UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

DENIS TADEU RAJH VIDAL

**Investigação por eletroforese capilar com
detecção condutométrica sem contato sobre a
formação e as propriedades de monoalquil
carbonatos em meio aquoso**

Versão corrigida da Tese conforme Resolução CopGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação
do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

14/12/2011

DENIS TADEU RAJH VIDAL

**Investigação por eletroforese capilar com detecção
condutométrica sem contato sobre a formação e as
propriedades de monoalquil carbonatos em meio aquoso**

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Ciências (Química).

Orientador: Prof. Dr. Claudimir Lucio do Iago

São Paulo
2011

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

Vidal, Denis Tadeu Rajh
V648i Investigação por eletroforese capilar com detecção condutométrica
sem contato sobre a formação e as propriedades de monoalquil
carbonatos em meio aquoso / Denis Tadeu Rajh Vidal. -- São
Paulo, 2011.
148p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Lago, Claudimir Lucio do

1. Métodos de separação : Análise química 2. Eletroforese
capilar : Química analítica 3. Constante de equilíbrio : Físico-
química I. T. II. Lago, Claudimir Lucio do, orientador.

543.08 CDD

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**“Investigação por eletroforese capilar com detecção
condutométrica sem contato sobre a formação e as
propriedades de monoalquil carbonatos em meio
aquoso”**

DENIS TADEU RAJH VIDAL

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 Ciências – Programa: Química.

Aprovado (a) por:

Prof. Dr. Claudimir Lucio do Lago
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. Nina Coichev
IQ - USP

Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira
IQ - USP

Prof. Dr. Emanuel Carrilho
IQ – SC – USP

Profa. Dra. Maria de Lourdes Leite de Moraes
UNIFESP – Diadema

SÃO PAULO
24 de novembro de 2011

*Aos meus pais, Rubens (in memoriam) e Maria,
por todo o apoio, carinho e atenção durante a minha
vida e, também, aos meus irmãos, Fábio e Priscila,
pelo companheirismo.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, meu muito obrigado ao professor Claudimir Lucio do Lago - mestre sempre presente em todas as horas – que com muita paciência me orientou ao longo dos últimos anos.

Aos professores Lúcio Angnes e Ivano Gutz por todos os seus ensinamentos.

O meu obrigado, também, ao pessoal do laboratório, principalmente, pelas risadas e bons momentos juntos. Um abraço especial aos colegas da produção - Carlos, Ferds e Minoru - obrigado pelas dicas, ferramentas e momentos de descontração. Valeu!

Aos prezados amigos André, Diógenes, Paulo e Pérsio, pelo incentivo de sempre, além da ajuda em momentos difíceis.

A minha querida Lucy Maris, por sua paciência e pela alegria de ter você ao meu lado por todos estes anos.

Por fim, não poderia esquecer o meu obrigado, mais uma vez, a todas as pessoas que, de maneira anônima, contribuíram para a realização desta pesquisa.

***“O estudioso é aquele que leva aos demais o que ele compreendeu: a
Verdade”.***

(Santo Tomás de Aquino)

Resumo

Vidal, D. T. R. **Investigação por eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato sobre a formação e as propriedades de monoalquil carbonatos em meio aquoso.** 2011. p. 148. Tese de doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A formação dos monoalquil carbonatos (MACs) em meio aquoso – produzidos pela reação de um álcool e bicarbonato – foi investigada por eletroforese capilar (CE) com detecção condutométrica sem contato (C^4D). Foram estudadas ao todo 29 substâncias, das quais 25 apresentaram formação de adutos aniônicos monocarregados e 2 delas, adutos aniônicos com dupla carga. A eletroforese capilar proporcionou a obtenção de medidas de propriedades físico-químicas. Através do tempo de migração, foram obtidos mobilidade, coeficiente de difusão e raio iônico hidratado. Para os *n*-álcoois de 1 a 5 átomos de carbono, os adutos apresentaram raio iônico hidratado entre 216 pm e 310 pm. Os MACs têm raio iônico proporcional ao do álcool gerador, sendo sistematicamente maiores devidos à anexação do grupo carbonato. Quando comparado a ácidos carboxílicos de cadeia carbônica similar, os MACs possuem menor raio iônico hidratado. A obtenção dos valores da cinética de formação e hidrólise foi possível pela utilização de dupla detecção condutométrica, a qual permitia determinar a concentração do MAC em dois momentos diferentes ao longo da coluna. Devido à impossibilidade de uma calibração direta – já que os sais de MACs se decompõem em água – foi introduzida uma nova técnica de calibração que dispensa o uso de uma solução padrão do analito em favor de uma com espécie de mobilidade similar. As constantes cinética e termodinâmica foram comparadas com aquelas disponíveis na literatura, mostrando boa concordância, como no caso

dos adutos para o metanol e etanol (a 25 °C em meio aquoso), cujos valores da constante termodinâmica sugeridos pela literatura são de 3,57 e 1,80, respectivamente, enquanto que os valores calculados em nosso trabalho são de 4,2 e 2,3, a 25°C. De forma similar ao ácido carbônico, os ácidos alquilcarbônicos (ACAs) se decompõem em meio ácido, o que dificulta a determinação da verdadeira constante de dissociação. Ainda assim, estudos em pH de 3 a 9, permitiram estimar os valores de pK_a dos ácidos derivados de metanol, etanol e propanol como estando algo abaixo de 4, o que estaria em acordo com o valor de 3,6 do ácido carbônico. A formação de MACs também foi observada para dióis, como o etileno glicol e polióis, como o glicerol e manitol. Foi também possível observar, por eletroforese capilar, a formação de adutos aniônicos monovalentes para açúcares, tais como a sacarose, glicose e frutose. Por fim, a pesquisa revelou a possibilidade da formação de adutos com dupla carga – os bis(carbonatos) – para alguns dióis: o 1,4-butanodiol e o 1,6-hexanodiol. Esta é a primeira vez que estas espécies foram observadas. Estes resultados sugerem a formação de adutos aniônicos para várias outras classes de compostos, as quais possuam a hidroxila na cadeia carbônica. Embora, em meio predominantemente aquoso, estas espécies não estejam em alta concentração, trata-se de um novo conjunto de espécies a serem consideradas quando se trabalha em condições propícias.

Palavras chaves: *Eletroforese capilar, Detecção condutométrica sem contato, Monoalquil carbonatos, Constante cinética, Constante termodinâmica.*

Abstract

Vidal, D. T. R. **Investigation by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection on the formation and properties of monoalkyl carbonates in aqueous medium.** 2011. p. 148. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The formation of monoalkyl carbonates (MACs) in aqueous medium – resulting from an alcohol and bicarbonate – was investigated by using capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection (C^4D). Twenty nine substances were studied. The mono-charged anionic adducts were observed for 25 of them and double-charged species were observed for 2. Capillary electrophoresis allowed us to obtain some physical-chemical properties. The migration time was used to calculate the ionic mobility, coefficient of diffusion, and hydrodynamic radius. The radii ranged from 216 to 310 pm for the adducts formed from the *n*-alcohols of 1 to 5 carbon atoms, respectively. The MACs have radii proportional to the size of the alcohol, being systematically greater because of the attached carbonate group. When compared to carboxylic acids of similar carbonic chain, the MACs have smaller radii. The calculation of the kinetic constants was possible due to the double C^4D detection, which allows quantitation of the MAC at two different moments along the capillary. Due to the decomposition of the MAC salt in water, a direct quantitation was not possible. Thus an indirect calibration approach was introduced, where the analyte is substituted by a stable species of similar mobility. Good agreement was obtained between the kinetic and thermodynamic constants obtained by this method and those ones available in literature. For instance, the methanol and ethanol adducts were 4.2 and 2.3 (at 25 °C), respectively, while the literature's values are 3.57 and 1.80. Similarly to carbonic acid, the alkyl

carbonic acids (ACAs) decompose in acid medium, which impairs the determination of the dissociation constant. Even so, studies from pH between 3 and 9 allowed us to estimate that the pK_a values of the adducts for methanol, ethanol, and propanol are somewhat below 4, which is in agreement with the value 3.6 for the carbonic acid. MACs were also observed for diols and polyols as well as for sugars. Finally, double-charged species bis(carbonates) were formed with 1,4-butanediol and 1,6-hexanediol. This is the first time that these species are reported. Although the concentrations of these species are not high in an aqueous medium, they form a new set of substance to be considered in aqueous solution when the conditions are favorable.

Keywords: *Capillary Electrophoresis, Contactless conductivity detection, Monoalkyl carbonates, Kinetic constant, Thermodynamic constant.*

ÍNDICE DE FIGURAS¹

Figura 1. Esquema simplificado de um instrumento para eletroforese capilar	25
Figura 2. Em A, ilustração da estrutura química da superfície interna e externa de um capilar de sílica fundida	28
Figura 3. Esquema dos equilíbrios para o H_2CO_3 , em função do pH.	33
Figura 4. Esquema dos equilíbrios para o CO_2 para a formação do H_2CO_3 e suas respectivas desprotonações e os equilíbrios envolvidos para os MACs (do lado direito da ilustração)	34
Figura 5. Equipamento de CE utilizado	42
Figura 6. Interior do equipamento de CE. Em B, vista interna do posicionamento da coluna aterrado na placa metálica	43
Figura 7. Vista diagonal do aparelho com destaque para os dois detectores condutométricos sem contato (C^4D)	44
Figura 8. Tela do programa desenvolvido para controle do equipamento de eletroforese capilar	46
Figura 9. Comparação do novo modelo de detector $\text{C}^4\text{D Lite}$ com uma moeda de R\$1,00... ..	47
Figura 10. Esquema dos eletrodos na cela	48
Figura 11. Partes que compõem o $\text{C}^4\text{D Lite}$	49
Figura 12. Detector C^4D nos estágios finais de testes.	50
Figura 13. Representação de um tanque de combustível e possível equilíbrio entre CO_2 e etanol combustível	61
Figura 14. Eletroferograma e curva de calibração para o HCO_3^-	62
Figura 15. Eletroferogramas para a análise HCO_3^- em meio aquoso e em meio alcoólico em função do tempo	63
Figura 16. Evolução dos picos do bicarbonato e do pico desconhecido, em função do tempo de reação.	64
Figura 17. Eletroferograma da formação do monoetil carbonato (MEC), em meio aquoso, em função do tempo	65
Figura 18. Etapas da hidrólise do dietil carbonato	66
Figura 19. Eletroferogramas da hidrólise de amostra de DEC $500 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	67
Figura 20. Evolução dos picos do bicarbonato e do pico do MEC, em função do tempo de reação de hidrólise do DEC	68

¹ Esta lista contém apenas os cabeçalhos iniciais de cada figura, no sentido de orientar o leitor numa possível busca das figuras ao longo do texto.

