de água, procurou-se usar os solventes imediatamente após a sua purificação. Quando não foi possível, estes foram mantidos sob peneira molecular A4, com exceção da acetona. A peneira molecular foi ativada por aquecimento a 150°C , durante 3 horas, resfriada sob pressão reduzida e empregada imediatamente.

3.2- Reagentes

Os seguintes reagentes, obtidos da Merck ou Aldrich, foram utilizados sem purificação prévia: acetato de sódio; ácido sulfúrico concentrado; n-butanol; NaBr ; NH_4OH , solução 1 mol L^{-1} ; KOH ; acetofenona;

benzilidinacetofenona; dodecanol, todos. Os sais cloreto de tetrametilamônio, Me_4NCl , e fluoreto de potássio (Merck) foram usados diretamente, após secos a pressão reduzida, na presença de P_4O_{10} .

O 4-Amino-2,6-dicloro-fenol (Aldrich) foi recristalizado de etanol. Iodometano e 1-bromododecano (Merck) foram destilados. O 4-hidróxibenzaldeído (Merck) foi recristalizado de etanol e seco a pressão reduzida.

Foram tratados com CaH_2 e destilados os seguintes reagentes: 4-metilpicolina, piperidina, trietilamina, tri-n-propilamina, tri-n-butilamina (Aldrich).

O éster fosfato de p-nitrofenildifenilfosfato (PNDPP), foi cedido pela Prof^a. Marie-Françoise Ruasse da Unversidade de Paris 7, França, e foi empregado como recebido.

3.3- Tensoativos

3.3.1- Purificação dos tensoativos comerciais

O brometo de dodeciltrimetilamônio (Fluka), DTABr, foi recristalizado de uma mistura de acetona e metanol e secos a pressão reduzida, na presença de P_4O_{10} . O brometo de cetiltrimetilamônio (Aldrich), CTABr, e o brometo de cetilpiridínio (ICN Pharmaceuticals), CPyBr, foram solubilizados em metanol e a solução foi agitada com carvão ativado por quatro horas. Após a separação do carvão por filtração e a evaporação do metanol, os sólidos foram recristalizados de acetona e secos a pressão reduzida, na presença de P_4O_{10} .

3.3.2- Síntese dos tensoativos

3.3.2.1- *Brometo de dodeciltrietilamônio (DoEt₃ABr)*

A 10,12g (0,1 mol) de trietilamina dissolvidos em 25,0 mL de acetonitrila seca, foram adicionados 25,0 mL (0,105 mol) de 1-bromododecano. A mistura foi mantida sob refluxo durante 38 horas. O progresso da reação foi acompanhada pela titulação da amina residual com solução padrão de HCl (Merck, Titrisol), usando verde de bromocresol como indicador. A reação foi

interrompida quando a porcentagem da amina residual em solução era de 5,4%. Evaporou-se o solvente, restando um sólido amarelo, que foi recristalizado com acetona gelada por três vezes. O produto branco resultante foi seco sob pressão reduzida. O rendimento foi de 82% (28,73 g, 0,082 mol). Os resultados da análise elementar do tensoativo, *sob a forma de perclorato* (não higroscópico), foram: 58,35% C; 10,89% H; 3,86% N (valores calculados: 58,44% C; 10,90% H; 3,79% N).

3.3.2.2- Brometo de dodeciltri-*n*-propilamônio (*DoPr*₃*ABr*)

A 14,31 g (0,1 mol) de tri-*n*-propilamina dissolvidos em 25,0 mL de acetonitrila seca, foram adicionados 25,0 mL (0,105 mol) de 1-bromododecano. O progresso da reação foi acompanhado como descrito para *DoEt*₃*ABr*. A mistura foi mantida sob refluxo por 48 horas (4,5% de amina residual). O solvente foi evaporado e o sólido amarelo resultante foi seco sob pressão reduzida. Sua purificação foi feita através de lavagens sucessivas (6 vezes) com éter etílico seco e gelado, com separação do sobrenadante por centrifugação (5 °C, 2000 rpm, 20 min.), até obtenção de um sólido branco. O rendimento foi de 74% (28,85 g, 0,074 mol). Os resultados da análise elementar do tensoativo, *sob a forma de perclorato*, são: 61,40% C; 11,27% H; 3,55% N (valores calculados: 61,27% C; 11,27% H; 3,40% N).

3.3.2.3- Brometo de dodeciltri-*n*-butilamônio, *DoBu*₃*ABr*

A 18,52 g (0,1 mol) de tri-*n*-butilamina dissolvidos em 25,0 mL de acetonitrila seca, foram adicionados 25,0 mL (0,105 mol) de 1-bromododecano. O progresso da reação foi acompanhado como descrito para *DoEt*₃*ABr*. A mistura foi mantida sob refluxo por 63 horas (7,4% de amina residual). O solvente foi evaporado e o sólido castanho resultante foi seco sob pressão reduzida. A purificação foi feita através da agitação do produto dissolvido em acetona com carvão ativo durante 2 horas, seguido de lavagens com éter etílico seco e gelado por 7 vezes. O rendimento foi de 70% (30,39 g; 0,07mol). Os resultados da análise elementar do tensoativo, *sob a forma de perclorato*,

são: 63,58% C; 11,46% H; 3,05% N (valores calculados: 63,48% C; 11,54% H; 3,08% N).

3.4- Sondas Solvatocrômicas

O fenolato de 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-N-piridínio), RB, foi obtido da Aldrich e usado sem purificação prévia. O 1-metil-8-óxido-quinolínio, QB, e 1-metil-5-sulfonato-8-óxido-quinolínio de sódio, QBS, já estavam disponíveis no laboratório (Novaki & El Seoud, 1996).

3.4.1- Síntese de sondas solvatocrômicas

3.4.1.1- Fenolato de 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-N-piridínio) (WB)

A betaína fenolato de 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-N-piridínio) foi obtida segundo procedimento de Kessler & Wolfbeis (1989), pela reação de hidrogenossulfato de 2,4,6-trifenilpirílio com 4-amino-2,6-diclorofenol, como apresentado pelo esquema na Figura 3.1.

Figura 3.1- Esquema da síntese da sonda fenolato de 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-N-piridínio), WB

Hidrogênio sulfato de 2,4,6-trifenilpirílio

A benzilidinacetofenona (4,28 g; 0,0206 mol) e o ácido sulfúrico concentrado 97% (3,2 g; 0,032 mol) foram adicionados à acetofenona (1,24 g; 0,0103 mol) e mantidos sob aquecimento e agitação magnética por 3 horas. Após esse período, adicionou-se 20mL de água destilada, o que levou à formação de um precipitado, que foi dissolvido por aquecimento. Durante o aquecimento, formou-se um óleo escuro, que foi separado por sucção. Na fase inferior, formaram-se cristais amarelos, que foram secos sob pressão reduzida, na presença de P_4O_{10} , e seu ponto de fusão foi determinado (240-255 °C; lit.: 266 – 268 °C). Foram obtidos 8,2g (98% de rendimento).

Fenolato de 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-N-piridínio)

O hidrogênio sulfato de 2,4,6-trifenilpirílio (1,639 g; 0,004 mol), o 4-amino-2,6-diclorofenol (1,25 g; 0,007 mol) e 20 mL de etanol foram aquecidos e, antes da dissolução total dos reagentes, adicionou-se o acetato de sódio anidro (1,064g; 0,013 mol). A solução, antes amarelada, adquiriu coloração vermelha logo ao final da adição do acetato. A mistura foi mantida sob refluxo por 3 horas. A seguir, foram adicionados 20 mL de solução de NaOH 5% ao sistema ainda quente. O etanol foi evaporado sob pressão reduzida, restando um sólido escuro, que foi lavado duas vezes com solução de NaOH 1%, repetidas vezes com água destilada e filtrado a vácuo. Os cristais vermelhos obtidos foram secos sob pressão reduzida, na presença de P_4O_{10} . Depois de seco o sólido tornou-se azul. Foram obtidos 1,6g do composto (87% de rendimento).

Seu espectro de RMN de 1H em DMSO- d_6 apresentou os seguintes sinais (δ em ppm): 6,90 (s, 2H, *Ha*); 7,45 (m, 10H, *Hd*); 7,65 (m, 3H, *He*); 8,31 (m, 2H, *Hc*); 6,90 (s, 2H, *Hb*). A designação dos prótons deste composto é apresentada na Figura 3.2.

Figura 3.2- Designação dos prótons da sonda WB

3.4.1.2- 1-metil-4-[2-(4-hidróxifenil)etenil]piridínio (MC)

A merocianina 1-metil-4-[2-(4-hidróxifenil)etenil]piridínio foi obtida segundo o procedimento de Minch & Shah (1977), pela condensação de iodeto de N-metil-4-picolina com 4-hidróxidobenzaldeído, como apresentado no esquema na Figura 3.3.

Figura 3.3- Esquema da síntese do fenolato de 4-[2-(1-metilpiridínio-4-il)etenil], MC

Iodeto de N-metil-4-picolínio

O iodometano (14,2g; 0,1 mol) foi adicionado a 4-picolina (8,84 g; 0,095 mol) dissolvida em 20 mL de acetonitrila. A reação foi mantida sob refluxo por 4 horas, o solvente foi evaporado a pressão reduzida. O sólido branco resultante foi recristalizado de etanol, seco a pressão reduzida e seu ponto de fusão determinado (145 °C; lit. 144 °C). Foram obtidos 12,5g (56% de rendimento) do iodeto de N-metil-4-picolínio.

Iodeto de 1-metil-4-[2-hidróxi-2-(4-hidróxifenil)]etil piridínio

O iodeto de N-metil-4-picolínio (5,7g; 0,024 mol), o 4-hidróxidobenzaldeído (2,9 g; 0,024 mol) e a piperidina (2,0mL; 0,02 mol) foram dissolvidos em 30 mL de etanol seco e a mistura mantida sob refluxo, por 8 horas. Houve formação de um precipitado vermelho, que foi separado por filtração e seco a pressão reduzida, na presença de P_4O_{10} . Foram obtidos 5,2 g (60 % de rendimento) de iodeto de 1-metil-4-[2-hidróxi-2-(4-hidróxifenil)]etil piridínio.

1-metil-4-[2-(4-hidróxifenil)]etil piridínio

O iodeto de 1-metil-4-[2-hidróxi-2-(4-hidróxifenil)]etil piridínio (5,2g; 0,0146 mol) foi suspenso em 70 mL da solução aquosa de KOH 0,2 mol L⁻¹. A solução foi mantida sob aquecimento brando e agitação por 1 hora, quando foi observada a formação de um precipitado vermelho metálico. Este sólido foi separado por filtração, recristalizado 3 vezes de água quente, para a remoção de iodeto de potássio, seco a pressão reduzida, na presença de P_4O_{10} . Foram obtidos 2,5 g (80% de rendimento) da sonda MC.

A análise elementar do composto $C_{14}H_{13}NO \cdot 3H_2O$ forneceu o seguinte resultados (valores em %): C:63,62; H: 6,91; N: 5,08 (valores calculados: C:63,38; H: 7,22; N: 5,08)

Seu espectro de RMN de 1H em DMSO- d_6 apresentou os seguintes sinais (δ em ppm e J em Hz): 3,90 (s, 3H, N^+-CH_3); 6,05 (d, 2H, H_f , $J_{e-f} = 8,7$); 6,44 (d, 1H, H_d , $J_{c-d} = 15,2$); 7,27 (d, 2H, H_e); 7,48 (d, 2H, H_b , $J_{a-b} = 6,9$); 7,65

(d, 1H, H_c); 8,11 (d, 2H, H_a). A designação dos prótons deste composto é apresentada na Figura 3.4.

Figura 3.4- Designação dos prótons da sonda MC

3.5- Aparelhagem

Para registrar os espectros de UV-vis foi empregado um espectrofotômetro Beckman DU-70, equipado com compartimento termostatizado, com controle de temperatura de ± 0.05 °C, feito por um termômetro digital (modelo 4000A, Yellow Springs Instrument, Ohio, USA).

Os espectros de RMN de ^1H de soluções micelares foram registrados com um espectrômetro Bruker DRX-500, operando a 500,13 MHz, com resolução digital de 0,1 Hz/ponto. Os espectros dos compostos sintetizados foram registrados com um espectrômetro Varian Innova-300, operando a 299,95 MHz, com resolução de 0,2 Hz/ponto.

As medidas de densidade de misturas aquosas de solventes foram feitas com um densímetro digital DMA 40 (Anton Paar, Graz, Austria) com compartimento de amostra conectado a um banho termostatizado (Fisher Scientific 9001, Pittsburg, USA).

As medidas de viscosidade de soluções aquosas de tensoativos foram feitas a 40.0 ± 0.1 °C, com um reometro Brookfield, modelo LV-III, spindle CP

52 (Brookfield Engineering Labs, Stoughton, USA). O intervalo de velocidade de cisalhamento foi de 4-50 s⁻¹.

As análises elementares de C, H e N foram realizadas no aparelho Perkin-Elmer, modelo 2000CHN.

3.6- Medidas de Polaridade por espectrometria de UV-Vis

Os espectros foram registrados duas vezes a 120 nm min⁻¹; os valores de λ_{max} foram determinados pela primeira derivada da banda de absorção. As incertezas nos valores de E_T são 0,1 kcal mol⁻¹ para QB e QBS e 0,2 kcal mol⁻¹ para RB, WB e MC, respectivamente.

3.6.1- Medidas de polaridade de solventes puros

Os espectros de absorção das sondas em solventes puros foram registrados a 25 °C. As sondas no estado sólido foram solubilizadas em 2 mL de cada solvente empregado. Quando necessário, a solubilização das sondas foi promovida com o auxílio de um sonicador (Thornton T7, São Paulo, 50 W). O tempo médio de sonicação foi de 5 minutos.

3.6.2- Medidas de polaridade de misturas aquosas de solventes orgânicos

As misturas aquosas de solventes orgânicos foram preparadas por volume a 25 °C e por pesagem. Para cada solvente orgânico, foram preparadas 16 soluções aquosas de diferentes frações molares de água de 0 a 1,0.

Soluções de RB, WB e QB, em acetona, e de MC, em etanol, foram pipetadas em tubos volumétricos de 1 mL e o solvente foi evaporado a pressão reduzida, sob P₄O₁₀. As misturas binárias foram adicionadas e a solubilização das sondas se deu com o auxílio de um agitador de tubos (Labquake, Lab Industries, Berkeley, USA). A concentração final das sondas foi 2 - 5x10⁻⁴ mol L⁻¹. A fim de assegurar uma concentração conveniente da forma zwitteriônica de MC, empregou-se solução aquosa de hidróxido de tetrametilamônio 1x10⁻³ mol L⁻¹ em vez de água pura (Tada et al., 2003 a e b).

As medidas em soluções aquosas de metanol foram realizadas a 10, 25, 35 e 45 °C. As medidas em soluções aquosas de etanol, 1-propanol, 2-propanol, 2-metóxietanol, 2-etóxietanol, 2-n-propóxietanol, dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, piridina, 1,4-dioxano e acetonitrila foram realizadas a 10, 25, 40 e 60 °C. Os espectros em 2-metil-2-propanol foram registrados a 25, 40 e 60°C, enquanto que os espectros em acetona e em 2-n-butóxietanol foram registrados a 10, 25 e 40 °C.

3.6.3- Medidas de polaridade microscópica de micelas aquosas

Todas as soluções foram preparadas a partir de uma solução de NaOH 0,001 mol L⁻¹, para evitar a protonação das sondas e o conseqüente desaparecimento da banda de transferência de carga.

3.6.3.1- Medidas da polaridade microscópica de micelas aquosas da série DoR₃ABr (R = Me, Et, n-Pr e n-Bu)

Os espectros foram registrados a 25,0 °C. Para as sondas QB, QBS, foram preparadas soluções estoque 0,009 mol L⁻¹, adicionadas em quantidade apropriada às soluções de tensoativo, de modo a atingir uma concentração final de sonda de 2.1×10^{-4} mol L⁻¹. RB e WB foram usadas como uma solução saturada no tensoativo: a sonda sólida foi adicionada a solução 0,3 mol L⁻¹ de tensoativo, que foi mantida sob agitação por 12 horas, com o auxílio de um agitador rotatório de tubos (Labquake, Lab Industries, Berkeley, USA), de modo a promover a dissolução total da sonda na solução do tensoativo. Esta solução concentrada de tensoativo e sonda foi, então, diluída para as concentrações adequadas. A concentração de tensoativo variou de 0 a 0,3 mol L⁻¹.

3.6.3.2- Medidas da polaridade microscópica de micelas aquosas CTABr e CPyBr

Nas medidas de polaridade microscópica de micelas esféricas, foram empregadas soluções de tensoativos no intervalo de concentração 0,001 – 0,25 mol L⁻¹. Nas medidas de polaridade microscópica de micelas cilíndricas, promovidas por altas concentrações de tensoativo, foram empregadas

soluções de tensoativos no intervalo de concentração 0,4 – 0,55 mol L⁻¹. No caso das medidas feitas em micelas cilíndricas, promovidas pela adição de brometo de sódio, a concentração de tensoativo variou de 0,005 – 0,25 mol L⁻¹, na presença de NaBr 0,25 mol L⁻¹. Nas medidas de micelas cilíndricas promovidas pela adição de brometo de sódio e 1-decanol, a concentração de tensoativo variou de 0,008 – 0,2 mol L⁻¹, com [NaBr]/[tensoativo] = 0,25 e [C₁₀OH]/[tensoativo] = 0,15. Para os agregados não esféricos, o limite inferior de concentração de tensoativo foi aquele, em que a solução apresentou viscosidade relativa ($\eta_{rel} = \eta_{solução}/\eta_{água}$) característica de micelas cilíndricas, $\eta_{rel} \geq 25$. (Gradzielski et al., 1995; Kabir-Ud-Din et al., 1996 a e b; Kabir-Ud-Din et al., 1997; Kumar et al., 1999).

Os espectros das sondas em soluções de CTABr e CPyBr, contendo micelas esféricas e cilíndricas, promovidas por altas concentrações de tensoativo, foram registrados a 35,0 °C. As medidas em soluções de CTABr e CPyBr, contendo micelas cilíndricas, promovidas pela adição de NaBr mais C₁₀OH foram feitas a 40,0 °C.

3.7- Determinação do sítio médio de solubilização de sondas solvatocrômicas em micelas aquosas por RMN de ¹H

Os espectros de soluções contendo DoMe₃ABr e DoBu₃ABr foram registrados a 30,0 °C, enquanto que as soluções contendo CTABr e CPyBr foram medidas a 40,0 °C. Empregou-se 1,4-dioxano, em concentração de 5 x 10⁻³ mol L⁻¹, como referência interna para as medidas dos deslocamentos químicos; estes foram posteriormente convertidos para escala de TMS, com $\delta_{dioxano} = 5,53$ ppm (Derome, 1987).

3.7.1- Medidas do deslocamento químico dos prótons (δ) de em função da concentração de sondas solvatocrômicas

Foram usadas soluções estoque 0.1 mol L⁻¹ dos tensoativos DoMe₃ABr, DoBu₃ABr e CTABr em solução 10⁻³ mol L⁻¹ de NaOH/D₂O. Soluções estoque de QB, QBS em água e de WB em acetona foram adicionadas em tubos volumétricos de 1 mL, o solvente foi evaporado, a

solução estoque de tensoativo foi adicionada e os tubos foram agitados até a dissolução das sondas.

3.7.2- Medidas do deslocamento químico dos prótons (δ) de sondas solvatocrômicas em diferentes meios

O deslocamento químico dos prótons das sondas, em concentração de $0,002 \text{ mol L}^{-1}$, foi medido em diferentes meios: D_2O (QB, QBS), 20% em volume de CH_3OD em D_2O (WB), CH_3OD puro e em soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ dos tensoativos DoMe_3ABr e DoBu_3ABr em D_2O (QB, QBS), ou em 20% em volume de CH_3OD em D_2O (WB). O uso de metanol-d foi necessário devido à baixa solubilidade de WB em D_2O .

O deslocamento químico dos prótons da sonda QB ($0,004 \text{ mol L}^{-1}$) também foi determinado em: D_2O ; 50% em volume de CH_3OD em D_2O ; solução de CTABr $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (micela esférica); solução de CTABr $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (micela cilíndrica promovida por altas concentrações de tensoativo); e em solução de CTABr $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, contendo brometo de sódio e 1-decanol, nas razões $[\text{NaBr}]/[\text{tensoativo}] = 0,25$ e $[\text{C}_{10}\text{OH}]/[\text{tensoativo}] = 0,15$ (micela cilíndrica promovida pela adição de sal e álcool). Para evitar um alargamento excessivo dos sinais que comprometesse as medidas, empregou-se [CTABr] inferior à usada nas medidas de UV-vis, mas alta o suficiente para garantir a presença dos agregados cilíndricos (Lindblom et al., 1973).

3.8- Medidas de densidade

Os valores de densidade das seguintes misturas aquosas em todo intervalo de composição, foram obtidos da literatura: metanol, no intervalo de $25\text{--}45^\circ\text{C}$ (Katz et al., 1989; Scott, 2000), de etanol, no intervalo de $10\text{--}40^\circ\text{C}$ (Perry & Green, 1997), de 1-propanol, no intervalo de $25\text{--}50^\circ\text{C}$ (Mikhail & Kimel, 1963), e de 1,4-dioxano, no intervalo de $5,0\text{--}45,0^\circ\text{C}$ (Masao, 1992).

As densidades das misturas aquosas de 2-propanol foram medidas em todo intervalo de composição de $15,0$ a $50,0^\circ\text{C}$. As densidades das seguintes misturas aquosas foram medidas em todo intervalo de composição de $25,0$ a $50,0^\circ\text{C}$: 2-metil-2-propanol, 2-metóxi-etanol, 2-etóxi-etanol, 2-n-propóxi-etanol,

dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, piridina e acetonitrila. As densidades das misturas aquosas de 2-n-butóxietanol e acetona foram medidas em todo intervalo de composição de 25,0 a 45,0 °C.

3.9- Medidas de cinética da reação entre o éster p-nitrofenildifenilfosfato, PNDPP, e o íon fluoreto, F⁻

As medidas de constantes de velocidade da reação entre PNDPP e F⁻ (como KF), na presença de micelas, foram feitas num espectrofotômetro Perkin Elmer $\lambda 2$, a (25,0 $\pm$ 0,1) °C, sob condições de pseudo-primeira ordem. As constantes de velocidade em soluções não micelares foram determinadas sob condições de pseudo-primeira ordem num espectrofotômetro Zeiss PM6KS, equipado com compartimento de amostra termostatizado, onde a temperatura foi controlada com uma variação de $\pm$ 0,05 °C. A reação foi acompanhada, monitorando-se a liberação do ânion 4-nitrofenolato a 403 nm.

A determinação da concentração da água interfacial de soluções de CTACl com QB e WB foi feita em soluções de [CTACl] = (0,03 – 0,3) mol L⁻¹ e (1 10⁻³ – 0,4) mol L⁻¹, respectivamente ; [KF] = 0,1 mol L⁻¹; [tampão tris] = 0,01 mol L⁻¹, pH = 7,9. A concentração de água nas misturas aquosas de 1,4-dioxano variou de 30 a 50 mol L⁻¹. As medidas neste meio foram tomadas no intervalo de 15,0 – 50,0 °C.

O estudo do efeito da força iônica foi realizado em soluções de cloreto de tetrametilamônio em água/1,4-dioxano, com [água] = 50 mol L⁻¹ e [Me₄NCl] = 0,4 a 2,4 mol L⁻¹. O intervalo de temperatura foi de 25,0 to 55,0 °C.

Os efeitos de polaridade e força iônica do meio combinados foram investigados em soluções de Me₄NCl 0,5 mol L⁻¹ em misturas aquosas de 1,4-dioxano, com [água] = 30 a 50 mol L⁻¹, de 15,0 a 45,0 °C.

3.10- Medidas de viscosidade

As viscosidades das soluções micelares foram medidas a 40,0 °C com um viscosímetro Brookfield, modelo LV-III, spindle CP 52 (Brookfield Engineering Labs, Stoughton, USA), empregando-se um intervalo de taxa de cisalhamento de 4 – 50s⁻¹.

3.11- Cálculos

Os valores das constantes de associação de água e solventes polares próticos e apróticos e as densidades destas misturas foram calculadas a partir de um algoritmo de ajuste não linear de curvas, com o programa S-Plus 2000 (MathSoft Inc., Seattle, USA). Para reduzir o número de iteração, a seguinte restrição foi imposta: $V_{\text{Solv-água}} \geq$ soma dos volumes molares da água e do co-solvente orgânico, calculados com o auxílio do programa Spartan-Pro, versão 5.1 (Wave Function Inc., Irvine, USA) e corrigidos para a temperatura de interesse.

Os fatores de fracionamento de solvente, assim como os valores de E_T^{obs} de misturas aquosas de solventes polares próticos e apróticos foram calculados a partir de um algoritmo de ajuste não linear de curvas, com o emprego do programa S-Plus 2000 (MathSoft Inc., Seattle, USA).

As energias de ativação, $\Delta^\ddagger E$ (kcal mol⁻¹) das reações entre o éster p-nitrofenildifenilfosfato (DPNPP) e o íon fluoreto foram calculadas a partir dos coeficientes angulares dos gráficos de $\ln(k_{\text{obs}})$ em função do inverso da temperatura. Os demais parâmetros de ativação foram obtidos através das eq.(3.1-3.3) (Schaleger et al, 1963), em que T se refere à temperatura (298,15 K), $R = 1,987 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ e $\Delta^\ddagger E$, eq.(3.2), é dada em caloria/mol.

$$\Delta^\ddagger H = \Delta^\ddagger E - RT \quad 3.1$$

$$\Delta^\ddagger S = R [\ln k_{\text{obs}} - \ln(5,665 \cdot 10^{10} T)] + \Delta^\ddagger E/T \quad 3.2$$

$$\Delta^\ddagger G = \Delta^\ddagger H - T\Delta^\ddagger S \quad 3.3$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente, serão apresentados os resultados referentes ao estudo da solvatação em solventes puros, importantes para a compreensão das interações soluto-solvente. A seguir, serão apresentados os resultados do estudo da solvatação em misturas binárias água-solventes orgânicos. Os dados desta parte foram empregados na determinação da polaridade de água interfacial de micelas catiônicas. Na terceira parte, serão discutidos os resultados do efeito da estrutura do tensoativo e geometria micelar sobre a polaridade da água interfacial de micelas catiônicas. Finalmente, será mostrado como usar os conhecimentos adquiridos na análise do efeito micelar sobre a hidrólise de 4-nitrofenildifenilfosfato de sódio, catalisada pelo íon fluoreto.

4.1- Estudos em Solventes Puros

A sonda WB, introduzida por Wolfbeis, mostrou-se bastante adequada aos estudos de micelas catiônicas, por razões que serão detalhadas na parte 4.3. Entretanto, seu comportamento solvatocrômico havia sido pouco explorado, tendo sido estudado em apenas dez solventes puros (Grieser & Drummond, 1988; Spange et al., 1999) e em misturas aquosas de etanol, numa faixa limitada de concentração de água (Kessler & Wolfbeis, 1989). Decidiu-se, então, investigar o solvatocromismo de WB em 35 solventes puros, de modo a reunir informações a respeito da solvatação desta sonda. O estudo foi desenvolvido em duas etapas:

- 1- Correlação da escala de polaridade de WB, $E_T(33)$, com a escala $E_T(30)$ da sonda RB.
- 2- Correlação da escala $E_T(33)$ com parâmetros solvatocrômicos dos solventes.

4.1.1- Correlações Entre as Escalas de Polaridade $E_T(30)$ e $E_T(33)$

Os valores de $E_T(33)$ de 35 solventes puros foram determinados a 25,0 °C e são apresentados na Tabela 4.1.1, juntamente com valores de $E_T(30)$ (Reichardt, 1994). A sonda RB foi empregada para fins de comparação, por ter sido amplamente estudada (Marcus, 1991 a e b, 1993; Pytela, 1988; Reichardt, 1988, 1992 e 1994; Suppan & Ghoneim, 1997) e por ser estruturalmente semelhante a WB. A substituição dos dois anéis aromáticos, em posição orto ao oxigênio fenólico, por dois átomos de cloro (Figura 4.1.1), provoca aumento da solubilidade em água ($7,2 \times 10^{-6}$ e $3,7 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, para RB e WB, respectivamente) e significativa diminuição do pKa 8,60 e 4,78, para RB e WB, respectivamente.

Figura 4.1.1: Estruturas das sondas empregadas no estudo de solventes puros

Tabela 4.1.1- Valores de E_T determinados por RB, escala $E_T(30)$ (Reichardt, 1994), e WB, escala $E_T(33)$, em diferentes solventes puros

Solvente	$E_T(30)$	$E_T(33)$
Água	63,1	70,2
Glicerol	57,0	66,7
Etileno glicol	56,3	65,7
Formamida	55,8	64,3
MeOH	55,4	64,6
2-Metóxi-etanol	52,0	59,8
EtOH	51,9	60,7
EtOEtOH	51,0	58,8
1-PrOH	50,7	58,7
PrOEtOH ^b	50,6	58,2
Álcool benzílico	50,4	58,8
1-Butanol	50,2	57,7
BuOEtOH	50,1	57,6
2-PrOH	48,4	56,0
1-Octanol	48,1	56,1
Ciclo-hexanol	47,2	54,7
Álcool isoamílico	45,7	56,1
Acetonitrila	45,6	55,4
DMSO	45,1	55,1
2-Me-2-PrOH ^a	43,3	52,8
DMF	43,2	53,3
N,N-Dimetilacetamida	42,9	51,5
Acetona	42,2	52,0
1-Metil-2-pirrolidinona	42,2	50,6
1,2-Dicloroetano	41,3	51,1
Diclorometano	41,1	49,7
Ácido Hexametilfosfórico triamida	40,9	49,3
Piridina	40,5	48,8
Clorofórmio	39,1	48,6
Etileno glycol dimetil éter	38,6	46,2
Acetato de etila	38,1	47,6
THF	37,4	44,7
clorobenzeno	36,8	44,3
1,4-Dioxano	36,0	44,0
Benzeno	34,3	41,4

a- Valores a 30 °C para RB e a 25°C para WB; b- Valor de $E_T(30)$ determinado neste trabalho (parte 4.2.3 de Resultados e Discussão).

A relação entre $E_T(30)$ e $E_T(33)$ é descrita pela Equação 4.1.1, em que N é o número de solventes investigados e c.c. o coeficiente de correlação

$$E_T(30) = 0,99 (\pm 0,02) E_T(33) - 7,7 (\pm 1,3) \quad N = 35 \quad \text{c.c.} = 0,990 \quad 4.1.1$$

A existência de uma correlação linear entre $E_T(30)$ e $E_T(33)$ é consequência do fato de as duas sondas serem betáinas sensíveis às mesmas interações soluto- solvente, por exemplo, interações dispersivas e ligação de H. O coeficiente angular da reta ($0,99 \pm 0,02$) da Equação 4.1.1 é próximo de 1,0, o que indica que as sondas RB e WB respondem de maneira bastante semelhante às propriedades do solvente. Este tipo de resultado já foi observado para outras classes de compostos, como fenóis e anilinas substituídas (Marcus, 1991 a e b, 1993; Pytela, 1988; Reichardt, 1988, 1992 e 1994; Suppan & Ghoneim, 1997).

4.1.2- Correlação Múltipla da Escala de Polaridade $E_T(33)$ com os Parâmetros Solvatocrômicos dos Solventes

A eq.(1.1) de Taft, Kamlet e Abboud foi aplicada aos valores de $E_T(33)$, a fim de determinar a correlação entre a polaridade e as propriedades dos solventes. Foram observadas as condições necessárias para obter correlações múltiplas com validade estatística; entre elas destacam-se: número suficiente de solventes, usualmente 5, para cada parâmetro do solvente escolhido (α , β e π^*); inexistência de correlação entre os parâmetros dos solventes.

Os parâmetros solvatocrômicos estão reunidos na Tabela 4.1.2 (Reichardt, 2003); os resultados das correlações destes com $E_T(30)$ e/ou $E_T(33)$ estão mostrados nas Equações 4.1.2, e 4.1.3, onde N já foi definido, c.c. é o coeficiente de correlação múltipla, e F é o fator estatístico F.

$$E_T(30) = 30,2 + 13,0(\pm 0,5) \pi^*_{\text{solv}} - 2,7 (\pm 0,4) d\delta + 14,5(\pm 0,3) \alpha_{\text{solv}} + 2,1(\pm 0,5) \beta_{\text{solv}}$$

N = 100	c.c. = 0,9867	F _{4,95} = 876	4.1.2
---------	---------------	-------------------------	-------

$$E_T(33) = 38,5 + 15,1(\pm 1,8) \pi^*_{\text{solv}} - 4,1(\pm 1,1) d\delta + 15,1(\pm 0,9) \alpha_{\text{solv}} + 0,01(\pm 1,5) \beta_{\text{solv}}$$

N = 28	c.c. = 0,9405	F _{4,95} = 108	4.1.3
--------	---------------	-------------------------	-------

Tabela 4.1.2- Parâmetros solvatocrômicos dos solventes empregados na correlação múltipla da sonda WB (Reichardt, 2003)

Solvente	π^*	δ	α	β
Água	1,09	0	1,17	0,47
Etileno glicol	0,92	0	0,91	0,52
Formamida	0,96	0	0,71	0,48
Metanol	0,60	0	0,98	0,66
Etanol	0,54	0	0,86	0,75
2-Metóxi-etanol ^a	0,72	0	0,77	0,72
1-Propanol	0,52	0	0,84	0,9
Álcool benzílico	0,98	1,00	0,60	0,52
1-Butanol	0,47	0	0,84	0,84
2-n-Butóxi-etanol ^b	0,69	0	0,59	0,68
2-Propanol	0,48	0	0,76	0,84
Acetonitrila	0,75	0	0,19	0,31
DMSO	1,00	0	0	0,76
DMF	0,88	0	0	0,69
N,N-Dimetilacetamida	0,88	0	0	0,76
2-metil-2-propanol	0,41	0	0,42	0,93
1-Metil-2-pirrolidinona	0,92	0	0	0,77
Acetona	0,71	0	0,08	0,48
1,2-Dicloroetano	0,81	0,50	0	0,10
Diclorometano	0,82	0,50	0,13	0,10
Ácido Hexametilfosfórico triamida	0,87	0	0	1,05
Piridina	0,87	1,00	0	0,64
Clorofórmio	0,58	0,50	0,20	0,10
Acetato de etila	0,55	0	0	0,45
THF	0,58	0	0	0,55
Clorobenzeno	0,71	1,00	0	0,07
1,4-Dioxano	0,55	0	0	0,37
Benzeno	0,59	1,00	0	0,10

a-dados obtidos de Rosés et al. (1995 a e b); b- dados obtidos de Lagalante et al. (1998).

Na análise dos valores dos coeficientes da Equação 4.1.3, os seguintes pontos são relevantes:

a) Os solventes glicerol, 2-etóxi-etanol, 1-octanol, ciclohexanol, álcool isoamílico, e etileno glicol dimetil éter foram excluídos da correlação múltipla, porque os valores de seus parâmetros solvatocrômicos não estão disponíveis na literatura.

b) Para ambas as correlações, os valores dos coeficientes de regressão (s) e (a) são maiores que o coeficiente (b), indicando que WB, assim como RB, é bem mais sensível à dipolaridade/polarizabilidade do solvente e é receptor de ligação de H. O valor baixo de (b) era esperado, porque ambas as sondas não tem prótons ácidos para atuar como doadores de ligação de H.

c) Como mostram os coeficientes (a) das duas equações, WB e RB respondem de maneira semelhante como receptores de ligação de H. Este resultado pode parecer surpreendente, porque há uma correlação, tipo Brønsted, entre $\log |a|$ e o pKa de 17 sondas solvatocrômicas, segundo a qual, quanto mais básica é a sonda, maior a sua sensibilidade à acidez do solvente (Novaki & El Seoud, 1996). Como WB é uma base 6610 vezes *mais fraca* que RB, sua habilidade de receber ligação de H deve ser bem menor. Deste modo, outros fatores, além do pKa destas duas sondas, devem ser considerados para explicar os coeficientes (a) obtidos. Uma provável explicação é que, enquanto a susceptibilidade de RB como receptor de ligação de H está atenuada, devido a efeito estérico, aquela de WB está intensificada, devido à polaridade das ligações C-Cl:

- O oxigênio fenólico de WB deve ser mais livre para formar ligação de H que o oxigênio correspondente no RB, como mostram as medidas de difração de raio-X de 2,6-dicloro- e 2,6-difenilfenol, segundo as quais, os dois átomos de cloro se encontram no plano do anel fenólico (Bavoux & Michel, 1974), enquanto que os anéis fenílicos estão "torcidos", por 52° e 44°, em direções opostas, com relação ao plano do anel fenólico (Nakatsu et al., 1978). De fato, a formação de ligações de H com RB é sensível a efeitos estéricos, por exemplo, esta sonda não forma ligação de H com 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol (Coleman & Murray, 1992)

- Assim como foi observado em clorofenóis (Chandramani & Devaraj, 1980), as ligações C-Cl de WB devem ser apreciavelmente polarizadas, tornando os

átomos de cloro capazes de formar ligações de H com doadores adequados, inclusive o solvente.