Figura 21. Evolução dos picos do monometil carbonato – MMC (quadrados pretos), monoetil carbonato – MEC (círculos vermelhos), monopropil carbonato – MPC (triângulos azuis).....	69
Figura 22. Representação geral do sentido de migração e dos pontos de detecção dos MACs, ao longo da coluna capilar	71
Figura 23. Eletroferogramas de amostra contendo MMC, MEC e MPC.....	72
Figura 24. Mobilidade do MEC em diferentes valores de pH.	75
Figura 25. Eletroferogramas referente ao pico da água (EOF) dos dois C ⁴ D.....	79
Figura 26. Eletroferogramas referente ao estudo da mobilidade do MMC	93
Figura 27. Início da planilha <i>Mathcad</i> com a inserção das tabelas com os valores de tempos de migração para os dois detectores	94
Figura 28. Ilustração do cálculo para a variação de tempo (entre os detectores) e curva de calibração para os padrões internos	96
Figura 29. Ilustração da programação do programa <i>Mathcad</i> para o cálculo da mobilidade efetiva dos MACs.....	97
Figura 30. Ilustração da programação do programa <i>Mathcad</i> para o cálculo do raio iônico hidratado e coeficiente de difusão dos MACs	99
Figura 31. Eletroferogramas para a comparação dos picos entre a corrida experimental, ambos para o segundo detector.....	101
Figura 32. Curvas de mobilidade frente ao número de carbonos na cadeia	103
Figura 33. Série homóloga para a mobilidade iônica dos carboxilatos: formiato, acetato, propionato, butirato e pentanoato, com $R^2 = 0,98846$	104
Figura 34. Comparação do valor do raio iônico hidratado entre carboxilatos e MACs, a 25 °C, em meio aquoso.....	105
Figura 35. Comparação do valor do raio iônico hidratado entre carboxilatos e MACs, a 25 °C, em meio aquoso. Na hipótese 1: exemplo de substituição do grupo α -CH ₂ - por um átomo de oxigênio na estrutura e comparação entre as duas classes de compostos	106
Figura 36. Comparação do valor do coeficiente de difusão entre carboxilatos e MACs, a 25 °C, em meio aquoso	107
Figura 37. Reta obtida entre os valores do raio hidratado dos álcoois/dióis e açúcares e os valores do raio iônico hidratado dos respectivos MACs, em meio aquoso a 25 °C	109
Figura 38. Fator de resposta em função da mobilidade das espécies utilizadas....	112
Figura 39. Simulação para as regiões lineares existentes no eletrólito NaHCO ₃ a 10 mmol·L ⁻¹ , a 25 °C	pág. 113
Figura 40. Início da programação no programa <i>Mathcad</i> para o cálculo de constantes	121
Figura 41. Curvas de calibração e fator de resposta para o primeiro e segundos detectores.	123

Figura 42. Concentrações e tempos de migração para o MMC no primeiro e segundo detectores.....	124
Figura 43. Valores da concentração do MMC, na amostra, e constante termodinâmica e cinética	126
Figura 44. Série homóloga para a constante termodinâmica para os MACs formados a partir do metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol	130
Figura 45. Eletroferogramas da formação dos MACs e dicarbonatos para os dióis, com 48 horas de tempo de reação.....	135
Figura 46. Evolução do pico do butano-1,4-diil-dicarbonato em função do tempo, para o segundo detector.	136
Figura 47. Dependência dos valores da constante termodinâmica em função do pK_a dos polióis, a 25 °C	138
Figura 48. Dependência dos valores das constantes de formação em função do pK_a dos polióis, a 25 °C	139
Figura 49. Estruturas do ciclohexanol e colesterol.....	143
Figura 50. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MMC.	149
Figura 51. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MEC	150
Figura 52. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MPC	150
Figura 53. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MIPC	151
Figura 54. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MBC	151
Figura 55. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o M2BC	152
Figura 56. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MIBC	152
Figura 57. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MPEC.....	153
Figura 58. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o M2PEC.....	153
Figura 59. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o M3PEC.....	154
Figura 60. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o M3M1BC	154
Figura 61. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o M2M1BC	155
Figura 62. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o METC.....	155
Figura 63. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o M3HPC	156
Figura 64. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o M3H2BC.	156
Figura 65. Exemplo de eletroferogramas para experimentos de mobilidade iônica para o M4HBC e o B1,4DC	157
Figura 66. Exemplo de eletroferogramas para os experimentos de mobilidade iônica do M6HHEC e H1,6DC	157
Figura 67. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MGC.....	158
Figura 68. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o M3PENC	158
Figura 69. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MMAC	159
Figura 70. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MGLC.....	159

Figura 71. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MFC	160
Figura 72. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MSC	160
Figura 73. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MCPEC	161
Figura 74. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MCHEC	161

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Nomenclatura e abreviações para os MACs.	81
Tabela 2. Estrutura dos MACs.	83
Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos MACS a 25 °C	100
Tabela 4. Concentração na amostra (após 24 horas de preparo), detectores e LOD para os MACs	127
Tabela 5. Constante termodinâmica e cinética (nas condições da coluna capilar) para os MACs obtidos pela reação entre NaHCO_3 e ROH, NaHCO_3 e dióis, NaHCO_3 e polióis.....	128

LISTA DE ABREVIATURAS PARA OS MONOALQUIL CARBONATOS (MACs)

MMC - Monometil carbonato

MEC - Monoetil carbonato

MPC - Monopropil carbonato

MIPC - Monoisopropil carbonato

MBC - Monobutil carbonato

M2BC - Mono-2-butil carbonato

MIBC - Monoisobutil carbonato

MTBC - Monotercbutil carbonato

MPEC - Monopentil carbonato

M2PEC - Mono-2-pentil carbonato

M3PEC - Mono-3-pentil carbonato

M3M1BC - Mono-3-metil-1-butil carbonato

M2M1BC - Mono-2-metil-1-butil carbonato

MHMC - Monohidroximetil carbonato

METC - Monoetilenil carbonato

M3HPC - Mono-3-hidróxi-propil carbonato

M3H2BC - Mono-3-hidróxi-2-butil carbonato

M4HBC - Mono-4-hidróxibutil carbonato

B1,4DC - Butano-1,4-diil-dicarbonato

M6HHEC - Mono-6-hidróxi-hexil carbonato

H1,6DC - Hexano-1,6-diil-dicarbonato

MGC - Monogliceril carbonato

M3PENC - Mono-3-propenil carbonato

M3PINC - Mono-3-propinil carbonato

MMAC - Monomanitoil carbonato

MGLC - Monoglicosil carbonato

MFC - Monofrutosil carbonato

MSC - Monosacarosil carbonato

MFEC - Monofenoil carbonato

MCPEC - Monociclopentil carbonato

MCHEC - Monociclohexil carbonato

LISTA DE ABREVIATURAS

C⁴D: Detector condutométrico sem contato

CE: Eletroforese capilar

CHES: Ácido N-ciclohexil-2-aminoetanossulfônico

CTAB: Brometo de cetiltrimetilamônio

CZE: Eletroforese capilar de zona

DCE: Dupla camada elétrica

DEC: Dietil carbonato

DDAB: brometo de didecildimetilamônio

d.e.: diâmetro externo

d.i.: diâmetro interno

EOF: Fluxo eletrosmótico

His: Histidina

MES: Ácido 2-[N-morfolino]etanossulfônico

MFA: Monofluoracetato

MOPS: Ácido 3-[N-morfolino]propanossulfônico

TAPS: Ácido 3-[[2-hidróxi-1,1-bis-(hidroximetil)etil]amino]-1-propanossulfônico

TRIS: 2-amino-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1. Breve introdução sobre a eletroforese capilar	24
1.2. Os monoalquil carbonatos – MACs.....	32
1.2.1. Breve panorama da pesquisa sobre as constantes cinética e termodinâmica dos MACs	37
2. OBJETIVOS.....	40
3. MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.3. O equipamento de CE com dois detectores C ⁴ D	41
3.3.1. O detector C ⁴ D	46
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	51
4.1. Reagentes	51
4.2. Condicionamento do capilar de sílica	52
4.3. Comprimento das colunas utilizadas	52
4.4. Soluções.....	53
4.5. Os programas utilizados	60
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5.1. O início dos estudos com os MACs	61
5.2. A estratégia do uso de dois detectores C ⁴ D.....	70
5.3. O valor de pK _a dos MACs	73
5.4. Escolha do eletrólito de corrida.....	77

5.5. Os MACs estudados.....	81
5.6. Mobilidade iônica, coeficiente de difusão e raio iônico hidratado para os MACs, em meio aquoso.	90
5.7. Quantificação, constantes cinética e termodinâmica para os MACs	109
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	140
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	145
8. ANEXOS	149
8.1. Eletroferogramas das espécies estudadas	149

1. INTRODUÇÃO

Os carbonatos orgânicos têm sido usados há muitos anos em várias aplicações industriais [1]. Entre as diversas finalidades dos carbonatos orgânicos figura a produção de polímeros como os policarbonatos [2,3], os quais apresentam várias aplicações em materiais. Tais carbonatos ainda encontram aplicação como aditivos em combustíveis, óleos de refrigeração [4-6] e até mesmo sua utilização para fins medicinais e farmacêuticos [7-9].

Dentre as possíveis reações destes carbonatos, encontra-se a hidrólise, que tem como produtos álcoois e CO_2 , o que explica o crescente interesse por eles como intermediário químico ou solvente verde [10].

Há, no entanto, uma espécie por vezes negligenciada que pode ser vista como o produto da hidrólise parcial destes carbonatos: os ácidos alquil carbônicos (ACAs), que são espécies cujas estruturas se assemelham a do ácido carbônico (H_2CO_3), com a diferença de que os ACAs possuem um radical alquila no lugar de um hidrogênio ácido, como visto em sua reação de hidrólise, na equação 1.

Provavelmente, esta negligência é justificada pela sua instabilidade. Por exemplo, o ácido metil carbônico é descrito como um material incolor que funde a -36°C . Segundo dados da literatura, sua decomposição em metanol e CO_2 ocorre imediatamente em água [11].

Apesar desta reatividade, as constantes de termodinâmicas encontradas na literatura sugerem que a forma ionizada dos ACAs, ou seja, os monoalquil carbonatos (MACs) podem ser observados em meio aquoso [12].

Os MACs podem, também, ser obtidos, como adutos aniônicos, pela reação de bicarbonato com um álcool, conforme é apresentado na equação 2.

Pelo fato dos MACs serem adutos aniônicos, recentemente, observamos a possibilidade de estudá-los por eletroforese capilar (CE), que é uma técnica de separação analítica que, desde meados da década de 1980, vem crescendo dentro da comunidade científica dada as suas expressivas contribuições na separação de substâncias. A utilização da detecção condutométrica sem contato (C^4D) é bastante adequada para o estudo dos MACs, uma vez que esta detecção dispensa o uso de cromóforos ou fluoróforos.

Este trabalho versa não apenas sobre a possibilidade de separação e quantificação dos MACs, em meio aquoso, mesmo em baixas concentrações, mas, também, visa fornecer algumas propriedades físico-químicas destes adutos formados. Um exemplo dessas propriedades que podem ser obtidas por eletroforese capilar é a mobilidade iônica. Além disso, é possível a obtenção de valores aproximados para o coeficiente de difusão e o raio iônico hidratado dos MACs. Ainda, a implementação do arranjo de detectores C^4D , adotada para o equipamento de eletroforese capilar, ao longo da coluna, permite a obtenção a quantificação das espécies em diferentes momentos desde a injeção, pelo processo que

denominamos de “calibração indireta”, o que é peça fundamental para os estudos dos valores das constantes cinética e termodinâmica. Sendo assim, essa tese tem como propósito principal fornecer estudos de base sobre a formação dos MACs, em meio aquoso, por eletroforese capilar, com detecção C^4D .