4.2- Estudos em Misturas Aquosas de Solventes Polares Próticos e Apróticos

Nesta parte, as sondas solvatocrômicas WB, QB e MC foram empregadas para investigar a solvatação em misturas aquosas de solventes polares próticos e apróticos. Os dados de polaridade destas misturas foram usados no estudo da solvatação em soluções micelares, parte 4.3 de Resultados de Discussões, para a determinação da concentração de água interfacial.

As sondas WB, QB e MC (Figura 4.2.1) foram empregadas, porque possuem caráter hidrofóbico/hidrofílico e pKa bastante distintos (4,78; 6,80 e 8,37, respectivamente), podendo estabelecer interações com o meio de natureza e intensidade variadas, o que permite uma investigação mais abrangente da solvatação em misturas binárias polares.

Figura 4.2.1- Estruturas das sondas solvatocrômicas empregadas no estudo de misturas aquosas de solvente polares próticos e apróticos

As misturas de água e solventes apróticos foram estudadas a 25,0 °C, estes incluem: DMSO, DMF, piridina, acetona, 1,4-dioxano e acetonitrila.

Solventes polares próticos são capazes tanto de receber, quanto de doar ligações de H, assim como a água. A competição entre água e solventes próticos pela camada de solvatação das sondas pode ser mais facilmente visualizada, já que ambos estabelecem pelo menos um mesmo tipo de

interação com a sonda: ligações de H. Por este motivo, decidiu-se aprofundar a investigação de misturas aquosas de solventes próticos, incluindo mais uma variável experimental: o efeito da temperatura sobre o solvatocromismo das sondas (termo-solvatocromismo), através de medidas de polaridade em diferentes temperaturas. Os solventes próticos escolhidos foram: metanol (MeOH), etanol (EtOH), 1-propanol (1-PrOH), 2-propanol (2-PrOH), 2-metil-2-propanol (2-Me-2-PrOH), 2-metóxi-etanol (MeOEtOH), 2-2-etóxi-etanol (EtOEtOH), 2-n-propóxi-etanol (PrOEtOH), 2-n-buxóxi-etanol (BuOEtOH). Os intervalos de temperatura em que os dados foram coletados são: 10,0 a 45,0 °C, para mistura de água/MeOH, 10,0 a 40,0 °C, para as misturas de água/BuOEtOH, e 25,0 a 60,0 °C, para mistura de água/2-Me-2-PrOH. Estes intervalos foram escolhidos para evitar a evaporação excessiva do componente mais volátil (MeOH), o congelamento de soluções (2-Me-2-PrOH), ou a separação de fase (BuOEtOH) a temperaturas superiores a 49,0 °C (Ito et al., 1983).

Embora as polaridades das misturas aquosas de MeOH, EtOH, 1-PrOH, 2-Me-2-PrOH, 2-MeOEtOH, 2-BuOEtOH, acetona, 1,4-dioxano e acetonitrila já tivessem sido determinadas com QB a 25,0 °C por Novaki & El Seoud (1997 a e b), optou-se pela repetição destas medidas para que os cálculos seguintes fossem executados com um único conjunto de dados.

No presente trabalho, foi desenvolvido um novo modelo de solvatação preferencial, que considera a presença não somente dos dois solventes, mas também do solvente “misto”, formado pela associação entre os dois primeiros. A discussão a seguir está organizada da seguinte maneira:

- 1- Apresentação do modelo de solvatação preferencial empregado na análise quantitativa da polaridade de misturas binárias;
- 2- Estudo da associação entre água e solventes polares próticos e apróticos;
- 3- Estudo da solvatação em misturas aquosas de solventes polares apróticos;
- 4- Estudo da solvatação em misturas aquosas de solventes polares próticos.

4.2.1- Um Novo Modelo de Solvatação Preferencial

A polaridade observada (E_T^{obs}) de todas as misturas aquosas estudadas, reportadas pelas três sondas solvatocrômicas empregadas (WB, QB e MC), apresentou uma variação não linear em função da fração molar de água ($\chi_{\text{Água}}$), ou seja, todos os sistemas investigados estão submetidos ao fenômeno da solvatação preferencial (veja definição na Introdução).

De acordo com um modelo amplamente empregado para o tratamento de dados de polaridade em misturas binárias, três espécies competem pela camada de solvatação das sondas - a água, o solvente orgânico (Solv), e o agregado formado por uma molécula de solvente orgânico e outra de água (Solv-Água), sendo que este último se forma *apenas na micro-esfera da solvatação da sonda* (Bosch et al., 1996 a e b; Buhvestov et al., 1998, Herodes et al., 1999; Ortega et al., 1996; Ràfols et al., 1997; Rosés et al., 1995 a e b, 1997). Este modelo é descrito pelos equilíbrios apresentados nas eq.(4.2.1)-(4.2.3). Nestas equações, o termo (m) representa o número de moléculas de solvente, cuja troca, na camada de solvatação da sonda, afeta o valor de E_T^{obs} , e o emprego do quociente (m/2) é necessário para manter o número de moléculas de solventes na camada de solvatação da sonda constante.

Apesar dos dados poderem ser ajustados por este modelo, o mesmo apresenta algumas incoerências:

- O equilíbrio de formação do agregado Solv-Água apresenta uma estequiometria duvidosa ($\text{Água} + \text{Solv} \rightleftharpoons 2 \text{Solv-Água}$)
- A suposição de que a espécie Solv-Água se forme apenas na camada de solvatação da sonda se opõe a evidências experimentais, que atestam sua

presença em misturas binárias, mesmo na ausência de soluto. Por outro lado, se o sistema está em equilíbrio, a espécie em questão deve estar presente tanto na micro-esfera de solvatação da sonda, como na solução;

c) Este modelo é incapaz de descrever um comportamento ideal de solvatocromismo, em que a camada de solvatação da sonda apresenta a composição igual à da solução, porque a espécie Solv-Água só existe na micro-esfera de solvatação da sonda.

A fim de contornar estes problemas, foi elaborado, neste trabalho, um novo modelo de solvatação preferencial, em que as espécies água, (Solv) e e (Solv-água) competem pela camada de solvatação da sonda (Tada et al., 2003 a e b). Este novo modelo considera *explicitamente* a presença das três espécies no seio da solução, competindo entre si pela camada de solvatação da sonda. Nas eq.(4.2.4 - 4.2.7), estão representados os equilíbrios de troca de solvente envolvidos.

O termo (m) possui o mesmo significado anteriormente apresentado. A partir dos equilíbrios mostrados nas eq.(4.2.4 - 4.2.7), são definidos os fatores de fracionamento do solvente, referentes às seguintes trocas de solvente na camada de solvatação da sonda: $\Phi(\text{Água/Solv})$, água substituindo o solvente orgânico; $\Phi(\text{Solv-Água/Solv})$, o complexo substituindo o solvente orgânico, e $\Phi(\text{Solv-Água/Água})$, o complexo substituindo a água, eq. (4.2.8) a (4.2.10). Note que $\Phi(\text{Água/Solv}) > 1$ significa que a razão entre a concentração de água e a de solvente orgânico na camada de solvatação é maior que a razão entre as mesmas espécies em solução, devido à solvatação preferencial da sonda pela

água. Analogamente, $\varphi(\text{Água/Solv}) < 1$ indica solvatação preferencial pelo solvente orgânico. O mesmo raciocínio se aplica para os demais φ , definidos nas eq.(4.2.9) e (4.2.10).

$$\varphi(\text{Água/Solv}) = \frac{x_{\text{Água}}^{\text{Sonda}} / x_{\text{Solv}}^{\text{Sonda}}}{\left(x_{\text{Água}}^{\text{Efetiva}} / x_{\text{Solv}}^{\text{Efetiva}} \right)^m} \quad 4.2.8$$

$$\varphi(\text{Solv - Água/Solv}) = \frac{x_{\text{Solv-Água}}^{\text{Sonda}} / x_{\text{Solv}}^{\text{Sonda}}}{\left(x_{\text{Solv-Água}}^{\text{Efetiva}} / x_{\text{Solv}}^{\text{Efetiva}} \right)^m} \quad 4.2.9$$

$$\varphi(\text{Solv - Água/Água}) = \frac{x_{\text{Solv-Água}}^{\text{Sonda}} / x_{\text{Água}}^{\text{Sonda}}}{\left(x_{\text{Solv-Água}}^{\text{Efetiva}} / x_{\text{Água}}^{\text{Efetiva}} \right)^m} \quad 4.2.10$$

Nas eq.(4.2.8)-(4.2.10), x_i^{Efetiva} refere-se à fração molar efetiva da espécie "*i*" em solução e x_i^{Sonda} representa a fração molar da espécie "*i*" na camada de solvatação da sonda.

Considerando que a camada de solvatação da sonda seja composta por água, Solv e Solv-Água, a polaridade observada, E_T^{obs} , é a soma das polaridades de cada componente, $E_T^{\text{Água}}$, E_T^{Solv} e $E_T^{\text{Solv-Água}}$, multiplicadas pelas frações molares correspondentes no referido ambiente, $x_{\text{Água}}^{\text{Sonda}}$, $x_{\text{Solv}}^{\text{Sonda}}$ e $x_{\text{Solv-Água}}^{\text{Sonda}}$, como apresentado na eq.(4.2.11).

$$E_T^{\text{obs}} = x_{\text{Água}}^{\text{Sonda}} E_T^{\text{Água}} + x_{\text{Solv}}^{\text{Sonda}} E_T^{\text{Solv}} + x_{\text{Solv-Água}}^{\text{Sonda}} E_T^{\text{Solv-Água}} \quad 4.2.11$$

O emprego da relação $\chi_{\text{Água}}^{\text{Sonda}} + \chi_{\text{Solv}}^{\text{Sonda}} + \chi_{\text{Solv-Água}}^{\text{Sonda}} = 1$ e a substituição das eq.(4.2.8 e 4.2.9) na eq.(4.2.11) resulta na eq.(4.2.12).

$$E_T^{\text{obs}} =$$

$$\frac{\left(\chi_{\text{Solv}}^{\text{Efetiva}}\right)^m E_T^{\text{Solv}} + \varphi_{\text{Água/Solv}} \left(\chi_{\text{Água}}^{\text{Efetiva}}\right)^m E_T^{\text{Água}} + \varphi_{\text{Solv-Água/Solv}} \left(\chi_{\text{Solv-Água}}^{\text{Efetiva}}\right)^m E_T^{\text{Solv-Água}}}{\left(\chi_{\text{Solv}}^{\text{Efetiva}}\right)^m + \varphi_{\text{Água/Solv}} \left(\chi_{\text{Água}}^{\text{Efetiva}}\right)^m + \varphi_{\text{Solv-Água/Solv}} \left(\chi_{\text{Solv-Água}}^{\text{Efetiva}}\right)^m}$$

4.2.12

Na ausência de solvatação preferencial, todos os φ serão iguais a 1,0 e a eq.(4.2.12) é reduzida à eq.(4.2.13), ou seja, este modelo também se aplica a casos de misturas ideais.

$$E_T^{\text{obs}} = (\chi_{\text{Solv}}^{\text{Efetiva}} E_T^{\text{Solv}}) + (\chi_{\text{Água}}^{\text{Efetiva}} E_T^{\text{Água}}) + (\chi_{\text{Solv-Água}}^{\text{Efetiva}} E_T^{\text{Solv-Água}}) \quad 4.2.13$$

A eq.(4.2.12) descreve a dependência da polaridade microscópica do meio (E_T^{obs}) em relação à composição efetiva na solução ($\chi_{\text{Água}}^{\text{Efetiva}}$, $\chi_{\text{Solv}}^{\text{Efetiva}}$ e $\chi_{\text{Solv-Água}}^{\text{Efetiva}}$). O ajuste da eq.(4.2.12) aos dados de E_T^{obs} fornece valores de (m), $\Phi(\text{Água/Solv})$, $\Phi(\text{Solv-Água/Solv})$, $\Phi(\text{Solv-Água/Água})$ e $E_T^{\text{Solv-Água}}$, que caracterizam a solvatação da sonda na mistura de solventes. Os detalhes deste cálculo são descritos na *Parte Experimental* desta tese.

Ao considerar que as três espécies (Água, Solv e Sov-Água) estão presentes também em solução, e não apenas na camada de solvatação da sonda, este novo modelo requer a correlação dos dados de polaridade com a composição efetiva do meio, e não analítica, ou seja, a que resulta após o estabelecimento do equilíbrio de formação do agregado Solv-Água. É imprescindível, portanto, que as frações molares efetivas de água, Solv e Solv-Água em solução sejam conhecidas, para o que é necessária a constante de

associação da formação do complexo Solv-Água, K_{assoc} . Logo, o estudo da solvatação pretendido deve ser precedido pela determinação da K_{assoc} apropriada.

4.2.2- Estudo da associação entre água e solventes orgânicos

Entre as técnicas espectroscópicas mais usadas para determinar K_{assoc} encontram-se a RMN e IV (Coetzee & Hussam, 1982; Eblinger & Schneider, 1996; Henson & Swenson, 1973; McTigue, & Renowden, 1975; Soon, 1979), por exemplo, através das correlações entre δ , ν_{OH} ou ν_{OD} e a composição do meio. A banda ν_{OD} da molécula HOD é a mais apropriada para este estudo, porque não sofre sobreposição de outras bandas, correspondentes aos demais componentes da mistura, além desta vibração ser livre de acoplamento com ν_{OH} da mesma molécula (Christopher et al., 1992; Efimov & Naberukhin, 1978; Pacynko et al., 1987; Sokolowska & Kecki, 1986).

Em ambos os métodos espectroscópicos, a concentração de H_2O ou HOD deve ser mantida constante, enquanto a concentração de componente orgânico é variada. Esta condição é *possível somente se os dois componentes forem dissolvidos num solvente "inerte"*, como clorofórmio, ou seja, é preciso introduzir um terceiro componente à mistura de água e solvente polar prótico ou aprótico. Embora este seja um procedimento comum, é também problemático, porque a presença deste diluente pode influenciar o resultado. Por exemplo, a K_{assoc} de água e piridina depende do terceiro solvente, sendo 6,8 e 100 mol^{-1}L , em CHCl_3 e CCl_4 , respectivamente.

Para que o valor de K_{assoc} obtido seja válido, a variação de δ , ou de ν_{OD} deve ser resultado apenas do efeito da associação, devendo estar livre de contribuições oriundas da alteração das propriedades *macroscópicas* do meio, como o valor da sua constante dielétrica, provocada pelo aumento da concentração do componente orgânico. Por esta razão, a variação da concentração do componente orgânico deve ser limitada, o que também compromete a qualidade da K_{assoc} determinada, já que esta pode estar subestimada. Finalmente, a deconvolução da banda ν_{OD} para determinar ν_{max} é

um procedimento arbitrário, no que se refere à escolha do número de bandas envolvidas.

Assim, optou-se pelo emprego do modelo proposto por Katz et al. (1986 e 1989) e Scott (2000), segundo o qual a K_{assoc} é determinada a partir da dependência da densidade da mistura binária em relação à sua composição. As principais vantagens do uso deste modelo são: não é preciso usar um terceiro solvente “inerte” e os dados são coletados em todo intervalo de composição, condição *idêntica* à empregada nos estudos de termo-solvatocromismo, para os quais as K_{assoc} obtidas serão usadas.

O modelo de Katz et al. (1986) é baseado na formação de um complexo com estequiometria de 1:1 de Solv-Água, eq.(4.2.4), cuja constante de dissociação, K_{dissoc} , é escrita conforme apresentado na eq.(4.2.14), em que os termos [Solv], [Água] e [Solv-Água] referem-se à concentração molar das espécies na mistura binária. A K_{assoc} de interesse é o inverso de K_{dissoc} . O emprego da estequiometria de 1:1 é sustentada por estudos anteriores envolvendo medidas de RMN de ^1H e IV de FT (Chen & Shiao, 1994; Eblinger & Schneider, 1996; Max et al., 2002).

$$K_{\text{dissoc}} = \frac{[\text{Solv}][\text{Água}]}{[\text{Solv} - \text{Água}]} \quad 4.2.14$$

Numa mistura contendo água, (Solv) e Solv-Água, a densidade da solução é descrita pela eq.(4.2.15)

$$d = \frac{[\text{Água}]M_{\text{Água}} + [\text{Solv}]M_{\text{Solv}} + [\text{Solv} - \text{Água}]M_{\text{Solv} - \text{Água}}}{[\text{Água}]V_{\text{Água}} + [\text{Solv}]V_{\text{Solv}} + [\text{Solv} - \text{Água}]V_{\text{Solv} - \text{Água}}} \quad 4.2.15$$

Na eq.(4.2.11), os termos $[i]$, M_i e V_i referem-se à concentração molar, massa molar e volume molar das espécies apropriadas. Os valores de [Água], [Solv], [Solv-Água] são obtidos através das eq.(4.2.16 - 4.2.18), em que f_v representa a fração de volume do componente orgânico

$$[\text{Água}] = \frac{-b + (b^2 + 4c)^{0.5}}{2} \quad 4.2.16$$

$$[\text{Solv}] = \frac{f_v}{V_{\text{Solv}}} - [\text{Solv} - \text{Água}] \quad 4.2.17$$

$$[\text{Solv} - \text{Água}] = \frac{1 - f_v}{V_{\text{Água}}} - [\text{Água}] \quad 4.2.18$$

Finalmente, os termos (b) e (c) da eq.(4.2.16) são obtidos através das eq.(4.2.19) e (4.2.20).

$$b = K_{\text{dissoc}} + \frac{f_v}{V_{\text{Solv}}} + \frac{f_v}{V_{\text{Água}}} - \frac{1}{V_{\text{Água}}} \quad 4.2.19$$

$$c = K_{\text{dissoc}} \left(\frac{1}{V_{\text{Água}}} - \frac{f_v}{V_{\text{Água}}} \right) \quad 4.2.20$$

A partir de dados experimentais de densidade da mistura em função da fração de volume do componente orgânico e com o emprego de um programa de regressão não linear, os dados de K_{dissoc} e $V_{\text{Solv-Água}}$ foram obtidos.

Associação de água e solventes polares apróticos

As densidades das misturas aquosas dos solventes apróticos foram medidas a 25,0 °C, e estão reunidos nas Tabelas 4.2.1, na forma da sua dependência polinomial em função da f_v . A ordem do polinômio empregado é aquela que forneceu o melhor ajuste dos dados experimentais, indicado pelo (c.c.) e pela soma dos quadrados dos resíduos (ΣQ^2). Os valores de densidade das misturas aquosas 1,4-dioxano foram obtidos da literatura (Masao, 1992).

Tabela 4.2.1- Dependência da densidade da solução em relação à fração de volume de solvente orgânico (f_v), a 25 °C, para misturas aquosas de solventes polares apróticos, calculada de acordo com a equação: $d = A + B (f_v) + C (f_v)^2 + D (f_v)^3 + E (f_v)^4$

Mistura Binária	A	B	C	D	E	sd	c.c.
DMSO / Água	0,9976	0,1115	0,1958	- 0,2654	0,0552	$5 \cdot 10^{-4}$	0,9998
DMF / Água	0,9973	- 0,0239	0,1325	- 0,1859	0,0334	$3 \cdot 10^{-4}$	0,9997
Piridina / Água	0,9972	0,0304	- 0,0659	0,1110	- 0,0952	$5 \cdot 10^{-4}$	0,9958
Acetona / Água	0,9964	- 0,0917	- 0,0517	- 0,0684		$6 \cdot 10^{-4}$	0,9999
Acetonitrila / Água	0,9976	- 0,1174	- 0,1591	0,0557		$8 \cdot 10^{-4}$	0,9999

Com o emprego das eq. (4.2.14) – (4.2.20), foram calculadas as constantes de associação entre água e os solventes apróticos, apresentados na Tabela 4.2.2. Nesta mesma tabela, estão reunidos os parâmetros solvatocrômicos β dos solventes apróticos, por motivos que serão expostos logo a seguir.

Tabela 4.2.2 - Valores de K_{assoc} , a 25,0 °C, para misturas aquosas de solventes polares apróticos

Mistura Binária	K_{assoc} , L mol ⁻¹	β do Solvente Orgânico ^a
DMSO / água	113,1	0,76
DMF / água	92,2	0,69
piridina / água	88,0	0,64
acetona / água	33,9	0,48
1,4-dioxano / água	11,1	0,37
acetonitrila / água	4,9	0,31

a - Valores obtidos de Reichardt (2003).

Em misturas aquosas de solventes polares apróticos, a associação entre água e o solvente orgânico deve acontecer através da doação de ligação de H da água para o grupo receptor do solvente orgânico. Desta forma, a basicidade do solvente deve ser o principal fator a influenciar tal associação. Para verificar a validade desta proposta, fez-se uma correlação entre K_{assoc} e β (capacidade do solvente de receber ligações de H), eq.(4.2.21).

$$K_{\text{assoc}} = -79.26 + 251.93 \beta \quad \text{c.c.} = 0.9931 \quad 4.2.21$$

A excelente correlação encontrada indica que a associação é controlada principalmente pela basicidade do componente orgânico: quanto mais básico, mais forte sua associação com a água.

Com o emprego das eq.(4.2.12 – 4.2.16) e com os valores de K_{assoc} da Tabela 4.2.2, foram calculadas as frações molares efetivas das 3 espécies presentes nas misturas binárias, que estão representadas nas Figuras 4.2.2-4.2.3, para as seis misturas binárias.

Figura 4.2.2- Dependência da fração molar efetiva de cada espécie em relação à fração molar analítica de água em misturas aquosas de dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF) e piridina a 25 °C. Água (■); Solv (●,★, ►); Solv-Água (○, ☆,▷)

Figura 4.2.3- Dependência da fração molar efetiva de cada espécie em relação à fração molar analítica de água em misturas aquosas de acetona, 1,4-dioxano e acetonitrila a 25 °C. Água (■); Solv (▼, ◆, ▲); Solv-Água (▽, ◇, △)

Associação de água e solventes polares próticos

Foram medidas as densidade das misturas aquosas de 2-PrOH e MeOEtOH, de 15,0 a 50,0 °C, 2-Me-2-PrOH, EtOEtOH e PrOEtOH, de 25,0 a 50,0 °C, e BuOEtOH, de 25,0 a 45,0 °C. Os valores de densidade das misturas aquosas de MeOH, EtOH e 1-PrOH foram obtidas da literatura (Katz et al., 1989; Mikhail & Kimel, 1963; Perry & Green, 1997; Scott, 2000). Determinou-se o polinômio que melhor descrevesse a curva experimental de densidade versus f_v e os coeficientes resultantes são apresentados na Tabela 4.2.3. O grau do polinômio escolhido foi aquele que forneceu o melhor ajuste dos dados, indicado pelo (c.c.) e (ΣQ^2).

Tabela 4.2.3- Dependência da densidade de misturas aquosas de solventes apróticos em relação à fração de volume do solvente orgânico (f_v), calculada com a equação: $d = A + B (f_v) + C (f_v)^2 + D (f_v)^3 + E (f_v)^4$

T, °C	A	B	C	D	E	sd	c.c.
<i>2-PrOH / Água</i>							
15	0,9981	- 0,0861	- 0,1228			$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,9992
25	0,9967	- 0,1011	-0,1148			$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,9994
35	0,9944	- 0,1138	- 0,1085			$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,9995
40	0,9929	- 0,1207	- 0,1044			$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,9996
50	0,9891	- 0,1316	- 0,0988			$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,9996
<i>2-Me-2-PrOH / Água</i>							
25	0,9991	- 0,1233	- 0,0960			$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,9997
35	0,9960	- 0,1317	- 0,0945			$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,9998
40	0,9941	- 0,1352	- 0,0938			$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,9998
50	0,9897	- 0,1409	- 0,0939			$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,9999
<i>MeOEtOH / Água</i>							
15	0,9999	0,0382	0,0874	- 0,2422	0,0890	$4 \cdot 10^{-4}$	0,9991
25	0,9971	0,0111	0,1309	- 0,2819	0,1033	$8 \cdot 10^{-5}$	0,9999
35	0,9941	0,0071	0,1008	- 0,2295	0,0788	$7 \cdot 10^{-5}$	0,9999
40	0,9923	0,0052	0,0883	- 0,2083	0,0691	$7 \cdot 10^{-5}$	0,9999
50	0,9882	0,0048	0,0530	- 0,1507	0,0420	$1 \cdot 10^{-4}$	0,9999
<i>EtOEtOH / Água</i>							
25	0,9967	0,0037	0,0681	- 0,2354	0,0930	$3 \cdot 10^{-4}$	0,9998
35	0,9938	- 0,0016	0,0374	- 0,1785	0,0661	$2 \cdot 10^{-4}$	0,9999
40	0,9919	- 0,0026	0,0173	- 0,1413	0,0468	$3 \cdot 10^{-4}$	0,9999
45	0,9903	- 0,0071	0,0098	- 0,1239	0,0385	$2 \cdot 10^{-4}$	0,9999
50	0,9879	- 0,0054	- 0,1732	- 0,0786	0,0161	$2 \cdot 10^{-4}$	0,9999
<i>PrOEtOH / Água</i>							
25	0,9967	0,0047	- 0,0992	0,0060		$6 \cdot 10^{-4}$	0,9996
35	0,9939	- 0,0089	- 0,0869	0,0012		$7 \cdot 10^{-4}$	0,9996
40	0,9922	- 0,0163	- 0,0798	- 0,0014		$6 \cdot 10^{-4}$	0,9997
45	0,9904	- 0,0236	- 0,0721	- 0,0045		$6 \cdot 10^{-4}$	0,9997
50	0,9874	- 0,0260	- 0,0693	- 0,0063		$7 \cdot 10^{-4}$	0,9996
<i>BuOEtOH / Água</i>							
25	0,9972	- 0,0144	- 0,2251	0,2924	- 0,1542	$2 \cdot 10^{-4}$	0,9999
35	0,9944	- 0,0272	- 0,2104	0,2814	- 0,1506	$3 \cdot 10^{-4}$	0,9999
40	0,9928	- 0,0379	- 0,1791	0,2342	- 0,1267	$6 \cdot 10^{-4}$	0,9998
45	0,9907	- 0,0421	- 0,1824	0,2497	- 0,1369	$3 \cdot 10^{-4}$	0,9999

Os valores de constantes de associação entre água e solventes, obtidas a diferentes temperaturas, variam linearmente com T^{-1} (K) e podem ser descritas pela equação de van't Hoff: $\ln(K_{\text{assoc}}) = A + BT^{-1}$. Os coeficientes da equação de van't Hoff são apresentados na Tabela A1, Apêndice A. A partir da dependência do $\ln(K_{\text{assoc}})$ em relação à T^{-1} , foram calculados os valores de K_{assoc} a 10,0 °C, para as misturas aquosas de MeOH e BuOEtOH; a 60,0 °C, para as misturas aquosas de EtOH e 2-Me-2-PrOH; e a 10,0 e 60,0 °C, para as demais misturas aquosas estudadas. Na Tabela 4.2.4, são apresentados os valores de K_{assoc} determinados experimentalmente, ou calculados, às temperaturas de interesse, para as misturas aquosas de solventes polares próticos.

Tabela 4.2.4- Valores de K_{assoc} a diferentes temperaturas para misturas aquosas de solventes polares próticos

Mistura Binária	Temperatura, °C	K_{assoc} , L mol ⁻¹
MeOH / água	10 ^a	263,9
	25	173,3
	35	140,3
	45	106,7
EtOH / água	10	30,2
	25	27,9
	40	26,2
	60 ^a	24,1
1-PrOH / água	10 ^a	16,8
	25	12,3
	40	9,3
	60 ^a	6,7

continua

continuação

Mistura Binária	Temperatura, °C	K_{assoc} , L mol ⁻¹
2-PrOH / água	10 ^a	8,6
	25	8,1
	40	7,7
	60 ^a	7,2
2-Me-2-PrOH / água	25	7,0
	40	6,9
	60 ^a	6,7
MeOEtOH / água	10 ^a	32,9
	25	32,1
	40	31,4
	60 ^a	30,6
EtOEtOH / água	10 ^a	13,0
	25	12,5
	40	12,1
	60 ^a	11,5
PrOEtOH / água	10 ^a	7,6
	25	7,0
	40	6,6
	60 ^a	6,1
BuOEtOH / água	10 ^a	5,0
	25	4,5
	40	4,0

a- calculado a partir da dependência de K_{assoc} em relação a T^{-1}

O próximo passo consistiu na investigação das forças atuantes no processo de associação entre a água e os solventes próticos. Em misturas aquosas de solventes próticos, os dois componentes interagem através de: ligações de H entre seus grupos hidroxila; interações hidrofóbicas entre grupos alquila; hidratação hidrofóbica dos mesmos. Por isso, é interessante verificar

como os valores de K_{assoc} dependem da acidez e hidrofobicidade do solvente. Valores de pKa foram escolhidos como indicativos da acidez, enquanto que o volume intrínseco de McGowan, V_x ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} / 100$), (Abraham & McGowan, 1987; Abraham, 1990) foi usado como parâmetro representativo da hidrofobicidade dos solventes próticos estudados.

Na Tabela 4.2.5, são apresentados os valores, a 25 °C, de K_{assoc} , pKa e do volume intrínseco de McGowan, V_x . O valor de pKa de PrOEtOH e BuOEtOH foram estimados, com base na diferença entre os valores de pKa de MeOEtOH e EtOEtOH (0,1 unidade) e a conhecido aumento do pKa de álcoois alifáticos em função do aumento do comprimento da cadeia carbônica (Barlin & Perrin, 1966; Takahashi et al., 1971).

Tabela 4.2.5- Valores de K_{assoc} , pKa e volume intrínseco de McGowan, V_x , empregados na correlação múltipla, dos nove solventes próticos estudados a 25,0 °C

Solvente Prótico	K_{assoc} , L mol^{-1}	pKa	V_x , $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} / 100^b$
MeOH	173,3	15,5	0,308
EtOH	28,0	15,9	0,449
1-propanol	12,3	16,1	0,590
2-PrOH	8,1	17,1	0,590
2-Me-2-PrOH	7,0	19,2	0,731
MeOEtOH	32,1	14,8	0,649
EtOEtOH	12,5	15,1	0,790
PrOEtOH	7,0	15,2 ^a	0,931
BuOEtOH	4,5	15,3 ^a	1,071

a- Valores estimados, ver texto; b- Calculado conforme indicado por Abraham & McGowan (1987).

A capacidade da água de doar ligações de hidrogênio é maior que a dos álcoois estudados. Portanto, considerando apenas o caráter ácido/base, a associação entre estes dois componentes deve envolver a doação de hidrogênio da água para o solvente orgânico. Sendo assim, esperar-se-ia que,

quanto mais básico o solvente orgânico, mais forte sua associação com a água (maior o valor de K_{assoc}). De acordo com os dados reunidos na Tabela 4.2.5, K_{assoc} não varia com pKa na maneira esperada: quanto maior o pKa do solvente prótico, menor a K_{assoc} . Assim, a capacidade de doar ou receber ligações de H não é o único fator a reger a associação entre água e solventes próticos; tal associação deve ser influenciada também pela hidrofobicidade do ROH. O aumento do comprimento da cadeia carbônica do solvente deve afetar os valores de K_{assoc} , porque enfraquece a ligação de hidrogênio devido a dois efeitos:

- Um aumento das interações hidrofóbicas, cuja importância relativa aumenta rapidamente em função do aumento do volume do grupo alquila;
- Um aumento do número de colisões térmicas entre moléculas de água e solvente, necessárias para o estabelecimento da ligação de H. Este efeito provoca um aumento do tempo necessário para a molécula do solvente assumir uma orientação favorável à ligação de H com a água (Brai & Kaatze, 1992; Chen & Shiao, 1994; Eblinger & Schneider, 1996; Kaatze et al., 1991 e 1992; Max et al., 2000; McHale et al., 1997; Petong et al., 2000).

Estes argumentos também podem ser aplicados aos alcóxietanois, já que experimentos de espectroscopia de relaxação dielétrica (Kaatze et al., 1992) e cálculos baseados na teoria de "Mobile Order" (McHale et al., 1997) indicaram que este grupo de solvente se comporta de maneira semelhante à dos álcoois, no que se refere a ligações de H, ou seja, estas ocorrem principalmente através do grupo hidroxila.

Com o emprego das eq.(4.2.12 – 4.2.16) e com os valores de K_{assoc} da Tabela 4.2.4, foram calculadas as frações molares efetivas das 3 espécies presentes, água, solvente e Solv-Água, apresentadas nas Figuras 4.2.4 - 4.2.6.

Figura 4.2.4- Distribuição das espécies presentes em solução para misturas aquosas de MeOH, EtOH e 1-propanol a 25 °C. Água (■); ROH (●, ▲, ★); ROH-Água (○, △, ☆)

Figura 4.2.5- Distribuição das espécies presentes em solução para misturas aquosas de 2-PrOH e 2-Me-2-PrOH a 25 °C. Água (■); ROH (▼, ◆); ROH-Água (▽, ◇)

Figura 4.2.6- Distribuição das espécies presentes em solução para misturas aquosas de MeOEtOH, EtOEtOH, PrOEtOH, BuOEtOH a 25 °C. Água (■); ROH (◆, ●, ▲, ▼); ROH-Água (◇, ○, △, ▽)

4.2.3- Estudo da solvatação em misturas aquosas de solventes polares apróticos

Nesta parte, o termo Solv será empregado na designação dos solventes polares apróticos investigados: DMSO, DMF, piridina, acetona, 1,4-dioxano e acetonitrila. A sonda MC não pôde ser empregada em medidas de polaridade da mistura de água e 1,4-dioxano, porque é insolúvel em soluções com $\chi_{\text{Água}} < 0,2$.

Os valores de polaridade observada, E_T^{obs} , reportados pelas sondas WB, QB e MC, para as misturas binárias são apresentados nas Tabelas A2 e A3 (Apêndice A), na forma de dependência polinomial de E_T em relação à $\chi_{\text{Água}}$. A ordem do polinômio empregado é aquela que forneceu o melhor c.c. e ΣQ^2 .

Para ilustrar a dependência da polaridade em função da composição, construíram-se gráficos de E_T^{obs} versus $\chi_{\text{Água}}$ em misturas aquosas de DMSO (WB); acetona (QB) acetonitrila (MC), em que a linha diagonal representa o comportamento ideal, ou seja, sem solvatação preferencial da sonda.

Figura 4.2.7- Gráficos da polaridade observada, E_T^{obs} , versus fração molar efetiva de água, $\chi_{\text{Água}}$, medida por WB em DMSO / água (■), QB em acetona / água (●) e MC em acetonitrila / água (▲). A linha diagonal representa o comportamento esperado, se não houvesse solvatação preferencial da sonda por um dos componentes da mistura aquosa

Nenhum dos gráficos é linear, devido à solvatação preferencial da sonda por um dos componentes da mistura. Os desvios da reta (diagonal) podem ser positivos ou negativos, dependendo do componente orgânico e da hidrofobicidade da sonda.

Os dados reportados nas Tabelas A2 e A3 (Apêndice A), as frações molares efetivas das espécies presentes em solução e a eq.(4.2.12) foram usados para calcular os fatores de fracionamento de solvente (ϕ). Os resultados são apresentados nas Tabelas 4.2.6 e 4.2.7, em que a qualidade

dos dados é indicada pelo desvio padrão, SD, pela ΣQ^2 , e pela excelente concordância entre os valores experimentais e calculados de $E_T(\text{Sonda})_{\text{solv}}$ e $E_T(\text{Sonda})_{\text{Água}}$.