1.1. Breve introdução sobre a eletroforese capilar

A eletroforese é uma técnica de separação desenvolvida, na década de 1930, pelo químico sueco Arne Tiselius, cujo foco era o estudo de proteínas do soro sanguíneo. Esta técnica é baseada na diferença de velocidade de migração de espécies carregadas em um eletrólito, através do qual tenha sido aplicado um campo elétrico [13].

A eletroforese em tubo capilar foi descrita inicialmente nos anos 60 por Hjérten, com o emprego de um tubo de quartzo de 300 μm e voltagens entre 2,5 e 3,0 kV [14] e posteriormente por Jorgenson e Lukacs, com o emprego de colunas capilares menores que 100 μm e campos elétricos elevados [15], de maneira similar à eletroforese capilar de zona (CZE) realizada hoje em dia.

Em linhas breves, sua instrumentação conta com um ponto de injeção da amostra, uma fonte de alta tensão, uma coluna capilar e um sistema de detecção, sendo o sinal enviado para um sistema de aquisição e tratamento de dados. O esquema da figura 1 fornece uma ideia da relação entre os componentes e suas disposições.

Figura 1. Esquema simplificado de um instrumento para eletroforese capilar.

Na eletroforese capilar, a migração de espécies carregadas eletricamente, ocorre devido à mobilidade eletroforética (μ_e), a qual é diretamente proporcional à carga (q) e inversamente proporcional a fatores de atrito, que por sua vez estão relacionados ao tamanho e à forma do íon, ou seja, ao raio iônico hidratado (r), como também a viscosidade do meio (η), como mostrado na equação 3.

$$\mu_e = \frac{q}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad \text{Eq. 3}$$

Quando se estabelece um potencial elétrico dentro da coluna capilar, as espécies carregadas adquirem velocidades eletroforéticas (v_e), as quais são diretamente dependentes da intensidade do campo elétrico (E), como também da μ_e de cada espécie envolvida, conforme mostra a equação 4.

$$v_e = \mu_e \cdot E \quad \text{Eq. 4}$$

Mudanças no eletrólito de corrida, como a viscosidade ou a composição dos solventes, são relevantes, pois estes fatores influenciam a μ_e . Outros fatores, como variações do pH e agentes complexantes, podem também provocar a modificação na mobilidade. Desta forma, μ_e , é dependente também do grau de dissociação da espécie (α_i), da mobilidade do complexo formado e da constante de formação deste complexo. A maioria dos sistemas utilizados em eletroforese capilar envolvem equilíbrios ácido-base, sendo assim, a mobilidade eletroforética efetiva (μ_{Ef}), pode ser equacionada como segue na equação 5.

$$\mu_{Ef} = \sum_i \alpha_i \cdot \mu_{ei} \quad \text{Eq. 5}$$

O grau de dissociação das espécies depende da magnitude do pK_a (equação 5) e, sendo assim, há uma dependência entre a mobilidade efetiva e o pH do meio. O pH pode ser ajustado para fornecer um valor em que as diferenças entre as mobilidades efetivas das espécies sejam maximizadas, a fim de se obter melhor resolução durante uma corrida.

Por meio da mobilidade das espécies pode-se determinar o tempo necessário para que os íons, partindo do ponto de injeção, alcancem o detector, ou seja, pode-se, desta forma, obter o tempo de migração das espécies, como é mostrado na equação 6.

$$t_m = \frac{L_D \cdot L_T}{(\mu_{Ef} + \mu_{eof}) \cdot V} \quad \text{Eq. 6}$$

onde t_m é o tempo de migração da espécie, L_D é a distância do ponto de injeção até o detector, L_T é o comprimento total do capilar e V o potencial aplicado.

Entre os vários tipos de capilares usados em CE, o capilar de sílica fundida é atualmente o mais popular. A sílica por ser um material dielétrico, permite o emprego de alta tensão. Este tipo de capilar conta ainda com um recobrimento de poliimida, o que lhe proporciona maior resistência mecânica, como mostrado na figura 2.

A superfície interna de sílica do capilar (como ilustrada na figura 2) é formada por grupos silanóis (SiOH), os quais se ionizam e, assim, se comportam como ácidos fracos de Lewis [16], segundo mostra a equação 7.

A dissociação dos grupos silanóis faz com que a superfície do capilar fique carregada negativamente e, desta maneira, uma camada de contra-íon, no caso cátions do eletrólito de corrida, é estabelecida com o intuito de compensar o excesso de cargas negativas e manter a eletroneutralidade no meio. Com isto, se estabelece uma dupla camada elétrica (DCE), da qual se origina uma diferença de potencial, que é conhecida por potencial zeta (ζ).

Figura 2. Em A, ilustração da estrutura química da superfície interna e externa de um capilar de sílica fundida, revestido externamente com uma camada de poliimida e coluna capilar de sílica fundida de 75 μm de diâmetro interno (d.i.) e 360 μm diâmetro externo (d.e.). Em B, perfil do decaimento do potencial até o seio da solução.

O modelo proposto por Gouy-Chapman-Stern-Grahame descreve que a região próxima à superfície do capilar é ocupada por moléculas de água e íons, atraídos por forças eletrostáticas [17].

O Plano Interno de Helmholtz é a região em que íons não-solvatados podem estar adsorvidos especificamente, enquanto que o Plano Externo de Helmholtz (ou também conhecido por camada de Stern – figura 2B) demarca a região da camada compacta da dupla camada elétrica. Esta região é definida pelo centro dos íons solvatados mais próximos e de carga contrária à da superfície do capilar de sílica, sendo a interação destes íons ligada a fatores químicos de adsorção não-específica [17].

O movimento térmico randômico e o balanço eletrostático definem a distribuição dos íons de carga oposta e, assim, quanto mais se distancia em relação à superfície interna do capilar, o potencial decai, de forma linear na camada de Stern e de forma exponencial através da região da dupla camada elétrica. Quando este potencial atinge o seio da solução, seu valor se aproxima do limite de zero, pois, teoricamente, nessa região do capilar, as concentrações de cargas elétricas positivas e negativas são idênticas.

A parte na dupla camada elétrica, na qual parte dos íons consegue escapar das forças de atração da superfície carregada do capilar, dá-se o nome de plano de cisalhamento e, neste plano, delimita-se a parte imóvel (camada de Stern) da camada difusa. O potencial elétrico que se desenvolve nesta fronteira está relacionado com a mobilidade das partículas e por este motivo é conhecido, também, por potencial eletrocinético ou, mais comumente, por potencial zeta (ζ), que, por sua vez, é exatamente o potencial da camada difusa [18-19].

Quando se aplica um campo elétrico dentro do capilar, ocorre a migração das cargas presentes na camada difusa no sentido de alcançarem o eletrodo de carga oposta. Neste processo de eletromigração, os íons, presentes na solução,

conseguem carrear moléculas de água induzindo um fluxo da solução como um todo. A este processo dá-se o nome de fluxo eletrosmótico (EOF).

O EOF se relaciona diretamente com o pH do eletrólito de corrida, uma vez que o potencial zeta está ligado à ionização dos grupos silanóis da sílica. Para valores de pH abaixo de 4,0, a ionização dos grupos silanóis não é significativa e, com isso, o valor da mobilidade do EOF é baixo. Porém, quando encontramos valores de pH acima de 9,0, os grupos silanóis estão completamente ionizados na forma de silanolatos e, portanto, o EOF terá um valor elevado.

A intensidade do EOF pode ser expressa em termos de sua mobilidade, conforme pode ser visto na equação 8, também conhecida por equação de Smoluchowski [19].

$$\mu_{EOF} = - \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \zeta}{\eta}$$

Eq. 8

onde μ_{EOF} é a mobilidade do EOF, ε é constante dielétrica, ε_0 é a permissividade do vácuo, ζ é o potencial zeta, η é a viscosidade do meio.

É possível ainda expressar o valor do EOF em termos de velocidade (V_{EOF}), a qual relaciona a mobilidade do EOF com o campo elétrico aplicado no interior da coluna capilar, conforme pode ser visto na equação 9.

$$v_{EOF} = \mu_{EOF} \cdot E$$

Eq. 9

O EOF indica que a migração das espécies, dentro da coluna capilar, não depende somente de suas respectivas mobilidades, mas, em parte, da mobilidade do EOF. Dessa forma, denomina-se de velocidade aparente (v_{Apa}) a soma da velocidade efetiva (da espécie) e da velocidade do EOF, sendo que este último possuirá sinal negativo ou positivo dependendo do seu sentido. A v_{EOF} terá sinal positivo quando estiver no mesmo sentido de migração de espécies catiônicas, como mostrado na equação 10.

$$v_{Apa} = v_{Ef} + v_{EOF} \quad \text{Eq. 10}$$

Com isso verifica-se que a magnitude do EOF, em eletroforese capilar, assume um papel relevante, uma vez que a migração das espécies depende, também, deste fenômeno. O conhecimento do seu mecanismo pode facilitar o controle da mobilidade do fluxo, o que, por sua vez, fornece subsídios para a elaboração de protocolos para a separação de espécies.

1.2. Os monoalquil carbonatos – MACs

Como visto no início deste trabalho, os monoalquil carbonatos são espécies cuja estrutura química se assemelha com o ácido carbônico. Sendo assim, é de se esperar também que algumas propriedades físico-químicas, assim como os equilíbrios químicos dos MACs sejam, de alguma forma, parecidas com as do H_2CO_3 . A literatura descreve o H_2CO_3 como uma espécie de acidez experimental anômala, pois seu valor de pK_a é em torno de 6,4, ou seja é um valor maior do que o previsto pelas regras de Pauling para oxoácidos mononucleares [20]. Este baixo valor em sua acidez é encontrado quando se considera que toda a concentração de CO_2 dissolvido fora convertida em H_2CO_3 , como visto no equilíbrio da equação 11.

Quando se considera que apenas cerca de 1% da concentração total de CO_2 está presente na forma de H_2CO_3 [20] (alguns autores consideram esta concentração em torno de 0,2 % [21]), o resultado é uma concentração de H_2CO_3 muito menor do que a do dióxido de carbono dissolvida. Com isso, o verdadeiro valor de pK_a para o ácido carbônico aparece com o valor de 3,6, o que está de acordo com a previsão feita pelas regras de Pauling para os oxoácidos mononucleares [20].

Os equilíbrios possíveis para o H_2CO_3 são muitas vezes simplificados. No entanto, além do equilíbrio de solvatação do CO_2 e as respectivas desprotonações

decorrentes do aumento do pH, existe a possibilidade do H_2CO_3 , em valores baixos de pH, de formar um *zwitterion*, conforme a representação na figura 3.

Figura 3. Esquema dos equilíbrios para o H_2CO_3 , em função do pH.

A similaridade dos MACs com o ácido carbônico se torna mais evidente ao compararmos seus respectivos equilíbrios em função do pH do meio. Os MACs podem ser obtidos por vários equilíbrios [12], os quais estão intrinsecamente associados às espécies presentes em determinado pH. O esquema a seguir (figura 4) ilustra, à esquerda, os possíveis equilíbrios, em meio aquoso, decorrentes da solvatação do CO_2 . Já na parte direita da figura, observam-se os equilíbrios pertinentes de uma mistura de CO_2 em um meio que contenha um álcool.