Tabela 4.2.6- Parâmetros de solvatação preferencial calculados para misturas aquosas de DMSO, DMF e piridina, com dados de polaridade reportados por WB, QB e MC a 25 °C

Mistura Binária	Sonda	m	ϕ (Água/ Solv) ^a	ϕ (Solv-Água/ Solv) ^a	ϕ (Solv-Água/ Água) ^a	E_T (Sonda) _{solv} ^b	E_T (Sonda) _{Água} ^b	SD ^c	ΣQ^2 ^c
DMSO / água	WB	1,059	0,337	2,110	6,261	54,297 [-0,065]	70,304 [-0,056]	0,170	5 10 ⁻⁷
	QB	0,948	0,583	1,947	3,340	53,193 [-0,013]	64,428 [0,032]	0,097	2 10 ⁻⁶
	MC	0,892	0,416	1,254	3,014	49,754 [-0,017]	64,513 [-0,013]	0,104	8 10 ⁻⁴
DMF / água	WB	0,877	0,422	1,983	4,700	52,528 [-0,072]	70,228 [0,011]	0,162	4 10 ⁻⁵
	QB	0,689	0,489	1,185	2,423	52,282 [-0,019]	64,503 [-0,031]	0,109	3 10 ⁻⁵
	MC	0,711	0,419	1,041	2,484	48,899 [-0,014]	64,472 [-0,004]	0,102	7 10 ⁻⁵
piridina / água	WB	0,748	0,231	1,708	7,394	48,774 [0,056]	70,157 [-0,007]	0,164	2 10 ⁻⁵
	QB	0,680	0,542	1,897	3,500	51,095 [0,064]	64,480 [0,014]	0,104	2 10 ⁻⁴
	MC	0,706	0,275	1,213	4,411	47,073 [0,047]	64,379 [-0,019]	0,149	2 10 ⁻⁵

a- Incertezas típicas são 2%, para (m) e 10% para ϕ (Água/Solv), ϕ (Solv-Água/ROH) e ϕ (Solv-Água/Água).

b-Calculado pela regressão. Os valores em colchetes são ΔE_T (Sonda)_{solvente} (Solv e/ou Água) = ΔE_T (Sonda)_{solvente} Experimental - ΔE_T (Sonda)_{solvente} Calculado.

c-SD = desvio padrão; ΣQ^2 = soma dos quadrados dos resíduos.

Tabela 4.2.7- Parâmetros de solvatação preferencial calculados para misturas aquosas de acetona, 1,4-dioxano e acetonitrila, com dados de polaridade reportados por WB, QB e MC a 25 °C

Mistura Binária	Sonda	m	ϕ (Água/ Solv) ^a	ϕ (Solv-Água/ Solv) ^a	ϕ (Solv-Água/ Água) ^a	E_T (Sonda) _{solv} ^b	E_T (Sonda) _{Água} ^b	SD ^c	ΣQ^2 ^c
acetona / água	WB	1,038	2,383	19,984	8,386	51,354 [-0,078]	70,250 [-0,061]	0,080	4 10 ⁻⁷
	QB	0,899	1,667	7,866	4,719	52,601 [0,010]	64,524 [-0,024]	0,100	3 10 ⁻⁵
	MC	0,803	1,366	4,593	3,362	48,544 [-0,104]	64,531 [-0,063]	0,116	5 10 ⁻⁶
1,4-dioxano / água	WB	1,029	4,598	29,604	6,438	42,670 [-0,020]	40,320 [0,020]	0,101	2 10 ⁻⁵
	QB	0,759	3,046	5,788	1,900	49,396 [-0,036]	64,663 [-0,064]	0,113	1 10 ⁻⁶
	MC	d							
acetonitrila / água	WB	1,088	5,830	171,767	29,436	54,718 [-0,024]	70,241 [-0,089]	0,139	2 10 ⁻⁵
	QB	0,907	3,807	37,075	9,739	52,966 [0]	64,615 [-0,020]	0,072	1 10 ⁻⁴
	MC	0,935	2,114	40,278	19,053	50,049 [-0,181]	64,701 -0,069	0,231	4 10 ⁻⁵

a- Incertezas típicas são 2%, para (m) e 10% para ϕ (Água/Solv), ϕ (Solv-Água/ROH) e ϕ (Solv-Água/Água).

b- Calculado pela regressão. Os valores em colchetes são ΔE_T (Sonda)_{solvente} (Solv e/ou Água) = ΔE_T (Sonda)_{solvente} Experimental – ΔE_T (Sonda)_{solvente} Calculado.

c- SD = desvio padrão; ΣQ^2 = soma dos quadrados dos resíduos.

d- este cálculo não pode ser realizado por problemas de solubilidade.

A forma zwitteriônica da sonda é a solvatocromica, portanto, a interação sonda- solvente orgânico deve acontecer através de:

- Interações não específicas (hidrofóbicas);
- Interações eletrostáticas entre o dipolo negativo do solvente e o átomo de nitrogênio quaternário da sonda.
- Ligações de H, sendo que a água atua como doador e a sonda, como receptor.

A dependência de $\Phi_{(\text{Água/Solv})}$ com a natureza do solvente orgânico permite que as misturas aquosas estudadas sejam divididas em dois grupos: (i) em misturas aquosas de DMSO, DMF e piridina, $\Phi_{(\text{Água/Solv})} < 1,0$, indicando que moléculas de solvente orgânico deslocam moléculas de água da camada de solvatação das sondas; (ii) em misturas aquosas de acetona, 1,4-dioxano e acetonitrila, $\Phi_{(\text{Água/Solv})} > 1,0$, indicando a situação inversa. Na Tabela 4.2.8, estão reunidos os momentos de dipolo dos seis solventes polares apróticos investigados.

Tabela 4.2.8- Valores de momento de dipolo dos solventes polares apróticos estudados

Solvente	$\mu, 10^{-30} \text{ C m}$
DMSO	13,7
DMF	13,0
Piridina	7,9
Acetona	9,5
1,4-dioxano	1,5
Acetonitrila	13,7

Os solventes DMSO e DMF possuem elevados momentos de dipolo, o que favorece a interação entre o pólo negativo destes solventes e o centro positivo da sonda. Esta interação deve ser mais forte do que a ligação de H entre a água e o oxigênio fenólico da sonda, por isso valores $\Phi_{(\text{Água/Solv})} < 1,0$ foram obtidos. A interação entre o pólo negativo de acetona e 1,4-dioxano e o íon quaternário de nitrogênio da sonda deve ser mais fraca, porque estes dois

solventes possuem momentos de dipolo menores. A interação entre sonda e água prevalece e valores $\Phi_{(\text{Água/Solv})} > 1,0$ são obtidos.

Piridina não tem um dipolo tão forte, por isso, sua capacidade de deslocar a água da camada de solvatação da sonda deve ser consequência da forte interação dos elétrons (n) do nitrogênio da piridina com o íon quaternário de nitrogênio da sonda. A associação entre compostos quaternário de amônio e compostos aromáticos poli-cíclicos foi reportado anteriormente por Bunton et al. (1973), Bacaloglu et al. (1989) e Okano et al. (2000), em estudos de solubilização em micelas catiônicas.

O caso da acetonitrila é mais complicado, porque apesar de possuir um dipolo quase tão forte quanto DMF, não consegue deslocar a água da camada de solvatação da sonda. A fraca interação entre moléculas de acetonitrila e cátions volumosos, como as sondas empregadas, também foi reportada por Mollner et al. (2004), já que que o cátion tetrabutilmônio não provocou alterações nas propriedades vibracionais do solvente orgânico, acompanhadas por espectrometria de IV. Diversos estudos de espectrometria de massa atestam a existência de agregados de solventes ("clusters") em misturas de água e acetonitrila (Wakisaka et al., 1992, 1995). Isto indica que há uma forte tendência de moléculas de acetonitrila preferirem a "vizinhança" de outras moléculas de acetonitrila a interagirem com moléculas de água. A pequena constante de associação entre água e acetonitrila ($K_{\text{assoc}} = 4,5 \text{ mol}^{-1}$) é outra indicação da forte interação existente entre as moléculas deste solvente. O desfavorecimento da solvatação das sondas por acetonitrila pode ser resultado da forte interação entre as próprias moléculas de acetonitrila, que se agregam na forma de clusters, deixando as sondas livres para serem solvatadas pela água. A relação entre solvatação e a microheterogeneidade de misturas binárias também foi observada por Rastrelli et al. (2004), em estudos de fenol em misturas de acetonitrila e álcoois.

Em relação aos demais parâmetros apresentados nas Tabelas 4.2.6 e 4.2.7, é importante destacar:

- Nas seis misturas investigadas, os parâmetros $\Phi_{(\text{Solv-Água/Solv})}$ e $\Phi_{(\text{Solv-Água/Água})}$ são superiores a 1,0, para as três sondas empregadas. Isto revela que o agregado Solv-água é a espécie mais eficiente na solvatação das sondas, porque consegue deslocar tanto as moléculas de solvente orgânico, como as moléculas de água da camada de solvatação das mesmas.
- No caso de misturas aquosas de DMSO, DMF e piridina, observa-se a ordem $\Phi_{(\text{Solv-Água/Solv})} < \Phi_{(\text{Solv-Água/Água})}$, mostrando que a espécie Solv-Água desloca moléculas de água com maior facilidade do que moléculas de solvente orgânico. Esta ordem é observada, porque as interações sonda-solvente orgânico são mais fortes que sonda-água, como discutido anteriormente.
- Nas misturas de água com acetona, 1,4-dioxano e acetonitrila, a situação é inversa: a troca de moléculas de solvente por Solv-Água é mais favorável do que a troca de água pela mesma espécie, porque $\Phi_{(\text{Solv-Água/Solv})} > \Phi_{(\text{Solv-Água/Água})}$. Neste caso, também, a ordem observada se deve à diferença da força das interações entre sonda-solvente e sonda-água.

4.2.3- Estudo da solvatação em misturas aquosas de solventes polares próticos

A partir desta seção, e em todo o restante do texto, o termo ROH será empregado para designar solventes próticos polares, que, por questão de comodidade, inclui os álcoois (MeOH, EtOH, 1-PrOH, 2-PrOH e 2-Me-2-PrOH) e alcóxietanois (MeOEtOH, EtOEtOH, PrOEtOH e BuOEtOH).

Na Tabela 4.2.6, estão reunidos os valores de polaridade dos solventes puros às temperaturas estudadas, reportadas pelas sondas WB, QB e MC.

Tabela 4.2.9- Polaridade dos solventes polares práticos medida pelas sondas WB, QB e MC a diferentes temperaturas

Solvente	T, °C	E _T (Sonda), kcal mol ⁻¹		
		WB	QB	MC
MeOH	10	65,17	61,12	59,56
	25	64,50	60,77	58,98
	35	64,01	60,58	58,60
	45	63,47	60,37	58,17
EtOH	10	61,78	59,69	56,82
	25	61,10	59,33	56,27
	40	60,41	59,14	55,53
	60	59,56	58,87	54,77
1-PrOH	10	59,88	59,11	55,29
	25	59,01	58,59	54,55
	40	58,24	58,45	53,77
	60	57,32	58,00	52,83
2-PrOH	10	56,85	58,40	52,83
	25	55,99	58,02	52,20
	40	55,52	57,71	51,53
	60	54,55	57,11	50,78
2-Me-2-PrOH	25	52,84	57,00	49,42
	40	51,38	56,48	49,00
	60	50,42	55,90	48,64
MeOEtOH	10	60,77	60,02	56,23
	25	59,98	59,63	55,47
	40	59,08	59,21	54,78
	60	58,10	58,65	53,81
EtOEtOH	10	59,42	59,35	54,93
	25	58,78	58,93	54,19
	40	57,76	58,39	53,56
	60	56,59	57,70	52,67
PrOEtOH	10	59,24	59,24	54,26
	25	58,16	58,70	53,46
	40	56,81	58,10	52,73
	60	55,74	57,51	51,94
BuOEtOH	25	58,32	59,19	53,67
	40	57,47	58,85	53,00
	60	56,21	58,00	52,20

Os valores de polaridade (E_T^{obs}) reportados para as misturas binárias são apresentados nas Tabelas A3 – A12 (Apêndice A), na forma de dependência polinomial de E_T^{obs} em relação à $\chi_{\text{Água}}$. A ordem do polinômio empregado é aquela que forneceu os melhores c.c. e ΣQ^2 .

Os valores de E_T^{obs} dos solventes puros e das misturas binárias são menores a temperaturas mais elevadas. O aumento da temperatura enfraquece as interações inter-moleculares e, conseqüentemente, diminui a solvatação dos estados fundamental e excitado da sonda. Como o último é pouco solvatado pelo meio, o aumento da temperatura não provoca grande alteração de seu nível energético. O efeito da temperatura deve ser, portanto, mais pronunciado sobre a solvatação do estado fundamental. A temperaturas mais elevadas, o estado fundamental é *menos* solvatado, ou seja, a energia de transição eletrônica (E_T) é menor. (Haak & Engberts, 1986; Zana & Eljebari, 1993).

Com os dados reportados nas Tabelas A3 – A12, foi possível construir diagramas de três dimensões, para ilustrar a dependência da polaridade em relação à composição da mistura binária e à temperatura. Tais diagramas são apresentados nas Figuras 4.2.8 – 4.2.10 para as misturas aquosas de MeOH e EtOH (WB), 2-PrOH e 2-Me-2-PrOH (QB) e EtOEtOH e BuOEtOH (MC).

MeOH / Água

EtOH / Água

Figura 4.2.8 - Diagramas de polaridade-composição do meio-temperatura de WB em mistura aquosa de MeOH e EtOH

Figura 4.2.9 - Diagramas de polaridade-composição do meio-temperatura de QB em mistura aquosa de 2-propanol e 2-Me-2-ProOH

2-Etóxietanol / Água

2-n-Butóxietanol / Água

Figura 4.2.10 - Diagramas de polaridade-composição do meio-temperatura de MC em mistura aquosa de EtOEtOH e BuOEtOH

Os dados das Tabelas A3 – A12, as frações molares efetivas das espécies presentes em solução e o novo modelo de solvatação foram usados para calcular os (ϕ) , no intervalo de 10,0 – 60,0 °C, através da eq.(4.2.12). Os resultados são apresentados nas Tabelas 4.2.7 - 4.2.15, onde a qualidade dos dados estão indicadas pelo SD, ΣQ^2 , e pela excelente concordância entre os valores experimentais e calculados de $E_T(\text{Sonda})_{\text{ROH}}$ e $E_T(\text{Sonda})_{\text{Ag}}$

Tabela 4.2.10- Parâmetros de solvatação preferencial de WB, QB e MC em mistura de MeOH / água

Mistura Binária	Sonda	T, °C	m	ϕ (Água/ROH) ^a	ϕ (ROH-Água/ROH) ^a	ϕ (ROH-Água/Água) ^a	E_T (Sonda) _{ROH} ^b	E_T (Sonda) _{Água} ^b	SD ^c	ΣQ^2 ^c
MeOH / água	WB	10	1,114	0,582	2,223	3,820	65,209 [-0,040]	70,439 [-0,012]	0,033	3,4 10 ⁻⁶
		25	1,060	0,601	2,212	3,681	64,499 [0,001]	70,012 [0,016]	0,017	8,4 10 ⁻⁷
		35	1,008	0,617	2,142	3,472	64,021 [-0,011]	69,771 [-0,001]	0,017	5,6 10 ⁻⁶
		45	0,909	0,638	1,931	3,027	63,509 [-0,039]	69,526 [-0,004]	0,044	4,0 10 ⁻⁶
	QB	10	1,066	0,360	1,262	3,506	61,129 [-0,009]	64,903 [0,017]	0,023	1,4 10 ⁻⁷
		25	0,950	0,381	1,172	3,076	60,770 [0,001]	64,800 [0,023]	0,034	-7,4 10 ⁻⁷
		35	0,892	0,410	1,080	2,634	60,575 [0]	64,589 [0,018]	0,032	1,1 10 ⁻⁵
		45	0,844	0,430	0,986	2,295	60,389 [-0,019]	64,415 [-0,005]	0,031	2,9 10 ⁻⁵
	MC	10	1,247	0,339	1,431	4,221	59,549 [0,011]	64,660 [0,030]	0,029	1,9 10 ⁻⁶
		25	1,092	0,375	1,416	3,776	58,968 [0,012]	64,558 [0,002]	0,023	4,5 10 ⁻⁶
		35	1,039	0,392	1,370	3,460	58,621 [-0,021]	64,409 [-0,029]	0,037	4,5 10 ⁻⁶
		45	0,974	0,403	1,227	3,045	58,170 [0]	64,185 [0,015]	0,039	5,4 10 ⁻⁶

a- Incertezas típicas são 2%, para (m) e 10% para ϕ (Água/ROH), ϕ (ROH-Água/ROH) e ϕ (ROH-Água/Água).

b-Calculado pela regressão. Os valores em colchetes são ΔE_T (Sonda)_{solvente} (ROH e/ou Água)= ΔE_T (Sonda)_{solvente}Experimental - ΔE_T (Sonda)_{solvente} Calculado.

c-SD = desvio padrão; ΣQ^2 = soma dos quadrados dos resíduos.

Tabela 4.2.11- Parâmetros de solvatação preferencial de WB, QB e MC em mistura de EtOH / água

Mistura Binária	Sonda	T, °C	m	ϕ (Água/ ROH) ^a	ϕ (ROH-Água /ROH) ^a	ϕ (ROH-Água /Água) ^a	E _T (Sonda) _{ROH} ^b	E _T (Sonda) _{Água} ^b	SD ^c	ΣQ^2 ^c
EtOH / água	WB	10	1,395	0,528	12,726	24,102	61,749 [0,031]	70,409 [0,033]	0,090	1,9 10 ⁻⁵
		25	1,279	0,554	11,482	20,726	61,088 [0,008]	70,169 [0,016]	0,032	1,7 10 ⁻⁶
		40	1,211	0,605	10,605	17,529	60,494 [-0,084]	69,920 [-0,019]	0,105	6,5 10 ⁻⁵
		60	1,142	0,613	9,323	15,209	59,625 [-0,063]	69,373 [-0,013]	0,073	4,5 10 ⁻⁶
	QB	10	1,295	0,311	5,987	19,251	59,652 [0,037]	65,088 [0,030]	0,034	3,6 10 ⁻⁶
		25	1,214	0,349	5,053	14,479	59,320 [0,010]	64,903 [0,017]	0,032	1,2 10 ⁻⁵
		40	1,075	0,391	3,568	9,125	59,120 [0,024]	64,399 [0,014]	0,050	4,6 10 ⁻⁸
		60	0,982	0,485	2,186	4,507	58,887 [-0,021]	63,968 [-0,012]	0,057	1,8 10 ⁻⁴
	MC	10	1,775	0,339	24,762	73,044	56,979 [-0,159]	64,583 [0,017]	0,091	6,7 10 ⁻⁷
		25	1,507	0,351	13,252	37,755	56,337 [-0,063]	64,385 [0,036]	0,062	6,0 10 ⁻⁶
		40	1,306	0,419	8,615	20,561	55,628 [-0,100]	64,150 [0,010]	0,072	2,6 10 ⁻⁷
		60	1,214	0,441	7,194	16,313	54,807 [-0,037]	63,794 [-0,001]	0,044	1,9 10 ⁻⁷

a- Incerteza típicas são 2%, para (m) e 10% para ϕ (Água/ROH), ϕ (ROH-Água/ROH) e ϕ (ROH-Água/Água).

b-Calculado pela regressão. Os valores em colchetes são $\Delta E_T(\text{Sonda})_{\text{solvente}}$ (ROH e/ou Água)= $\Delta E_T(\text{Sonda})_{\text{solvente}} - E_T(\text{Sonda})_{\text{Experimental}}$.

c- SD = desvio padrão; ΣQ^2 = soma dos quadrados dos resíduos.

Tabela 4.2.12- Parâmetros de solvatação preferencial de WB, QB e MC em mistura de 1-PrOH / água

Mistura Binária	Sonda	T, °C	m	ϕ (Água/R OH) ^a	ϕ (ROH-Água /ROH) ^a	ϕ (ROH-Água /Água) ^a	E_T (Sonda) _{ROH} ^b	E_T (Sonda) _{Água} ^b	SD ^c	ΣQ^2 ^c
1-PrOH / água	WB	10	1,855	0,256	172,026	671,977	60,016 [-0,136]	70,877 [-0,027]	0,142	$2,0 \cdot 10^{-5}$
		25	1,700	0,265	149,208	563,049	59,085 [-0,078]	70,323 [-0,043]	0,096	$1,5 \cdot 10^{-6}$
		40	1,571	0,271	135,138	498,664	58,381 [-0,141]	69,885 [-0,035]	0,084	$-4,4 \cdot 10^{-5}$
		60	1,451	0,282	125,024	443,348	57,408 [-0,087]	69,119 [-0,069]	0,139	$1,8 \cdot 10^{-5}$
	QB	10	1,481	0,289	30,352	105,352	59,141 [-0,034]	64,766 [-0,006]	0,040	$1,1 \cdot 10^{-5}$
		25	1,360	0,305	29,599	97,046	58,650 [-0,060]	64,546 [-0,016]	0,032	$2,0 \cdot 10^{-7}$
		40	1,218	0,319	20,001	62,699	58,491 [-0,046]	64,250 [0]	0,032	$9,9 \cdot 10^{-7}$
		60	1,019	0,324	9,963	30,750	58,043 [-0,045]	64,034 [-0,017]	0,049	$5,7 \cdot 10^{-5}$
	MC	10	1,450	0,261	28,868	110,605	55,391 [-0,099]	64,775 [-0,025]	0,073	$4,1 \cdot 10^{-7}$
		25	1,310	0,274	23,279	84,960	54,631 [-0,078]	64,577 [-0,032]	0,077	$-7,9 \cdot 10^{-8}$
		40	1,191	0,282	18,629	66,060	53,809 [-0,035]	64,264 [-0,028]	0,010	$-1,5 \cdot 10^{-5}$
		60	1,123	0,300	17,908	59,693	52,849 [-0,019]	63,873 [-0,006]	0,085	$3,8 \cdot 10^{-5}$

a- Incertezas típicas são 2%, para (m) e 10% para $\phi(\text{Água}/\text{ROH})$, $\phi(\text{ROH-Água}/\text{ROH})$ e $\phi(\text{ROH-Água}/\text{Água})$.

b-Calculado pela regressão. Os valores em colchetes são $\Delta E_T(\text{Sonda})_{\text{Solvente}}$ (ROH e/ou Água)= $\Delta E_T(\text{Sonda})_{\text{Solvente}} - \Delta E_T(\text{Sonda})_{\text{Experimental}}$.

c-SD = desvio padrão; ΣQ^2 = soma dos quadrados dos resíduos.

Tabela 4.2.13- Parâmetros de solvatação preferencial de WB, QB e MC em mistura de 2-PrOH / água

Mistura Binária	Sonda	T, °C	m	ϕ (Água/ ROH) ^a	ϕ (ROH-Água /ROH) ^a	ϕ (ROH-Água /Água) ^a	E_T (Sonda) _{ROH} ^b	E_T (Sonda) _{Água} ^b	SD ^c	ΣQ^2 ^c
2-PrOH / água	WB	10	1,657	0,544	224,216	412,162	57,049 [-0,196]	71,067 [0,023]	0,161	-2,1 10 ⁻⁵
		25	1,573	0,551	192,625	349,592	56,173 [-0,173]	70,433 [-0,053]	0,137	8,8 10 ⁻⁷
		40	1,464	0,579	120,650	208,377	55,623 [-0,103]	69,880 [-0,068]	0,164	2,9 10 ⁻⁶
		60	1,380	0,598	102,535	171,463	54,654 [-0,104]	69,434 [-0,033]	0,099	5,5 10 ⁻⁶
	QB	10	1,291	0,392	30,621	78,115	58,420 [-0,020]	64,785 [0,015]	0,045	2,0 10 ⁻⁵
		25	1,258	0,428	26,418	61,724	58,062 [-0,042]	64,574 [-0,014]	0,036	-6,3 10 ⁻⁸
		40	1,216	0,444	23,708	53,396	57,724 [-0,014]	64,325 [-0,005]	0,029	9,0 10 ⁻⁶
		60	1,185	0,461	23,403	50,766	57,162 [-0,052]	63,902 [-0,022]	0,035	3,3 10 ⁻⁷
	MC	10	1,243	2,837	120,360	42,425	52,874 [-0,044]	64,722 [-0,046]	0,093	-1,7 10 ⁻⁴
		25	1,207	2,918	105,188	36,048	52,167 [0,033]	64,481 [-0,021]	0,094	-3,6 10 ⁻⁶
		40	1,141	3,034	73,402	24,193	51,512 [0,019]	64,217 [-0,045]	0,098	-1,6 10 ⁻⁷
		60	1,071	3,181	45,249	14,225	50,797 [-0,017]	63,810 [-0,040]	0,107	-2,6 10 ⁻⁴

a- Incertezas típicas são 2%, para (m) e 10% para ϕ (Água/ROH), ϕ (ROH-Água/ROH) e ϕ (ROH-Água/Água).

b- Calculado pela regressão. Os valores em colchetes são ΔE_T (Sonda)_{solvente} (ROH e/ou Água) = ΔE_T (Sonda)_{solvente} Experimental - ΔE_T (Sonda)_{solvente} Calculado.

c- SD = desvio padrão; ΣQ^2 = soma dos quadrados dos resíduos.

Tabela 4.2.14- Parâmetros de solvatação preferencial de WB, QB e MC em mistura de 2-Me-2-PrOH / água

Mistura Binária	Sonda	T, °C	m	ϕ (Água / ROH) ^a	ϕ (ROH-Água / ROH) ^a	ϕ (ROH-Água / Água) ^a	E_T (Sonda) _{ROH} ^b	E_T (Sonda) _{Água} ^b	SD ^c	ΣQ^2 ^c
2-Me-2-PrOH / água	WB	25	1,348	0,484	111,267	229,890	52,921 [-0,082]	70,440 [-0,022]	0,109	-6,310 ⁻⁷
		40	1,319	0,487	106,484	218,653	51,471 [-0,091]	69,896 [-0,086]	0,185	2,0 10 ⁻⁶
		60	1,140	0,493	55,218	112,004	50,437 [-0,017]	68,444 [-0,064]	0,212	1,7 10 ⁻⁵
	QB	25	1,148	0,364	21,713	59,651	57,010 [-0,007]	64,686 [-0,029]	0,029	-8,8 10 ⁻⁸
		40	1,119	0,398	19,641	49,349	56,498 [-0,018]	64,551 [-0,010]	0,050	-3,8 10 ⁻⁷
		60	1,081	0,409	18,821	46,017	55,904 [-0,001]	64,190 [-0,004]	0,068	4,4 10 ⁻⁴
	MC	25	1,195	0,554	18,283	33,002	49,465 [-0,047]	64,442 [-0,041]	0,097	8,6 10 ⁻⁷
		40	1,017	0,460	15,096	32,817	48,991 [0,009]	64,051 [0,009]	0,128	6,2 10 ⁻⁵
		60	0,970	0,383	11,595	30,274	48,662 [-0,018]	63,738 [0,008]	0,077	2,5 10 ⁻⁴

a- Incertezas típicas são 2%, para (m) e 10% para ϕ (Água/ROH), ϕ (ROH-Água/ROH) e ϕ (ROH-Água/Água).

b-Calculado pela regressão. Os valores em colchetes são $\Delta E_T(\text{Sonda})_{\text{solvente}}$ (ROH e/ou Água) = $\Delta E_T(\text{Sonda})_{\text{solvente}}$ Experimental - $\Delta E_T(\text{Sonda})_{\text{solvente}}$ Calculado.

c- SD = desvio padrão; ΣQ^2 = soma dos quadrados dos resíduos.

Tabela 4.2.15- Parâmetros de solvatação preferencial de WB, QB e MC em mistura de MeOEtOH / água

Mistura Binária	Sonda	T, °C	m	ϕ (Água /ROH) ^a	ϕ (ROH-Água /ROH) ^a	ϕ (ROH-Água /Água) ^a	E_T (Sonda) _{ROH} ^b	E_T (Sonda) _{Água} ^b	SD ^c	ΣQ^2 ^c
MeOEtOH / água	WB	10	1,347	0,444	8,128	18,306	60,753 [0,015]	70,595 [0,047]	0,044	$2,8 \cdot 10^{-5}$
		25	1,174	0,479	5,659	11,814	59,964 [0,013]	70,202 [0,036]	0,028	$-7,6 \cdot 10^{-6}$
		40	1,123	0,508	4,819	9,486	59,124 [-0,046]	69,796 [-0,002]	0,138	$8,9 \cdot 10^{-5}$
		60	1,039	0,598	4,677	7,821	58,143 [-0,048]	69,318 [-0,083]	0,123	$-8,8 \cdot 10^{-6}$
	QB	10	1,416	0,299	6,634	22,187	60,027 [-0,007]	65,037 [-0,027]	0,090	$3,7 \cdot 10^{-4}$
		25	1,310	0,341	4,855	14,238	59,644 [-0,016]	64,706 [-0,003]	0,064	$1,0 \cdot 10^{-4}$
		40	1,152	0,464	4,643	10,006	59,206 [0,001]	64,398 [-0,011]	0,075	$5,4 \cdot 10^{-4}$
		60	1,049	0,677	4,269	6,306	58,671 [-0,021]	64,076 [-0,021]	0,106	$1,8 \cdot 10^{-4}$
	MC	10	1,398	0,289	9,673	33,471	56,273 [-0,043]	64,733 [-0,081]	0,106	$4,0 \cdot 10^{-5}$
		25	1,262	0,318	6,888	21,660	54,513 [-0,045]	64,501 [-0,095]	0,131	$1,2 \cdot 10^{-5}$
		40	1,155	0,536	6,138	11,451	54,807 [-0,028]	64,134 [-0,027]	0,084	$-4,2 \cdot 10^{-6}$
		60	1,118	0,593	5,654	9,535	53,882 [-0,072]	63,847 [-0,047]	0,091	$2,8 \cdot 10^{-5}$

a- Incertezas típicas são 2%, para (m) e 10% para ϕ (Água/ROH), ϕ (ROH-Água/ROH) e ϕ (ROH-Água/Água).

b- Calculado pela regressão. Os valores em colchetes são ΔE_T (Sonda)_{solvente} (ROH e/ou Água) = ΔE_T (Sonda)_{solvente} Experimental - ΔE_T (Sonda)_{solvente} Calculado.

c- SD = desvio padrão; ΣQ^2 = soma dos quadrados dos resíduos.

Tabela 4.2.16- Parâmetros de solvatação preferencial de WB, QB e MC em mistura de EtOEtOH / água

Mistura Binária	Sonda	T, °C	m	ϕ (Água/ROH) ^a	ϕ (ROH-Água/ROH) ^a	ϕ (ROH-Água/Água) ^a	E_T (Sonda) _{ROH} ^b	E_T (Sonda) _{Água} ^b	SD ^c	ΣQ^2 ^c
EtOEtOH / água	WB	10	1,532	0,378	55,137	145,865	59,471 [-0,051]	70,886 [0,034]	0,094	2,7 10 ⁻⁶
		25	1,293	0,415	23,468	56,549	58,805 [-0,025]	70,531 [0,009]	0,068	2,8 10 ⁻⁶
		40	1,157	0,587	19,261	32,813	57,766 [-0,006]	70,038 [0,007]	0,056	2,3 10 ⁻⁵
		60	1,115	0,661	18,815	28,464	56,611 [-0,021]	69,290 [0,002]	0,071	3,1 10 ⁻⁶
	QB	10	1,329	0,274	17,095	62,391	59,370 [-0,017]	64,850 [-0,010]	0,031	1,3 10 ⁻⁵
		25	1,235	0,315	11,834	37,568	58,933 [0,005]	64,509 [0,003]	0,056	4,5 10 ⁻⁵
		40	1,047	0,411	6,213	15,117	58,421 [-0,032]	64,291 [-0,004]	0,071	1,7 10 ⁻⁴
		60	0,904	0,533	3,551	6,662	57,704 [-0,004]	63,955 [-0,006]	0,065	3,3 10 ⁻⁵
	MC	10	1,314	0,251	20,610	82,112	55,071 [-0,140]	64,860 [-0,040]	0,105	2,8 10 ⁻⁶
		25	1,188	0,288	13,106	45,507	54,234 [-0,045]	64,531 [-0,017]	0,079	1,2 10 ⁻⁴
		40	1,021	0,367	6,273	17,093	53,547 [0,014]	64,238 [-0,015]	0,061	4,7 10 ⁻⁶
		60	0,976	0,454	5,640	12,423	52,639 [0,029]	63,834 [-0,022]	0,109	4,6 10 ⁻⁵

a- Incertezas típicas são 2%, para (m) e 10% para ϕ (Água/ROH), ϕ (ROH-Água/ROH) e ϕ (ROH-Água/Água).

b-Calculado pela regressão. Os valores em colchetes são $\Delta E_T(\text{Sonda})_{\text{solvente}}$ (ROH e/ou Água)= $\Delta E_T(\text{Sonda})_{\text{solvente}}$ Experimental

- $\Delta E_T(\text{Sonda})_{\text{solvente}}$ Calculado.

c- SD = desvio padrão; ΣQ^2 = soma dos quadrados dos resíduos.

Tabela 4.2.17- Parâmetros de solvatação preferencial de WB, QB e MC em mistura de ProEtOH / água

Mistura Binária	Sonda	T, °C	m	ϕ (Água / ROH) ^a	ϕ (ROH-Água / ROH) ^a	ϕ (ROH-Água / Água) ^a	E _T (Sonda) _{ROH} ^b	E _T (Sonda) _{Água} ^b	SD ^c	ΣQ^2 ^c
ProEtOH / água	WB	10	1,382	0,221	63,003	285,081	59,414 [-0,174]	70,827 [0,047]	0,176	1,6 10 ⁻⁵
		25	1,101	0,285	27,209	95,470	58,233 [-0,073]	70,322 [-0,042]	0,225	3,7 10 ⁻⁵
		40	1,014	0,394	25,170	63,883	56,852 [-0,042]	69,764 [-0,024]	0,122	1,4 10 ⁻⁷
		60	0,918	0,454	17,610	38,789	55,757 [-0,017]	69,210 [-0,023]	0,196	1,0 10 ⁻⁵
	QB	10	1,194	0,163	17,252	105,840	59,252 [-0,010]	64,868 [0,002]	0,037	1,4 10 ⁻⁵
		25	1,062	0,281	15,253	54,281	58,729 [-0,029]	64,696 [-0,009]	0,055	3,4 10 ⁻⁵
		40	0,922	0,342	6,499	19,003	58,099 [0,001]	64,428 [0,004]	0,051	3,7 10 ⁻⁵
		60	0,836	0,411	4,268	10,384	57,528 [-0,014]	64,111 [-0,004]	0,057	3,3 10 ⁻⁵
	MC	10	1,278	0,211	47,227	223,825	54,369 [-0,109]	64,872 [-0,032]	0,129	2,7 10 ⁻⁵
		25	1,052	0,250	17,330	69,320	53,550 [-0,089]	64,491 [-0,032]	0,128	1,8 10 ⁻⁵
		40	0,933	0,313	9,230	29,489	52,771 [-0,037]	64,230 [-0,016]	0,081	9,7 10 ⁻⁶
		60	0,896	0,361	7,099	19,665	51,943 [-0,006]	63,818 [-0,008]	0,088	1,0 10 ⁻⁵

a- Incertezas típicas são 2%, para (m) e 10% para ϕ (Água/ROH), ϕ (ROH-Água/ROH) e ϕ (ROH-Água/Água).

b-Calculado pela regressão. Os valores em colchetes são $\Delta E_T(\text{Sonda})_{\text{Solvente}}$ (ROH e/ou Água)= $\Delta E_T(\text{Sonda})_{\text{Solvente}} - \Delta E_T(\text{Sonda})_{\text{Solvente Experimental}}$.

c- SD = desvio padrão; ΣQ^2 = soma dos quadrados dos resíduos.

Tabela 4.2.18- Parâmetros de solvatação preferencial de WB, QB e MC em mistura de BuOEtOH / água

Mistura Binária	Sonda	T, °C	m	ϕ (Água /ROH) ^a	ϕ (ROH-Água /ROH) ^a	ϕ (ROH-Água /Água) ^a	E_T (Sonda) _{ROH} ^b	E_T (Sonda) _{Água} ^b	SD ^c	ΣQ^2 ^c
BuOEtOH / água	WB	10	1,067	0,173	60,567	350,098	58,370 [-0,050]	70,591 [-0,006]	0,086	1,2 10 ⁻⁶
		25	0,992	0,192	56,440	293,958	57,470 [0]	70,153 [-0,010]	0,069	2,5 10 ⁻⁵
		40	0,872	0,210	37,861	199,900	56,243 [-0,033]	69,502 [-0,002]	0,152	1,2 10 ⁻⁵
	QB	10	1,074	0,171	23,540	137,661	59,172 [0,028]	64,629 [0,003]	0,034	7,2 10 ⁻⁶
		25	0,990	0,238	16,459	69,155	58,868 [0,022]	64,421 [0,002]	0,065	2,1 10 ⁻⁵
		40	0,891	0,291	13,267	45,591	58,026 [0,034]	64,173 [0,014]	0,095	1,5 10 ⁻⁵
	MC	10	1,008	0,205	16,324	79,629	53,680 [0,009]	64,527 [0,023]	0,166	4,5 10 ⁻⁵
		25	0,979	0,227	14,326	63,110	52,893 [0,107]	64,426 [0,037]	0,200	4,7 10 ⁻⁵
		40	0,902	0,386	9,684	25,088	52,114 [0,084]	64,073 [0,052]	0,204	3,6 10 ⁻⁵

a- Incertezas típicas são 2%, para (m) e 10% para ϕ (Água/ROH), ϕ (ROH-Água/ROH) e ϕ (ROH-Água/Água).

b- Calculado pela regressão. Os valores em colchetes são $\Delta E_T(\text{Sonda})_{\text{solvente}}$ (ROH e/ou Água) = $\Delta E_T(\text{Sonda})_{\text{solvente}}$ Experimental – $\Delta E_T(\text{Sonda})_{\text{solvente}}$ Calculado.

c- SD = desvio padrão; ΣQ^2 = soma dos quadrados dos resíduos.

Na análise dos parâmetros de solvatação, é importante destacar que as sondas atuam como receptores de ligações de H, além de sofrer interações hidrofóbicas com as cadeias alquílicas dos ROH e dos complexos ROH-Água. Os parâmetros de solvatação apresentados nas Tabelas 4.2.7-4.2.15 serão discutidos na seguinte ordem:

- 1- Efeito da temperatura sobre (m) e os diferentes ϕ .
- 2- Dependência de ϕ em relação às propriedades das sondas e dos solventes próticos.

As principais considerações a respeito do efeito da temperatura sobre os parâmetros de solvatação preferencial são as seguintes:

a- O aumento da temperatura provoca um aumento de $\phi_{(\text{Água/ROH})}$. Este resultado pode ser entendido através da análise do efeito da temperatura sobre os valores de E_T dos solventes puros ($E_T(\text{Sonda})_{\text{Solvente}}$). Quanto maior a variação de $E_T(\text{Sonda})_{\text{Solvente}}$ com a temperatura, mais fraca a interação sonda-solvente. Esta variação pode ser determinada a partir do coeficiente angular de gráficos de $E_T(\text{Sonda})_{\text{Solvente}}$ versus T ; $\Delta E_T(\text{Sonda})_{\text{Solvente}}/\Delta T$ ($\text{cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$). Na Tabela 4.2.16, estão reunidos os valores de $\Delta E_T(\text{Sonda})_{\text{Solvente}}$ para todos os solventes puros. A ordem resultante é $|\Delta E_T(\text{Sonda})_{\text{ROH}}| > |\Delta E_T(\text{Sonda})_{\text{Água}}|$, o que indica que as interações sonda-solvente prótico são mais afetadas pela temperatura do que as interações sonda-água. Portanto, com o aumento da temperatura a fração quebrada das ligações sonda-solvente é maior que a das sonda-água, ocasionando uma queda de concentração de ROH na camada de solvatação da sonda, que é refletido num aumento de $\phi_{(\text{Água/ROH})}$ com a temperatura.

Tabela 4.2.19- Energias de dessolvatação das sondas WB, QB e MC nos solvents polares próticos estudados

Sonda	Solvente	$\Delta E_T(\text{solvente})/\Delta T$, cal mol ⁻¹ K ⁻¹ ^a	$E_T(10^\circ\text{C}) - E_T(60^\circ\text{C})$, kcal mol ⁻¹ ^b
WB	Água	31,0	1,6
	MeOH	-48,4	
	EtOH	-46,2	2,1
	1-PrOH	-51,0	2,6
	2- PrOH	-44,7	2,4
	2-Me-2-PrOH	-68,0	
	MeOEtOH	-55,1	2,6
	EtOEtOH	-57,8	2,9
	PrOEtOH	-71,3	3,7
	BuOEtOH	-70,3	
QB	água	17,0	0,9
	MeOH	-21,3	
	EtOH	-16,3	0,8
	1-PrOH	-21,0	1,1
	2- PrOH	-25,5	1,3
	2-Me-2-PrOH	-30,8	
	MeOEtOH	-27,3	1,4
	EtOEtOH	-33,4	1,7
	PrOEtOH	-34,9	1,7
	BuOEtOH	-38,0	
MC	água	19,0	1,0
	MeOH	-39,5	
	EtOH	-41,7	2,2
	1- PrOH	-49,4	2,5
	2- PrOH	-41,2	2,1
	2-Me-2-PrOH	-23,1	
	MeOEtOH	-47,2	2,4
	EtOEtOH	-45,1	2,4
	PrOEtOH	-46,4	2,4
	BuOEtOH	-52,4	

a- Incertezas típicas nos valores de $\Delta E_T(\text{solvente})/\Delta T$ são de $\pm 10\%$; b- Incertezas típicas nos valores de $E_T(10^\circ\text{C}) - E_T(60^\circ\text{C})$ são de $\pm 0,4$ para WB e MC e 0,2 para QB.

b- Os parâmetros $\Phi_{(\text{ROH-Água/ROH})}$ e $\Phi_{(\text{ROH-Água/Água})}$ diminuem com o aumento da temperatura, ou seja o solvente misto desloca menos seus precursores com aumento da temperatura. O fato de que K_{assoc} diminui com aumento de T indica que as interações entre os dois componentes devem se enfraquecer na mesma direção. Dados experimentais, e cálculos teóricos mostram que a tendência de formação de “clusters” aumenta com aumento de T (Harris & Newitt, 1999; Marcus, 1999; Nishikawa et al, 1989; Shulgin & Ruckenstein, 1999 a e b). Portanto, o aumento de T compromete a formação da espécie ROH-Água e, conseqüentemente, sua capacidade de deslocar moléculas de ROH e de água da camada de solvatação da sonda.

c- Para todas as sondas e misturas estudadas, o valor de (m) diminui com o aumento de T, indicando uma dessolvatação das sondas provocada pela temperatura crescente.

A comparação dos fatores de fracionamento de solvente obtidos para os nove solventes próticos suscita a seguinte discussão:

Quanto ao parâmetro $\Phi_{(\text{Água/ROH})}$:

a- Para todas as sondas, em todo intervalo de temperatura estudado, $\Phi_{(\text{Água/ROH})}$ são <1,0, o que indica que o álcool prevalece sobre a água na competição pela camada de solvatação. Conforme discutido anteriormente, a capacidade da água em doar ligação de H para a sonda é maior que a do ROH. Então, o fato de ROH conseguir deslocar a água da camada de solvatação da sonda revela que as interações hidrofóbicas, existentes somente entre a sonda e ROH, exercem papel importante na solvatação.

b- A comparação dos parâmetros $\Phi_{(\text{Água/ROH})}$ revela que estes diminuem na ordem $\Phi_{(\text{Água/ROH}),\text{WB}} > \Phi_{(\text{Água/ROH}),\text{QB}} > \Phi_{(\text{Água/ROH}),\text{MC}}$. Os coeficientes de partição das sondas entre n-octanol e água, log P, parâmetro indicativo de hidrofobicidade, são: 1,79; - 0,63 e -1,94, para WB, QB e MC, respectivamente. Os pKa são: WB (4,78); QB (6,80); MC (8,37) (Davison & Jencks, 1969).

Portanto, das três sondas, WB é a mais hidrofóbica e menos básica e deveria interagir mais fortemente com o álcool, apresentando o menor valor de $\Phi(\text{Água}/\text{ROH})$. O fato da substituição de moléculas de álcool por moléculas de água na camada de solvatação de WB ser mais fácil do que no caso de QB e MC, pode ser resultado do favorecimento a ligações de hidrogênio proporcionado pela sua estrutura, conforme discutido na parte 4.1 de Resultados e Discussões (Bavoux & Michel, 1974; Chandramani & Devaraj, 1980).

c- Considerando somente o pKa do solvente orgânico, o seguinte comportamento seria esperado: quanto mais ácido o álcool, mais difícil sua substituição pela água na camada de solvatação das sondas e menor o valor de $\Phi(\text{Água}/\text{ROH})$. Os álcoois MeOH, EtOH e 1-PrOH possuem pKa iguais a 15,5; 15,9 e 16,1, respectivamente. Porém a ordem observada é: $\Phi(\text{Água}/\text{ROH})_{\text{MeOH}} > \Phi(\text{Água}/\text{ROH})_{\text{EtOH}} > \Phi(\text{Água}/\text{ROH})_{\text{1-PrOH}}$, ou seja, a inversa daquela esperada. Este resultado mostra a importância das interações hidrofóbicas ROH-sonda: álcoois de cadeia mais longa interagem mais fortemente com as sondas e apresentam menores $\Phi(\text{Água}/\text{ROH})$.

d- Apesar de apresentar maior pKa, e maior impedimento estereoespacial à formação de ligações de hidrogênio com a sonda, 2-Me-2-PrOH é menos deslocado do que 2-propanol da camada de solvatação das sondas, ou seja, $\Phi(\text{Água}/\text{ROH})_{\text{2-Me-2-PrOH}} > \Phi(\text{Água}/\text{ROH})_{\text{2-PrOH}}$. Esta ordem foi observada, provavelmente, porque a maior hidrofobicidade do primeiro álcool supera o efeito desfavorável da sua basicidade.

e- No caso dos 2-alcóxietanois, para cada sonda, a ordem observada para $\Phi(\text{Água}/\text{ROH})$ é: MeOEtOH > EtOEtOH > PrOEtOH > BuOEtOH, com a única exceção de WB a 40 °C, em que a ordem de MeOEtOH e EtOEtOH é inversa. Esta ordem mostra que quanto maior o comprimento da cadeia alquílica do 2-alcóxietanol, mais pronunciada é a solvatação preferencial da sonda pelo

mesmo, outra indicação da importância das interações hidrofóbicas entre sonda e solvente.

Quanto aos parâmetros $\Phi_{(ROH-Água/ROH)}$ e $\Phi_{(ROH-Água/Água)}$:

a- Para todas as misturas e sondas empregadas, os parâmetros $\Phi_{(ROH-Água/ROH)}$ e $\Phi_{(ROH-Água/Água)}$ são superiores a 1,0, o que indica que, das três espécies presentes em solução, o agregado ROH-Água é a mais eficiente na solvatação das sondas, conseguindo deslocar moléculas de ROH e água.

b- $\Phi_{(ROH-Água/Água)} > \Phi_{(ROH-Água/ROH)}$ correspondentes, revelando uma maior facilidade da espécie ROH-Água em deslocar água do que ROH da camada de solvatação. Note que o a espécie (ROH-Água) solvata a sonda por ligações de H e interações hidrofóbicas. Enquanto os dois mecanismos são operantes para ROH, somente um, ligações de H, é operante para a água, o que explica a ordem acima mostrada.

f- Em relação aos 2-alcóxietaóis, para cada sonda, a ordem observada em $\Phi_{(ROH-Água/ROH)}$ e $\Phi_{(ROH-Água/Água)}$ é: BuOEtOH > PrOEtOH > EtOEtOH > MeOEtOH, com apenas uma exceção num conjunto de 72 dados - WB em BuOEtOH a 10 °C. Esta ordem revela que a solvatação preferencial da sonda pela espécie ROH-Água aumenta em função do aumento da hidrofobicidade do seu componente orgânico. Tal conclusão está de acordo com a ordem observado para $\Phi_{(Água/ROH)}$, e o fato que $\Phi_{(ROH-Água/Água)} > \Phi_{(ROH-Água/ROH)}$, discutidos anteriormente.

Correlação dos parâmetros de solvatação com às propriedades dos solventes próticos

Procurou-se, também, determinar a dependência de (ϕ) em relação à propriedades de ROH, através de correlação múltipla entre $\phi(\text{Água/ROH})$ e parâmetros que expressem tais propriedades. Para que as correlações tivessem significado estatístico, considerando que foram investigados nove solventes, decidiu-se limitar o número de propriedades destes (a serem usadas na correlação) a apenas duas, acidez e hidrofobicidade. Deste modo, os valores de $\phi(\text{Água/ROH})$ a 25,0 °C, foram submetidos a uma regressão múltipla em função do pKa e do volume intrínseco de McGowan (Tabela 4.2.3). Tal volume é usado em correlações de estrutura e propriedade preferivelmente ao volume molar (massa molecular dividida pela densidade), já que este último reflete também as interações entre as próprias moléculas de solvente no líquido (Abraham & McGowan, 1987; Abraham, 1990). Na tabela 4.2.17, encontram-se os diferentes (ϕ) para todas as misturas aquosas de solventes próticos estudados a 25,0 °C.

Tabela 4.2.20- Valores de calculados para todas as misturas aquosas de solventes próticos a 25,0 °C

Sonda	Solvente Prótico	ϕ (Água/ROH)	ϕ (ROH-Água/ROH)	ϕ (ROH-Água/Água)
WB	MeOH	0,601	2,212	3,681
	EtOH	0,554	11,482	20,726
	1-PrOH	0,265	149,208	563,049
	2-PrOH	0,551	192,625	349,592
	2-Me-2-PrOH	0,484	111,267	229,890
	MeOEtOH	0,479	5,659	11,814
	EtOEtOH	0,415	23,468	56,549
	PrOEtOH	0,285	27,209	95,470
	BuOEtOH	0,192	56,440	293,958

continua

continuação

Sonda	Solvente Prótico	ϕ (Água/ROH)	ϕ (ROH-Água/ROH)	ϕ (ROH- Água/Água)
QB	MeOH	0,381	1,172	3,076
	EtOH	0,349	5,053	14,479
	1-PrOH	0,305	29,599	97,046
	2-PrOH	0,428	26,418	61,724
	2-Me-2- PrOH	0,364	21,713	59,651
	MeOEtOH	0,341	4,855	14,238
	EtOEtOH	0,315	11,834	37,568
	PrOEtOH	0,281	15,253	54,281
	BuOEtOH	0,238	16,459	69,155
MC	MeOH	0,375	1,416	3,776
	EtOH	0,351	13,252	37,755
	1-PrOH	0,274	23,279	84,960
	2-PrOH	2,918	105,188	36,048
	2-Me-2- PrOH	0,554	18,283	33,002
	MeOEtOH	0,318	6,888	21,660
	EtOEtOH	0,288	13,106	45,507
	PrOEtOH	0,250	17,330	69,320
	BuOEtOH	0,227	14,326	63,110

Usando dados dos nove solventes, obtiveram-se valores modestos de c.c. ($\leq 0,80$). Como o efeito estérico aumenta consideravelmente com o número de substituintes (Coleman & Murray, 1992; Kingston & Symons, 1973; Symons, 1986), optou-se pela exclusão dos dados de 2-PrOH e 2-Me-2-PrOH, o que resultou nas eq.(4.2.21)-(4.2.23), referentes ao $\phi(\text{Água/ROH})$ de WB, QB e MC, respectivamente,

$$(WB) \quad \phi(\text{Água/ROH}) = 3,332 - 0,163 \text{ pKa} - 0,620 V_X \quad \text{c.c.} = 0,8617$$

4.2.21

$$(MC) \quad \Phi_{(\text{Água}/\text{ROH})} = 0,972 - 0,0343 \text{ pKa} - 0,213 V_x \quad \text{c.c.} = 0,944 \quad 4.2.23$$

Os c.c. são satisfatórios, em face das dificuldades envolvidas em correlações de multi-parâmetros, como foi discutido por Politzer & Murray (1994). Se as eq.(4.2.21)-(4.2.23) forem escritas na forma geral: $\phi = \text{constante} - a \text{ pKa} - b V_x$, então, $|b| > |a|$ para uma mesma sonda, indicando que a hidrofobicidade do ROH tem maior influência sobre $\Phi_{(\text{Água}/\text{ROH})}$ do que sua acidez. O coeficiente $|b|$ diminui na ordem: WB > MC ~ QB, ou seja, na mesma direção em que o caráter hidrofóbico das sondas diminui.

Os fatores $\Phi_{(\text{ROH-Água}/\text{ROH})}$ e $\Phi_{(\text{ROH-Água}/\text{Água})}$ também foram correlacionados com pKa e V_x e, embora os coeficientes de correlação múltipla resultantes tenham sido inferiores aos das eq.(4.2.21)-(4.2.23) (c.c. = 0,57 a 0,77 e 0,64 a 0,92, respectivamente), as mesmas tendências com relação aos coeficientes "a" e "b" foram observadas. A falta de melhores correlações pode ser atribuída ao fato de que os parâmetros empregados (pKa e V_x) se referem ao precursor ROH e não ao complexo ROH-Água, experimentalmente inacessível.

O que deve ser destacado, no entanto, é que a doação de ligação de H pelo ROH ao átomo de oxigênio fenólico da sonda e interações hidrofóbicas entre sonda e solvente parecem ser os principais fatores que afetam a solvatação dos indicadores empregados e de outras espécies (reagentes e complexos ativados), para as quais eles sirvam de modelo.

Uso das sondas solvatocrômicas como modelos de reagentes e complexos ativados de reações químicas

Os parâmetros de ativação de reações químicas são determinados a partir da dependência dos valores das constantes de velocidade com relação à temperatura. É relevante determinar a contribuição da dessolvatação, ocasionada pelo aumento de T. A dessolvatação induzida pela temperatura

será discutida para o intervalo de 10,0 a 60,0 °C, embora as conclusões se apliquem igualmente às misturas aquosas de MeOH e BuOEtOH, estudadas em outros intervalos de T.

A fim de avaliar a contribuição da energia de dessolvatação para $\Delta H^\ddagger$, serão consideradas reações simples, para as quais a sonda WB sirva de modelo, como, por exemplo, hidrólises independentes de pH de 1-acil-1,2,4-triazol, 2,2-dicloropropionato de 4-metóxfenil e carbonato de bis (2,4-dinitrofenil). De acordo com os dados apresentados na Tabela 4.2.16, (E_T 10 °C – E_T 60 °C) varia no intervalo de 2,1 a 3,7 kcal mol⁻¹, enquanto que os valores de $\Delta H^\ddagger$ das reações citadas variam no intervalo de 7,8 a 13,5 kcal mol⁻¹ (El Seoud et al., 1997; Haak et al., 1985; Holterman et al., 1982). Isto indica que a dessolvatação induzida pelo aumento da temperatura é significativa, podendo ser responsável por 15% a 47% da entalpia de ativação de uma reação. Estas últimas considerações revelam a importância do estudo de termo-solvatocromismo na quantificação da contribuição das interações soluto-solvente para a entalpia de ativação. Note que a contribuição da dessolvatação não pode ser determinada diretamente, a partir de dados cinéticos.

4.3- Estudo de Solvatação em Soluções Aquosas de Micelas Catiônicas

Como já discutido na Introdução, diversas reações e equilíbrios químicos são afetados pela pseudo-fase micelar, um efeito que envolve contribuição do efeito da polaridade e força iônica apresentadas por esta região, e, no caso de micelas iônicas, do efeito da carga interfacial. O conhecimento das propriedades microscópicas da água presente na região interfacial de agregados micelares é primordial para a compreensão dos efeitos destes sobre fenômenos químicos. Isto porque a água interfacial está envolvida na solvatação de reagentes e complexos ativados, na solvatação de grupos hidrofílicos e contra-íons dos tensoativos, assim como na transferência de prótons. Uma propriedade microscópica importante da água interfacial é a sua polaridade, determinada com o emprego de sondas solvatocrômicas e que permite o cálculo da concentração de água presente na interface micelar. Nesta etapa do trabalho, foram investigadas a polaridade e concentração da água interfacial de micelas catiônicas, através de sondas solvatocrômicas. Esta investigação envolveu duas partes: na primeira, determinou-se o efeito do aumento de volume do grupo hidrofílico sobre a polaridade e concentração de água interfacial, enquanto que, na segunda, verificou-se a capacidade das sondas solvatocrômicas de detectar a mudança de geometria de micelas, de esférica para cilíndrica, promovida pelo aumento da concentração de tensoativo e/ou pela inclusão de aditivos à solução micelar.

O emprego de sondas solvatocrômicas no estudo de soluções micelares permite investigar diferentes micro-ambientes da micela, uma vez que o sítio (médio) de solubilização micelar de um substrato depende da sua carga e de seu caráter hidrofílico/ hidrofóbico, assim como da carga e estrutura do tensoativo, conforme discutido na Introdução. Neste estudo, é determinada a polaridade microscópica da água interfacial de micelas aquosas, E_T^{mic} , que é,

posteriormente, convertida em concentração de água na região interfacial, a partir de dados de polaridade de misturas binárias, água-solvente orgânico.

No estudo da polaridade da água interfacial, a sonda solvatocrômica é dissolvida em soluções micelares de diferentes concentrações de tensoativo, o comprimento de onda de máxima absorção de sua banda de absorção $\pi \rightarrow \pi^*$, $\lambda_{\text{máx}}$, é medido e a polaridade observada, E_T^{obs} , é calculada, de acordo com eq.(1.3), apresentada na Introdução. A polaridade observada, E_T^{obs} , reportada pela sonda solvatocrômica, é uma média das contribuições das frações de sonda nos dois ambientes em que a mesma se particiona: seio aquoso ($E_T^{\text{água}}$) e interface micelar (E_T^{mic}). Note que a polaridade microscópica da água interfacial refere-se àquela medida pela fração de sonda ligada à micela, f_{mic} . A determinação de E_T^{mic} envolve o seguinte procedimento (Novaki & EL Seoud, 2000; Perussi et al., 1995):

a- Determinação da absorbância da sonda na ausência de tensoativo ($A_{\text{água}}$), e da sonda ligada à micela (A_{mic}) através do ajuste da eq.(4.3.1) aos dados de absorbância observada (A_{obs}) em função da concentração do tensoativo micelizado. Os termos K_{assoc} , c.m.c. e n referem-se à constante de associação da sonda à micela, à concentração micelar crítica do tensoativo e ao número de monômeros de tensoativos associados com cada molécula de sonda ($n = 1$, para QB e QBS, e $n = 2$, para RB e WB), respectivamente.

$$A_{\text{obs}} = A_{\text{água}} + \{ (A_{\text{mic}} - A_{\text{água}}) / (1 / (K_{\text{assoc}} ([\text{tensoativo}] - \text{c.m.c.})^n + 1)) \} \quad 4.3.1$$

Os valores de A_{obs} , $A_{\text{água}}$, $[\text{tensoativo}]$ e c.m.c são determinados experimentalmente, enquanto que os valores de A_{mic} e K_{assoc} são obtidos pela regressão não linear com dados referentes a diferentes comprimentos de onda.

b- Determinação f_{mic} , a partir da absorbância da sonda, A_{obs} , em dois comprimentos de onda diferentes, λ_1 e λ_2 , como mostrado nas eq.(4.3.2) e (4.3.3):

$$A_{\text{obs},\lambda 1} = (A_{\text{água},\lambda 1} \times f_{\text{água}}) + (A_{\text{mic},\lambda 1} \times f_{\text{mic}}) \quad 4.3.2$$

$$A_{\text{obs},\lambda 2} = (A_{\text{água},\lambda 2} \times f_{\text{água}}) + (A_{\text{mic},\lambda 2} \times f_{\text{mic}}) \quad 4.3.3$$

O rearranjo das eq.(4.3.2) e (4.3.3), resulta na eq.(4.3.4), em que $f_{\text{água}}$ representa a fração de sonda livre (não associada à micela), $A_{\text{água},\lambda i}$ a absorbância da fração de sonda livre em água, no comprimento de onda λ_i , e $A_{\text{mic},\lambda i}$ a absorbância da fração de sonda ligada à micela, no mesmo comprimento de onda, sendo este valor o obtido pelo ajuste da eq.(4.3.1) aos dados de A_{obs} em função de [tensoativo], descrito no item (a)

$$f_{\text{mic}} = \frac{A_{\text{obs},\lambda 1} - [(A_{\text{água},\lambda 1} \times A_{\text{obs},\lambda 2})/A_{\text{água},\lambda 2}]}{A_{\text{mic},\lambda 1} - [(A_{\text{mic},\lambda 2} \times A_{\text{água},\lambda 1})/A_{\text{água},\lambda 2}]} \quad 4.3.4$$

c- Cálculo da polaridade da água interfacial reportada pela fração de sonda ligada à micela, $E_{\text{T}}^{\text{mic}}$, através da eq.(4.3.5).

$$E_{\text{T}}^{\text{obs}} = E_{\text{T}}^{\text{água}} + f_{\text{mic}} (E_{\text{T}}^{\text{mic}} - E_{\text{T}}^{\text{água}}) \quad 4.3.5$$

O gráfico de $E_{\text{T}}^{\text{obs}}$ em função de f_{mic} é uma reta, cujo coeficiente angular é igual a $(E_{\text{T}}^{\text{mic}} - E_{\text{T}}^{\text{água}})$.

4.3.1- Estudo do Efeito do Volume do Grupo Hidrofílico de Tensoativo Sobre a Polaridade Microscópica da Água Interfacial de Micelas Catiônicas

O comportamento solvatocrômico das sondas RB, WB, QB e QBS foi estudado em função do comprimento do grupo R em micelas aquosas da série de tensoativos catiônicos $C_{12}H_{25}N^+R_3Br^-$: brometo de dodeciltrimetilamônio (DoMe₃ABr; R = metil), brometo de dodeciltrietilamônio (DoEt₃ABr; R = etil), dodeciltri-n-propilamônio (DoPr₃ABr; R = n-propil) e dodeciltri-n-butilamônio (DoBu₃ABr; R = n-butil).

Foram empregadas as sondas RB, WB, QB e QBS, sendo que RB, QB e QBS já haviam sido estudadas em soluções aquosas de DoMe₃ABr (Novaki & El Seoud, 2000). Estas quatro sondas foram escolhidas, porque têm hidrofobicidades diferentes e permitem a monitoração de uma ampla faixa da região interfacial, já que cada sonda deve se solubilizar num sítio (médio) diferente das demais, de acordo com seu caráter hidrofóbico. Assim, por ter um caráter mais hidrofóbico, RB deve se solubilizar numa região mais interna da micela do que a sonda QB (Drummond et al., 1986; Grieser & Drummond, 1988). A sonda QBS deve ficar na parte exterior da interface, não somente devido a seu caráter hidrofílico, mas porque é aniônica, e pode trocar com o contra-íon do tensoativo, Br⁻.

Todas as sondas empregadas são ácidos fracos, apresentando as seguintes cargas no equilíbrio: sonda sonda catiônica $\rightleftharpoons$ zwitteriônica + H⁺, sendo que a última é a forma solvatocrômica (esta afirmação refere-se ao oxigênio fenólico da sonda - não inclui o grupo SO₃⁻ de QBS). Como já discutido na Introdução, o pKa de soluto é alterado pela polaridade e carga da interface micelar. Assim, a transferência das sondas da água para a pseudo-fase micelar deve afetar o pKa das mesmas. A repulsão eletrostática entre a interface catiônica e a forma protonada da sonda deveria diminuir o pKa da mesma. O efeito do meio, por outro lado, deve provocar um aumento do pKa, porque o sítio médio de solubilização da sonda é menos polar que a água pura e, portanto, deve promover uma maior estabilização da forma protonada em relação à forma zwitteriônica, que apresenta duas cargas para serem

solvatadas. No caso das sondas e tensoativos estudados, o efeito do meio supera o efeito eletrostático, de modo que o efeito final da interface micelar é um aumento do pKa das sondas. Por causa deste aumento de pKa, foi preciso empregar pH próximo de 11, para garantir que as sondas permanecessem na forma zwitteriônica (solvatocrômica), com aumento da [tensoativo] (Novaki & El Seoud, 1999 e 2000). Não foi possível estudar RB em soluções micelares de DoBu₃ABr, porque sua forma solvatocrômica só foi detectada a partir de pH = 13, condição em que a solução se tornou turva devido a separação de fases. A sonda WB serviu como uma alternativa ao emprego de RB, já que possui estrutura e susceptibilidade à dipolaridade/polarizabilidade e à acidez do solvente semelhantes às de RB, mas seu pKa é bastante inferior (pKa(WB)=4,78 e pKa(RB) = 8,60), de acordo com o que foi discutido na parte 4.1 de Resultados e Discussão (Estudo de Solvatação em Solventes Puros).

Na Figura 4.3.1 são apresentados gráficos típicos da dependência da polaridade observada, E_T^{obs} , em relação à concentração de tensoativo, para as quatro sondas empregadas. Nestes gráficos, os pontos são experimentais e as curvas foram geradas por equações do tipo $E_T = A + B \exp(-[\text{tensoativo}]/C) + D \exp(-[\text{tensoativo}]/E)$, que forneceram o melhor ajuste, indicado pela soma dos quadrados dos resíduos (ΣQ^2). Os parâmetros resultantes destes ajustes, assim como seus respectivos ΣQ^2 , são apresentados na Tabela 4.3.1 e permitem o cálculo de E_T^{obs} a qualquer concentração de tensoativo.

Tabela 4.3.1- Coeficientes de Regressão para a Dependência de E_T^{obs} Sobre [tensoativo]^{a,b}

Tensoativo	Sonda	N ^c	A	B	C	D	E	ΣQ^2
DoMe ₃ ABr ^b	RB	10	53,33	0,457	0,019	0,55	0,286	0,005
	WB	11	62,66	38,52	0,0049	44,4	0,005	0,1891
	QB	12	62,51	2,37	0,81	-0,32		0,0013
	QBS	14	63,80	0,714	0,048	0,43	0,725	0,0035
DoEt ₃ ABr	RB	13	53,15	729,98	0,002	896,19	0,002	0,0601
	WB	13	61,83	39,4	0,007	0,134	0,065	0,227
	QB	18	59,32	5,19	2,012			0,023
	QBS	18	63,76	0,90	0,075	0,26	2,209	0,029
DoPr ₃ ABr	RB	9	52,92	68,62	0,003	0,797	0,028	
	WB	18	61,86	-42,72	0,0025	25,75	0,008	0,0528
	QB	18	62,99	1,50	0,431			0,0105
	QBS	18	62,94	1,00	0,034	1,005	0,994	0,0792
DoBu ₃ ABr	RB							
	WB	23	62,00	6,238	0,023	2,723	0,029	2,81
	QB	19	62,78	0,766	0,193			0,0112
	QBS	19	62,86	1,044	0,019	1,078	0,649	0,0426

a- A 25° C, Todos os dados foram ajustados a um decaimento exponencial do tipo: $E_T = A + B \exp(-[\text{tensoativo}]/C) + D \exp(-[\text{tensoativo}]/E)$; b – Os dados para RB, QB, QBS em DoMe₃ABr foram obtidos de Novaki & El Seoud, 2000; c - Número de concentrações de tensoativo usado na regressão; a [tensoativo] máxima foi 0,1 a 0,3 mol L⁻¹; d- ΣQ = Soma dos quadrados dos resíduos.

Figura 4.3.1- Variação de E_T^{obs} em função da [tensoativo]. As linhas verticais indicam os valores de cmc de cada tensoativo em água

A respeito da dependência de E_T^{obs} em relação à concentração de tensoativo, as seguintes observações podem ser feitas:

- Para todas as sondas empregadas, os valores de E_T^{obs} diminuem com o aumento da concentração do tensoativo. Isto porque, a concentrações inferiores à cmc, as sondas se encontram solubilizadas no seio aquoso, talvez associadas com os monômeros do tensoativo. Uma vez formados os agregados micelares, as sondas começam a se particionar entre o seio aquoso e a pseudo-fase micelar, menos polar, o que se reflete em valores de E_T^{obs} menores.
- Os valores de E_T^{obs} reportados por RB e WB são praticamente constantes a concentrações de tensoativo superiores a cmc (linhas verticais nos gráficos da Figura 4.3.1). Este resultado mostra o efeito da hidrofobicidade da sonda sobre sua associação com o tensoativo.
- Os valores de E_T^{obs} reportados por QBS também não mostram grande variação a concentrações de tensoativo superiores a cmc. Este comportamento pode indicar que a sonda QBS, embora bastante hidrofílica, está fortemente associada com a micela, funcionando como contra-íon. A interação com a interface micelar pode ocorrer através do seu oxigênio fenólico e de seu grupo sulfonato.
- A variação de E_T^{obs} em função de concentração de tensoativo reportada por QB é bastante pronunciada, mesmo a altas concentrações de tensoativo. Este resultado pode ser interpretado como uma partição incompleta desta sonda entre o seio aquoso e a pseudo-fase micelar. Esta constatação pode colocar em dúvida relatos anteriores sobre as polaridades de água interfacial, determinadas a uma única concentração de tensoativo, tipicamente $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (Banerjee et al., 1996; Berr et al., 1992; Datta et al., 1998; Donchi et al., 1980; Karukstis et al., 1998; Kessler & Wolfbeis, 1989; L'Heureux & Fragata, 1988; Maçanita et al., 1989; Melo et al., 1991; Minch & Shah, 1979; Mishra et al., 1997; Plieninger & Baumgärtel, 1982; Saroja & Samanta, 1995; Sarpal et al., 1995; Schanze et al., 1982; Vitha et al., 1996; Warr & Evans, 1988; Zana et al., 1997).

Conforme o procedimento descrito anteriormente, os valores de K_{assoc} foram obtidos através do ajuste da eq.(4.3.1) aos dados de absorvância em função de [tensoativo]. Na Figura 4.3.2, são apresentados gráficos típicos da dependência da absorvância observada (A_{obs}) de WB e QBS em relação à concentração de DoMe₃ABr e DoPr₃ABr, respectivamente. Nestes gráficos, os pontos são valores experimentais e a curva foi gerada pelo ajuste da eq.(4.3.1).

Figura 4.3.2- Dependência da absorvância observada (A_{obs}) em relação à concentração de tensoativo de WB em DoMe₃ABr, a 500nm, e QBS em DoPr₃ABr, a 510nm

Os parâmetros obtidos pelo ajuste anterior permitiram, então, a determinação dos valores de E_T^{mic} , a partir de gráficos de E_T^{obs} em função de f_{mic} . Na Figura 4.3.3, são apresentados gráficos representativos da dependência de E_T^{obs} em função de f_{mic} , para RB em DoBu₃ABr e QBS em DoEt₃ABr.

Figura 4.3.3- Gráficos representativos da dependência de E_T^{obs} em função de f_{mic} para RB em DoBu₃ABr e QBS em DoEt₃ABr

Na Tabela 4.3.2, pode-se observar como variam, em relação à estrutura da sonda e do tensoativo, os parâmetros: K_{assoc} ; E_T^{obs} a [tensoativo] = 0,05 mol L⁻¹; E_T^{mic} , polaridade microscópica calculada para sondas *ligadas* à micela. As escalas de polaridade das sondas cobrem faixas diferentes e, portanto, para que seja possível a comparação das informações fornecidas pelas quatro sondas, foi necessário a conversão das mesmas para uma escala de polaridade normalizada em relação ao TMS, $(E_T^{\text{norm}})_{\text{TMS}}$, de acordo com equação (4.3.6).

$$(E_T^{\text{norm}})_{\text{TMS}} = \frac{(E_T^{\text{mic}} - E_T^{\text{TMS}})}{(E_T^{\text{água}} - E_T^{\text{TMS}})} \quad 4.3.6$$

Os valores de E_T^{TMS} para WB, QB e QBS, empregados na eq.(4.3.6) foram determinados a partir do valor reportado por RB ($E_T(30)\text{TMS} = 30,7$ kcal mol⁻¹) e as correlações lineares entre $E_T(30)$ e as escalas de polaridade

apropriadas, $E_T(33)$, $E_T(QB)$ e $E_T(QBS)$. Estes valores são: 39,3; 47,2 e 48,0, para WB, QB e QBS, respectivamente.