Figura 4. Esquema dos equilíbrios para o CO_2 para a formação do H_2CO_3 e suas respectivas desprotonações e os equilíbrios envolvidos para os MACs (do lado direito da ilustração).

Evidentemente, os equilíbrios supracitados estão relacionados intimamente com o pH do meio. Acima e à esquerda na figura 4, estão os equilíbrios para o bicarbonato em valores elevados de pH, sendo que na parte inferior esquerda, encontram-se os equilíbrios para a sua protonação e posterior decomposição em CO_2 e H_2O , em valores baixos de pH. Já para os MACs, a parte superior direita da figura 4 mostra os seus equilíbrios, numa faixa de pH entre 5 até por volta de 10, o qual foi objeto de nosso estudo. Também para os MACs verifica-se que no canto inferior direito da figura 4, vemos que a sua decomposição em ROH e CO_2 segue, de forma bastante semelhante, a decomposição do H_2CO_3 , ou seja, com a possibilidade da formação de uma espécie intermediária (no caso um *zwitterion*), para depois se decompor em seus reagentes primordiais.

Sauers e colaboradores [12] relatam a existência de outros equilíbrios que porventura podem gerar ou destruir os MACs. Um destes equilíbrios leva em consideração a reação entre um alcóxido e o CO_2 , para a formação dos MACs. Já o outro equilíbrio, o qual evidencia a sua destruição, está relacionado a valores

elevados de pH, uma vez que a hidroxila reagiria diretamente com os MACs, como mostram as equações 12 e 13, respectivamente:

De fato, existem outras rotas possíveis para se obter os MACs como, por exemplo, via ataque da hidroxila a carbonila de um éster de cloroformiato [12].

No presente trabalho, centramos os nossos estudos ao equilíbrio de formação dos MACs que ocorre entre o bicarbonato e um álcool, em meio aquoso, com o valor de pH em torno de 8,3. Este equilíbrio foi escolhido dado que a faixa de pH para esta reação – acima de 5,0 até por volta de 10 – engloba a faixa de pH de vários sistemas químicos biológicos.

O mecanismo proposto para tal reação é baseado no trabalho de Pocker e colaboradores [22]. Ainda, segundo os autores, este mecanismo é análogo quando se usa a espécie HCO_3^- ao invés do CO_2 . A equação 14 representa esta proposta de mecanismo:

Pocker propõem que o mecanismo de ataque nucleofílico se processa pelo íon alcóxido (RO^-) atacando as moléculas de CO_2 ou HCO_3^- . Entretanto, o que verificamos na prática, em meio aquoso, é que a substância majoritária em uma faixa de pH entre 4 a 9 é o álcool neutro e não o seu respectivo alcóxido. Sendo assim, acreditamos que o ataque nucleofílico se dá por ROH atacando as moléculas de CO_2 ou HCO_3^- . Por se tratar de um meio aquoso, as possíveis interações com as pontes de hidrogênio da água são relevantes, uma vez que estas podem interagir com o alcóxido, com o álcool neutro, entre outras possíveis interações. A proposição de um mecanismo mais detalhado ultrapassa o escopo deste trabalho.

Por fim, com a formação do aduto aniônico, este agora passa a adquirir mobilidade eletroforética, sob a ação de um campo elétrico. Com isto, os álcoois (ROH) que antes eram espécies neutras, para uma ampla faixa de pH, agora podem ser analisados por eletroforese capilar em modo CZE, sem a necessidade de se recorrer, por exemplo, ao micelar [23].

1.2.1 Breve panorama da pesquisa sobre as constantes cinética e termodinâmica dos MACs

Nesta seção trataremos apenas dos artigos que tem como foco principal relatar as constantes cinética e termodinâmica sobre os MACs, entre outras propriedades físico-químicas destes compostos. Sendo assim, não serão relatados aqui os trabalhos que tratam de síntese, envolvendo os MACs, pois estes fogem do escopo principal deste trabalho.

Os artigos mais antigos dos quais temos referência sobre os MACs datam das primeiras décadas do século XX, são eles: A. Skrabal, em 1917 e Carl Faurholt, em 1927. É importante salientar que pelo fato destes trabalhos serem muito antigos, não conseguimos localizá-los na biblioteca do IQ/USP, nem na internet. No entanto, temos algumas informações daqueles artigos via o trabalho de Miller e Case, do ano de 1935 [24] e do trabalho de Sauers e colaboradores, de 1975 [12].

Segundo as referências [12 e 24], ambos os artigos tratam de estudos para a determinação das constantes cinética e termodinâmica de alguns MACs. Sobre o artigo de Faurholt, sabemos, ainda, que seus experimentos foram realizados a 0 °C, em meio fortemente básico (cerca de 100 mmol·L⁻¹ em NaOH), sendo os resultados obtidos por volumetria de precipitação [12]. As análises foram realizadas utilizando-se uma solução de cloreto de bário para se precipitar o excesso de carbonato a 0 °C, seguida de uma segunda precipitação, após aquecimento, para se precipitar o carbonato proveniente do monoalquil carbonato [12].

Em 1935, Miller e Case [24], realizaram novos estudos versando sobre a cinética da hidrólise alcalina do monoetil carbonato e para o seu sal de potássio.

Este trabalho trata de valores de constantes, também realizados por titulação, sendo seus resultados obtidos em temperaturas de 25 °C e 35 °C.

Já na segunda metade do século XX, encontramos alguns trabalhos de Faurholt em conjunto com seus discípulos, os quais exploram a possibilidade de se obter, basicamente pelo método proposto pelo próprio Faurholt em 1927, as constantes cinética e termodinâmica para vários MACs.

Nøring e colaboradores, em 1952, obtiveram as constantes cinética e termodinâmica, para o etileno glicol e para o 2-cloro etanol [25]. Este é um trabalho interessante, pois demonstra a possibilidade de formação de aduto, também, para um diol, além de observar a formação do aduto para uma haloidrina. Em 1952, Jensen e colaboradores obtiveram os valores das constantes para um álcool alifático insaturado o prop-2-en-1-ol, também conhecido por álcool alílico [26]. Já em 1956, Thamsen demonstra a possibilidade de formação dos adutos para os polióis sorbitol, manitol como também para a glicose [27]. Smidt e Thamsen, ainda em 1956, apresentaram um trabalho análogo ao anterior sobre os polióis, porém aqui foram obtidas as constantes para mais dois açúcares: sacarose e a lactose [28]. Em 1958, Hansen e Faurholt apresentam as constantes para o 2-furanometanol (também conhecido por álcool furfurílico), como para tetrahydro-2-furanometanol (chamado de tetrahydro furfurílico) [29]. No início da década de 1960, Toft evidencia a possibilidade da formação de adutos com o ácido glicólico, um hidroxiácido, com isso vê-se, mais uma vez, ampliada a possibilidade de espécies que proporcionam a formação dos MACs [30].

Em 1972, Gattow e Behrendt propõem uma forma de se determinar o pK_a do ácido alquilcarbônico por meio da hidrólise a 25 °C, obtendo-se um valor de 5,6 [11]. No entanto, não há detalhes sobre a parte experimental e sobre como eles teriam

feito medidas de pH que estivessem relacionadas somente ao equilíbrio ácido/base e não à hidrólise.

Um trabalho fundamental na área foi desenvolvido por Sauers e colaboradores [12], em 1975, no qual utiliza o RMN do ^{13}C para verificar o deslocamento químico do carbono, referente ao grupamento RCO_3^- , com também o RMN do ^1H para o deslocamento químico de átomos de hidrogênio ligados ao grupamento dos MACs. Ainda foi proposto um método espectrofotométrico para se obter, principalmente, as constantes cinéticas de vários MACs, sendo estas constantes obtidas a 25 °C.

Pocker e colaboradores, em 1978, fornecem subsídios para o entendimento dos equilíbrios e mecanismo pertinentes a formação e decomposição dos MACs [22].

Em 2001, Richardson e colaboradores [31], apresentam em seus resultados com RMN do ^{13}C a formação de MEC, na presença de água, durante seu estudo sobre o mecanismo de ativação do peróxicarbonato.

Dibenedetto e colaboradores [32], em 2006, aplicam um método computacional para a determinação teórica do pK_a do ácido metil carbônico, com o valor de 1,7. Mais recentemente, em 2009, Gohres e colaboradores [33], determinam por espectroscopia o valor do pK_a , para o ácido metil carbônico em meio de alcoólico, como sendo de 5,7.

Em 2010, nosso grupo obteve sucesso em detectar, pela primeira vez por eletroforese capilar, diversos MACS formados em meio aquoso [34].

2. OBJETIVOS

Esta pesquisa tem como objetivo estabelecer os estudos de base sobre os monoalquil carbonatos, em meio aquoso, por eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato. Por estes estudos de base entendemos por estabelecer as condições experimentais adequadas para a quantificação dos MACs e, assim, obter os valores de constantes cinéticas e termodinâmicas, mobilidades, raio iônico hidratado e coeficiente de difusão. Com isso, esperamos estabelecer uma quantidade significativa de parâmetros para estas espécies e, assim, proporcionar subsídio para futuras pesquisas com estas espécies. Para isto, foram adotados os seguintes objetivos específicos:

- Desenvolver estratégias para obter, para estas espécies, raio iônico hidratado, mobilidade iônica, coeficiente de difusão em meio aquoso a partir do tempo de migração;
- Desenvolver estratégias para obter valores das constantes de formação, hidrólise e equilíbrio de MACs através de experimentos de eletroforese capilar com dupla detecção.
- Desenvolver estratégias para obter o valor de pK_a para ácidos alquil carbônicos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. O equipamento de CE com dois detectores C^4D

Um novo equipamento de eletroforese capilar com dupla detecção C^4D , desenvolvido pelo grupo de pesquisa, foi utilizado para todos os experimentos (figuras de 5 a 7). Trata-se de um equipamento de 48,5 cm X 25,5 cm X 39,0 cm (altura X largura X profundidade) dotado de dois detectores condutométricos sem contato (C^4D), sistema de injeção com sensor de pressão, além de um sistema de termostatização, baseado em trocadores que utilizam o efeito *Peltier* (para a refrigeração). Ventoinhas garantem a circulação uniforme da massa de ar interna das câmaras do equipamento. Ainda, além da própria carcaça de acabamento, em acrílico, do equipamento existem camadas de isopor e espuma de polietileno, as quais garantem um mínimo de troca de calor com o ambiente. Dessa forma, este aparelho permite trabalhar com temperaturas de ± 10 °C em relação à temperatura ambiente, fato este que o torna um equipamento apropriado, principalmente, para se realizar o estudo das constantes em temperaturas diferentes. A figura 5 ilustra o equipamento.

Figura 5. Equipamento de CE utilizado. Em A, vista diagonal do aparelho. Em B, vista interna do posicionamento da coluna e reservatórios de eletrólito.

A figura 6 fornece a noção do posicionamento da coluna capilar dentro do aparelho, como também a vista dos dois reservatórios (descarte e de injeção) e da ventoinha responsável pela circulação do ar termostatizado na parte superior frontal do aparelho.

Figura 6. Interior do equipamento de CE. Em B, vista interna do posicionamento da coluna aterrada na placa metálica. Em A e C, reservatórios de eletrólito: descarte e injeção, respectivamente. Em D, ventoinha responsável pela circulação de ar na parte frontal do aparelho.

Este equipamento conta com o arranjo de dois detectores $C^{4}D$ posicionados a cerca de 10 centímetros do ponto de injeção e a cerca de 10 centímetros do ponto de descarte da coluna capilar. Tal disposição permite, caso seja usado um capilar com comprimento total de 80 centímetros, 60 centímetros entre os dois pontos de

detecção. A figura 7 ilustra o posicionamento dos detectores na parte frontal do aparelho.

Figura 7. Vista diagonal do aparelho com destaque para os dois detectores condutométricos sem contato (C^4D).

A injeção é realizada através de uma micro-bomba que exerce pressão positiva no reservatório direito do aparelho. A pressão exercida por esta bomba chega a 25 kPa. Este valor elevado de pressão faz com que, em cada corrida, seja utilizado um curto tempo para a injeção das amostras, na faixa de 2 a 10 segundos. Um sensor de pressão foi instalado no aparelho com o objetivo de monitorar a pressão aplicada em cada corrida. Dessa forma, pode-se verificar, através de um gráfico que mostra a pressão aplicada frente ao tempo de injeção, se variações estão ocorrendo durante a introdução da amostra no capilar.

O programa (desenvolvido também em nosso laboratório) foi criado em cima da plataforma *LabVIEW* 8.0. Este programa permite o controle de todas as funcionalidades do equipamento de eletroforese capilar, as quais podem ser programadas nas abas da tela principal. A flexibilidade na escolha dos parâmetros de corrida permite ajustes mais finos e precisos para os experimentos, como, por exemplo, o potencial (de zero a 30 kV), no modo potencial controlado ou o controle da corrente (de zero a 300 μ A) que flui pelo interior do capilar, ambos, ainda, podem ser configurados para o modo constante ou gradiente.

Parâmetros como tempo de injeção e temperatura são configurados diretamente nas abas na janela principal do programa. Os arquivos salvos são enviados para uma pasta de *backup* para se evitar possíveis perdas de dados. Os arquivos, quando são salvos, apresentam diretamente em seu nome a data e hora do início da corrida. Na figura 8, pode-se verificar o *layout* da tela principal do programa, com as várias abas de configuração das condições de corrida.

Figura 8. Tela do programa desenvolvido para controle do equipamento de eletroforese capilar.

3.1.1. O detector C⁴D

Os métodos de detecção para CE são bastante similares aos métodos de detecção para HPLC, sendo que a diferença é encontrada no baixo volume da cela de detecção em CE.

Na presente tese, foi utilizado o detector condutométrico sem contato C⁴D (*Capacitively Coupled Contactless Conductivity Detection*). A C⁴D se mostrou eficaz na detecção de diversos íons em matrizes como água de chuva [35], plasma sanguíneo [36] e álcool combustível [37] e mesmo para espécies como ácidos graxos [38], mono e dissacarídeos [39] e álcoois alifáticos [40]. Sua menor

seletividade em relação à detecção espectrofotométrica permite que um maior número de espécies seja detectado.

O modelo de C⁴D desenvolvido no passado pelo nosso grupo de pesquisa [41], sofreu expressivas mudanças em sua eletrônica, o que culminou na atual versão do C⁴D (denominado *Lite*), desenvolvida em 2009 [42]. Este novo modelo de detector é compacto e não possui partes móveis. Um oscilador foi integrado à sua eletrônica, trabalhando em 1,1 MHz, sendo esta frequência de operação otimizada para assim se poder trabalhar com colunas capilares de 20 a 100 µm de diâmetro interno. Esta nova versão oferece baixo ruído e boa sensibilidade para as colunas capilares, assim como para os diversos eletrólitos de corridas empregados na técnica. A figura 9 ilustra o tamanho desta nova versão do C⁴D.

Figura 9. Comparação do novo modelo de detector C⁴D *Lite* com uma moeda de R\$1,00.

Em linhas gerais, em um detector condutométrico sem contato, a medida de condutividade é obtida aplicando-se um sinal de alta frequência entre dois eletrodos envoltos no capilar. Com isso, mudanças de condutividade no interior do capilar

(devida à substituição parcial das espécies iônicas do eletrólito de corrida pelo analito) são captadas através de eletrodos (em forma de anéis) fixadas no exterior da coluna capilar. A intensidade da corrente resultante que flui é proporcional à condutividade do meio.

Este sistema é bastante vantajoso frente a outros métodos eletroanalíticos de detecção, pois os eletrodos responsáveis pela detecção estão desacoplados do alto potencial de separação, além do fato dos eletrodos externos (de entrada e saída do sinal) não serem contaminados pelo eletrólito de corrida ou amostra. A figura 10 mostra o esquema dos dois eletrodos externos na coluna capilar.

Figura 10. Esquema dos eletrodos na cela.

Nesta nova versão, todas as partes que formam o sistema de detecção foram integradas em um único componente. Assim, o gerador de sinais (oscilador), o módulo do circuito de medida de condutividade (responsável pela pré-amplificação e retificação do sinal elétrico que flui pela cela), filtragem e amplificação final do sinal analógico, como também a etapa de conversão A/D encontram-se miniaturizados. Neste detector, devido ao uso de um conversor A/D de 22 bits, o ganho atribuído ao

sinal foi reduzido e a etapa de compensação de linha base pôde ser suprimida. A figura 11 apresenta as partes que compõem o novo detector.

Figura 11. Partes que compõem o C⁴D Lite. Em A, carcaças externas para proteção do circuito eletrônico. Em B, placa do circuito oscilador. Em C, placa do circuito retificador, amplificador e conversor A/D. Em D, capa plástica para isolamento das placas.

Após a montagem das partes que compõem o C⁴D Lite, é soldado o cabo (do tipo *flat cable*) de alimentação e dados. O detector então passa por testes eletrônicos (feitos no osciloscópio) que avaliam a alimentação do circuito, frequência do oscilador, formato da onda retificada e sinal na saída do circuito. Após estes testes eletrônicos, o C⁴D Lite é inserido em um equipamento de eletroforese capilar e passa por uma calibração do seu sinal para condutividade (κ). Esta calibração consiste em preencher um capilar com um eletrólito como, por exemplo, KCl, em várias concentrações diferentes e, com isso, verificar a resposta do detector frente a

estas soluções de condutividade conhecida, a fim de se criar uma curva de calibração da condutividade em função da concentração. Na presente tese, optamos por trabalhar com a intensidade do sinal na escala em bits, que é a escala natural do conversor A/D.

O C^4D *Lite* é recoberto por uma camada de silicone e lacrado em uma pequena carenagem de acrílico para, assim, ser afixado no equipamento de maneira definitiva. A figura 12 ilustra o detector em seus estágios finais de montagem.

Figura 12. Detector C^4D nos estágios finais de testes. Em A, C^4D *Lite* após testes eletrônicos e de calibração. Em B, C^4D *Lite* já lacrado e instalado em um equipamento de eletroforese capilar.

Após o detector ser lacrado no equipamento é realizado um teste com o tampão MES/His, o qual é um sistema tampão bastante utilizado por nosso grupo de pesquisa e, desta forma, serve como parâmetro de comparação na verificação final do detector frente a uma corrida eletroforética.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes

Todos os reagentes usados neste trabalho foram de grau analítico. Ácido acético, ácido clorídrico, carbonato de lítio, cloreto de lítio, propionato de sódio, bicarbonato de sódio, butirato de sódio, metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, *terc*-butanol, 2-metil-1-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, isopentanol, glicerol, ciclopentanol, ciclohexanol, manitol, sacarose, frutose, glicose, 1,3-propanodiol, 2,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol e etileno glicol foram obtidos da Merck (Darmstadt, Alemanha). Hidróxido de lítio, ácido N-ciclohexil-2-aminoetanossulfônico (CHES), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), brometo de didecildimetilamônio (DDAB), ácido 2-[N-morfolino]etanossulfônico (MES), ácido 3-[N-morfolino]propanossulfônico (MOPS), 2-amino-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol (TRIS), ácido 3-[[2-hidróxi-1,1-bis-(hidroximetil)etil]amino]-1-propanossulfônico (TAPS), Prop-2-en-1 (álcool alílico), Prop-3-en-1 (álcool propargílico), isobutanol e monofluoracetato de sódio (MFA), dietil carbonato (DEC) foram obtidos da Sigma (St Louis, MO, EUA). Todas as soluções foram preparadas por dissolução ou diluição dos reagentes em água deionizada (18,0 M Ω ·cm) (Barnstead/Thermolyne, Dubuque, IA, EUA).

4.2. Condicionamento do capilar de sílica

Os capilares de sílica de 75 μm d.i. e 360 μm d.e. e 50 μm d.i. e 360 μm d.e. (Agilent, USA) eram condicionados antes de cada análise, com fluxo constante de solução de NaOH $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, por cerca de 10 minutos. Após o fluxo de NaOH, era realizada a limpeza com fluxo de água deionizada também por 10 minutos, seguida por fluxo de 10 minutos com o eletrólito de corrida. Posteriormente, aplicava-se a alta tensão até a estabilização da linha base. Paralelamente ao condicionamento do capilar, o sistema de termostatização era acionado e com cerca de 30 minutos a temperatura de todo o sistema já estava estabilizado na temperatura desejada.

4.3. Comprimento das colunas utilizadas

Os experimentos foram realizados usando-se colunas capilares de sílica de 50 μm d.i. e 360 μm d.e., com comprimento total de 50 cm, sendo o comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente. Foram utilizadas para o experimento de determinação do pK_a colunas capilares com comprimento total de 40 cm, sendo o comprimento efetivo de 11 cm e 29 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente. Também foram utilizados capilares de 75 μm d.i. e 360 μm d.e., com comprimento total de 80 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 70 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, e com comprimento total de 60 cm, comprimento efetivo de 10 cm e 50 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente

4.4. Soluções

O tampão Lítio/CHES a $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ em CHES, sendo acertado o valor do pH para 9,5 com LiOH a $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, foi preparado da seguinte maneira. Era pesada a massa de 0,104 gramas de CHES para a concentração de $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ para 25 mL e, em seguida, a massa era transferida para um béquer com cerca de 15 mL de água deionizada ($18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$). Para o acerto do valor do pH, era adicionada uma solução de LiOH a $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e o pH era monitorado com auxílio de um pHmetro. Após o acerto do valor do pH, a solução era transferida para um balão volumétrico de 25 mL e seu menisco acertado até a marca com a água deionizada.

O tampão TRIS/TAPS a $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ em TRIS e em TAPS, sendo o valor do pH de 8,2, foi preparado da seguinte maneira: era pesada a massa 0,121 gramas de TRIS e a massa de 0,243 gramas de TAPS para a concentração de $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ para 25 mL. As massas eram pesadas em navícula de vidro e, em seguida, transferidas para um balão volumétrico de 50 mL e completado seu volume até a marca do menisco com água deionizada ($18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$).

O tampão $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ a $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ em Li_2CO_3 sendo corrigido o valor do pH para 10,3 com gelo seco, foi preparado da seguinte maneira: era pesada a massa 0,073 gramas de Li_2CO_3 para a concentração de $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ para 50 mL. A massa era pesada em navícula de vidro e, em seguida, transferida para um béquer no qual era acrescentado cerca de 30 mL de água deionizada. O gelo seco era acrescentado a solução de carbonato de lítio até atingir o pH de 10,3, o qual era medido com o auxílio do pHmetro. A solução então era transferida para um balão de 50 mL e seu volume completado até a marca do menisco com água deionizada.