Tabela 4.3.2- Relação Entre as Estruturas da Sonda e do Tensoativo e:^a

K_{assoc}^b , E_T^{obs} , E_T^{mic} , e E_T^{norm}

Tensoativo	Sonda	K_{assoc} , mol L ⁻¹	E_T^{obs} , kcal mol ^{-1 d}	E_T^{mic} e kcal mol ⁻¹	E_T^{norm}
DoMe ₃ ABr ^c	RB	18000	53,9	53,6	0,707
	WB	9000	62,7	62,7	0,761
	QB	2,7	64,4	62,8	0,902
	QBS	19	64,4	64,0	0,974
DoEt ₃ ABr	RB	35000	53,1	52,7	0,682
	WB	12000	62,1	61,8	0,725
	QB	4	64,4	61,9	0,850
	QBS	24	64,4	63,7	0,929
DoPr ₃ ABr	RB	44000	53,0	52,2	0,664
	WB	10000	62,1	61,2	0,712
	QB	6,5	64,3	61,5	0,827
	QBS	30	64,1	63,5	0,923
DoBu ₃ ABr ^f	WB	3500	63,1	60,7	0,693
	QB	13	64,4	61,3	0,815
	QBS	100	64,0	63,2	0,899

a- A 25 °C; b- A incerteza típica em K_{assoc} é $\pm 10\%$; c- Os dados de RB, QB, QBS em DoMe₃ABr são da referência 7c; d- Determinado a [tensoativo] = 0,05 mol L⁻¹; f- Instabilidade na leitura de absorvância impediu a determinação de E_T^{mic} por RB de soluções deste tensoativo.

Em todos os casos, $E_T^{obs} > E_T^{mic}$, porque E_T^{obs} é uma soma das polaridades das duas pseudo-fases, aquosa e micelar, multiplicadas por $f_{água}$ e f_{mic} , repectivamente (eq. 4.3.2). Esta constatação deixa clara a necessidade de se separar a contribuição da fração de sonda ligada à micela. A discussão dos dados reunidos na Tabela 4.3.2 será concentrada, primeiramente, na variação dos valores de K_{assoc} e, depois, na variação de valores de E_T^{mic} . Com relação aos valores de K_{assoc} :

- com exceção de WB em DoBu₃ABr, K_{assoc} para a mesma sonda aumenta conforme o volume do grupo hidrofílico do tensoativo aumenta, isto é, a

associação das sondas à micela se torna mais favorecida conforme aumenta o caráter hidrofóbico da interface.

- para um mesmo tensoativo, os valores de K_{assoc} diminuem na ordem $\text{RB} > \text{WB} > \text{QB}$, ou seja, quanto maior o caráter hidrofóbico da sonda, mais forte sua associação com a micela.
- a sonda QBS apresenta K_{assoc} maior que a sonda QB, provavelmente devido às interações eletrostáticas e troca-iônica acima mencionadas.

Finalmente, para todas as sondas, E_T^{mic} diminui com o aumento do volume do grupo hidrofílico do tensoativo, indicando que a polaridade diminui conforme aumenta o volume do grupo hidrofílico do tensoativo. Em princípio, existem duas explicações para a diminuição de E_T^{mic} em função do aumento do tamanho do grupo R:

- A variação de polaridade reflete uma desidratação gradual da interface. O aumento do grupo hidrofílico provoca a expulsão de moléculas de água da interface, diminuindo a polaridade desta região. De acordo com esta proposta, o sítio de solubilização da sonda na região interfacial deve mudar pouco com o aumento do volume do grupo hidrofílico do tensoativo.
- E_T^{mic} diminui porque conforme o volume do grupo hidrofílico se torna maior, as sondas passam a se solubilizar numa região cada vez mais interna e menos polar da micela. Segundo esta alternativa, os valores de polaridade interfacial determinados não refletem o efeito da mudança de estrutura do tensoativo sobre as propriedades micelares, mas são apenas consequência da alteração do sítio médio de solubilização das sondas.

Para determinar qual a razão da variação de E_T^{mic} com a estrutura do tensoativo, é preciso verificar se há mudança do sítio médio de solubilização das sondas, com a mudança do grupo hidrofílico de trimetilamônio para tributílamônio. Para tal fim, empregou-se RMN de ^1H em dois tipos de experimentos:

- 1- Determinação do sítio médio de solubilização das sondas nos dois tensoativos limite da série, DoMe_3ABr e DoBu_3ABr .

2- Determinação do efeito do meio sobre o deslocamento químico (δ) dos prótons da sonda, informação necessária para a confirmação do efeito da estrutura do tensoativo sobre o sítio médio de solubilização das sondas na pseudo-fase micelar.

4.3.1.1. *Determinação do sítio médio de solubilização das sondas solvatocrômicas em micelas de DoMe₃ABr e DoBu₃ABr*

Tal determinação baseia-se na análise do efeito da concentração da sonda sobre os deslocamentos químicos (δ) dos segmentos de prótons do tensoativo. As mudanças de (δ) refletem principalmente os efeitos da anisotropia (corrente de anel) da sonda. Gráficos de $\Delta\delta_{\text{tensoativo}} (= \delta_{(\text{tensoativo} + \text{sonda})} - \delta_{\text{tensoativo}})$ em função da [sonda] são lineares, sendo que o coeficiente angular da reta indica a magnitude com que cada segmento de prótons é afetado pela sonda e depende das seguintes variáveis (Chachaty, 1987):

- a- extensão do sistema de elétrons π da sonda, responsável pela blindagem/desblindagem diamagnética dos prótons do tensoativo;
- b- tempo de permanência da sonda na micela;
- c- orientação média da sonda em relação aos grupos de prótons do tensoativo.

Para uma mesma sonda, quanto maior o coeficiente angular do gráfico acima mencionado para um segmento de próton, maior o tempo de permanência da sonda nas proximidades do mesmo. Portanto, a ordem dos coeficientes angulares dos segmentos de tensoativo revela a região em que a sonda permanece mais tempo, ou seja, seu sítio médio de solubilização.

Foram empregados os dois tensoativos limite da série: DoMe₃ABr e DoBu₃ABr, cujos prótons foram designados como apresentado na Figura 4.3.4.

Figura 4.3.4- Designação dos grupos de prótons dos tensoativos investigados por RMN de ^1H

O espectro dos dois tensoativos apresenta uma única banda larga referente aos grupos metilênicos (D), devido ao acoplamento. Os sinais dos prótons metilênicos situados dos dois lados do íon de nitrogênio quaternário apresentam o mesmo deslocamento químico, não sendo possível, portanto, distingui-los, como mostrado anteriormente, por Bacaloglu et al. (1990) e Bazito et al. (1997).

Como já descrito anteriormente, a determinação do sítio médio de solubilização das sondas envolveu as seguintes etapas: medidas de (δ) do tensoativo em função das concentrações das sondas; cálculo dos valores de $\Delta\delta_{\text{tensoativo}}$ para cada segmento de próton dos dois tensoativos; construção dos gráficos de $\Delta\delta_{\text{tensoativo}}$ versus [sonda] para cada segmento de próton e determinação do coeficiente angular das retas obtidas. Tais gráficos e coeficientes ($\text{Hz} / \text{mol L}^{-1} \text{sonda}$) estão gráficos (I e II) da Figura 4.3.5, e na Tabela 4.3.3, respectivamente.

Figura 4.3.5- Gráficos típicos da dependência de $\Delta\delta_{\text{tensoativo}}$ em função da concentração da sonda, para os grupos de prótons de DoMe₃ABr (gráfico I) e DoBu₃ABr (gráfico II), na presença de WB e QBS, respectivamente. Os símbolos se referem aos seguintes grupos de prótons do tensoativo: (■) A, (●) B, (▲) C, (▼) D, (+) E, (◆)-N⁺Me₃. Por causa da equivalência de δ , os seguintes prótons de DoBu₃ABr são representados pelos mesmos símbolos: (■) A e A', (●) B e B', (▲) C e C'

Tabela 4.3.3- Valores de coeficientes angulares dos gráficos entre $\Delta\delta_{\text{tensoativo}}$ e [sonda] para os prótons dos tensoativos^a

Tensoativo / Próton	Coeficiente Angular, Hz mol L ⁻¹ , ^c		
DoMe₃ABr^b	WB	QB	QBS
-N ⁺ Me ₃	2350,1	25,5	507,7
A	4165,2	57,8	497,0
B	4775,2	72,0	475,0
C	4231,1	115,3	326,8
D	2494,8	18,6	27,0
E	2119,9	-78,6	-74,9
DoBu₃ABr	WB	QB	QBS
-N ⁺ (CH ₂) ₃ -CH ₃	823,5	13,9	440,5
A e A'	1293,7	45,3	496,9
B e B'	1251,4	44,4	440,4
C e C'	1039,4	78,9	291,4
D	1922,9	-85,1	-80,8
E	1441,8	-140,4	-213,2

a- Experimentos realizados a 500,13 MHz e a 30 °C; b- Dados para RB, QB, QBS em DoMe₃ABr foram retirados da referência 7c; c- A incerteza nestes valores é de $\pm 4\%$.

A análise dos dados apresentados na Tabela 4.3.3 permite a seguinte discussão, feita com base em valores de $|\Delta\delta_{\text{tensoativo}}|$:

a- O efeito de QBS é maior sobre os prótons presentes na interface (N⁺Me₃ e N⁺(CH₂)₃-CH₃), assim como os prótons A, B, e C, enquanto que os prótons D e E são bem menos afetados por esta sonda. Além disto, os valores de $\Delta\delta_{\text{tensoativo}}$ dos grupos de prótons (D e E) dos tensoativos DoMe₃ABr para DoBu₃ABr não são muito diferentes, ou seja, para estes dois grupos de prótons, observou-se apenas uma leve diminuição de $\Delta\delta_{\text{tensoativo}}$ mudando o tensoativo de DoMe₃ABr para DoBu₃ABr. O fato da sonda QBS afetar mais prótons do tensoativo localizados na interface micelar concorda com sua presença na parte externa da região interfacial, devido a referida troca-iônica. Este resultado está de acordo com o trabalho de Kang et al. (1991), em que se concluiu que compostos sulfonados (N-alquil-fenotiazinas) “residem” em regiões próximas à interface, enquanto que compostos estruturalmente

semelhantes, mas que não têm o referido grupo aniônico, penetram mais no interior das micelas.

b- Nos dados referentes tanto a WB, como a QB, observa-se, para cada grupo de tensoativo, a ordem de $|\Delta\delta_{\text{tensoativo}}|$: DoMe₃ABr > DoBu₃ABr, o que deve ser reflexo de diferentes orientações e tempos de residência destas sondas nas duas micelas (Novaki & El Seoud, 2000; Chachaty, 1987).

c- É possível que os resultados de WB não esclareçam a relação entre o sítio (médio) de solubilização da sonda na micela e o volume de R. Isto porque há pouco espaço disponível no agregado para uma maior penetração desta sonda, cujo comprimento é de 12,7 Å, equivalente a 87% do comprimento do monômero de DoMe₃ABr, 14,6 Å. QB, por outro lado, é bem menor, 4,8 Å e cobre apenas um terço do comprimento do monômero do tensoativo. Assim, esperam-se informações mais elucidativas a partir dos dados de QB (Novaki & El Seoud, 2000; Chachaty, 1987).

d- Para QB, a ordem observada de $|\Delta\delta_{\text{tensoativo}}|$ é a mesma para os prótons de DoMe₃ABr e DoBu₃ABr: C > B > A > (N⁺Me₃ ou N⁺(CH₂)₃-CH₃). Isto indica que esta sonda se solubiliza em *ambientes semelhantes* tanto em micelas de DoMe₃ABr como de DoBu₃ABr. Caso QB penetrasse mais nas micelas de DoBu₃ABr do que nas de DoMe₃ABr, seriam esperadas diferenças na ordem de $|\Delta\delta_{\text{tensoativo}}|$ dos segmentos de prótons dos dois tensoativos. Pode-se concluir, portanto, que o sítio (médio) de solubilização de QB é pouco dependente do volume do grupo hidrofílico do tensoativo.

4.3.1.2. Efeito do meio sobre o deslocamento químico (δ) dos prótons da sonda

Neste conjunto de experimentos, a concentração das sondas WB, QB e QBS foi mantida constante e o deslocamento químico (δ) de seus prótons foi medido em meios de diferentes polaridades para quantificar o chamado “efeito do meio” sobre δ dos prótons das mesmas. O objetivo é verificar como mudam os deslocamentos químicos (δ) dos prótons da sonda com a mudança da polaridade do meio, provocada por transferência da sonda de um solvente polar para outro menos polar. No passo seguinte, é verificado como (δ) muda

quando a sonda passa a ser solubilizada na pseudo-fase micelar. A comparação do efeito do meio com o efeito da solubilização micelar acrescenta informações importantes a respeito do sítio médio de solubilização das sondas nas micelas. Na Figura 4.3.6, são apresentadas as sondas e a correspondente designação dos prótons acompanhados por RMN de ^1H .

Figura 4.3.6- Designação dos prótons das sondas investigadas por RMN de ^1H

Para simular o efeito do meio foram empregados D_2O , solvente polar, e CH_3OD , solvente menos polar. Devido à baixa solubilidade de WB em água, empregou-se, somente para esta sonda, $\text{CH}_3\text{OD}-\text{D}_2\text{O}$ (1:1, por volume), em vez de D_2O , como solvente mais polar. De modo similar, o efeito do meio é expresso na forma de diferença de (δ) como mostrado nas eq.(4.3.7) e (4.3.8).

$$\Delta\delta_{\text{sonda/solvente}} = \delta_{\text{sonda/metanol aquoso}} - \delta_{\text{sonda/metanol}} \quad \text{para WB} \quad 4.3.7$$

$$\Delta\delta_{\text{sonda/solvente}} = \delta_{\text{sonda/água}} - \delta_{\text{sonda/metanol}} \quad \text{para QB e QBS} \quad 4.3.8$$

A transferência das sondas de um meio polar para outro menos polar resultou num deslocamento de (δ) de *todos* os prótons das três sondas para campo baixo (longe do TMS), ou seja, todos os valores de $\Delta\delta_{\text{sonda/solvente}}$ são positivos.

A seguir, foi determinado o efeito da solubilização micelar da sonda sobre (δ) de seus prótons, devido a transferência da sonda do seio da solução para o interior micelar, expresso na forma de diferença, ($\Delta\delta_{\text{sonda/micela}}$):

$$\Delta\delta_{\text{sonda/micela}} = \delta_{\text{sonda/metanol aquoso}} - \delta_{\text{sonda/micela, metanol aquoso}} \quad \text{para WB} \quad 4.3.9$$

$$\Delta\delta_{\text{sonda/micela}} = \delta_{\text{sonda/água}} - \delta_{\text{sonda/micela aquosa}} \quad \text{para QB ou QBS} \quad 4.3.10$$

A mistura $\text{CH}_3\text{OD}-\text{D}_2\text{O}$ foi o solvente de referência para WB, em vez de D_2O , como discutimos anteriormente. Na Figura 4.3.7, são apresentados os gráficos de $\Delta\delta_{\text{sonda/micela}}$ de cada próton das sondas WB, QB e QBS determinados em micelas de DoMe_3ABr e DoBu_3ABr .

Figura 4.3.7- Efeitos da solução micelar de DoMe_3ABr (●) e de DoBu_3ABr (■) sobre os deslocamentos químicos dos prótons de WB, QB e QBS

A análise dos resultados pode ser feita através da comparação dos sinais de $\Delta\delta_{\text{sonda/solvente}}$ e $\Delta\delta_{\text{sonda/micela}}$, porque a transferência das sondas do seio da solução para a micela é equivalente à transferência das mesmas de um meio mais polar para outro menos polar. Nos gráficos da Figura 4.3.7, observa-se que a maior parte dos prótons apresentou valores negativos de $\Delta\delta_{\text{sonda/micela}}$.

Por outro lado, a transferência das sondas de um meio mais polar para outro menos polar resultou em valores positivos de $\Delta\delta_{\text{sonda/solvente}}$, para todos os prótons das três sondas estudadas, como já mencionado anteriormente. Uma vez que o sinal de $\Delta\delta_{\text{sonda/solvente}}$ e $\Delta\delta_{\text{sonda/micela}}$ são opostos para a maior parte dos prótons das sondas, outros mecanismos devem contribuir para o efeito da solubilização micelar, além do efeito exercido pela polaridade do meio. Estes outros fatores serão discutidos a seguir.

A atração eletrostática entre o átomo de nitrogênio quaternário do tensoativo e o átomo de oxigênio fenóxido das sondas deve provocar uma diminuição da densidade eletrônica no anel aromático, ao qual o oxigênio fenóxido está ligado. Esta diminuição de densidade eletrônica no anel aromático afeta o deslocamento químico de seus prótons, por causa de dois fatores:

- a- diminuição da densidade eletrônica ao redor destes prótons, resultando num deslocamento de δ para campo mais baixo;
- b- diminuição da desblindagem diamagnética destes prótons pela nuvem de elétrons π do anel, resultando num deslocamento de δ para campo mais alto.

Uma vez que o efeito da anisotropia diamagnética deve ser superior ao da variação de densidade eletrônica (Chachaty, 1987; Derome, 1987), os prótons do anel fenóxido devem apresentar valores positivos de $\Delta\delta_{\text{sonda/micela}}$, como é observado para os prótons H6 e H7 de QBS, em micelas de DoMe₃ABr e DoBu₃ABr, e para os prótons H6 e H7, em micelas de DoMe₃ABr.

Da mesma forma, é provável que exista atração eletrostática entre o átomo de nitrogênio quaternário das sondas e o contra-íon dos tensoativos, provocando uma diminuição da deficiência de elétrons do anel heterocíclico das sondas. Como consequência, os deslocamentos químicos dos prótons ligados ao anel heterocíclico seriam afetados por:

- a- um aumento da densidade eletrônica ao redor destes prótons, levando a um deslocamento de δ para campo mais alto, e

b- um aumento da desblindagem diamagnética destes prótons pela nuvem de elétrons π do anel, o que resultaria num deslocamento de δ para campo mais baixo.

Com base na importância relativa destes dois efeitos, discutida anteriormente, seriam esperados valores negativos de $\Delta\delta_{\text{sonda/micela}}$ para os prótons do anel heterocíclico (H2, H3 e H4), como pode ser constatado na Figura 4.3.7.

Os valores de $\Delta\delta_{\text{sonda/micela}}$ apresentados pelos prótons de WB são claramente independentes da estrutura do grupo hidrofílico do tensoativo. Como a diferença de estrutura dos dois tensoativos está no grupo hidrofílico, este resultado indica uma maior penetração desta sonda no interior da micela.

Para a mesma sonda, o sinal de $\Delta\delta_{\text{sonda/micela}}$ apresentados por seus prótons é o mesmo em DoMe₃ABr e DoBu₃ABr, o que pode ser interpretado como mais uma indicação de interações sonda-tensoativo semelhantes, graças a sítios de solubilização semelhantes.

Todos os resultados referentes ao estudo do sítio médio de solubilização das sondas nas micelas de DoMe₃ABr e DoBu₃ABr são coerentes com trabalhos anteriores de cinética de catálise micelar na presença destas micelas (Germani et al., 1989; Bacaloglu et al., 1990; Bonan et al., 1990; Broxton et al., 1993): conforme o volume do grupo hidrofílico do tensoativo aumenta, o substrato “sente” um ambiente menos hidratado, por causa da “expulsão” de água pelo grupo hidrofílico mais volumoso.

4.3.1.3. Deteminação da Concentração de Água Interfacial

Os valores de E_T^{mic} foram transformados em $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$, através de dados solvatocrômicos das sondas em misturas de n-propanol/água e 1,4-dioxano/água. A $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ é obtida pela determinação da composição da misturas binária que apresenta $E_{T(\text{mistura binária})} = E_T^{\text{mic}}$. A conversão dos valores de E_T^{mic} foi baseada nos dados de polaridade de misturas binárias coletados na parte 4.2 de *Resultados e Discussões* desta Tese, no caso de WB e QB, e reportados por Novaki & El Seoud (1997 a e b), no caso de RB e QBS. Na

Tabela 4.3.4, é observada a dependência da $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ sobre as estruturas da sonda e do grupo hidrofílico do tensoativo, e, na Figura 4.3.8, são apresentados da variação da $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ em função do número de átomos de carbono da cadeia R do grupo hidrofílico do tensoativo.

Tabela 4.3.4- Valores de $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$, mol L⁻¹, nos sítios médios de solubilização das sondas

Tensoativo	Sonda	$[\text{água}]_{\text{interfacial}}$, mol L ⁻¹	
		Referência	
		n-Propanol/Água	1,4-Dioxano/Água
DoMe ₃ ABr ^a	RB	29,5	28,1
	WB	17,7	28,3
	QB	39,8	41,8
	QBS	44,5	46,9
DoEt ₃ ABr	RB	22,3	23,9
	WB	9,5	24,6
	QB	29,9	34,0
	QBS	40,6	44,0
DoPr ₃ ABr	RB	13,9	22,1
	WB	6,5	22,5
	QB	24,6	30,3
	QBS	37,9	42,1
DoBu ₃ ABr	WB	4,3	20,6
	QB	21,6	28,4
	QBS	33,8	39,4

a- Dados para RB, QB, QBS em DoMe₃ABr foram obtidos de Novaki & El Seoud, 2000.

Considerando a natureza particular de cada uma das misturas binárias e o fato de que o solvatocromismo é afetado pelo fenômeno de solvatação preferencial, como já discutido na parte 4.3.2 de Resultados e Discussão, a proximidade entre os valores de $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ obtidos com base nos dados de n-propanol aquoso e 1,4-dioxano aquoso é satisfatória (Tabela 4.3.4).

Figura 4.3.8- Relação entre $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ e o número de átomos de carbono da cadeia R do grupo hidrofílico de tensoativos da série $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+\text{R}_3\text{Br}^-$, para WB (●), QB (■) e QBS (▲), em 1,4-dioxano e n-propanol aquosos

As equações resultantes dos gráficos de QBS foram usadas para calcular $\Delta[\text{água}]_{\text{interfacial}} / \text{CH}_2$, ou seja, a diminuição da $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ por cada grupo metilênico de R: $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $2,4 \text{ mol L}^{-1}$ para n-propanol aquoso e 1,4-dioxano aquoso, respectivamente. Para QBS, os valores obtidos concordam com os calculados por Soldi et al. (2000) para uma solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+\text{R}_3\text{Br}^-$, a 40°C : $46 \pm 2 \text{ mol L}^{-1}$. Esta concordância é bastante satisfatória, considerando as diferentes técnicas empregadas: solvatocromismo e “seqüestro” do contra-íon do tensoativo por um íon arenodiazônio ligado à micela.

Em resumo, pode-se afirmar que:

- a polaridade da região interfacial determinada por sondas solvatocrômicas mostrou-se dependente da carga e do caráter hidrofílico / hidrofóbico da sonda, assim como da estrutura do tensoativo.
- A combinação dos resultados do estudo solvatocrômico com as informações de experimentos de RMN de ^1H permitiu a comprovação de que o aumento do

volume do grupo hidrofílico dos tensoativos da série de brometos de dodeciltrimetilamônio, $C_{12}H_{25}N^+R_3Br^-$ (R = metil, etil, n-propil e n-butil) provoca uma desidratação da região interfacial, ficando o sítio médio de solubilização das sondas praticamente inalterado (Tada et al., 2001).

4.3.2- Estudo do efeito da forma micelar sobre a polaridade microscópica da água interfacial

As propriedades das micelas são governadas, em grande parte, pela sua geometria ou formato, que por sua vez, depende de parâmetros como concentração e natureza química do tensoativo, temperatura, e a presença de aditivos orgânicos e/ou inorgânicos na solução micelar. A forma do agregado micelar é resultado de um delicado balanço de forças atrativas e repulsivas entre as moléculas de monômero do tensoativo e entre o grupo hidrofílico do tensoativo e contra-íons, no caso de micelas iônicas. Um maior detalhamento destas forças pode ser encontrado na Introdução desta tese.

Uma das ferramentas usadas para prever a geometria do agregado formado é o chamado “parâmetro de empacotamento”, (Eicke, 1982), $P = v / a_0 l$, segundo o qual a forma micelar depende da área efetiva do grupo hidrofílico (a_0), volume (v) e comprimento (l) da cadeia hidrofóbica do tensoativo. Valores de $P \leq 1/3$ indicam a formação de micelas esféricas, enquanto que micelas cilíndricas formam-se a valores de $P = 1/2$. A relação entre P e o formato estende para bicamadas planas, $P \sim 1$, e agregados inversos, $P > 1$.

Numa solução aquosa contendo micelas esféricas, o aumento da concentração de tensoativo provoca um aumento do número de agregação. Com um número maior de monômeros a ser acomodado numa mesma micela, o formato esférico deixa de ser favorecido, ocorrendo o chamado crescimento micelar unidimensional (ou longitudinal) e a conseqüente alteração de geometria de esférica para cilíndrica. Em micelas iônicas, o aumento do número de agregação é acompanhado por um aumento da associação de contra-íons à micela, para blindar as cargas dos grupos hidrofílicos, diminuindo a repulsão eletrostática entre os mesmos.

A adição de um eletrólito a uma solução de micelas iônicas, provoca um aumento da associação de contra-íons à micela. Esta maior associação promove uma diminuição da densidade de carga na interface, e dá origem a diminuição da área por grupo hidrofílico, e mudança da geometria micelar, de

esférica para cilíndrica (Weers & Scheuing, 1990). Tais efeitos de eletrólitos sobre as micelas persistem na presença de materiais graxos (álcoois e amins, por exemplo) podendo ser ainda mais pronunciados. A solubilização de um álcool graxo na micela provoca aumento nas interações hidrofóbicas (atrativas) entre as cadeias dos monômeros, resultado da substituição de uma parte do contato (desfavorável) água/grupo hidrofóbico pelo contato (favorável) entre as cadeias do tensoativo e do solubilizado (Zana, 1995).

Os agregados micelares de brometo de cetiltrimetilamônio, CTABr, e brometo de cetilpiridínio, CPyBr, podem apresentar diferentes formatos, dependendo das condições experimentais. Em concentrações baixas, estes tensoativos formam micelas esféricas, formato que pode ser alterado para cilíndrico (sphere-to-rod transition), por: aumento da concentração de tensoativo, adição de eletrólitos, especialmente que íon comum, ex: NaBr, e adição de eletrólito mais um álcool graxo (Imae et al., 1988; Kabir-Ud-Din et al., 1997 e 1999; Lindman & Mandell, 1973). Conforme já exposto, tal mudança de morfologia é normalmente acompanhada por diminuição na área/cabeça polar e no grau de dissociação micelar; ambos os fatores devem afetar a polaridade da água interfacial, E_T^{mic} .

Nesta parte do trabalho, decidiu-se verificar a viabilidade do uso de sondas solvatocrômicas na detecção da transição de geometria micelar para agregados de CTABr e CPyBr. No caso de tais sondas serem sensíveis à referida mudança de morfologia micelar, será possível, também, analisar os efeitos de tal mudança sobre a polaridade microscópica e a concentração da água interfacial. As sondas empregadas foram WB, QB e QBS, pelos mesmos motivos apresentados na parte 4.3.1 desta tese.

Foram investigados os seguintes tipos de agregados micelares:

- a) micela esférica, E, a 35 °C;
- b) micela cilíndrica provocada por altas concentrações tensoativo, $C_{[tensoativo]}$, com $[tensoativo] = 0,4$ a $0,55 \text{ mol L}^{-1}$, a 35 °C;
- c) micela cilíndrica provocada por adição de NaBr, C_{NaBr} , com $[NaBr] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$, a 35 °C; e

- d) micela cilíndrica provocada por adição de NaBr mais decanol, $C_{10}OH$, $C_{NaBr+C_{10}OH}$, na razão de de $[NaBr]/[tensoativo]=0,25$ e $[C_{10}OH]/[tensoativo]=0,15$, a 40 °C.

Todas as composições escolhidas (tensoativo + aditivo) não mostraram ser anisotrópicas (polarizador cruzado) e, nos gráficos de taxa de cisalhamento versus tensão, mostraram comportamento Newtoniano, o que significa ausência de cristais líquidos liotrópicos (Bott et al., 2002).

Os valores de polaridade observada, E_T^{obs} , foram convertidos em polaridade reduzida, E_T^r , a fim de possibilitar a comparação direta das diferentes escalas de polaridade, através da eq.(4.3.11),

$$E_T^r = \frac{E_T^{obs} - E_T^{limite}}{E_T^{Água} - E_T^{limite}} \quad 4.3.11$$

em que E_T^{limite} refere-se ao valor de E_T^{obs} determinado na maior concentração empregada de tensoativo. Os valores de $E_T^{Água}$ (kcal mol⁻¹) a 35 e 40 °C são 69,8 e 69,6, para WB; 64,7 e 64,6, para QB; e 64,7 e 64,6, para QBS, respectivamente. A dependência de E_T^r , reportada pelas três sondas, em função da [tensoativo], na presença de agregados esféricos e cilíndricos de CTABr e CPyBr, é apresentada nas Figuras 4.3.9 e 4.3.10, respectivamente.

Figura 4.3.9- Dependência da polaridade reduzida em função da $[CTABr]$ para QBS, QB e WB. Os dados foram determinados a 35 °C para os agregados E, $C_{[tensoativo]}$ e C_{NaBr} , e a 40 °C para os agregados $C_{NaBr+C_{10}OH}$

Figura 4.3.10- Dependência da polaridade reduzida em função da $[CPyBr]$ para QBS, QB e WB. Os dados foram determinados a 35 °C para os agregados E, $C_{[tensoativo]}$ e C_{NaBr} , e a 40 °C para os agregados $C_{NaBr+C_{10}OH}$

Com relação à dependência dos valores de E_T^r em função da concentração de tensoativo, é importante destacar:

- De acordo com a discussão apresentada na parte 4.3.1, os valores de E_T^r reportados pelas três sondas diminuem com o aumento da concentração de tensoativo, como resultado da solubilização e/ou associação das sondas à pseudo-fase micelar.
- Os valores de reportados por WB diminuem pouco com o aumento da concentração de tensoativo em agregados cilíndricos provocados por altas concentrações de tensoativo ou pela adição de (NaBr + C₁₀OH). Isto porque a sonda WB é bastante hidrofóbica, devendo se solubilizar completamente no interior destes agregados tão logo se formem.
- Os valores reportados por QBS em agregados cilíndricos (gráficos não apresentados) também variam pouco com [tensoativo], provavelmente porque esta sonda se associa quase completamente à micela, devido a interação eletrostática entre a sonda aniônica e a interface catiônica (Hassan & Yakhmi, 2000; Lindblom et al., 1973; Magid et al., 1997; Shikata et al., 1989).
- Embora os dados reportados pela sonda QB também mostrem uma diminuição da polaridade conforme a concentração de tensoativo aumenta, a sua incorporação à micela é muito mais gradual do que a observada para QBS.

Na Tabela 4.3.5, são mostrados os valores de polaridade microscópica da água interfacial, E_T^{mic} , e de polaridade normalizada em relação ao acetato de etila, $(E_T^{norm})_{Acetato}$, obtidos para micela esférica (E), cilíndrica provocada por: altas [tensoativo], $C_{[tensoativo]}$; adição de NaBr, C_{NaBr} ; e NaBr mais C₁₀OH, $C_{NaBr+ROH}$. A transformação dos valores de E_T^{mic} em E_T^{norm} , necessária para a comparação direta das diferentes escalas de polaridade, foi feita através da eq.(4.3.12),

$$(E_T^{norm})_{Acetato} = \frac{E_T^{mic} - E_T^{Acetato \text{ de Etila}}}{E_T^{Água} - E_T^{Acetato \text{ de Etila}}} \quad 4.3.12$$

em que foram empregados os seguintes valores de polaridade de acetato de etila (kcal mol^{-1}): 45,4 e 45,2 (WB); 50,8 e 50,5 (QB) e 51,4 e 51,1 (QBS), a 35 e 40 °C, respectivamente.

Tabela 4.3.5- Valores de E_T^{mic} e E_T^{norm} para os diferentes tipos de micelas de CTABr e CPyBr

		CTABr		CPyBr	
Sonda	Micela	E_T^{mic}	E_T^{norm}	E_T^{mic}	E_T^{norm}
WB	E	62,0	0,735	62,2	0,741
	$C_{[\text{tensoativo}]}$	60,9	0,699	61,2	0,709
	C_{NaBr}	60,5	0,686	61,5	0,718
	$C_{\text{NaBr}+\text{ROH}}^a$	61,0	0,702	61,3	0,712
QB	E	62,7	0,896	62,2	0,867
	$C_{[\text{tensoativo}]}$	61,9	0,850	61,8	0,844
	C_{NaBr}	63,1	0,919	63,1	0,919
	$C_{\text{NaBr}+\text{ROH}}^a$	63,9	0,960	63,9	0,965
QBS	E	64,1	0,953	64,0	0,947
	$C_{[\text{tensoativo}]}^a$	63,9	0,941	63,6	0,923
	C_{NaBr}	64,6	0,982	64,6	0,982
	$C_{\text{NaBr}+\text{ROH}}^a$	64,2	0,959	63,9	0,941

a- Medidas feitas a $40,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$; as demais feitas a $35,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Os valores de E_T^{mic} foram transformados em concentração de água interfacial, $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$, com base em dados solvatocrômicos de misturas de n-propanol/água e 1,4-dioxano/água, a 35 °C, e são apresentados na Tabela 4.3.6.

Tabela 4.3.6- Valores de $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$, para os diferentes tipos de micelas de CTAB e CPyBr

		$[\text{água}]_{\text{interfacial}}$, mol L ⁻¹			
		CTAB		CPyBr	
Sonda	Micela	1-propanol/ água	1,4-dioxano/ água	1-propanol/ água	1,4-dioxano/ água
WB	E	10,6	24,6	11,9	26,0
	C _[tensoativo]	5,5	21,4	6,4	22,5
	C _{NaBr}	3,7	20,0	7,9	23,5
	C _{NaBr+ROH}	5,6	21,7	7,1	23,0
QB	E	38,7	41,0	33,4	36,8
	C _[tensoativo]	29,2	33,5	28,7	33,5
	C _{NaBr}	42,7	44,4	42,8	44,4
	C _{NaBr+ROH}	50,0	50,0	50,5	50,5
QBS	E	45,9	47,8	44,5	46,9
	C _[tensoativo]	42,5	45,5	39,2	43,0
	C _{NaBr}	52,2	52,53	52,4	52,4
	C _{NaBr+ROH}	46,6	48,3	43,3	38,3

Os valores de E_T^{mic} e/ou $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$, reunidos nas Tabelas 4.3.5 e 4.3.6, serão discutidos separadamente em função das diferentes variáveis experimentais: a estrutura do grupo hidrofílico do tensoativo (íon trimetilamônio e piridínio), a estrutura da sonda, a geometria do agregado micelar (esférica e cilíndrica) e a presença e natureza de aditivos.

Dependência de E_T^{mic} e/ou $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ em relação à estrutura do grupo hidrofílico do tensoativo (íon trimetilamônio e piridínio)

Para agregados de mesma geometria, os valores de E_T^{mic} reportados por uma mesma sonda são bastante semelhantes. Em termos de $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$, determinada com a mesma mistura de água e solvente orgânico,

a diferença entre CTABr e CPyBr, $\Delta[\text{água}]_{\text{interfacial}} (= [\text{água}]_{\text{interfacial}} \text{ CTABr} - [\text{água}]_{\text{interfacial}} \text{ CPyBr})$, é $\leq 2 \text{ mol L}^{-1}$. Esta semelhança pode indicar que os sítios médios de solubilização das sondas nos agregados de ambos os tensoativos são similares. Este resultado está de acordo com estudos anteriores de RMN de ^1H , que mostraram que a água interfacial dos tensoativos análogos CTACl e CPyCl tem a mesma estrutura, o que foi atribuído à semelhança das interações entre esta água e os grupos hidrofílicos dos tensoativos (El Seoud, 1997).

Dependência de E_T^{mic} e/ou $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ em relação à estrutura da sonda solvatocrômica

A polaridade E_T^{mic} , na presença de agregados de qualquer geometria, varia na ordem QBS > QB > WB, de acordo com os sítios de solubilização esperados para estas sondas, como já discutido anteriormente.