Para o experimento de determinação do pK_a foi utilizado como eletrólito de corrida soluções aquosas de LiOH, HCl e LiCl suficiente para obter uma força iônica

igual a $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, com o pH variando de 3,0 a 9,0. Foi utilizado o DDAB como reversor do fluxo eletrosmótico.

A solução de DDAB a $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (em concentração final) foi preparada da seguinte maneira: era pesada a massa 0,010 gramas de DDAB para gerar uma solução estoque de $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ para 25 mL. A massa era pesada em navícula de vidro e, em seguida, transferida para um balão volumétrico de 25 mL e acertado seu menisco com água deionizada. A solução era levada ao ultrassom por cerca de 20 minutos. Quando era utilizada no capilar, a solução estoque era diluída cinco vezes para se obter a concentração de $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Após o condicionamento prévio do capilar com hidróxido de sódio e água deionizada, a inserção do DDAB na coluna se dava por uma lavagem de 15 minutos com a solução diluída. Em seguida, o capilar era lavado com o eletrólito de corrida por mais 15 minutos.

A solução de CTAB a $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (em concentração final) foi preparada da seguinte maneira: era pesada a massa 0,182 gramas de CTAB para gerar uma solução estoque de $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ para 25 mL. A massa era pesada em navícula de vidro e, em seguida, transferida para um balão volumétrico de 25 mL e acertado seu menisco com água deionizada. A solução era levada ao ultrassom por cerca de 20 minutos. Era diretamente diluída no eletrólito de corrida na concentração final de $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Já para os experimentos envolvendo a mobilidade iônica, coeficiente de difusão, raio iônico hidratado, constantes termodinâmica e cinética, o eletrólito utilizado foi o NaHCO_3 a $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, a pH 8,3. Este eletrólito era feito a partir de uma solução estoque recém-preparada a $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 . Desse estoque, era transferida uma alíquota de 5 mL para balão volumétrico de 10 mL e completado seu menisco com água deionizada.

Os padrões internos utilizados foram: ácido 2-N-morfolinoetanossulfônico (MES), ácido 3-N-morfolinopropanossulfônico (MOPS), butirato de sódio, propionato de sódio, ácido acético e monofluoracetato de sódio. Foram feitas, separadamente, soluções estoque em balões volumétricos de 25 mL de cada padrão, na concentração de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, os quais eram acrescentados às amostras, conforme a necessidade de cada experimento.

As amostras eram preparadas em balão volumétrico de 10 mL já nas concentrações finais determinadas para os experimentos, juntamente com os padrões internos e o bicarbonato de sódio. Após esta etapa, as amostras eram transferidas para frascos de polietileno, onde eram mantidos por cerca de 24 horas a 25°C , em banho termostático. Durante as corridas, a sala e o equipamento de eletroforese capilar eram mantidos com temperatura controlada de 25°C . As amostras permaneciam dentro do banho termostático e só eram retiradas para a injeção, retornando logo em seguida.

Para os primeiros experimentos envolvendo a evolução dos picos dos MACs, as amostras eram preparadas como descrito acima, tendo somente como diferencial que as corridas eram realizadas após as misturas e homogeneização, em vórtex, dos reagentes.

As concentrações dos álcoois, dióis e polióis nas soluções para os experimentos de mobilidade iônica, coeficiente de difusão e raio iônico hidratado foram:

1) metanol e etanol a 5% v/v cada com adição de $2,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos MES, butirato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato a $150 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

2) 1-propanol a 5% v/v com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos MES, propionato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

3) 2-propanol a 5% v/v com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos MES, propionato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

4) 1-butanol a $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos MES, propionato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

5) 2-butanol a $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos MES, propionato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

6) isobutanol a $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos MES, propionato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

7) *terc*-butanol a $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos MES, propionato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

8) 1-pentanol a $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos MES, propionato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

9) 2-pentanol a $0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos MOPS a $75 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, propionato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

10) 3-pentanol a $0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos MOPS a $75 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, propionato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

11) 3-metil-1-butanol a $0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos MES e propionato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

12) 2-metil-1-butanol a $0,35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos MES e propionato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

13) metanal a $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos MES e butirato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

14) etileno glicol a $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos MES e butirato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

15) 1,3-propanodiol $4,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos MES e propionato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

16) 2,3-butanodiol $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos MOPS a $75 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, propionato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

17) 1,4-butanodiol a $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos MOPS a $75 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, propionato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

18) 1,6-hexanodiol a $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 butirato e propionato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

19) glicerol $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos MES e propionato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

20) álcool alílico $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos MES e butirato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

21) álcool propargílico 50 % v/v com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos MES e butirato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

22) manitol a $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e padrões internos butirato e propionato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

23) glicose a $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e padrões internos butirato e propionato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

24) frutose a $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e padrões internos butirato e propionato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

25) sacarose a $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e padrões internos butirato e propionato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

26) fenol $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e padrões internos butirato e propionato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

27) ciclopentanol $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos MES e propionato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

28) ciclohexanol a $0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e padrões internos butirato e propionato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

Para os testes de constantes foram utilizadas as mesmas concentrações das amostras acima, exceto pelo:

1) metanol a 5% v/v cada com adição de $5,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos MES, butirato, propionato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato com $150 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

2) etanol a 5% v/v cada com adição de $2,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos MES, butirato a $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato com $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

Em todas as amostras foi realizado o teste de branco, o qual consistiu de preparar as mesmas amostras sem a adição do bicarbonato. Nesse caso, também, os álcoois, dióis e polióis, juntamente com os padrões internos, eram preparados nas concentrações finais supracitadas.

Em todos os testes foi aplicada a tensão de 30 kV, exceto para a amostra 1 do estudo de mobilidade iônica, coeficiente de difusão e raio iônico, no qual foi

empregado 27 kV. O tempo de injeção para todas as amostras foi fixado em 3 segundos, a 25 kPa.

4.5. Os programas utilizados

Com relação aos programas utilizados, segue a listagem bem como uma breve explanação do papel que cada um desempenhou ao longo da presente tese.

Para a obtenção dos eletroferogramas foi utilizado o programa de aquisição de dados desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa, baseado na plataforma *LabVIEW* versão 8.0. Já para o tratamento dos eletroferogramas e gráficos utilizamos o programa *Origin*, versão 7.5.

Para as simulações das condições de corrida e cálculos para a mobilidade iônica, em diluição infinita, foi utilizado o programa *Peakmaster*, versão 5.2. Para os cálculos de constantes, mobilidades, coeficientes de difusão, raio iônico hidratado foi empregado o programa *Mathcad*, versão 14.0.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. O início dos estudos com os MACs

Os trabalhos em torno dos MACs surgiram quando realizávamos alguns estudos sobre o álcool combustível, em 2008. Nosso objetivo era o de se verificar a possibilidade de quantificar, por eletroforese capilar com detecção C^4D , o bicarbonato dissolvido em etanol combustível, o qual é transportado por petroleiros. No transporte marítimo de etanol combustível, o $CO_{2(g)}$ é produto de combustão controlada dentro dos navios petroleiros. Esse procedimento é realizado para o consumo de $O_{2(g)}$ presente dentro dos tanques de transporte dos navios. Esta queima tem como finalidade evitar riscos de incêndio ou até mesmo explosões com este combustível, em alto mar, dado o enorme volume de carga que os navios petroleiros carregam consigo. Durante a queima é produzida uma certa quantidade de $CO_{2(g)}$, que solubiliza-se no etanol. Esse CO_2 solubilizado reage com a água presente no combustível originando, assim, uma espécie aniônica, no caso, o HCO_3^- , como pode ser visto na figura 13.

Figura 13. Representação de um tanque de combustível e possível equilíbrio entre CO_2 e etanol combustível.

Estabelecida a espécie a se monitorar durante a análise, no caso o HCO_3^- , realizamos testes, sempre a temperatura de 25 °C, utilizando o tampão TRIS/TAPS, em meio aquoso, o qual nos forneceu um pico positivo referente ao HCO_3^- . Para estes testes preliminares foi escolhido o ClO_4^- como padrão interno. A curva de calibração feita para o HCO_3^- apresentou boa linearidade, com $R^2 = 0,99875$. A figura 14 mostra o eletroferograma da corrida e a curva de calibração obtida.

Figura 14. Eletroferograma e curva de calibração para o HCO_3^- . Em A, eletroferograma do HCO_3^- , em meio aquoso, no tampão TRIS/TAPS 20 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, com 200 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CTAB, em pH 8,2. Em B, curva de calibração para o HCO_3^- .

Com estes dados iniciais, em meio aquoso, partimos para testes em etanol puro, com o intuito de se verificar se tanto a curva de calibração quanto a linha base apresentariam resultados satisfatórios. Os testes mostraram que há um bom compromisso para a relação sinal/ruído, tanto para o HCO_3^- , quanto para o ClO_4^- . No entanto, observamos que no decorrer do tempo, o pico referente à espécie HCO_3^- diminuía, ao passo que um novo pico surgia. Ainda, verificamos que o pico referente ao padrão interno não sofria qualquer alteração em função do tempo, como mostra a figura 15.

Figura 15. Eletroferogramas para a análise HCO_3^- em meio aquoso e em meio alcoólico em função do tempo. Em A, amostra de HCO_3^- em meio aquoso. Em B, amostra de HCO_3^- em meio de etanol recém-preparado. Em C, amostra de HCO_3^- em meio de etanol, com cerca de 30 minutos, com visível diminuição do pico referente ao HCO_3^- e aparecimento de um pico desconhecido. O tampão de corrida é o mesmo da figura anterior.

Diante disto, resolvemos elaborar um gráfico com o intuito de relacionar a evolução do pico desconhecido, com o desaparecimento do bicarbonato da amostra alcoólica. Desta forma, tivemos a oportunidade de vislumbrar que ambas as espécies atingiam um equilíbrio com o decorrer do tempo, como pode ser visto na figura 16.

Figura 16. Evolução dos picos do bicarbonato e do pico desconhecido, em função do tempo de reação.

A espécie monoetil carbonato (MEC) foi atribuída ao pico que então surgiu. A partir disto, os estudos foram dirigidos, a fim de se verificar a existência deste tipo de aduto, em meio aquoso. Desta forma, foram realizados estudos em outros sistemas tampões, com o intuito de se aumentar a sensibilidade do método. O tampão Lítio/CHES (N-Ciclohexil-2-aminoetanossulfônico) foi escolhido em um primeiro momento, dado o seu bom compromisso na estabilidade de linha base e na relação sinal/ruído. O resultado pode ser observado na figura 17.

Figura 17. Eletroferograma da formação do monoetil carbonato (MEC), em meio aquoso, em função do tempo. Em A) 1 min; B) 7 min; C) 14 min; D) 21 min; E) 28 min; F) 35 min; G) 42 min e H) 49 min. O primeiro pico é referente ao HCO_3^- , já o segundo pico positivo é o MEC. Eletrólito: Li/CHES $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ com $200 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de CTAB, em pH 9,5. Amostra: Etanol 10% (v/v) com $500 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de HCO_3^- .