Dependência de E_T^{mic} e/ou $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ em relação à geometria micelar (esférica ou cilíndrica)

Todas as sondas reportaram uma diminuição de E_T^{mic} , quando a geometria dos agregados mudou de esférica, E, para cilíndrica, provocada por altas concentrações de tensoativo, $C_{[\text{tensoativo}]}$. Tal mudança de geometria está associada a um brusco aumento do número de agregação, e a uma diminuição concomitante da densidade de carga interfacial e do valor de área/grupo hidrofílico. Este maior empacotamento dos grupos hidrofílicos do tensoativo expulsa moléculas de água da região interfacial, o que pode explicar a queda dos valores de E_T^{mic} . A desidratação da região interfacial já foi apontada anteriormente como resultado da transição de geometria micelar em micelas de CPyBr (Kumar et al., 1997).

Dependência de E_T^{mic} e/ou $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ em relação à presença e natureza do aditivo

Observou-se uma diminuição de E_T^{mic} e da $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ reportada por WB para as micelas cilíndricas, em comparação com micelas esféricas, independentemente da presença e do tipo de aditivo. Os valores fornecidos por QB e QBS, por outro lado, reportam uma polaridade e $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ maior para as micelas C_{NaBr} e $C_{\text{NaBr}+\text{ROH}}$, quando comparadas com valores determinados para micelas esféricas e $C_{[\text{tensoativo}]}$.

Antes de analisar esta variação de E_T^{mic} e $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ para os agregados, é preciso verificar o efeito dos aditivos, sobre o espectro de absorção no UV-Vis das sondas empregadas. A resposta solvatocrômica das sondas pode ser influenciada pela presença de sal (halocromismo) ou pelo efeito combinado de NaBr e 1-decanol. A fim de quantificar a possível contribuição dos aditivos para E_T^{mic} , foram determinados os efeitos de NaBr e de NaBr + $C_{10}\text{OH}$ sobre a polaridade reportada pelas sondas em solução aquosa, *na ausência de agregados micelares*. A força iônica da região interfacial dos agregados foi reproduzida nas soluções aquosas “bulk” pelas seguintes composições:

- Região interfacial de C_{NaBr} : Uma mistura de soluções de NaBr $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e de brometo de tetrametilamônio, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^-$, $1,25 \text{ mol L}^{-1}$, este último como representante do grupo hidrofílico de CTABr.
- Região interfacial de $C_{\text{NaBr}+\text{C}_{10}\text{OH}}$: Solução aquosa contendo NaBr $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^-$ $1,25 \text{ mol L}^{-1}$ e 1-butanol $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Este último álcool substituiu o 1-decanol, devido a baixa solubilidade em água deste último. A concentração de 1-butanol é superior à concentração máxima de 1-decanol empregada nas soluções micelares ($0,03 \text{ mol L}^{-1}$), porque o 1-decanol deve se solubilizar quase completamente na pseudo-fase micelar. Desta forma, considerando o volume molar das micelas igual a $0,14 \text{ L}$, calcula-se que sua concentração máxima na região interfacial deve ser ao redor de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (Bunton & Savelli, 1986; Bunton et al., 1991; Bunton, 1997).

O efeito de NaBr e de (NaBr + C₁₀OH) são expressos na forma de $\Delta E_T^{\text{aditivo}} = E_T(\text{na presença de aditivo}) - E_T(\text{água pura})$, e devem ser comparados com o efeito micelar, $\Delta E_T^{\text{mic}} = E_T^{\text{mic}} - E_T(\text{água pura})$, como mostra a Tabela 4.3.7.

Tabela 4.3.7- Valores de ΔE_T^{NaBr} , $\Delta E_T^{\text{NaBr+C4OH}}$ e ΔE_T^{mic} dos agregados C_{NaBr} e C_{NaBr+C10OH}

Sonda	ΔE_T^{NaBr} (kcal mol ⁻¹)	$\Delta E_T^{\text{NaBr+C4OH}}$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta E_T^{\text{mic}} (C_{\text{NaBr}})$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta E_T^{\text{mic}} (C_{\text{NaBr+C10OH}})$ (kcal mol ⁻¹)
WB	- 0,38	- 0,80	-9,7	- 8,0
QB	- 0,39	- 0,47	-2,7	- 0,7
QBS	- 0,48	- 0,61	-1,3	- 0,3

A análise dos valores da Tabela 4.3.7 mostra que há uma diferença significativa entre $\Delta E_T^{\text{aditivo}}$ e ΔE_T^{mic} , especialmente para WB e QB, o que indica que as variações de E_T^{mic} observadas para os agregados C_{NaBr} e C_{NaBr+C10OH} não podem ser atribuídas unicamente à presença e natureza do aditivo presente. Portanto, devem ser considerados também os efeitos destes aditivos sobre as interações entre as sondas e os agregados micelares.

A adição de um eletrólito provoca uma diminuição da repulsão eletrostática entre os grupos hidrofílicos, possibilitando uma maior aproximação entre eles, ou seja, levando a um maior "empacotamento" na interface. Álcoois de cadeia carbônica longa, como o 1-decanol, quando solubilizados em soluções micelares, intercalam-se entre os monômeros de tensoativo, mantendo seu grupo OH "ancorado" na interface micelar. Esta disposição dos álcoois também diminui a repulsão entre os grupos hidrofílicos e provoca uma diminuição da densidade de carga interfacial. O resultado final da solubilização de álcoois graxos em micelas é uma desordenação da região interfacial, que se torna mais "aberta" (Verrall, 1995). A interação entre sonda e tensoativo inclui atração hidrofóbica e eletrostática entre o átomo de nitrogênio quaternário e os centros aniônicos das sondas, átomo de oxigênio fenólico e,

no caso de QBS, o grupo sulfonato. Assim, é provável que ocorra uma alteração do sítio médio de solubilização das sondas na micela, promovida pela presença de aditivos, como resultado da diminuição da atração eletrostática entre sonda e tensoativo; desodernação da interface pelo 1-decanol; e competição deste álcool pelo sítio de solubilização da sonda.

A fim de verificar uma possível mudança do sítio médio de solubilização da sonda pela presença de aditivos, foram realizados dois experimentos de RMN de ^1H :

1. Determinação do sítio médio de solubilização das sondas WB e QB em micelas de CTABr de geometria esférica e cilíndrica com (NaBr + C_{10}OH)
2. Determinação do efeito do meio sobre o deslocamento químico (δ) dos prótons da sonda QB

4.3.2.1. Determinação do sítio médio de solubilização das sondas WB e QB em micelas de CTABr de geometria esférica, E, e cilíndrica com (NaBr + C_{10}OH), $\text{C}_{\text{NaBr}+\text{C}_{10}\text{OH}}$

De maneira análoga ao procedimento descrito na parte 4.3.1, o sítio médio de solubilização WB e QB foi determinado a partir do efeito da concentração da sonda sobre o deslocamento químico dos segmentos de prótons de CTABr.

Decidiu-se pela determinação o sítio médio de solubilização de QB e WB, porque estas duas apresentaram respostas distintas à mudança de geometria esférica para a cilíndrica na presença de (NaBr + C_{10}OH). O deslocamento químico (δ) dos prótons de CTABr, designados como na Figura 4.3.11, foram medidos em função da concentração das sondas WB e QB.

Figura 4.3.11- Designação dos prótons de CTABr

Os efeitos da [sonda] sobre δ dos segmentos de CTABr são expressos na forma da diferença: $\Delta\delta_{\text{tensoativo}} (= \delta_{(\text{tensoativo} + \text{sonda})} - \delta_{\text{tensoativo}})$, e são mostrados na Figura 4.3.12, no caso de WB em CTABr presente como E e $C_{\text{NaBr} + C_{10}\text{OH}}$, a 40 °C. Gráficos semelhantes foram obtidos para QB. Na Tabela 4.3.8, estão reunidos os coeficientes angulares das retas dos gráficos de $\Delta\delta_{\text{tensoativo}}$ versus [sonda] (Hz / mol L⁻¹ de sonda).

Figura 4.3.12- Gráficos típicos da dependência de $\Delta\delta_{\text{tensoativo}}$ sobre $[\text{WB}]$, para os grupos de prótons de CTABr presente como micela esférica, E, e cilíndrica pela adição de NaBr e $C_{10}\text{OH}$, $C_{\text{NaBr} + C_{10}\text{OH}}$, a 40 °C

Tabela 4.3.8- Coeficientes angulares dos gráficos entre $\Delta\delta_{\text{tensoativo}}$ e [sonda] para os prótons dos tensoativos

Próton	Coeficiente Angular, Hz / (mol L ⁻¹)	
Agregado: E ^a	WB	QB
- N ⁺ Me ₃	2366,8	76,9
A	4000,7	113,0
B	3982,3	109,4
C	3640,1	105,4
D	1366,9	-16,9
Agregado: C _{NaBr + ROH} ^b		
- N ⁺ Me ₃	2880,4	75,4
A	4816,4	130,8
B	4415,9	100,8
C	4299,7	70,9
D	2057,9	7,9

a- [tensoativo] = 0,1 mol L⁻¹, a 40 °C; b - [tensoativo] = 0,1 mol L⁻¹, [NaBr]/[CTABr] = 0,25, [C₁₀OH]/[CTABr] = 0,15, a 40 °C.

A discussão dos dados apresentados na Tabela 4.3.8 será feita em função da ordem dos segmentos de prótons mais afetados por WB e QB.

- A ordem dos prótons mais afetados por WB, tanto em micelas esféricas, como em micelas cilíndricas é a mesma, ou seja, $\Delta\delta_{\text{tensoativo}}$ varia na ordem: A > B > C > -N⁺Me₃ > D, nos dois tipos de agregados. Pode-se concluir, então, que WB possui sítios de solubilização semelhantes em agregados de diferentes morfologias, com ou sem aditivos. O fato do sítio de solubilização não depender da geometria micelar e da presença de aditivos pode ser consequência de seu maior caráter hidrofóbico, que a leva a interagir mais fortemente com a cadeia hidrocarbônica do tensoativo, no interior dos agregados, e de seu volume maior, que limita sua difusão na micela. Em resumo, WB não muda de localização, quando micelas esféricas se tornam cilíndricas, mas reporta uma diminuição de polaridade, indicando que a resposta solvatocrômica desta sonda é sensível à transição de geometria

micelar e atesta uma desidratação da pseudo-fase micelar pelo maior empacotamento dos grupos hidrofílicos na região interfacial.

- A ordem dos prótons mais afetados pela sonda QB é $A > C > B > -N^+Me_3 > D$, em micelas esféricas, e $A > B > -N^+Me_3 > C > D$, em micelas $C_{NaBr}+C_{100OH}$, ou seja, há uma inversão dos segmentos de prótons B e C. Este resultado é compatível com um deslocamento de QB, sonda mais hidrofílica e de menor volume que WB, para uma região mais externa e mais polar de agregados de $C_{NaBr}+ROH$, justificando a maior $[água]_{interfacial}$ determinada neste tipo de agregado em comparação com micelas esféricas. Com o intuito de compreender melhor a influência da transição de geometria micelar sobre a solubilização de QB, investigou-se o efeito do meio sobre (δ) dos prótons desta sonda.

4.3.1.2. Efeito do meio sobre o deslocamento químico (δ) dos prótons da sonda QB

Neste conjunto de experimentos, a concentração da sonda QB foi mantida constante e (δ) de seus prótons foi medido em meios de diferentes polaridades para quantificar o chamado “efeito do meio” sobre (δ) . A designação dos prótons de QB acompanhados por RMN de 1H é a mesma daquela apresentada na Figura 4.3.6.

O efeito do meio, *fora do domínio micelar*, expresso na forma de diferença, $\Delta\delta_{QB}(\text{meio})$, foi determinado através do efeito da transferência de QB de um meio polar (D_2O) para outro menos polar, 50% CH_3OD em D_2O , como mostrado na eq.(4.3.13).

$$\Delta\delta_{QB}(\text{meio}) = \delta_{QB}(50\% CH_3OD/D_2O) - \delta_{QB}(D_2O) \quad 4.3.13$$

Todos os prótons da sonda apresentaram valores positivos de $\Delta\delta_{QB}(\text{meio})$, ou seja, a diminuição de polaridade provoca um deslocamento de (δ) de todos os seus prótons para campo baixo.

Determinou-se, também, o efeito da transferência de QB de D₂O para a pseudo-fase micelar, $\Delta\delta_{QB}(\text{micela})$, para os agregados esféricos, $C_{[\text{tensoativo}]}$ e $C_{\text{NaBr}+\text{ROH}}$, como mostrado na eq.(4.3.14). Os agregados cilíndricos com adição de NaBr não foram investigados nesta etapa, porque seus resultados devem ser bastante semelhantes aos apresentados por agregados cilíndricos com adição de (NaBr + C₁₀OH).

$$\Delta\delta_{QB}(\text{micela}) = \delta_{QB}(\text{pseudo-fase micelar}) - \delta_{QB}(\text{D}_2\text{O}) \quad 4.3.14$$

Na Figura 4.3.13, são apresentados os efeitos de CTABr, presente como micelas esférica, $C_{[\text{tensoativo}]}$ e $C_{\text{NaBr}+\text{ROH}}$, sobre o deslocamento químico dos prótons de QB, a 40 °C. A discussão a seguir é feita a partir da comparação dos sinais de $\Delta\delta_{QB}(\text{meio})$ e $\Delta\delta_{QB}(\text{micela})$.

- Conforme já destacado, valores positivos de $\Delta\delta_{QB}(\text{meio})$ indicam transferência de QB de um meio polar para outro menos polar (água para metanol aquoso).
- Os valores de $\Delta\delta_{QB}(C_{[\text{tensoativo}]})$ são positivos, enquanto que os valores de $\Delta\delta_{QB}(\text{esférica})$ são negativos. Isto pode indicar que o sítio de solubilização de QB em micelas cilíndricas com alta concentração de tensoativo é menos polar que em micelas esféricas e está de acordo com os valores de E_T^{mic} e $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ menores para $C_{[\text{tensoativo}]}$ do que para micelas esféricas (Tabelas 4.3.5 e 4.3.6).
- Os valores de $\Delta\delta_{QB}(C_{\text{NaBr}+\text{ROH}})$ são negativos, em oposição aos valores positivos de $\Delta\delta_{QB}(C_{[\text{tensoativo}]})$. Este resultado indica que a presença dos aditivos (NaBr + C₁₀OH), além de promover a transição de geometria micelar, também é responsável pela alteração das interações de QB com a interface micelar. O fato de $\Delta\delta_{QB}(C_{\text{NaBr}+\text{ROH}})$ apresentarem sinais opostos a $\Delta\delta_{QB}(\text{meio})$ e $\Delta\delta_{QB}(C_{[\text{tensoativo}]})$ pode ser interpretado como mais uma indicação de que o sítio médio de solubilização de QB em micelas cilíndricas com (NaBr + C₁₀OH) é mais polar do que em micelas cilíndricas sem aditivos, de acordo com valores de E_T^{mic} e $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ obtidos (Tabelas 4.3.5 e 4.3.6). O impacto de

pequenas quantidades de aditivos orgânicos sobre o processo de solubilização micelar foi reportado anteriormente por Verrall (1995) e Zana (1995).

Figura 4.3.13- Efeitos de CTABr, presente como micelas esféricas, E, $C_{[tensoativo]}$ e $C_{NaBr+ROH}$, sobre o deslocamento químico dos prótons de QB, a 40 °C. $\Delta\delta_{QB}(micela) = \delta_{QB}(pseudo-fase\ micelar) - \delta_{QB}(D_2O)$

Em resumo, pode-se afirmar que:

- O emprego de sondas solvatocrômicas para a determinação da transição de geometria micelar está sujeito a complicações resultantes da alteração o sítio de solubilização da sonda na pseudo-fase micelar. No caso de transições promovidas por aditivos, a mudança do sítio de solubilização da sonda pode ser provocado pelo efeito destes aditivos sobre as interações entre a sonda e a interface micelar.
- A sonda WB não tem seu sítio de solubilização alterado pela transição de formato micelar e, portanto, seus valores de E_T^{mic} e $[água]_{interfacial}$ indicam que tal transição provoca uma desidratação da região interfacial, devido à

acomodação diferente (mais compacta) dos monômeros em micelas cilíndricas do que em micelas esféricas.

- Os dados reportados por QB são menos elucidativos quanto ao efeito da transição de geometria micelar sobre a polaridade e $[água]_{interfacial}$, porque seu sítio de solubilização se mostrou sensível à presença de aditivos na solução micelar.

- Considerando a diferença de técnicas empregada, os valores de $[água]_{interfacial}$ determinados com o auxílio das sondas solvatocrômicas concordam com aqueles determinados por Soldi et al. (2000), através da técnica de seqüestro de nucleófilos por íons de diazônio incorporados a micelas de CTABr: $37,0 \text{ mol L}^{-1}$, na presença de brometo de tetrametilamônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, e $46,7 \text{ mol L}^{-1}$, na presença de 1-butanol $0,56 \text{ mol L}^{-1}$ (Tada & El Seoud, 2002).

4.4- Análise dos efeitos de polaridade e força iônica sobre a hidrólise do éster p-nitrofenildifenilfosfato (DPNPP), catalisada pelo íon fluoreto na presença de micelas aquosas de cloreto de cetiltrimetilamônio (CTACl)

O emprego da cinética química no estudo de interfaces micelares ainda é pouco explorado, devido à dificuldade de relacionar os dados resultantes com as propriedades interfaciais (Buurma et al., 1999; El Seoud et al., 2001; Possidonio et al., 1999; Sijbren & Engberts, 2000). A classe mais estudada é a reação de S_N2 entre substratos hidrofóbicos e nucleófilos aniônicos em micelas catiônicas. Nestes casos, a aplicação do modelo de troca-iônica no limite de pseudo-fase, “pseudo-phase ion-exchange model”, PIE, (Bunton & Savelli, 1986; Bunton, 1991 e 1997; Bunton et al., 1991), fornece a constante de velocidade micelar, $k_{2,m}$ (de segunda ordem, baseada no volume micelar. Para muitas reações, $k_{2,m}$ é menor que a determinada em solução aquosa, fora do domínio micelar, $k_{2,Água}$, o que tem sido interpretado qualitativamente como resultado das diferenças entre as propriedades da água interfacial e daquela presente no seio da solução. Entre tais diferenças, destacam-se a baixa polaridade microscópica (para todos os tensoativos) e a elevada força iônica (para micelas iônicas).

Há grande interesse em estudar a hidrólise de p-nitrofenildifenilfosfato (PNDPP), porque este éster é um modelo conveniente para compostos fosforados (pesticidas e agentes de guerra química). Tal reação é catalisada pelo íon fluoreto, que atua como catalisador nucleofílico, como ilustrado na Figura 4.4.1. Escolhemos esta reação para se obter uma descrição quantitativa da região interfacial, através da comparação de dados cinéticos determinados em micelas CTACl, com os resultantes de medidas realizadas fora do domínio micelar, ou seja, em soluções cujas propriedades reproduzem as da água interfacial. Pode-se argumentar que tal comparação é incompleta, pois, para a reação no solvente “bulk”, há um fator ausente: efeitos de estabilização/desestabilização do reagente e/ou estado de transição pela superfície catiônica micelar. Este ponto foi discutido por diferentes autores,

alguns deles acreditam que os efeitos de tais interações sejam pequenos (Buurma et al., 1999) e outros não (Soldi et al., 2000).

Figura 4.4.1- Reação entre o éster PNDPP e o íon fluoreto

A apresentação dos resultados e a discussão desta parte do trabalho será conduzida na seguinte ordem:

- 1- Determinação dos parâmetros cinéticos em micelas de CTACl
- 2- Análise do efeito da interface sobre a velocidade da reação
- 3- Investigação dos fatores que contribuem para o efeito micelar observado: efeito da polaridade, da força iônica e da combinação de ambos os fatores

3.4.1- Estudo da reação entre PNDPP e F⁻ em micelas de CTACl

Os valores das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem, k_{obs} , da reação acima mencionada foram medidas sob as seguintes condições experimentais:

- pH = 9,8, na presença de solução tampão de etanolamina, no intervalo de concentração de 10^{-1} a 10^{-2} mol L⁻¹,
- pH = 7,9, na presença de tampão Tris, no intervalo de concentração de $1 - 5 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹.
- diferentes concentrações de íon F⁻, no intervalo de $4,3 \times 10^{-3}$ a $1,03 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹.

A variação dos valores de k_{obs} em função da concentração de CTACl, nas referidas condições experimentais pode ser observada na Figura 4.4.2.

Figura 4.4.2- Variação do valor da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, k_{obs} , s^{-1} , da reação PNDPP- F^- em função da $[\text{CTACl}]$ a $25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. (○) $[\text{F}^-]_{\text{Total}} = 1.03 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 9.80$, $[\text{Etanolamina}]_{\text{Total}} = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; (□) $[\text{F}^-]_{\text{Total}} = 3.1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 7.90$, $[\text{Tris}]_{\text{Total}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; (▲) $[\text{F}^-]_{\text{Total}} = 3.2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{pH}_0 = 9.80$, $[\text{Etanolamina}]_{\text{Total}} = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$; (■) $[\text{F}^-]_{\text{Total}} = 6.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 7.90$, $[\text{Tris}]_{\text{Total}} = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; (Δ) $[\text{F}^-]_{\text{Total}} = 4.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 9.80$, $[\text{Etanolamina}]_{\text{Total}} = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Como constatado por Ouarti et al. (2000), o pH do meio, a natureza do tampão, bem como sua concentração, não provocam variação da velocidade da reação estudada, que só se mostra dependente da concentração da espécie nucleofílica (íons F^-).

De acordo com os argumentos apresentados na Introdução, a análise dos efeitos micelares sobre a velocidade de uma reação requer a determinação da constante de velocidade na micela, pela consideração da concentração dos reagentes na pseudo-fase micelar. O modelo empregado no tratamento quantitativo dos dados cinéticos desta reação foi o modelo de troca iônica (PIE) simplificado, descrito na Introdução, em que a reação na pseudo-fase aquosa é desprezada, porque éster p-nitrofenildifenilfosfato se associa fortemente com a

micela, com uma constante de associação $K_{\text{assoc}} = 10^4 \text{ L mol}^{-1}$ (Bunton et al., 1981). Através do emprego das eq.(B1) – (B5), Apêndice B, obteve-se $k_{2,M} = 0,096 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

4.4.2 - Análise do efeito da interface micelar sobre a velocidade da reação investigada

O valor da constante de segunda ordem da reação em água pura, $k_{2,\text{Água}}$, obtida nas mesmas condições de pH, natureza do tampão e concentração das espécies envolvidas, é $k_{2,\text{Água}} = 0.091 \pm 0.01 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, sendo a razão $k_{2,M} / k_{2,\text{Água}} = 0,948$, indicando que a reação estudada tem sua constante de velocidade pouco alterada pela interface micelar. Além de interações eletrostáticas (atrativas) entre o complexo ativado (aniônico) da reação e a interface, a água interfacial é menos polar que a água pura, e é parecida com solução de eletrólito. Então, por que a reação em pauta é pouco afetada pela interface ?

Com o intuito de responder esta pergunta, foram investigados os efeitos da polaridade e força iônica interfaciais sobre a velocidade da reação. Esta investigação foi feita através da “reprodução” das condições interfaciais, *fora do domínio micelar*, ou seja, a reação foi acompanhada, na ausência de micelas, em soluções que reproduzem a polaridade, força iônica e estas duas propriedades combinadas. Para cada meio investigado, a discussão é feita em termos da razão $k_{\text{meio}}/k_{2,M}$, o que permite determinar se a reação no meio estudado é mais rápida ($k_{\text{meio}}/k_{2,M} > 1,0$), mais lenta ($k_{\text{meio}}/k_{2,M} < 1,0$) ou de mesma velocidade que na presença de micelas ($k_{\text{meio}}/k_{2,M} = 1,0$). Todas as constantes de velocidade discutidas se referem a constantes de segunda ordem.

4.4.3- Estudo da reação entre PNDPP e F⁻ o fora do domínio micelar

Os resultados serão apresentados e discutidos na seguinte ordem:

- 1- Efeito da polaridade interfacial
- 2- Efeito da força iônica interfacial
- 3- Efeito da polaridade e força iônica interfaciais combinados

4.4.3.1- Determinação de Efeito da Polaridade

O efeito do meio interfacial sobre a velocidade da reação de interesse foi estudado através do acompanhamento da reação em soluções aquosas de 1,4-dioxano. A reprodução da polaridade da interface micelar requer o conhecimento da concentração da água interfacial, $[água]_{interfacial}$, no sítio médio da reação. A fim de determinar tal concentração nas micelas de CTACl, foram empregadas as sondas solvatocrômicas WB e QB, escolhidas porque possuem diferentes hidrofobicidades e sítios de solubilização micelar, e, portanto, são capazes de fornecer informações do volume micelar em que a reação provavelmente ocorre. As $[água]_{interfacial}$ determinadas pelas duas sondas, nas mesmas condições empregadas nas medidas de cinética ($[KF]=0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $[tampão \text{ TRIS}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e $pH=7,9$), foram 32 e 46 mol L^{-1} , para WB e QB, respectivamente. Assim, a reação foi estudada em misturas de água e 1,4-dioxano no intervalo de concentração de água de 30 a 50 mol L^{-1} .

Na Tabela 4.4.1, são apresentadas as $k_2(\text{água-dioxano})$, a 25 °C, em que o valor referente à água pura foi calculado pela extrapolação do gráfico de $k_2(\text{água-dioxano})$ versus $[água]$ (polinômios de segunda ordem, com coeficiente de correlação $c.c \geq 0,993$). Os dados referentes às demais temperaturas investigadas estão reunidos na Tabela B1, Apêndice B.

Tabela 4.4.1- Valores de constantes de velocidade da reação entre o éster PNDPP e o íon F^- em misturas aquosas de 1,4-dioxano, $k_2(\text{água-dioxano})$, a 25 °C

[Água], mol L^{-1}	$10 k_2(\text{água-dioxano})^b$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
30	(0.592 ± 0.003)
34	(0.608 ± 0.004)
38	(0.638 ± 0.002)
42	(0.690 ± 0.005)
46	(0.752 ± 0.002)
50	(0.796 ± 0.006)
água pura ^a	(0.91 ± 0.1)

a- Calculado pela extrapolação dos dados do gráfico de $k_2(\text{água-dioxano})$ em função da [água] (polinômios de segunda ordem, com coeficiente de correlação $c.c \geq 0.993$).

A uma mesma temperatura, $k_2(\text{água-dioxano})$ aumenta com a concentração de água. Considerando que PNDPP é mais hidrofóbico que a sonda QB, pode-se afirmar que a $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ no micro-ambiente de solubilização deste éster na micela não deve ultrapassar 46 mol L^{-1} , valor determinado por QB (sonda mais hidrofílica que se solubiliza numa região mais hidratada da micela). Tomando o valor de $k_2(\text{água-dioxano})$ da mistura com $[\text{água}] = 46 \text{ mol L}^{-1}$ a 25,0 °C, obtém-se $k_2(\text{água-dioxano}) / k_{2,M} \leq 0,78$. Conclui-se, então, que a polaridade do meio, *considerada isoladamente*, não é capaz de reproduzir $k_{2,M}$.

4.4.3.2- Efeito da Força Iônica

Buurma et al. (1999) reproduziu a constante de velocidade de reação micelar da hidrólise independente de pH de 1-benzoil-3-fenil-1,2,4-triazol e dicloroacetato de 4-metóxfenila, fora do domínio micelar, empregando, entretanto, altas concentrações de eletrólito, $[\text{Sal}] > 4 \text{ mol L}^{-1}$. Experimentos mais recentes (Soldi et al., 2000) indicam uma força iônica menor para região interfacial de CTACl, variando de 1,35 a 2,96 mol L^{-1} , para soluções do

tensoativo em concentração de 0,1 e 1,2 mol L⁻¹, respectivamente. Para definir o intervalo de força iônica a ser empregado, decidiu-se levar em consideração somente os resultados apresentados por Soldi et al (2000). Portanto, para verificar o efeito da força iônica da região interfacial de micelas de CTACl, a reação de interesse foi investigada em dioxano aquoso, [água] = 50 mol L⁻¹, contendo cloreto de tetrametilamônio, Me₄NCl, no intervalo de concentração de 0,4 a 2,4 mol L⁻¹, de 25,0 a 55,0 °C. O solvente usado contém 10% de 1,4-dioxano, por volume, necessário para obter resultados cinéticos confiáveis, porque se observou que os gráficos de ln (A_∞ - A_t) versus tempo (A = absorbância) não eram rigorosamente lineares, especialmente para temperaturas baixas, a alta concentração de eletrólito. Este comportamento foi atribuído a um problema de solubilidade do éster PNDPP ("salting out") e desapareceu completamente na presença do co-solvente.

Na Tabela 4.4.2, são apresentados os valores de velocidade de reação obtidos nas referidas soluções de Me₄NCl, k₂(água-Me₄NCl), a 25,0 °C. Os dados referentes às demais temperaturas investigadas estão reunidos na Tabela B2, Apêndice B.

Tabela 4.4.2- Valores de constantes de velocidade da reação entre o éster PNDPP e o íon F⁻ em soluções de Me₄NCl, k₂(água- Me₄NCl), a 25,0 °C

[Me ₄ NCl], mol L ⁻¹	10 k ₂ (água- Me ₄ NCl), L mol ⁻¹ s ⁻¹
0,4	(1,019 ± 0,001)
0,8	(1,119 ± 0,001)
1,6	(1,360 ± 0,003)
2,4	(1,503 ± 0,001)

Os valores das constantes de velocidade em soluções de Me₄NCl, k₂(água- Me₄NCl), mostraram um leve aumento com o aumento da [Me₄NCl]. Usando interpolação dos dados, foi obtido o valor de k₂(água- Me₄NCl) = 0,126 L mol⁻¹ s⁻¹ a [Me₄NCl] = 1,35 mol L⁻¹. Esta concentração de Me₄NCl representa a força iônica medida por Soldi et al. (2000) para CTACl 0,1 mol L⁻¹. A razão de k₂(água- Me₄NCl) / k_{2,M} = (0,126 / 0,96) = 1,38, maior que 1,0, indica que o

efeito da força iônica do meio *isoladamente* também não consegue reproduzir o valor da constante de velocidade micelar, conclusão semelhante à obtida por El Seoud et al. (2001) e Possidônio et al. (1999) para algumas reações de hidrólise de ésteres, independentes pH, na presença de micelas catiônicas e aniônicas. Calculou-se, também por interpolação dos dados reunidos na Tabela 4.4.2, o valor de $k_2(\text{água}-\text{Me}_4\text{NCl}) = 0,105 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a $[\text{Me}_4\text{NCl}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Este valor será empregado no próximo tópico.

4.4.3.3- Efeitos da Polaridade e da Força Iônica Combinados

Nesta última etapa da investigação, a reação foi estudada em soluções de água e 1,4-dioxano, no intervalo de $[\text{água}] = 30 - 50 \text{ mol L}^{-1}$, contendo Me_4NCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A condição ideal seria empregar Me_4NCl $1,35 \text{ mol L}^{-1}$, mas isto não foi possível porque concentrações superiores a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ provocaram separação de fase na solução. Portanto, a concentração de Me_4NCl empregada foi a quantidade máxima de eletrólito possível de ser dissolvida no meio escolhido, sem provocar separação de fase, de 15,0 a 45,0 °C.

Na Tabela 4.4.3, são apresentados os valores das constantes de velocidade de reação obtidos nas misturas de água e 1,4-dioxano, contendo Me_4NCl , $k_2(\text{água-dioxano}-\text{Me}_4\text{NCl})$, a 25,0 °C, em que o valor referente à água pura foi calculado pela extrapolação dos dados do gráfico de $k_2(\text{água-dioxano})$ em função da $[\text{água}]$ (polinômios de segunda ordem, com coeficiente de correlação c.c. ≥ 0.993). Os dados referentes às demais temperaturas investigadas estão reunidos na Tabela B3, Apêndice B.

Tabela 4.4.3- Valores de constantes de velocidade da reação entre o éster PNDPP e o íon F^- em misturas de água e 1,4-dioxano, contendo Me_4NCl , $k_2(\text{água-dioxano-}Me_4NCl)$, a 25,0 °C

[água], mol L ⁻¹	10 $k_2(\text{água-dioxano-}Me_4NCl)$ L mol ⁻¹ s ⁻¹
30	(0.624 ± 0.002)
34	(0.680 ± 0.002)
38	(0.737 ± 0.008)
42	(0.796 ± 0.008)
46	(0.897 ± 0.006)
50	(1.025 ± 0.006)
água pura ^a	(0.91 ± 0.1)

a- calculado pela extrapolação dos dados do gráfico de $k_2(\text{água-dioxano})$ em função da [água](polinômios de segunda ordem , com coeficiente de correlação c.c ≥ 0.993)

De acordo com os dados apresentados na Tabela 4.4.3, os valores das constantes de velocidade $k_2(\text{água-dioxano-}Me_4NCl)$ também aumentam em função da concentração de água, a uma mesma temperatura.

A seguir, é descrito o procedimento para a obtenção da constante de velocidade numa solução contendo dioxano, água 42 mol L⁻¹ e Me_4NCl 1,35 mol L⁻¹, ou seja, com polaridade e concentração de eletrólitos iguais aos valores determinados para a interface de CTACl.

- determinação do efeito do aumento da concentração de Me_4NCl de 0,5 mol L⁻¹ (concentração em que a experiência foi realizada) para 1,35 mol L⁻¹ (concentração de interesse), com base nos valores de constante de velocidade coletados em soluções de Me_4NCl , $k_2(\text{água-}Me_4NCl)$, a 25,0 °C (parte 4.4.3.2). Isto é feito pela divisão de $k_2(\text{água-}Me_4NCl) = 0,126 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, correspondente a $[Me_4NCl] = 1,35 \text{ mol L}^{-1}$, por $k_2(\text{água-}Me_4NCl) = 0,105 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, correspondente a $[Me_4NCl] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, ou seja, $0,126 / 0,105 = 1,2$.
- multiplicação de $k_2(\text{água-dioxano-}Me_4NCl) = 0,0796 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, obtido experimentalmente com $[água] = 42 \text{ mol L}^{-1}$ e $[Me_4NCl] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, por 1,20, resultando em $0,0955 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Portanto, a constante $k_2(\text{água-dioxano-Me}_4\text{NCl})$ em soluções com $[\text{água}] = 42 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Me}_4\text{NCl}] = 1,35 \text{ mol L}^{-1}$ é igual a $0,0955 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e praticamente idêntica à $k_{2,M} = 0,096 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, evidenciado pela razão $k_2(\text{água-dioxano-Me}_4\text{NCl}) / k_{2,M} = 0,995$. Deste modo, pode-se concluir que a velocidade da reação entre PNDPP e F^- pode ser reproduzida de modo satisfatório *fora do domínio micelar*, num meio que contenha a mesma concentração de água e força iônica que aquelas medidas na região interfacial por diferentes técnicas: sondas solvatocrômicas e íons de diazônio. Este resultado contrasta com trabalhos referentes a outras reações mediadas por água, como, por exemplo, a hidrólise independente de pH, de 2,2-dicloropropionato de 4-nitrofenila, cujas constantes de velocidade não puderam ser reproduzidas na ausência de micelas (Possidônio et al., 1999; El Seoud et al., 2001).

Para os três meios investigados, foram calculados os parâmetros de ativação da reação, como apresentado na Tabela 4.4.4, referente aos dados da reação acompanhada em misturas de água e 1,4-dioxano, (água-dioxano) e misturas de água e 1,4-dioxano contendo Me_4NCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (água-dioxano- Me_4NCl), e na Tabela 4.4.5, referente aos dados da reação acompanhada em soluções de dioxano aquoso contendo Me_4NCl , (água- Me_4NCl).

Tabela 4.4.4- Relação entre os parâmetros de ativação da reação de PNDPP com F^- e a concentração de água em misturas água-dioxano, e misturas de água-dioxano contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Me}_4\text{NCl}$ (água-dioxano- Me_4NCl)

[água], mol L^{-1}	$\Delta H^\ddagger$, ^a kcal mol^{-1}		$\Delta S^\ddagger$, ^a $\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$		$\Delta G^\ddagger$, ^{a, b} kcal mol^{-1}	
	água-dioxano	água-dioxano- Me_4NCl	água-dioxano	água-dioxano- Me_4NCl	água-dioxano	água-dioxano- Me_4NCl
30	12,0	12,4	- 23,8	- 23,5	19,1	19,1
34	12,0	12,2	- 24,1	- 22,9	19,1	19,1
38	11,9	12,2	- 24,1	- 22,7	19,1	19,0
42	11,9	12,2	- 24,0	- 22,4	19,0	19,0
46	11,9	12,2	- 23,9	- 22,4	19,0	18,9
50	12,0	12,2	- 22,0	- 22,1	19,0	18,8
água pura ^a	12,5		-21,4		18,9	

a- As incertezas são $\pm 0,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, para $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta G^\ddagger$, e $\pm 0,5 \text{ cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$, para $\Delta S^\ddagger$; b- a $25,0^\circ \text{C}$.

Tabela 4.4.5- Relação entre os parâmetros de ativação da reação de PNDPP com F^- em função da $[\text{Me}_4\text{Cl}]$ em soluções de dioxano aquoso contendo Me_4NCl , (água- Me_4NCl)

$[\text{Me}_4\text{NCl}]$, mol L^{-1}	$\Delta H^\ddagger$, ^a kcal mol^{-1}	$\Delta S^\ddagger$, ^a $\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger$, ^{a, b} kcal mol^{-1}
0,4	12,2	- 22,1	18,8
0,8	12,5	- 21,0	18,7
1,6	12,3	- 21,1	18,6
2,4	12,9	- 18,8	18,6

a- As incertezas são $\pm 0,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, para $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta G^\ddagger$, e $\pm 0,5 \text{ cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$, para $\Delta S^\ddagger$; b- a $25,0^\circ \text{C}$.

Nos três meios estudados, houve pequena variação dos parâmetros de ativação em função da [água] ou da $[\text{Me}_4\text{NCl}]$. Este resultado revela a baixa sensibilidade desta reação ao meio, em contraste com outras reações independentes de pH, cujos parâmetros de ativação dependem da composição do meio de forma complexa (Engberts, 1982; El Seoud et al., 1997).

Conforme destacado anteriormente, o efeito da polaridade promove uma diminuição do valor da constante de velocidade da reação estudada,

enquanto que o efeito da força iônica provoca um aumento deste mesmo parâmetro cinético. Assim, é provável que a pequena influência da pseudo-fase micelar sobre a velocidade da reação estudada seja resultado da compensação dos dois efeitos, já que agem em direções opostas. Há ainda outro fator que permitiu a reprodução da cinética micelar: o efeito da carga interfacial sobre os reagentes e o complexo ativado é pouco pronunciado. Caso contrário, seria pouco provável que a o valor da constante de velocidade micelar da reação entre PNDPP e F^- fosse reproduzida na ausência da interface catiônica. Uma última pergunta deve, então, ser respondida: Por que o efeito eletrostático interfacial sobre a reação investigada é pouco pronunciado?

A resposta para esta pergunta pode ser obtida pela análise do efeito da transferência dos reagentes e complexo ativado da água pura para a pseudo-fase micelar sobre seus coeficientes de atividade, de acordo com a equação de Brønsted-Bjerrum, eq.(4.4.1). Esta relaciona o efeito do meio sobre reatividade, expresso pela razão entre a constante de velocidade num determinado meio (k_2) e na água (k_2^0), com seu efeito sobre o coeficiente de atividade dos reagentes éster (γ_{PNDPP}) e íon F^- (γ_{F^-}) e o complexo ativado (γ^*).

$$k_2/(k_2^0) = \gamma_{\text{PNDPP}} \gamma_{F^-} / \gamma^* \quad 4.4.1$$

Em relação à transferência de tais espécies, pode-se afirmar que:

- O efeito da transferência do PNDPP de água para a pseudo-fase micelar deve estar livre da contribuição de interações eletrostáticas, porque ser composto neutro. Apenas interações hidrofóbicas devem contribuir para seu coeficiente de atividade.
- O efeito do meio sobre γ_{F^-} , deve ser mínimo, considerando-se a forte hidratação deste íon, no intervalo de concentração de água empregado.
- O complexo ativado, representado na Figura 4.4.3, é volumoso e de hidrofobicidade comparável à do reagente (éster). Por isso, as interações hidrofóbicas estabelecidas entre a pseudo-fase micelar e o éster devem ser compensadas pelas interações hidrofóbicas existentes entre a mesma interface e o complexo ativado.

- A carga desenvolvida no complexo ativado é eficientemente dispersa, através das moléculas de água da camada de hidratação do íon F^- , e delocalizada, através dos anéis aromáticos do éster PNDPP. Portanto, as interações eletrostáticas entre o complexo ativado e a interface catiônica não são importantes, razão pela qual a velocidade da reação pode ser reproduzida fora do domínio micelar.

Figura 4.4.3. Representação do complexo ativado da reação entre o éster PNDPP e o íon F^-

Em resumo, a velocidade da reação em pauta pode ser reproduzida numa solução de polaridade e força iônica semelhantes àquelas da região interfacial de CTACl. Esta reprodução foi possível, porque:

- As interações hidrofóbicas do reagente e complexo ativado com a pseudo-fase micelar se cancelam;
- A reação investigada não é sensível a interações eletrostáticas com a interface carregada (Tada et al., 2003c).

5- Conclusões

Nesta Tese, foram empregadas sondas solvatocrômicas para investigar a solvatação em solventes puros e em misturas aquosas de solventes próticos e apróticos. Os dados coletados em misturas aquosas foram utilizados no estudo da dependência de propriedades da interfacial de micelas catiônicas em relação à estrutura do grupo hidrofílico do tensoativo e a geometria micelar. Por último, analisou-se o efeito da polaridade e força iônica sobre a reação do éster p-nitrofenildifenilfosfato com o íon fluoreto.

5.1- Solventes Puros

O estudo da sonda WB em solventes puros revelou que o seu comportamento solvatocrômico é bastante semelhante ao da sonda RB, indicando que estas duas sondas são sensíveis às mesmas interações entre o soluto e o solvente. A aplicação da equação de Kamlet-Taft-Abboud aos dados $E_T(33)$ revelou que, a sonda WB é mais sensível à polarizabilidade/dipolaridade e à acidez dos solventes do que à basicidade dos mesmos. A sensibilidade de WB à acidez dos solventes é intensificada, provavelmente, devido ao seu menor impedimento estérico à formação de ligação de hidrogênio e seus dois átomos de cloro, que também são capazes de estabelecer este tipo de interação com o solvente.

5.2- Misturas Aquosas de Solventes Próticos e Apróticos

Todas as misturas binárias investigadas apresentam o fenômeno da solvatação preferencial da sonda por um dos componentes da mistura. Foi desenvolvido um novo modelo de solvatação preferencial, que considera explicitamente a presença de três espécies em soluções das misturas estudadas: água, solvente orgânico e o “agregado” de água e solvente orgânico (1:1), Solv-Água. A aplicação deste novo modelo aos dados de polaridade das misturas aquosas de solventes próticos e apróticos foi bem

sucedida e revelou que, em todas as misturas estudadas, o “complexo” Solv-Água é a espécie mais eficiente na solvatação das sondas solvatocrômicas empregadas.

Em misturas de água e DMSO, DMF e piridina as sondas são preferencialmente solvatadas pelo componente orgânico em comparação com a água. Em misturas aquosas de acetona, 1,4-dioxano e acetonitrila, a situação é oposta: a solvatação das sondas pela água é mais favorável do que a solvatação pelo solvente orgânico.

Nas misturas aquosas de metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 2-metil-2-propanol, 2-metóxietanol, 2-etóxietanol, 2-n-propóxietanol e 2-n-butóxietanol, a solvatação das sondas pelo solvente prótico é mais favorável do que a solvatação pela água. Constatou-se, que, nestas misturas, as principais interações a reger a solvatação das sondas são ligações de hidrogênio entre sonda-água e sonda-solvente prótico e interações hidrofóbicas entre sonda e a cadeia carbônica dos solventes orgânicos.

O aumento da temperatura provoca uma diminuição do parâmetro (m), o que pode ser interpretado como uma dessolvatação das sondas a temperaturas crescentes.

5.3- Soluções Aquosas de Micelas Aquosas

Constatou-se, através de medidas solvatocrômicas e de RMN de ^1H , que o aumento do volume do grupo hidrofílico provoca a desidratação da interface micelar, mas não promove mudança do sítio médio de solubilização das sondas.

Os dados reportados pela sonda WB indicam que a transição de geometria micelar de esférica para cilíndrica resulta numa desidratação da interface de micelas de CTABr e CPyBr.

5.4- Efeito micelar sobre a reação entre o éster p-nitrofenildifenilfosfato (PNDPP) e o íon fluoreto

A velocidade da reação entre o éster p-nitrofenildifenilfosfato (PNDPP) e o íon fluoreto mostrou-se pouco afetada pela interface micelar de CTABr. O efeito micelar sobre a cinética desta reação pode ser reproduzido na ausência de micelas num meio contendo mesma concentração de água e força iônica que aquelas medidas por diferentes técnicas na região interfacial de CTABr.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAHAM, M. H.; MCGOWAN, J. C.; *Chromatographia*, v. 23, p. 243, 1987.
- ABRAHAM, M. H.; *Chem. Soc. Rev.*, p. 73, 1990.
- BACALOGLU, R.; BUNTON, C. A.; ORTEGA, F.; *J Phys Chem.*, v. 93, p. 1497, 1989.
- BACALOGLU, R.; BLASKO, A.; BUNTON, C. A.; CERICHELLI, G.; ORTEGA, F.; *J Phys Chem.*, v. 94, p. 5062, 1990.
- BANERJEE, D.; DAS, P. K.; MONDAL, S.; GHOSH, S.; BAGCHI, S.; *J. Photochem. Photobiol. A*, v. 98, p. 183, 1996.
- BAGNO, A.; SCORRANO, G.; STIZ, S.; *J. Am. Chem. Soc.*, v. 119, p. 2299, 1997.
- BAGNO, A.; *J. Phys. Org. Chem.*, v. 15, p. 790, 2002.
- BANERJEE, D.; LAHA, A. K.; BAGCHI, S.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 91, p. 631, 1995.
- BARLIN, G. B.; PERRIN, D. D.; *Quart. Rev.*, v. 20, p. 75, 1966.
- BAVOUX, P. C.; MICHEL P.; *Acta Crystallogr., Sect B*, v. 30, p. 2043, 1974.
- BAZITO, R. C.; EL SEOUD, O. A.; BARLOW, G. K.; HALSTEAD, T. K.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v. 101, p. 1933, 1997.
- BERNASCONI, C. F.; *Acc. Che. Res.*, v. 20, p. 301, 1987.
- BERR, S.; JONES, R. R. M.; JOHNSON, J. S. JR.; *J. Phys. Chem.*, v. 96, p. 5611, 1992.
- BLANDAMER, M. J.; BURGESS, J.; ENGBERTS, J. B. F. N.; WARRICK, P. JN.; *J. Mol. Liq.*, v. 52, p. 15, 1992.
- BLOKZIIL, W.; BLANDAMER, M. J.; ENGBERTS, J. B. F. N.; *J. Org. Chem.*, v. 56, p. 1832, 1991.
- BOGGETTI, H.; ANUNZIATA, J. D.; CATTANA, R.; SILBER, J. J.; *Spectrochim. Acta*, v. 50, p. 719, 1994;
- BONAN, C.; GERMANI, R.; PONTI, P. P.; SAVELLI, G.; CERICHELLI, G.; BACALOGLU, R.; BUNTON, C.A.; *J Phys Chem.*, v. 94, p. 5331, 1990.

- BOSCH, E.; ROSÉS, M.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 88, p. 3541, 1992.
- BOSCH, E.; ROSÉS, M.; HERODES, K.; LEITO, I.; KOPPEL, I.; TAAL, V.; *J. Phys. Org. Chem.*, 9, p. 403, 1996a.
- BOSCH, E.; RIVED, F.; ROSÉS, M.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2*, v. 10, p. 2177, 1996b.
- BOTT, R.; WOLFF, T.; ZIEROLK, K.; *Langmuir*, v. 18, p. 2004, 2002.
- BRAI, M.; KAATZE, U.; *J. Phys. Chem.*, v. 96, p. 8946, 1992.
- BRINCHI, L.; PROFIO, P. D. P.; GERMANI, R.; SAVELLI, G.; BUNTON, C.; *Langmuir*, v. 13, p. 4583, 1997.
- BRINCHI, L.; PROFIO, P. D. P.; GERMANI, R.; GIACOMINI, V.; SAVELLI, G.; BUNTON, C.; *Langmuir*, v. 16, p. 222, 2000.
- BROXTON, T. J.; CHRISTIE, J. R.; THEODORIDIS, D.; *J. Phys. Org. Chem.*, v. 6, p. 535, 1993.
- BUCKINGHAM, S. A.; GARVEY, C. J.; WARR, G. G.; *J. Phys. Chem.*, v. 97, p. 10236, 1993.
- BUHVESTOV, U.; RIVED, F.; RÀFOLS, C.; BOSCH, E.; ROSÉS, M.; *J. Phys. Org. Chem.*, v. 11, p. 185, 1998.
- BUNTON, C. A.; GAN, L.-H.; MOFFAT, J. R.; ROMSTED, L. S.; SAVELLI, G.; *J. Phys. Chem.*, v. 85, p. 4118, 1981.
- BUNTON, C. A.; SAVELLI, G.; *Adv. Phys. Org. Chem.*, v. 22, p. 213, 1986.
- BUNTON, C. A.; In: Grätzel, M.; Kalyanasundaram, K. (eds), "*Kinetics and Catalysis in Microheterogeneous Systems*", New York: Marcel Dekker, 1991, p. 13.
- BUNTON, C. A.; NOME, F.; QUINA, F. H.; ROMSTED, L. S.; *Acc. Chem. Res.*, v. 24, p. 357, 1991.
- BUNTON, C. A.; *J. Mol. Liq.*, v. 72, p. 231, 1997.
- BUURMA, N. J.; HERRANZ, A. M.; ENGBERTS, J. B. F. N.; *J. Chem. Soc. Perkin 2*, v. 1, p. 113, 1999.
- CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J.; "*Advanced Organic Chemistry*", 4^a ed., parte A, New York: Kluwer/Plenum, 2000, p. 263.

- CATALÁN, J.; PÉREZ, P.; ELGUERO, J.; MEUTERMANS, W.; *Chem. Ber.*, v. 126, p. 2445, 1993.
- CATTANA, C.; SILBER, J. J.; ANUNZIATA, J. D.; *Can. J. Chem.*, v. 70, p. 2677, 1992.
- CERFONTAIN, H.; ZOU, Y.; BAKKER, B. H.; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, v. 113, p. 403, 1994.
- CHACHATY, C.; *Prog. NMR Spectrosc.*, v. 19, p. 183, 1987.
- CHANDRAMANI, R.; DEVARAJ, N.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, v. 76, p. 1055, 1980.
- CHATTERJEE, P.; LAHA, A. K.; BAGCHI, S.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, v. 88, p. 1675, 1992.
- CHAUDHURI, A.; LOUGHLIN, J. A.; ROMSTED, L. S.; YAO, J.; *J Am Chem Soc*, v. 115, p. 8351, 1993a.
- CHAUDHURI, A.; LOUGHLIN, J. A.; ROMSTED, L. S.; YAO, J.; *J Am Chem Soc*, v. 115, p. 8362, 1993b.
- CHEN, J-S.; SHIAO, J-C.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, v. 90, p. 429, 1994.
- CHRISTOPHER, D. J.; YARWOOD, J.; BELTON, P. S.; HILLS, B.; *J. Colloid Interface Sci.*, v. 152, p. 465, 1992.
- COETZEE, J. F.; HUSSAM, A. J. *Solution Chem.* v. 11, p. 395, 1982.
- COLEMAN, C. A.; MURRAY, C. J.; *J. Org. Chem.*, v. 57, p. 3578, 1992.
- CORREA, N. M.; EDGARDO, N. D.; SILBER, J. J., *J. Org. Chem.*, v. 65, p. 6427, 2000.
- CUCCOVIA, I. M.; ROMSTED, L. S.; CHAIMOVICH, P.; *J. Colloid Interface Sci.*, v. 220, p. 96, 1999.
- D'ARRIGO, G.; MALLAMACE, F.; MICALI, N.; PAPARELLI, A.; VASI, C.; *Phys. Rev. A*, v. 44, p. 2578, 1991.
- DA SILVA, F. L. B.; BOGREN, D.; SÖDERMAN, O.; AKESSON, T.; JÖRSSON, B., *J. Phys. Chem. B*, v. 106, p. 3515, 2002.
- DATTA, A.; MANDAL, D.; PAL, S. K.; DAS, S.; BHATTACHARYYA, K.; *J. Mol. Liquids*, v. 77, p. 121, 1998.

- DAVIS, M. I.; MOLINA, M. C.; DOUHÉRET, G.; *Thermochim. Acta*, v. 317, p. 105, 1998.
- DAVISON, S. J.; JENCKS, W. P.; *J. Am. Chem. Soc.*, v. 91, p. 225, 1969.
- DAWBER, J. G.; WARD, J.; WILLIAMS, R. A.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, v. 84, p. 713, 1988.
- DEROME, A.; "Modern NMR Techniques for Chemistry Research"; Oxford: Pergamon Press, 1987.
- DEWAR, M. J. S.; STORCH, D. M.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, v. 7, p. 877, 1989.
- DIMROTH, K.; REICHARDT, C.; SIEPMANN, T.; BOHLMANN, F.; *Liebigs. Ann. Chem.*, v. 661, p. 1, 1963.
- DONCHI, K. F.; ROBERT, G. P.; TERNAL, B.; DERRICK, P. J.; *Aust. J. Chem.*, v. 33, p. 2199, 1980.
- DRUMMOND, C. J.; GRIESER, F.; HEALY, T. W.; *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, v. 81, p. 95, 1986.
- DRUMMOND, C. J.; GRIESER, F.; ALBERS, S.; *Colloids Surfaces*, v. 54, p. 197, 1991.
- EBLINGER, F.; SCHNEIDER, H.-J.; *J. Phys. Chem.*, v. 100, p. 5333, 1996.
- EFIMOV, Y. Y.; NABERUKHIN, Y. I.; *Mol. Phys.*, v. 36, p. 973, 1978.
- EICKE, H.-F.; *Chimia*, v. 36, p. 241, 1982.
- ELSEUD, O. A.; El Seoud, M. I.; Farah, J.P.S.; *J. Org. Chem.*, v. 62, p. 5928, 1997.
- EL SEOUD, O. A.; *J Mol Liq*, v. 72, p. 85, 1997.
- EL SEOUD, A. O.; RUASSE, M-F.; POSSIDONIO, S.; *J. Phys. Org. Chem.*, v. 14, p. 526, 2001.
- ENGBERTS, J. B. F. N.; *Pure Appl. Chem.*, v. 54, p. 1797, 1982.
- EVANS, D. E.; WENNERSTRÖM, H.; "The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet", 2^o ed., New York: Wiley-VCH, 1999, p 198.

- FAMINI, G. R.; WILSON, L. Y. In: Politzer, D.; Murray, J. S. (eds.) *"Quantitative Treatments of Solute/Solvents Interactions"*, New York: Elsevier, 1994, p. 230.
- FAYED, T. A.; *Colloids Surfaces A*, v. 236, p. 171, 2004.
- GERMANI, R.; PONTI, P. P.; ROMEO, T.; SAVELLI, G.; SPRETI, N.; GERICHELLI, G.; LUCHETTI, L.; MANCINI, G.; BUNTON, C. A.; *J Phys Org Chem.*, v. 2, p. 553, 1989)
- GHONEIM, N.; *Spectrochim. Acta A*, v. 57, p. 1877, 2001.
- GRADZIELSKI, M.; HOFFMAN, H.; LANGEVIN, D.; *J. Phys. Chem.*, v. 99, p. 612, 1995.
- GRIESER, F.; DRUMMOND, C. J.; *J. Phys. Chem.*, v. 92, p. 5580, 1988.
- GUILLAUME, Y. C.; GUINCHARD, C.; *Anal. Chem.*, v. 70, p. 608, 1998.
- HAAK, J. R.; ENGBERTS, J. B. F. N.; BLANDAMER, M. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, v. 170, p. 6031, 1985.
- HAAK, J. R.; ENGBERTS, J. B. F. N.; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, v. 105, p. 307, 1986.
- HARRIS, K.; NEWITT, P. J.; *J. Phys. Chem. A*, v. 103, p. 6508, 1999.
- HARRISSON, S.; Mackenzie, S. R.; Haddleton, D. M.; *Macromol.*, v. 36, p. 5072, 2003.
- HASSAN, P. A.; YAKHMI, J.V.; *Langmuir*, v. 16, p. 7187, 2000.
- HENSON, D. B.; SWENSON, C. A.; *J. Phys. Chem.*, v. 77, p. 2401, 1973.
- HERODES, K.; LEITO, I.; KOPPEL, I.; ROSÉS, M.; *J. Phys. Org. Chem.*, v. 12, p. 109, 1999.
- HOLTERMAN, H. A. J.; ENGBERTS, J. B.F. N.; BLANDAMER, M. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, v. 104, p. 6382, 1982.
- HUELSEKOPF M.; LUDWIG R.; *J. Mol. Liq.*, v. 85, p. 105, 2000.
- HUMERES, E.; NUNES, R. J.; MACHADO, V. G.; GASQUES, M. D. G.; MACHADO C.; *J. Org. Chem.*, v. 66, p. 1163, 2001.
- IMAE, T.; ABE, A.; IKEDA, S.; *J. Phys. Chem.*, v. 92, p. 1548, 1988.

- ITO, N.; SAITO, K.; KATO, T.; FUJIYAMA, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 54, p. 991, 1981.
- ITO, N.; FUJIYAMA, T.; UDAGAWA, Y.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 56, p. 379, 1983.
- JACQUES, P., *J. Phys. Chem.*, v. 90, p. 5535, 1986.
- KAATZE, U.; SCHUMACHER, A.; POTTEL, R.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v. 95, p. 585, 1991.
- KAATZE, U.; POTTEL, R.; SCHUMACHER, A.; *J. Phys. Chem.*, v. 96, p. 6017, 1992.
- KABIR-UD-DIN; KUMAR, S.; ASWAL, V. K.; GOYAL, P. S.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 92, p. 2413, 1996a.
- KABIR-UD-DIN; KUMAR, S.; KIRTI; GOYAL, P. S.; *Langmuir*, v. 12, p. 1490, 1996b.
- KABIR-UD-DIN; BANSAL, D.; KUMAR, S.; *Langmuir*, v. 13, p. 5071, 1997.
- KABIR-UD-DIN; BANSAL, D.; KUMAR, S.; *Langmuir*, v. 15, p. 4960, 1999.
- KAMLET, M. J.; TAFT, R. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, v. 98, p. 377, 1976.
- KAMLET, M. J.; TAFT, R. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, v. 98, p. 2886, 1976.
- KAMLET, M. J.; ABBOUD, J-L. M.; TAFT, R. W.; *Progs. Phys. Org. Chem.*, v. 13, p. 485, 1981.
- KANG, Y. S.; BAGLIONI, P.; McMANUS, H. J. D.; KEVAN L.; *J. Phys. Chem.*, v. 95, p. 7944, 1991.
- KARUKSTIS, K. K.; SAVIN, D. A.; LOFTUS, C. T.; D'ANGELO, N. D.; *J. Colloid Interface Sci.*, v. 203, p. 157, 1998.
- KATZ, E. D.; OGAN, K.; SCOTT, R. P. W.; *J. Chromatogr.*, v. 352, p. 67, 1986.
- KATZ, E. D.; LOCHMÜLLER, C. H.; SCOTT, R. P. W.; *Anal. Chem.*, v. 61, p. 349, 1989.
- KEIPER J.; ROMSTED L. S.; YAO J.; SOLDI V.; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 176, p. 53, 2001.
- KEMP, D. S.; PAUL, K. G.; *J. Am. Chem. Soc.*, v. 97, p. 7305, 1975.

- KESSLER, M. A.; WOLFBEIS, O. S.; *Chem. Phys. Lipids*, v. 50, p. 51, 1989.
- KINGSTON, B.; SYMONS, M. C. R.; *J. Chem. Soc. Farady Trans. 2*, v. 69, p. 978, 1973.
- KOEHLER, R. D.; SCHUBERT, K.-V.; STREY, R.; KALER, E. W.; *J. Chem. Phys.*, v. 101, p. 10843, 1994.
- KOSOWER, E. M.; "An Introduction to Physical Organic Chemistry", New York: John Wiley & Sons, 1968, p. 299.
- KUMAR, S.; DAVID S. L.; KABIR-UD-DIN; *J. Am. Org. Chem. Soc.*, v. 7, p. 797, 1997.
- KUMAR, S.; BANSAL, D.; KABIR-UD-DIN; *Langmuir*, v. 15, p. 4960, 1999.
- KUSANO, K.; SUURKKUSK, J.; WADSÖ, I.; *J. Chem. Thermodynamics*, v. 5, p. 757, 1973.
- LAGALANTE, A. F.; WOOD, C.; CLARKE, A. M.; BRUNO, T.; *J. Solution Chem.*, v. 27, p. 887, 1998.
- LERF, C.; SUPPAN, P.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 88, p. 963, 1992.
- L'HEUREUX, G. P.; FRAGATA, M.; *Biophys. Chem.*, v. 30, p. 293, 1988.
- LIN, T. F.; CHRISTIAN, S. D.; AFFSPRUNG, H. E. J.; *J. Phys. Chem.* v. 71, p. 968, 1967.
- LINDBLOM, G.; LINDMAN, B.; MANDELL, L.; *J. Colloid Interface Sci.*, v. 42, p. 400, 1973.
- LINDMAN, G. B.; MANDELL, L.; *J. Colloid Interface Sci.*, v. 42, p. 400, 1973.
- LINERT, W.; JAMESON, R. F.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, v. 8, p. 1415, 1993.
- LITWINIENKO, G.; Ingold, K. U., *J. Org. Chem.*, v. 68, p. 3433, 2003.
- MAÇANITA, A. L.; COSTA, F. P.; COSTA, S. M. B.; MELO, E. C.; SANTOS, H.; *J. Phys. Chem.*, v. 93, p. 336, 1989.
- MACHADO, V. G.; MACHADO, C.; NASCIMENTO, M. G.; REZENDE, M. C.; *J. Phys. Org. Chem.*, v. 10, p. 731, 1997.
- MAGID, L.J.; HAN, Z.; WARR, G. G.; CASSIDY, M. A.; BUTLER, P. D.; HAMILTON, W. A.; *J. Phys. Chem. B*, v. 101, p. 7919, 1997.

- MANCINI, P. M. E.; Terenzani, A.; Adam, C.; Vottero, L. R., *J. Phys. Org. Chem.*, v. 12, p. 430, 1999.
- MANLEY, S. L.; CHAPMAN, D. J.; *FEBS Lett.*, v. 93, p. 97, 1978.
- MARCUS, Y.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 87, p. 1843, 1991a.
- MARCUS, Y.; *J. Solution Chem.*, v. 20, p. 9, 1991b.
- MARCUS, Y.; *Chem. Soc. Rev.*, v. 22, p. 409, 1993.
- MARCUS, Y.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 1, p. 2975, 1999.
- MARCUS, Y.; *Monatsh. Chem.*, v. 132, p. 1387, 2001.
- MASAO, S.; *J. Chem. Eng. Data*, v. 37, p. 492, 1992.
- MAX, J.-J.; DANEALU, S.; CHAPADOS, C.; *Can. J. Chem.*, v. 80, p. 113, 2002.
- MCTIGUE, P.; RENOWDEN, V. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, v. 74, p. 1784, 1975.
- MELO, E. C.; COSTA, S. M. B.; MAÇANITA, A. L.; SANTOS, H.; *J. Colloid Interface Sci.*, v. 141, p. 439, 1991.
- MENGE, R. F. M.; KEIPER, J. S.; MBADUGHA, B. N. A.; CARAN, K. L.; ROMSTED, L. S.; *Langmuir*, v. 16, p. 9095, 2000.
- McHALE, M. E. R.; COYM, K. S.; ROY, L. E.; HERNÁNDEZ, C. E.; ACREE, JR. W. E.; *Can. J. Chem.*, v. 75, p. 1043, 1997.
- MIGRON, Y.; MARCUS Y.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 87, p. 1339, 1991.
- MIKHAIL, S. Z.; KIMEL, W. R.; *J. Chem. Eng. Data*, v. 8, p. 323, 1963.
- MINCH, M. J.; SHAH, S.; *J. Chem. Educ.*, v. 54, p. 709, 1977.
- MINCH, M. J.; SHAH, S. S.; *J. Org. Chem.*, v. 44, p. 3252, 1979.
- MISHRA, A.; PATEL, S.; BEHERA, R. J.; MISHRA, B. K.; BEHERA, G. B.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 70, p. 2913, 1997.
- MOLLNER, A. K.; BROOKSBY, P. A.; LORING, J. S.; BAKO, I.; PALINKAS, G.; FAWCETT, W. R.; *J. Phys. Chem. A*, v. 108, p. 3344, 2004.

- NAKATSU, K.; YOSHIOKA, H.; KUNIMOTO, K.; *Acta Crystallogr., Sect B*, v. 34, p. 2357, 1978.
- NIGHAM, S.; JUAN, A.; STUBBS, R. J.; RUTAN, S. C.; *Anal. Chem.*, v. 72, p. 1956, 2000.
- NISHIKAWA, K.; HAYASHI, H.; IJIMA, T.; *J. Phys. Chem.*, v. 93, p. 6559, 1989.
- NITSCHKE, K.-S.; SUPPAN, P.; *Chimia*, v. 36, p. 346, 1982.
- NOVAKI, P.; EL SEOUD, O. A.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v. 100, p. 648, 1996
- NOVAKI, P.; EL SEOUD, O. A.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v. 101, p. 105, 1997a.
- NOVAKI, P.; EL SEOUD, O. A.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v. 101, p. 902, 1997b.
- NOVAKI, P.; EL SEOUD, O. A.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 1, p. 1957, 1999.
- NOVAKI, P.; EL SEOUD, O. A.; *Langmuir*, v. 16, p. 35, 2000.
- OKANO, L. T.; QUINA, F. H.; EL SEOUD, O. A.; *Langmuir*, v. 16, p. 3119, 2000.
- OLEA, A.F.; GAMBOA C.; *J. Colloid Interface Sci.*, v. 268, p. 63, 2003.
- ORTEGA, J.; RÀFOLS, C.; BOSCH, E.; ROSÉS, M.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, v. 7, p. 1497, 1996.
- OUARTI N.; MARQUES, A.; BLAGOEVA, I.; RUASSE, M. F.; *Langmuir*, v. 16, p. 2157, 2000.
- OUARTI N.; BLAGOEVA, I.; EL SEOUD, O. A.; RUASSE, M. F.; *J. Phys. Org. Chem.*, v. 14, p. 823, 2001.
- PACYNKO, W. F.; YARWOOD, J.; TIDDY, G. J. T.; *Liq. Cryst.*, v. 2, p. 201, 1987.
- PAL, T.; JANA, N. R.; *Langmuir*, v. 12, p. 3114, 1996.
- PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. L. F.; "Purification of Laboratory Chemicals", 3^a. ed., Oxford: Pergamon Press, 1988.

- PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 7^a. ed., New York: McGraw-Hill, 1997, p. 2.
- PERUSSI, J. R.; YUSHMANOV, V. E.; MONTE, S. C.; IMASATO, H.; TABAK, M.; *Physiol. Chem. Phys. Med. NMR*, v. 27, p. 1, 1995.
- PETONG, P.; POTTTEL, R.; KAATZE, U.; *J. Phys. Chem. A*, v. 104, p. 7420, 2000.
- PLIENINGER, P.; BAUMGÄRTEL, H.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v. 86, p. 161, 1982.
- POSSIDONIO, S.; SIVIERO, F.; EL SEOUD, O. A.; *J. Phys. Org. Chem.*, v. 12, p. 325, 1999.
- PYTELA, O.; *Colletc. Czech. Chem. Commun.*, v. 53, p. 1333, 1988.
- RÁFOLS, C.; ROSÉS, M.; BOSCH, E.; *J Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, v. 2, p. 243, 1997.
- RASTRELLI, F.; SAIELLI, G.; BAGNO, A.; *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 3479, 2004.
- REICHARDT, C.; *Chem. Soc. Rev.*, v. 21, p. 147, 1992.
- REICHARDT, C.; *Chem. Rev.*, v. 94, p. 2319, 1994.
- REICHARDT, C.; "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", 2^a ed., New York: VCH Weinheim, 2003, p. 285.
- RHO, S. G.; KANG, C.H.; *J. Ind. Eng. Chem.*, v. 10, p. 247, 2004.
- ROSÉS, M.; RÀFOLS, C.; ORTEGA, J.; BOSCH, E.; *J Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, v. 8, p. 1607, 1995a.
- ROSÉS, M.; ORTEGA, J.; BOSCH, E.; *J. Solution Chem.*, v. 24, p. 51, 1995b.
- ROSÉS, M.; BUHVESTOV, U.; RÀFOLS, C.; RIVED, F.; BOSCH, E.; *J Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, v. 7, p. 1341, 1997.
- SAROJA, G.; SAMANTA, A.; *Chem. Phys. Letters*, v. 246, p. 506, 1995.
- SARPAL, R. S.; BELLETÈTE, M.; DUROCHER, G.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v. 88, p. 153, 1995.
- SAVELLI, G.; FOCHER, B.; BUNTON, C. A.; *Colloids Surfaces*, v. 48, p. 29, 1990.

- SCHALEGER, L.L.; LONG, F.A.; *Adv. Phys. Org. Chem.*, v. 1, p. 26, 1963.
- SCHANZE, K. S.; MATTOS, T. F.; WHITTEN, D. G.; *J. Am. Chem. Soc.*, v. 104, p. 1733, 1982.
- SCOTT, R. P. W.; *Analyst*, v. 125, p. 1543, 2000.
- SEEMAN, J. I.; VIERS, J. W.; SCHUNG, J. C.; STOVALL, M. D.; *J. Am. Chem. Soc.*, v. 106, p. 143, 1984.
- SHIKATA, T.; HIRATA, H.; KOTAKA, T.; *Langmuir*, v. 5, p. 398, 1989.
- SHIN, D. N.; WIJNEN, J. W.; ENGBERTS, J. B. F. N.; WAKISAKA, A.; *J. Phys. Chem.*, p. 105, p. 6759, 2001.
- SHULGIN, I.; RUKENSTEIN, E.; *J. Phys. Chem. B*, v. 103, p. 872, 1999a.
- SHULGIN, I.; RUKENSTEIN, E.; *J. Phys. Chem. B*, v. 103, p. 2496, 1999b.
- SIJBREN, O.; ENGBERTS, J. B. F. N.; *Pure Appl. Chem.*, v. 72, p. 1365, 2000.
- SKULSKI, L.; KINART, C. M.; *Polish J. Chem.*, v. 66, p. 287, 1992.
- SKWIERCZYNSKI, R. D.; CONNORS, K. A.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, v. 3, p. 467, 1994.
- SOKOLOWSKA, A.; KECKI, Z.; *J. Raman Spectrosc.*, v. 17, p. 29, 1986.
- SOLDI, V.; KEIPER, J.; ROMSTED, L. S.; CUCCOVIA, I. M.; CHAIMOVICH, H.; *Langmuir*, v. 16, p. 59, 2000.
- SOON, N. G.; *Spectrochim. Acta*, v. 35A, p. 515, 1979.
- SOROKA, J. A.; SOROKA, K. B.; *J. Phys. Org. Chem.*, v. 10, p. 647, 1997.
- SPANGE, S.; REUTER, A.; LUBDA, D.; *Langmuir*, v. 15, p. 2103, 1999.
- STAFFORD, W. H; STAFFORD, W. L.; SAXENA, J. P.; *J. Chem. Soc.*, APR, 1579, 1959.
- SUPPAN, P.; GHONEIM, N.; "Solvatochromism", Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997.
- SUPPAN, P.; *J. Photochem. Photobiol. A*, v. 50, p. 293, 1990.
- SYMONS, M. C. R.; *Pure Appl. Chem.*, v. 58, p. 1121, 1986.