Em paralelo realizamos também, no sistema tampão Li/CHES, a hidrólise do dietil carbonato (DEC) que produz, em meio alcalino, na primeira etapa, etanol e monoetil carbonato. Já na segunda etapa, há a formação de HCO_3^- e duas moléculas de etanol. Este estudo teve como objetivo reforçar o fato de atribuímos o pico formado, por meio da reação entre bicarbonato e etanol, ao MEC. Pode-se visualizar melhor todo o processo através da figura 18.

Figura 18. Etapas da hidrólise do dietil carbonato. Em A, primeira etapa da hidrólise produzindo MEC e uma molécula de etanol. Em B, segunda etapa da hidrólise na qual há a formação de uma molécula de carbonato e uma molécula de etanol.

A sequência de eletroferogramas a seguir ilustra o monitoramento da hidrólise do DEC, ao longo do tempo de reação, ou seja, os eletroferogramas foram obtidos de corridas realizadas com intervalo de cerca de nove minutos entre si. O carbonato foi detectado neste experimento, predominantemente, na forma de HCO_3^- , devido ao pH 9,5 do tampão Li/CHES. O pico A refere-se à formação do HCO_3^- , enquanto que o pico B refere-se ao monoetil carbonato, como pode ser visto na figura 19.

Figura 19. Eletroferogramas da hidrólise de amostra de DEC $500 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com $2,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de LiOH, sendo o experimento realizado no tampão Li/CHES $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, em pH 9,5, com $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CTAB. O pico A é referente à formação do bicarbonato. O pico B é referente à formação de MEC. $\Delta t = 9 \text{ min}$, entre cada corrida.

O gráfico da figura 20 ilustra, de maneira mais simples, a evolução da concentração das espécies em função do tempo de reação.

Figura 20. Evolução dos picos do bicarbonato e do pico do MEC, em função do tempo de reação de hidrólise do DEC.

Com o estudo da hidrólise do DEC confirmando a possibilidade de se detectar MEC, em meio aquoso, partimos para estudos com vários álcoois primários e secundários, alifáticos e cíclicos, a fim de obtermos os dados físico-químicos dos adutos formados.

Os gráficos de evolução dos picos são bastante úteis, no sentido que revelam que há uma distinção, até atingirem o equilíbrio, entre os vários tipos de álcoois e o tempo necessário para se atingir o equilíbrio de cada aduto destes álcoois com o bicarbonato. A figura 21 mostra o gráfico de evolução dos adutos de uma série homóloga dos três primeiros álcoois alifáticos primários com o bicarbonato.

Figura 21. Evolução dos picos do monometil carbonato – MMC (quadrados pretos), monoetil carbonato – MEC (círculos vermelhos), monopropil carbonato – MPC (triângulos azuis), em tampão $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ a $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, em pH 10,3, com $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CTAB. Amostra: metanol, etanol e 1-propanol a $500 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada, diluídos no tampão de corrida.

Como evidenciado pelo gráfico da figura 21, os vários álcoois possuem diferentes tempos para atingirem o equilíbrio. Com isso, para os demais estudos que serão apresentados nos próximos capítulos, o tempo de reação da amostra foi estipulado em 24 horas o qual acreditamos ser um tempo de reação mais que suficiente para todos os MACs estudados.

5.2. A estratégia do uso de dois detectores C⁴D

Um aspecto bastante útil do equipamento utilizado nos experimentos é o fato do mesmo possuir dois pontos de detecção ao longo da coluna capilar. Isto é extremamente vantajoso quando se trabalha com espécies que apresentam acentuada hidrólise durante a corrida. Ainda, este implemento instrumental possibilita maior precisão na obtenção de parâmetros como a da mobilidade iônica, pois com este arranjo temos dois pontos de detecção da espécie ao longo da corrida. Por fim, a estratégia de dois detectores permitiu a possibilidade de se calcular as constantes cinética e termodinâmica, uma vez que os MACs (pelo fato de sofrerem hidrólise ao longo da corrida eletroforética) têm certa concentração quando passam pelo primeiro detector e irão apresentar uma menor concentração quando forem detectados pela segunda vez.

Basicamente, todos os experimentos seguem o seguinte protocolo: a amostra é injetada na coluna capilar (no lado da baixa tensão), é aplicada a alta tensão e com isso as espécies começam a migrar para o eletrodo de carga oposta. A cerca de dez centímetros do ponto de injeção, os analitos passam pelo primeiro ponto de detecção e continuam a migrar até chegarem ao segundo ponto de detecção (a cerca de dez centímetros do ponto de descarte) e, posteriormente, seguem ao reservatório de descarte. A figura 22 ilustra este procedimento.

Figura 22. Representação geral do sentido de migração e dos pontos de detecção dos MACs, ao longo da coluna capilar.

Dessa forma, uma única corrida apresenta dois eletroferogramas distintos, os quais são referentes um ao primeiro e outro ao segundo detector. Os dados obtidos dos detectores são tratados no programa *Origin 7.5*. A figura 23 mostra um exemplo de dois eletroferogramas referentes à separação de três adutos: MMC, MEC e MPC.

Figura 23. Eletroferogramas de amostra contendo MMC, MEC e MPC. Em A: pico de sistema (1), MMC (2), MEC (3), MPC (4) e EOF (5). Em B: pico de sistema (1), MMC (2), MEC (3) e MPC (4). Tampão $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ a $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, a $\text{pH} = 10,3$, com *flush* de DDAB a $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para reversão do EOF. Coluna capilar de sílica de $75 \text{ }\mu\text{m}$ d.i. e $360 \text{ }\mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 80 cm (comprimento efetivo de 11 cm e 69 cm para o 1° e 2° detectores, respectivamente. Amostra: $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de metanol, etanol e 1-propanol diluídos diretamente no tampão $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ a $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

5.3. O valor de pK_a dos MACs

A eletroforese capilar também pode ser utilizada para estimar os valores de pK_a [43-44]. A estratégia é a de se medir a mobilidade efetiva em diferentes valores de pH englobando o valor de pK_a esperado. O valor de pK_a pode ser matematicamente obtido a partir da função que relaciona a mobilidade efetiva com o pH, como mostra a equação 15.

$$\log\left(\frac{\mu_{pH}}{(\mu_A - \mu_{pH})}\right) = \text{pH} - pK_a \quad \text{Eq. 15}$$

onde μ_A é a mobilidade do ânion completamente dissociado e μ_{pH} é a mobilidade efetiva em um pH específico.

Embora essa abordagem tenha sido empregada para se medir o pK_a de vários ácidos, não é uma tarefa simples para os ácidos alquilcarbônicos, porque a protonação leva à decomposição (Figura 4). Assim, há uma limitação na faixa de pH que pode ser investigada por eletroforese capilar, pois nenhum pico foi detectado em eletroferogramas obtidos em pH abaixo de 4,5.

Como já citado anteriormente na parte experimental, os testes para o valor de pK_a foram realizados utilizando-se como eletrólito de corrida soluções aquosas de LiOH, HCl e LiCl no intuito de se obter uma força iônica igual a $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo o valor do pH do eletrólito variado entre 3,0 e 9,0. O DDAB foi utilizado como reversor do EOF. Todas estas corridas foram realizadas usando-se capilar de $50 \text{ }\mu\text{m}$ d.i. e $360 \text{ }\mu\text{m}$ d.e., com comprimento total de 40 cm (comprimento útil de 11 cm e 29 cm para os detectores 1 e 2, respectivamente). Excepcionalmente, para este

experimento, o equipamento foi condicionado a 20 °C. As amostras analisadas de metanol, etanol e 1-propanol foram preparadas com 50 % v/v de álcool em uma solução tampão $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$.

Neste experimento, mesmo utilizando um equipamento que conta com dois detectores, foi utilizado somente o percurso da amostra a partir do ponto de injeção até o primeiro detector (cerca de 10 cm), porque a decomposição, em pH baixo, é tão rápida que nenhum pico foi observado no segundo detector. Mesmo assim, nenhum pico foi detectado em pH 4 ou abaixo deste valor para qualquer uma das amostras dos adutos formados. No entanto, os resultados demonstraram que a mobilidade dos adutos se manteve aproximadamente a mesma de pH de 4,5 até 9,0, o que sugere que, apesar de não poder ser obtido um valor preciso de pK_a destas espécies, em tais circunstâncias, os valores de pK_a para estes adutos estão abaixo de 4,0. A figura 24 ilustra o experimento para se estimar a mobilidade do monoetil carbonato na faixa de pH entre 3 até 9. Os resultados são baseados na equação 15.

Figura 24. Mobilidade do MEC em diferentes valores de pH. Curvas simuladas para $pK_a = 3,0$ (sólido) e $5,7$ (tracejadas). Os círculos abertos, em vermelho, são referentes aos dados experimentais obtidos por eletroforese capilar.

Como já relatado anteriormente, a primeira tentativa de determinar o pK_a de um ácido alquilcarbônico (forma protonada de um MAC) foi feita por Gattow e Behrendt [11], que obteve por meio da hidrólise do metil carbonato de sódio, um pK_a de 5,6 a 25 °C. No entanto, trata-se de um pK_a aparente, pois, como apregoam os autores, há a decomposição instantânea do ácido metilcarbônico em meio aquoso.

DiBenedetto e colaboradores através de um método computacional, sugerem o pK_a de 1,7 para o MMC [32]. O mesmo cálculo aplicado ao H_2CO_3 rendeu o pK_a de 1,1. No entanto, o valor experimental para o pK_a do H_2CO_3 é de 3,6. Os autores atribuíram o erro (entre o valor simulado e o valor verdadeiro) ao modelo de solvatação simplificado e sugeriram que o ácido metil carbônico deve ser um pouco menos ácido que o H_2CO_3 . Em outro trabalho, Gohres e colaboradores obtiveram um valor de pK_a de 5,7 (para este mesmo ácido), em meio de álcool anidro, por espectroscopia [33]. Também aqui não se trata do verdadeiro valor de pK_a , pois o

meio alcoólico tende a diminuir a acidez, portanto, um valor menor do que 5,7 deve ser esperado em meio aquoso.

Todos estes fatos sobre a acidez do ácido alquilcarbônico estão de acordo e, apesar de um valor preciso para o pK_a não ter sido encontrado, nossos resultados, obtidos por eletroforese capilar, apontam que os ácidos alquilcarbônicos tem acidez semelhante ao primeiro hidrogênio do H_2CO_3 , ou seja, seu verdadeiro valor de pK_a deve ser por volta de 3 a 4 e que ainda, para os ácidos alquicarbônicos (pelo menos para os de cadeia aberta e linear), o comprimento da cadeia carbônica não tem um efeito importante sobre o valor de pK_a , no sentido de alterar de forma drástica o valor da constante de acidez.

5.4. Escolha do eletrólito de corrida

Os experimentos sobre o valor de pK_a dos MACs foram fundamentais no estudo da escolha dos eletrólitos e do pH no qual poderíamos trabalhar. Mesmo na impossibilidade de se obter um valor mais preciso de pK_a para os MACs, nossos resultados apontam que estes devem se encontrar totalmente dissociados em $pH \geq 7,0$.

Os primeiros estudos foram realizados no sistema tampão TRIS/TAPS a $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, em pH 8,2 e no sistema Li/CHES a $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (em CHES) a pH 9,5. Estes dois sistemas tampões apesar de apresentarem boa relação sinal/ruído e expressiva sensibilidade para os três primeiros MACs mais simples (MMC, MEC e MPC) foram abandonados, em nossos estudos, pelo fato de não apresentarem boa sensibilidade para MACs de massas moleculares mais elevadas. Ainda, outro inconveniente é a possibilidade da formação de carbamatos, quando em contato com o HCO_3^- (presente nas amostras), pois os sistemas tampões supracitados possuem grupamento amina.