- TADA, E. B.; NOVAKI, L. P.; EL SEOUD, O. A.; *J. Phys. Org. Chem.*, v. 13, p. 679, 2000.
- TADA, E. B.; NOVAKI, L. P.; EL SEOUD, O. A.; *Langmuir* v. 17, p. 652, 2001.
- TADA, E. B.; EL SEOUD, O. A.; *Adv. Colloid Polimer Sci.* v. 121, p. 101, 2002.
- TADA, E. B.; SILVA, P. L.; EL SEOUD, O. A.; *J. Phys. Org. Chem.*, v. 16, p. 691, 2003a.
- TADA, E. B.; SILVA, P. L.; EL SEOUD, O. A.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 5, p. 5378, 2003b.
- TADA, E. B.; OUARTI, N.; SILVA, P. L.; BLAGOEVA, I. B.; EL SEOUD, O. A.; RUASSE, M.-F.; *Langmuir* v. 19, p. 10666, 2003c.
- TAKAHASHI, S.; COHEN, L. A.; MILLER, H. K.; PEAKE, E. G.; *J. Org. Chem.*, v. 36, p. 1205, 1971.
- TAMURA, K.; TABATA, S.; MURAKAMI, S.; *J. Chem. Thermodynamics*, v. 30, p. 1319, 1998.
- TASCIOGLU, S.; *Tetrahedron*, v. 34, p. 11113, 1996.
- TOSELLI, N. B.; SILBER, J. J.; ANUNZIATA, J. D.; *Spectrochim. Acta A*, v. 44, p. 829, 1988.
- UEDA, M.; KIMURA, A.; WAKIDA, T.; YOSHIMURA, Y.; SCHELLY, Z. A.; *J. Colloid Interface Sci.*, v. 163, p. 515, 1994.
- VERRALL, R. E.; *Chem. Soc. Rev.*, p. 135, 1995.
- VITHA, M. F.; WECKWERTH, J. D.; ODLAND, K.; DEMA, V.; CARR, P. W.; *J. Photochem. Photobiol.*, v. 100, p. 18823, 1996.
- VITHA, M.; *J. Chem. Educ.*, v. 78, p. 370, 2001.
- WAKISAKA, A.; SHIMIZU, Y.; NISHI, N.; TOKUMARU, K.; SAKURAGI, H.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 88, p. 1129, 1992.
- WAKISAKA, A.; TAKAHASHI, S.; NISHI, N.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 91, p. 4063, 1995.
- WAKISAKA, A.; KOMATSU, S.; Usui, Y.; *J. Mol. Liq.*, v. 90, p. 175, 2001.
- WARR, G. G.; EVANS, D. F.; *Langmuir*, v. 4, p. 217, 1988.

- WEERS, J. G.; SCHEUING, D. R. In: SCHEUING, D. R. (ed.), *"Fourier transform infrared spectroscopy in colloid and interface science"*, Washington: American Chemical Society, 1990, 87.
- WHIDDON, C. R.; BUNTON, C. A.; SÖDERMAN, O., *J. Phys. Chem. B*, v. 107, p. 1001, 2003.
- WILDES, P. D.; PACIFICI, J. G.; IRICK, Jr. G.; WHITTEN, D. G., *J. Am. Chem. Soc.*, v. 93, p. 2004, 1971.
- WILK, K. A.; BURCZYK, B.; *J. Phys. Chem.*, v. 93, p. 8219, 1989.
- ZALEWSKI, R. I.; ADAMCZEWSKA, I.; REICHARDT, C.; *J. Chem. Res. (S)*, v. 9, p. 280, 1990.
- ZANA, R.; ELJEBARI, M. J.; *J. Phys. Chem.*, v. 97, p. 11134, 1993.
- ZANA, R.; *Adv. Colloid Interface Sci.*, v. 57, p. 1, 1995.
- ZANA, R.; IN, M.; LÉVY, H.; *Langmuir*, v. 13, p. 5552, 1997.

APÊNDICE A

A.1. Dados referentes ao estudo de misturas aquosas de solventes próticos e apróticos

Tabela A1- Valores de coeficientes da equação $\ln(K_{\text{assoc}}) = A + BT^{-1}$ para as misturas aquosas de solventes polares próticos estudadas

Mistura Binária	A ^a	B ^a	c.c
MeOH / água	- 2,53	2294	0,9988
EtOH / água	1,88	432	0,9984
1-PrOH / água	- 3,30	1733	0,9999
2- PrOH / água	0,98	332	0,9975
2-Me-2- PrOH / água	1,53	122	0,9999
2-MeOEtOH / água	3,04	128	0,9996
2-EtOEtOH / água	- 1,765	227	0,9985
2-PrOEtOH / água	0,555	417	0,9936
2-BuOEtOH/ água	- 0,615	631	0,9952

a- Erro máximo nos coeficientes A e B é de 3%.

Tabela A2- Valores dos coeficientes B, C, D e E do polinômio $E_T(\text{Sonda})^{\text{obs}} = E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} + B (\chi_{\text{Água}})^2 + C (\chi_{\text{Água}})^3 + E (\chi_{\text{Água}})^4 + F (\chi_{\text{Água}})^5 + G (\chi_{\text{Água}})^6$ para as misturas de água com DMSO, DMF e piridina obtido a partir de dados reportados por WB, QB e MC a 25,0°C

Mistura Binária	Sonda	$E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}, a}$	B	C	D	E	F	c.c. ^b	ΣQ^b
DMSO / Água	WB	54,339 [-0,107]	8,144	23,679	-45,214	29,313		0,9993	0,167
	QB	53,151 [-0,029]	12,201	-8,237	7,189			0,9993	0,108
	MC	49,694 [-0,046]	11,610	-8,507	11,446			0,9993	0,146
DMF / Água	WB	52,574 [-0,064]	22,918	-57,439	158,051	-197,749	91,774	0,9994	0,173
	QB	52,216 [-0,006]	31,087	-125,384	308,865	-336,645	134,354	0,9996	0,089
	MC	48,878 [0,002]	25,949	-101,765	269,705	-310,114	131,590	0,9993	0,156
Piridina / Água	WB	48,881 [-0,051]	33,423	-20,745	-257,844	911,744	-1101,575	0,9991	0,229
	QB	51,156 [0,003]	40,175	-158,394	365,627	-388,200	153,920	0,9992	0,136
	MC	47,094 [0,026]	29,927	-69,731	21,376	299,773	+499,698	0,9995	0,150

a- Calculado pela regressão polinomial. Os valores em colchetes são $\Delta E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} = E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} - E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv calculado}}$.

b- Abreviações: c.c.: coeficiente de correlação para a regressão polinomial; ΣQ = soma dos quadrados dos resíduos.

Tabela A4 - Valores dos coeficientes B, C, D e E do polinômio $E_T(\text{Sonda})^{\text{obs}} = E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} + B (\chi_{\text{Água}})^2 + C (\chi_{\text{Água}})^3 + E (\chi_{\text{Água}})^4$ para a mistura de água e metanol obtido a partir de dados reportados por WB, QB e MC a diferentes temperaturas

Sonda	T, °C	$E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}, a}$	B	C	D	E	c, c, ^b	ΣQ^b
WB	10	65,204 [-0,034]	2,552	- 1,919	4,681		0,9997	0,034
	25	64,456 [0,044]	2,982	- 2,788	5,354		0,9998	0,027
	35	63,864 [0,146]	4,519	- 5,854	7,207		0,9997	0,036
	45	63,499 [-0,029]	4,054	- 4,956	6,849		0,9996	0,044
QB	10	61,198 [-0,078]	1,498	- 0,251	2,060		0,9986	0,053
	25	60,750 [0,018]	2,110	- 1,690	3,595		0,9991	0,043
	35	60,550 [0,025]	1,921	- 1,316	3,392		0,9991	0,044
	45	60,391 [-0,020]	2,016	- 1,707	3,614		0,9986	0,053
MC	10	59,518 [0,042]	1,855	- 3,093	10,568	- 4,086	0,9992	0,058
	25	58,966 [0,014]	1,606	1,572	1,294	1,162	0,9998	0,030
	35	58,598 [0,002]	2,224	- 0,378	3,672	0,300	0,9998	0,035
	45	58,186 [-0,016]	1,801	3,514	- 2,763	3,430	0,9997	0,038

a- Calculado pela regressão polinomial. Os valores em colchetes são $\Delta E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} = E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} - E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}}_{\text{calculado}}$; b- Abreviações: c.c.: coeficiente de correlação para a regressão polinomial; ΣQ = soma dos quadrados dos resíduos.

Tabela A3- Valores dos coeficientes B, C, D e E do polinômio $E_T(\text{Sonda})^{\text{obs}} = E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} + B (\chi_{\text{Água}})^2 + C (\chi_{\text{Água}})^3 + E (\chi_{\text{Água}})^4 + F (\chi_{\text{Água}})^5 + G (\chi_{\text{Água}})^6$ para as misturas de água com acetona, 1,4-dioxano e acetonitrila obtido a partir de dados reportados por WB, QB e MC a 25,0°C

Mistura Binária	Sonda	$E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}}; a$	B	C	D	E	F	G	c.c. ^b	ΣQ^b
Acetona / Água	WB	51,458 [-0,182]	78,777	-344,679	874,983	-1182,800	799,365	-203,937	0,9997	0,116
	QB	52,653 [-0,042]	40,415	-132,580	265,686	-262,154	100,514		0,9996	0,086
	MC	48,583 [-0,143]	44,717	-170,363	428,644	-559,279	342,757	-70,666	0,9996	0,115
1,4-dioxano / Água	WB	42,094 [0,006]	82,748	-237,856	423,177	-385,963	145,638		0,9996	0,194
	QB	49,488 [-0,128]	67,187	280,316	715,917	-996,770	696,063	-187,053	0,9994	0,131
	MC	^c								
Acetonitrila / Água	WB	54,816 [-0,122]	93,151	-495,309	1445,909	-2227,465	1700,452	-501,460	0,9991	0,149
	QB	53,054 [0,084]	70,698	-358,306	1021,609	-1539,381	1150,161	-333,330	0,9993	0,100
	MC	50,047 [-0,067]	75,109	-393,837	1198,397	-1887,276	1440,002	-417,856	0,9990	0,152

a- Calculado pela regressão polinomial. Os valores em colchetes são $\Delta E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} = E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} - E_T(\text{Sonda})^{\text{calculado}}$; b- Abreviações: c.c.: coeficiente de correlação para a regressão polinomial; ΣQ = soma dos quadrados dos resíduos; c- Esta medida não pode ser feita por problemas de solubilidade.

Tabela A5- Valores dos coeficientes B, C, D, E e F do polinômio $E_T(\text{Sonda})^{\text{obs}} = E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} + B(\chi_{\text{Água}}) + C(\chi_{\text{Água}})^2 + D(\chi_{\text{Água}})^3 + E(\chi_{\text{Água}})^4 + F(\chi_{\text{Água}})^5$ para a mistura de água e etanol obtido a partir de dados reportados por WB, QB e MC a diferentes temperaturas

Sonda	T, °C	$E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}}; a$	B	C	D	E	F	c, c ^b	ΣQ^{2b}
WB	10	61,881 [-0,101]	-4,048	59,082	-156,910	166,112	-55,626	0,9977	0,161
	25	61,096 [-0,004]	2,251	12,535	-26,878	14,964	6,217	0,9990	0,105
	40	60,516 [-0,106]	2,462	17,714	-42,052	31,238		0,9983	0,136
	60	59,683 [-0,120]	2,399	20,767	-47,877	34,296			
QB	10	59,689 [0]	-0,156	17,095	-38,913	35,841	-8,438	0,9995	0,047
	25	59,328 [0]	1,488	2,560	5,701	-17,933	13,781	0,9998	0,034
	40	59,151 [-0,007]	1,078	10,079	-19,503	13,558		0,9993	0,052
	60	58,884 [-0,014]	1,453	5,208	-10,084	8,458		0,9989	0,062
MC	10	56,870 [-0,051]	2,256	13,731	-31,382	23,408		0,9968	0,163
	25	56,317 [-0,043]	1,050	19,593	-38,652	26,257		0,9990	0,094
	40	55,621 [-0,093]	2,066	17,248	-34,644	23,931		0,9994	0,079
	60	54,824 [-0,054]	2,449	18,024	-36,196	24,702		0,9997	0,057

a- Calculado pela regressão polinomial. Os valores em colchetes são $\Delta E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} = E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}}_{\text{Experimental}} - E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}}_{\text{calculado}}$; b- Abreviações: c.c.: coeficiente de correlação para a regressão polinomial; ΣQ = soma dos quadrados dos resíduos.

Tabela A6- Valores dos coeficientes B, C, D, E, F e G do polinômio $E_T(\text{Sonda})^{\text{obs}} = E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} + B (\chi_{\text{Água}})^2 + D (\chi_{\text{Água}})^3 + E (\chi_{\text{Água}})^4 + F (\chi_{\text{Água}})^5 + G (\chi_{\text{Água}})^6$ para a mistura de água e 1-propanol obtido a partir de dados reportados por WB, QB e MC a diferentes temperaturas

Sonda	T, °C	$E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}; a}$	B	C	D	E	F	G	c, c, b	ΣQ^b
WB	10	59,866 [0,014]	5,094	24,635	-155,480	409,171	-496,645	224,490	0,9964	0,228
	25	59,016 [-0,010]	0,533	77,930	-372,116	817,468	-853,738	341,386	0,9983	0,160
	40	58,321 [-0,081]	1,032	76,037	-371,670	831,285	-877,038	351,949	0,9988	0,137
	60	57,394 [-0,073]	-3,073	139,616	-657,715	1393,867	-1376,692	515,728	0,9984	0,162
QB	10	59,092 [0,015]	3,543	-7,686	42,548	-74,637	41,948		0,9992	0,056
	25	58,584 [0,006]	5,330	-18,249	70,870	-106,358	54,359		0,9992	0,060
	40	58,448 [0,003]	4,873	-19,539	73,797	-107,072	53,699		0,9996	0,043
	60	57,964 [0,034]	7,790	-39,766	123,543	-157,853	72,255		0,9987	0,076
MC	10	55,291 [0,001]	5,815	-1,303	-11,275	79,683	-144,706	81,346	0,9994	0,088
	25	54,583 [-0,030]	3,444	33,385	-161,915	373,285	-405,616	167,428	0,9994	0,092
	40	53,784 [-0,010]	3,563	43,400	-215,178	488,575	-514,144	204,236	0,9993	0,102
	60	52,852 [-0,022]	4,107	37,169	-177,784	403,320	-428,678	172,818	0,9994	0,106

a- Calculado pela regressão polinomial. Os valores em colchetes são $\Delta E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} = E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} - E_T(\text{Sonda})^{\text{calculado}}$.

b- Abreviações: c. c.: coeficiente de correlação para a regressão polinomial; ΣQ = soma dos quadrados dos resíduos.

Tabela A7- Valores dos coeficientes B, C, D, E e F do polinômio $E_T(\text{Sonda})^{\text{obs}} = E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} + B (\chi_{\text{Água}}) + C (\chi_{\text{Água}})^2 + D (\chi_{\text{Água}})^3 + E (\chi_{\text{Água}})^4 + F (\chi_{\text{Água}})^5$ para a mistura de água e 2-propanol obtido a partir de dados reportados por WB, QB e MC a diferentes temperaturas

Sonda	T, °C	$E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}, a}$	B	C	D	E	F	c, c, b	ΣQ^b
WB	10	56,867 [-0,017]	11,779	-25,529	114,108	-200,971	115,046	0,9990	0,158
	25	55,957 [0,033]	15,597	-43,973	160,050	-251,186	134,113	0,9991	0,150
	40	55,403 [0,120]	17,614	-59,481	197,514	-285,321	144,242	0,9989	0,168
	60	54,487 [0,063]	16,608	-47,320	163,724	-247,765	129,674	0,9994	0,131
QB	10	58,387 [0,013]	4,327	-10,719	50,719	-82,360	44,427	0,9996	0,047
	25	58,010 [0,010]	5,120	-15,395	59,708	-87,862	44,993	0,9997	0,046
	40	57,701 [0,009]	4,040	-7,190	37,768	-63,823	35,800	0,9996	0,049
	60	57,105 [0,005]	6,264	-21,272	74,417	-104,014	51,379	0,9997	0,044
MC	10	52,797 [0,033]	26,761	-84,360	174,928	-188,749	83,396	0,9993	0,105
	25	52,100 [0,100]	27,768	-83,320	166,054	-175,029	76,925	0,9993	0,115
	40	51,462 [0,068]	28,422	-87,223	177,938	-187,531	81,158	0,9994	0,108
	60	50,771 [0,009]	26,813	-79,895	163,140	-170,941	73,909	0,9994	0,112

a- Calculado pela regressão polinomial. Os valores em colchetes são $\Delta E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} = E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}}_{\text{Experimental}} - E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}}_{\text{calculado}}$.

b- Abreviações: C.C.: coeficiente de correlação para a regressão polinomial; ΣQ = soma dos quadrados dos resíduos.

Tabela A8- Valores dos coeficientes B, C, D, E, F e G do polinômio $E_T(\text{Sonda})^{\text{obs}} = E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} + B (\chi_{\text{Água}})^2 + D (\chi_{\text{Água}})^3 + E (\chi_{\text{Água}})^4 + F (\chi_{\text{Água}})^5 + G (\chi_{\text{Água}})^6$ para a mistura de água e 2-metil-2-propanol obtido a partir de dados reportados por WB, QB e MC a diferentes temperaturas

Sonda	T, °C	$E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}, a}$	B	C	D	E	F	G	c, c ^b	ΣQ^{2b}
WB	25	52,839 [0,011]	9,321	85,9878	-434,080	963,268	-1010,458	403,540	0,9989	0,244
	40	51,193 [0,187]	27,512	-92,270	300,734	-427,564	209,985		0,9977	0,195
	60	50,244 [0,176]	33,274	-136,450	415,893	-545,532	251,556		0,9971	0,210
QB	25	56,981 [-0,009]	2,661	27,089	-123,546	282,026	-304,812	124,280	0,9997	0,055
	40	56,558 [-0,070]	2,038	22,726	-44,520	27,533			0,9981	0,122
	60	55,975 [-0,075]	2,222	21,962	-41,221	25,037			0,9983	0,122
MC	25	49,373 [0,051]	21,546	-55,962	160,310	-210,542	99,539		0,9992	0,149
	40	48,970 [0,030]	17,019	-26,988	85,511	-125,731	65,034		0,9988	0,190
	60	48,596 [0,044]	17,602	-45,089	139,547	-181,620	84,784		0,9993	0,150

a- Calculado pela regressão polinomial. Os valores em colchetes são $\Delta E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} = E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}}_{\text{Experimental}} - E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}}_{\text{calculado}}$.

b- Abreviações: c.c.: coeficiente de correlação para a regressão polinomial; ΣQ = soma dos quadrados dos resíduos.

Tabela A9- Valores dos coeficientes B, C, D, E e F do polinômio $E_T(\text{Sonda})^{\text{obs}} = E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} + B (\chi_{\text{Água}})^2 + C (\chi_{\text{Água}})^3 + D (\chi_{\text{Água}})^4$ para a mistura de água e 2-metóxi-etanol obtido a partir de dados reportados por WB, QB e MC a diferentes temperaturas

Sonda	T, °C	$E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}}; a$	B	C	D	E	c, c ^b	ΣQ^{2b}
WB	10	60,696 [0,074]	2,726	7,553	- 20,662	20,396	0,9998	0,057
	25	60,00 [-0,020]	0,902	18,740	- 38,453	29,026	0,9999	0,045
	40	59,067 [0,011]	2,394	16,648	- 37,804	29,515	0,9989	0,123
	60	58,167 [-0,067]	3,396	16,137	- 38,633	30,145	0,9984	0,152
QB	10	60,056 [-0,036]	0,929	1,212	- 3,374	6,231	0,9998	0,024
	25	59,635 [- 0,005]	0,678	3,589	- 7,299	8,207	0,9996	0,038
	40	59,225 [-0,015]	- 0,130	9,881	- 19,297	14,702	0,9983	0,076
	60	58,678 [-0,028]	0,760	7,191	- 15,206	12,591	0,9967	0,110
MC	10	56,250 [-0,020]	0,384	22,661	- 46,208	31,643	0,9977	0,141
	25	55,481 [0,011]	1,670	18,326	- 39,148	28,090	0,9974	0,161
	40	54,814 [-0,034]	2,160	15,358	- 32,928	24,665	0,9989	0,108
	60	53,880 [-0,070]	3,174	13,407	- 29,860	23,160	0,9989	0,117

a- Calculado pela regressão polinomial. Os valores em colchetes são $\Delta E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} = E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} - E_T(\text{Sonda})^{\text{Exp}} - E_T(\text{Sonda})^{\text{calc}}$. b- Abreviações: c.c.: coeficiente de correlação para a regressão polinomial; ΣQ = soma dos quadrados dos resíduos.

Tabela A10- Valores dos coeficientes B, C, D, E e F do polinômio $E_T(\text{Sonda})^{\text{obs}} = E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} + B (\chi_{\text{Água}})^2 + C (\chi_{\text{Água}})^3 + E (\chi_{\text{Água}})^4 + F (\chi_{\text{Água}})^5 + G (\chi_{\text{Água}})^6 + H (\chi_{\text{Água}})^7$ para a mistura de água e 2-etóxi-etanol obtido a partir de dados reportados por WB, QB e MC a diferentes temperaturas

Sonda	T, °C	$E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}}; a$	B	C	D	E	F	G	H	c, c ^b	ΣQ^{2b}
WB	10	59,388 [0,032]	5,510	-30,887	133,618	-207,434	110,846			0,9993	0,112
	25	58,790 [-0,010]	4,581	-23,897	114,231	-183,754	100,539			0,9994	0,100
	40	57,689 [0,071]	9,711	-49,798	177,763	-253,267	126,816			0,9993	0,111
	60	56,521 [0,069]	12,222	-56,423	189,945	-262,869	129,743			0,9992	0,129
QB	10	59,327 [0,023]	3,048	-18,275	71,223	-102,533	52,067			0,9990	0,064
	25	58,910 [0,028]	2,714	-14,670	60,214	-87,813	45,150			0,9992	0,057
	40	58,371 [0,018]	5,056	-28,276	94,765	-125,113	59,445			0,9990	0,068
	60	57,647 [0,053]	7,402	-39,384	121,322	-153,003	69,893			0,9991	0,066
MC	10	54,859 [0,072]	11,921	-72,483	237,751	-311,753	144,523			0,9991	0,106
	25	54,124 [0,065]	9,488	-49,218	173,506	-237,333	113,859			0,9991	0,111
	40	53,460 [0,101]	10,078	-48,220	160,556	-213,651	101,855			0,9991	0,119
	60	52,620 [0,050]	3,268	56,714	-345,267	889,659	-1075,379	579,856	-97,678	0,9996	0,089

a- Calculado pela regressão polinomial. Os valores em colchetes são $\Delta E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} = E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} - E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}}_{\text{calculado}}$; b- Abreviações: c.c.: coeficiente de correlação para a regressão polinomial; ΣQ = soma dos quadrados dos resíduos.

Tabela A11- Valores dos coeficientes B, C, D, E e F do polinômio $E_T(\text{Sonda})^{\text{obs}} = E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} + B(\chi_{\text{Água}}) + C(\chi_{\text{Água}})^2 + D(\chi_{\text{Água}})^3 + E(\chi_{\text{Água}})^4 + F(\chi_{\text{Água}})^5 + G(\chi_{\text{Água}})^6 + H(\chi_{\text{Água}})^7$ para a mistura de água e 2-n-propóxietanol obtido a partir de dados reportados por WB, QB e MC a diferentes temperaturas

Sonda	T, °C	$E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv},a}$	B	C	D	E	F	G	H	c, c ^b	ΣQ^{2b}
WB	10	59,238 [0,002]	4,682	-30,050	312,248	-1347,933	2710,423	-2541,642	903,890	0,9985	0,155
	25	58,154 [0,006]	21,501	-286,424	187,935	-5881,280	9463,187	-7522,766	2344,954	0,9972	0,213
	40	56,806 [0,004]	35,396	-422,181	2464,588	-7165,583	10932,644	-8372,685	2540,685	0,9992	0,116
	60	55,738 [0,002]	44,318	-55,715	3265,520	-9514,151	14428,105	-10928,733	3270,052	0,9987	0,155
QB	10	59,247 [-0,005]	-1,903	46,640	-222,089	495,860	-510,167	197,210		0,9991	0,060
	25	58,706 [-0,006]	0,018	40,766	-215,076	498,413	-521,516	203,289		0,9981	0,088
	40	58,107 [-0,007]	0,041	39,061	-194,336	437,053	-450,301	174,694		0,9983	0,089
	60	57,515 [-0,001]	1,317	41,421	-234,928	549,156	-569,575	-219,101		0,9988	0,078
MC	10	54,269 [-0,009]	-3,793	133,982	-655,641	1436,855	-1442,483	541,578		0,9989	0,117
	25	53,469 [-0,008]	-0,172	110,686	-580,970	1307,422	-1323,521	494,444		0,9989	0,119
	40	52,739 [-0,005]	1,205	93,408	-488,819	1096,282	-1108,788	418,039		0,9990	0,123
	60	51,940 [-0,003]	-1,984	122,642	-573,134	1197,539	-1154,168	420,826		0,9988	0,138

a- Calculado pela regressão polinomial. Os valores em colchetes são $\Delta E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} = E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} - E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}}_{\text{calculado}}$; b- Abreviações: c.c.: coeficiente de correlação para a regressão polinomial; ΣQ = soma dos quadrados dos resíduos.

Tabela A12- Valores dos coeficientes B, C, D, E e F do polinômio $E_T(\text{Sonda})^{\text{obs}} = E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} + B (\chi_{\text{Água}})^2 + C (\chi_{\text{Água}})^3 + E (\chi_{\text{Água}})^4 + F (\chi_{\text{Água}})^5 + G (\chi_{\text{Água}})^6 + H (\chi_{\text{Água}})^7$ para a mistura de água e 2-n-butóxietanol obtido a partir de dados reportados por WB, QB e MC a diferentes temperaturas

	T, °C	$E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv; a}}$	B	C	D	E	F	G	H	r^2b	SD^b
WB	10	59,169 [0,151]	28,385	-366,944	2437,079	-7815,094	12807,346	-10341,887	3262,841	0,9908	0,374
	25	57,324 [0,146]	30,006	-387,831	2639,196	-8572,329	14110,948	-11396,688	3589,000	0,9895	0,414
	40	56,033 [0,177]	35,954	-382,199	2376,714	-7458,520	12147,468	-9811,491	3104,910	0,9878	0,455
QB	10	59,197 [-0,007]	5,451	-72,737	543,074	-1782,758	2918,331	-2337,656	731,655	0,9986	0,075
	25	58,886 [-0,036]	-3,628	66,410	-214,266	194,346	231,857	-503,439	234,183	0,9985	0,079
	40	58,058 [-0,058]	15,144	-176,829	1026,415	2876,411	4193,312	-3070,142	894,514	0,9963	0,138
MC	10	53,779 [-0,109]	-4,454	107,142	-448,576	910,920	-884,174	329,590		0,9955	0,249
	25	53,017 [-0,017]	0,356	49,534	-199,336	431,267	-459,225	188,476		0,9955	0,267
	40	52,203 [-0,003]	3,434	36,870	-167,640	378,207	-407,622	168,358		0,9964	0,251

a- Calculado pela regressão polinomial. Os valores em colchetes são $\Delta E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} = E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}} - E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}}_{\text{calculado}}$; b- Abreviações: c.c.: coeficiente de correlação para a regressão polinomial; ΣQ = soma dos quadrados dos resíduos.

APÊNDICE B

B.1. Cálculo da constante de velocidade micelar de segunda ordem da reação entre o éster p-nitrofenildifenilfosfato e o íon fluoreto

A análise da reação entre o PNDPP e o íon fluoreto, pode ser feita através do modelo de troca iônica no limite de pseudo-fase, PIE (Bunton, 1991), segundo o qual, a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem observada, k_{obs} , é descrita de acordo com a eq.(B1).

$$k_{obs} = \frac{k_{2,Água} [F^-]_{total} + (k_M K_s - k_{2,Água}) [F^-]_M}{1 + K_s [D_n]} \quad B1$$

Na eq.(B1), os termos são definidos como segue:

$k_{2,Água}$: constante de velocidade na pseudo-fase aquosa,

k_M : constante de velocidade de segunda ordem na pseudo-fase micelar

$[F^-]_{total}$: concentração total de íons fluoreto

$[F^-]_M$: concentração de íons fluoreto micelizados

K_s : constante de associação do PNDPP à micela, K_s

$[D_n]$: concentração de CTACl micelizado, $[D_n]$

O valor de $[D_n]$ é calculado a partir da concentração total de CTACl ($[CTACl]_{total}$) e da concentração micelar crítica (cmc) através da eq.(B2).

$$[D_n] = [CTACl]_{total} - c.m.c.$$

B2

Devido à forte associação do PNDPP com a micela, pode-se empregar a simplificação em que a reação na pseudo-fase aquosa pôde ser ignorada, e a eq.(B1) é reduzida à eq.(B3).

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{M}} m$$

B3

O termo m representa a fração de íons fluoreto associados à micela (micelizados) de acordo com a eq.(B4), em que o termo $[F^-]_{\text{M}}$ representa a concentração de íons fluoreto micelizados.

$$m = [F^-]_{\text{M}} / [D_n]$$

B4

A cada concentração de CTACl, o valor de m é obtido, através da eq.(B5), a partir da concentração total de fluoreto ($[F^-]_{\text{total}}$), da concentração total de contra-íons do tensoativo (cloreto, $[Cl^-]_{\text{total}}$) e da constante de troca iônica (K_{Cl}^{F}) entre o contra-íon inerte do tensoativo (Cl^-) e o ânion reativo (F^-).

$$m^2 + \left(\frac{[F^-]_{\text{Total}} + K_{\text{Cl}}^{\text{F}} [Cl^-]_{\text{Total}}}{[D_n] (K_{\text{Cl}}^{\text{F}} - 1)} - \beta \right) - \frac{[F^-]_{\text{Total}} \beta}{[D_n] (K_{\text{Cl}}^{\text{F}} - 1)} = 0$$

B5

O termo β representa o grau de associação de ânions à micela, $\{([Cl^-]_{\text{M}} + [F^-]_{\text{M}}) / [D_n]\}$. O valor final de β empregado nos cálculos foi de 0,55, valor intermediário entre o reportado para soluções diluídas de CTAF (0,3) e CTACl (0,7). Gráficos de k_{obs} versus m são retas, cujos coeficientes angulares forneceram valores de k_{M} . Os valores de β e K_{Cl}^{F} empregados foram obtidos por iteração, através das eq.(B3) e (B5), até atingir o melhor coeficiente de correlação linear entre k_{obs} e m .

O coeficiente angular do gráfico de k_{obs} versus m forneceu o valor de $k_{\text{M}} = 0,32 \pm 0,03 \text{ s}^{-1}$. Este valor de k_{M} foi, então, convertido no valor de constante de velocidade micelar de segunda ordem corrigido pelo volume disponível para a reação, $k_{2,\text{M}}$, através da eq.(B6), em que V_{M} se refere ao volume disponível para a reação na região interfacial.

$$k_{2, M} = k_M V_M$$

B6

Os valores reportados de V_M variam no intervalo de 0,14 a 0,37 L mol⁻¹. Neste trabalho, o valor de $V_M = 0,3$ L mol⁻¹, foi empregado, por ser considerado uma estimativa razoável.

B.2. Valores de constante de velocidade da reação entre PNDPP e F⁻ nos meios investigados a diferentes temperaturas

Tabela B1- Valores de constante de velocidade da reação entre o éster PNDPP e o íon F⁻ em misturas aquosas de 1,4-dioxano, k_2 (água-dioxano), a diferentes temperaturas^a

[H ₂ O], mol L ⁻¹	T, °C	10 k_2 (água-dioxano), ^b L mol ⁻¹ s ⁻¹
30	15	(0,280 ± 0,001)
	25	(0,592 ± 0,003)
	35	(1,180 ± 0,012)
	45	(2,24 ± 0,08)
34	15	(0,289 ± 0,001)
	25	(0,608 ± 0,004)
	35	(1,219 ± 0,012)
	45	(2,25 ± 0,06)
38	15	(0,306 ± 0,001)
	25	(0,638 ± 0,002)
	35	(1,264 ± 0,011)
	45	(2,40 ± 0,08)
42	15	(0,333 ± 0,001)
	25	(0,690 ± 0,005)
	35	(1,358 ± 0,016)
	45	(2,61 ± 0,08)
46	15	(0,359 ± 0,001)
	25	(0,752 ± 0,002)
	35	(1,48 ± 0,02)
	45	(2,80 ± 0,04)

continua

continuação

$[\text{H}_2\text{O}]$, mol L^{-1}	T, °C	$10 k_2(\text{água-dioxano})^b$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
50	15	$(0,381 \pm 0,003)$
	25	$(0,796 \pm 0,006)$
	35	$(1,64 \pm 0,02)$
	45	$(3,15 \pm 0,09)$
Água Pura ^c	15	$(0,428 \pm 0,2)$
	25	$(0,91 \pm 0,1)$
	35	$(1,91 \pm 0,01)$
	45	$(3,66 \pm 0,06)$

a- Com base em dados em k_{obs} a $[\text{KF}] = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$; b-Em misturas de água-1,4-dioxano; c- Calculado pela extrapolação dos dados do gráfico de $k_2(\text{água-dioxano})$ em função da $[\text{água}]$ (polinômios de segunda ordem, com coeficiente de correlação $c, c \geq 0,993$).

Tabela B2- Valores de constante de velocidade da reação entre o éster PNDPP e o íon F^- em soluções de Me_4NCl , $k_2(\text{água- Me}_4\text{NCl})$, a diferentes temperaturas^a

$[\text{Me}_4\text{NCl}]$, mol L^{-1}	T, °C	$10 k_2(\text{água- Me}_4\text{NCl})^b$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
0,4	25	$(1,019 \pm 0,001)$
	35	$(2,067 \pm 0,001)$
	45	$(3,983 \pm 0,003)$
	55	$(7,360 \pm 0,005)$
0,8	25	$(1,119 \pm 0,001)$
	35	$(2,366 \pm 0,002)$
	45	$(4,511 \pm 0,005)$
	55	$(8,47 \pm 0,03)$
1,6	25	$(1,360 \pm 0,003)$
	35	$(2,912 \pm 0,001)$
	45	$(5,727 \pm 0,005)$
	55	$(9,91 \pm 0,03)$
2,4	25	$(1,503 \pm 0,001)$
	35	$(2,966 \pm 0,006)$
	45	$(5,719 \pm 0,001)$
	55	$(12,47 \pm 0,01)$

a- Com base em dados em k_{obs} a $[\text{KF}] = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$; b- Em 1,4-dioxano aquoso, com $[\text{água}] = 50 \text{ mol L}^{-1}$, tampão tris $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,9$.

Tabela B3- Valores de constante de velocidade da reação entre o éster PNDPP e o íon F^- em misturas de água e 1,4-dioxano, contendo Me_4NCl , k_2 (água-dioxano- Me_4NCl), a diferentes temperaturas

$[H_2O],$ $mol\ L^{-1}$	T, °C	$10\ k_2(\text{água-dioxano-}Me_4NCl),^b$ $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$
30	15	$(0,284 \pm 0,001)$
	25	$(0,624 \pm 0,002)$
	35	$(1,253 \pm 0,010)$
	45	$(2,44 \pm 0,09)$
34	15	$(0,307 \pm 0,001)$
	25	$(0,680 \pm 0,002)$
	35	$(1,364 \pm 0,010)$
	45	$(2,583 \pm 0,010)$
38	15	$(0,336 \pm 0,001)$
	25	$(0,737 \pm 0,008)$
	35	$(1,465 \pm 0,009)$
	45	$(2,840 \pm 0,004)$
42	15	$(0,360 \pm 0,001)$
	25	$(0,796 \pm 0,008)$
	35	$(1,62 \pm 0,02)$
	45	$(2,965 \pm 0,004)$
46	15	$(0,414 \pm 0,001)$
	25	$(0,897 \pm 0,006)$
	35	$(1,825 \pm 0,010)$
	45	$(3,388 \pm 0,010)$
50	15	$(0,472 \pm 0,002)$
	25	$(1,025 \pm 0,006)$
	35	$(2,07 \pm 0,03)$
	45	$(3,883 \pm 0,007)$

a- Com base em dados em k_{obs} a $[KF] = 0,04\ mol\ L^{-1}$; b- Em 1,4-dioxano aquoso, contendo $Me_4NCl\ 0,5\ mol\ L^{-1}$.