Outro sistema tampão estudado foi o $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ a $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, em pH 10,3. Este tampão apresentou uma linha base ruidosa dificultando, principalmente, a integração da área dos picos dos MACs. O intuito de usar este tampão era o de manter constante e com boa capacidade tamponante o meio de corrida, no entanto, foi abandonado pelo fato já exposto.

Para todos os sistemas acima foram usados inversores de fluxo eletrosmótico. O CTAB, na concentração de $200 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, era adicionado diretamente no eletrólito de corrida. Já para o DDAB era preparada uma solução a

200 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ deste surfactante e o mesmo era apenas introduzido na coluna capilar por meio de *flush* (por cerca de 15 minutos), sendo depois deste período substituído pelo eletrólito de corrida. Este protocolo com o DDAB promovia a reversão do fluxo eletrosmótico dispensando, assim, a adição de reversor de fluxo no eletrólito de corrida. A reversão do fluxo visava fazer com que os MACs ficassem um curto período de tempo dentro do capilar minimizando-se, desta forma, o efeito da hidrólise. No entanto, uma possível interação com os MACs é uma hipótese que deve ser considerada. Sendo assim, decidimos eliminar os inversores de fluxo e trabalhar com a análise das espécies em contra fluxo, ou seja, sendo os MACs espécies com a mobilidade menor que a do EOF, estes são carregadas pelo EOF até o ponto de descarte.

A escolha do eletrólito de corrida recaiu em se trabalhar em meio não tamponado utilizando o NaHCO_3 a 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Este eletrólito apresenta uma boa relação sinal/ruído com colunas capilares de 50 μm de d.i., a 30 kV, é um dos reagentes para a formação dos MACs, além de apresentar pH em torno de 8,3.

Por fim, realizamos estudos a fim de diminuir o efeito da hidrólise, durante a análise, com a adição de outro solvente ao eletrólito que não tivesse a tendência de reagir com nenhuma espécie presente, tanto no meio reacional quanto no eletrólito de corrida. Esta estratégia tinha o objetivo de manter a concentração total de água, tanto no eletrólito, quanto na amostra e, assim, a taxa de hidrólise seria minimizada. A escolha recaiu sobre o *terc*-butanol, pois este álcool terciário não apresentou nenhum pico de aduto formado com o bicarbonato ao longo de 24 horas, como também ao longo de várias temperaturas de análise, o que indica que sua reação com bicarbonato ou é cinética ou termodinamicamente desfavorável, além do que este álcool apresenta expressiva solubilidade em meio aquoso.

O problema encontrado com a adição deste álcool ao eletrólito de corrida reside no fato do aumento da viscosidade do meio e, conseqüentemente, em uma diminuição do valor da mobilidade do fluxo eletrosmótico. Esta redução do EOF promove o aumento do tempo de cada corrida. A figura 25 ilustra a dependência do EOF com a concentração de *terc*-butanol no eletrólito de corrida.

Figura 25. Eletroferogramas referente ao pico da água (EOF) dos dois C⁴D. Em A, primeiro detector: NaHCO₃ 10 mmol·L⁻¹ (pH 8,3) sem adição de *terc*-butanol (1); com adição de 0,5 mol·L⁻¹ (2); com adição de 1,0 mol·L⁻¹ (3); com adição de 1,5 mol·L⁻¹ (4); com adição de 2,0 mol·L⁻¹ (5). Em B, segundo detector: NaHCO₃ 10 mmol·L⁻¹ (pH 8,3) sem adição de *terc*-butanol (1); com adição de 0,5 mol·L⁻¹ (2); com adição de 1,0 mol·L⁻¹ (3); com adição de 1,5 mol·L⁻¹ (4); com adição de 2,0 mol·L⁻¹ (5). Coluna capilar de sílica de 50 µm d.i. e 360 µm d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25 °C. Potencial de corrida 30 kV.

Como visto na figura 25-A, o eletrólito NaHCO₃⁻ a 10 mol·L⁻¹ sem qualquer aditivo proporciona corridas rápidas, com um fator de tempo de até três vezes menor, quando comparado ao eletrólito contém 2,0 mol·L⁻¹ de *terc*-butanol, tanto para o primeiro como para o segundo detector.

A utilização do NaHCO_3 como eletrólito de corrida faz com que os picos referentes ao MACs, na detecção C^4D , sejam todos negativos, diferentemente do que ocorre quando empregamos os tampões Li/CHES ou TRIS/TAPS, os quais proporcionam picos positivos. Isso se deve ao fato da variação de condutância com a concentração do analito ($d\kappa/dc_A$) se relacionar com as mobilidades das espécies, de acordo com a equação 16 [45,46].

$$\frac{d\kappa}{dc_A} = \frac{(\mu_A - \mu_S)(\mu_A + \mu_O)}{\mu_A} \cdot F \quad \text{Eq. 16}$$

onde F é a constante de Faraday, μ_A , μ_S , e μ_O são as mobilidades do analito, do co-íon e do contra-íon do eletrólito, respectivamente. Sendo assim, quando utilizamos o NaHCO_3 , o ânion do eletrólito é o HCO_3^- , o qual é uma espécie de maior mobilidade do que qualquer um dos MACs formados. Desta forma, a mobilidade de um MAC (μ_A) é menor do que a mobilidade de HCO_3^- (μ_S). Consequentemente, $d\kappa/dc_A$ é negativo, o que resulta em picos negativos. No caso dos tampões Li/CHES e TRIS/TAPS, os ânions são mais volumosos que a maioria dos MACs, o que resulta em picos positivos para os adutos de pequena massa molecular. Em contrapartida, estes tampões promovem baixa sensibilidade para os adutos cuja mobilidade se aproxima da mobilidade do ânion do eletrólito.

5.5. Os MACs estudados

Neste sub-item apresentamos todos os MACs estudados. Este tópico se faz necessário em virtude do grande número de espécies formadas, ambiguidades na abreviação da nomenclatura, estruturas formadas, etc.

A tabela 1 apresenta a nomenclatura e a abreviação de todos os possíveis adutos formados entre o álcool e o bicarbonato estudados ao longo desta tese.

Tabela 1. Nomenclatura e abreviações para os MACs

Reagentes	Nome do aduto formado	Abreviação
HCO_3^- + metanol	Monometil carbonato	MMC
HCO_3^- + etanol	Monoetil carbonato	MEC
HCO_3^- + 1-propanol	Monopropil carbonato	MPC
HCO_3^- + isopropanol	Monoisopropil carbonato	MIPC
HCO_3^- + 1-butanol	Monobutil carbonato	MBC
HCO_3^- + 2-butanol	Mono-2-butil carbonato	M2BC
HCO_3^- + isobutanol	Monoisobutil carbonato	MIBC
HCO_3^- + <i>terc</i> -butanol	Monotercbutil carbonato	MTBC
HCO_3^- + 1-pentanol	Monopentil carbonato	MPEC
HCO_3^- + 2-pentanol	Mono-2-pentil carbonato	M2PEC
HCO_3^- + 3-pentanol	Mono-3-pentil carbonato	M3PEC
HCO_3^- + 3-metil-1-butanol	Mono-3-metil-1-butil carbonato	M3M1BC
HCO_3^- + 2-metil-1-butanol	Mono-2-metil-1-butil carbonato	M2M1BC

HCO_3^- + metileno glicol	Monohidroximetil carbonato	MHMC
HCO_3^- + etileno glicol	Monoetilenil carbonato	METC
HCO_3^- + propano-1,3-diol	Mono-3-hidroxipropil carbonato	M3HPC
HCO_3^- + butano-2,3-diol	Mono-3-hidróxi-2-butil carbonato	M3H2BC
HCO_3^- + butano-1,4-diol	Mono-4-hidroxibutil carbonato	M4HBC
HCO_3^- + butano-1,4-diol	Butano-1,4-diil-dicarbonato	B1,4DC
HCO_3^- + hexano-1,6-diol	Mono-6-hidroxihexil carbonato	M6HHEC
HCO_3^- + hexano-1,6-diol	Hexano-1,6-diil-dicarbonato	H1,6DC
HCO_3^- + glicerol	Monogliceril carbonato	MGC
HCO_3^- + prop-2-en-1-ol	Mono-3-propenil carbonato	M3PENC
HCO_3^- + prop-2-in-1-ol	Mono-3-propinil carbonato	M3PINC
HCO_3^- + manitol	Monomanitoil carbonato	MMAC
HCO_3^- + glicose	Monoglicosil carbonato	MGLC
HCO_3^- + frutose	Monofrutosil carbonato	MFC
HCO_3^- + sacarose	Monosacarosil carbonato	MSC
HCO_3^- + fenol	Monofenoil carbonato	MFEC
HCO_3^- + ciclopentanol	Monociclopentil carbonato	MCPEC
HCO_3^- + ciclohexanol	Monociclohexil carbonato	MCHEC

Verificamos experimentalmente que alguns adutos não foram observados em nossa pesquisa. No caso do aduto para o *terc*-butanol, o impedimento estérico da estrutura parece ser o principal fator para a ausência do respectivo MAC. Já no caso dos adutos do prop-2-in-1-ol (álcool propargílico), do metileno glicol e do fenol, uma explicação pormenorizada será feita no último tópico desta tese, o qual trata da constante termodinâmica.

Múltiplas estruturas podem ser idealizadas no caso de várias hidroxilas presentes na cadeia. Para o caso do glicerol e dos demais polióis a verdadeira estrutura do aduto formado – considerando estruturas aniônicas monovalentes – não pôde ser definida por nós.

O glicerol apresenta duas estruturas possíveis, sendo ambos os ânions monovalentes. A situação tende a ficar mais complexa como, por exemplo, no caso do manitol, o qual possui um número maior de hidroxilas em sua estrutura. Entretanto, uma explicação que pode direcionar a uma possível estrutura dos MACs formados de polióis será apresentada, também, no capítulo destinado às constantes. A tabela 2 traz as possíveis estruturas dos MACs estudados.

Tabela 2. Estrutura dos MACs

Abreviação do aduto	Estrutura
MMC
MEC
MPC
MIPC
MBC

M2BC
MIBC
MTBC ^[b]
MPEC
M2PEC
M3PEC
M3M1BC
M2M1BC
MHMC ^[b]
METC
M3HPC

M3H2BC	
M4HBC	
B1,4DC	
M6HHEC	
H1,6DC	
MGC ^[a]	
M3PENC	
M3PINC ^[b]	

MMAC ^[a]
MGLC ^[a]
MFC ^[a]
MSC ^[a]
MFEC ^[b]
MCPEC
MCHEC

^[a] Aduto observado, no entanto, a estrutura verdadeira não é definida.

^[b] Adutos não observados

5.6. Mobilidade iônica, coeficiente de difusão e raio iônico hidratado para os MACs, em meio aquoso.

A pesquisa com os monoalquil carbonatos originou, ainda, outra vertente cujo enfoque é ir além do simples fato de se poder separar e/ou quantificar uma substância neutra via formação de adutos: a possibilidade de se extrair, pela eletroforese capilar, parâmetros físico-químicos de espécies instáveis em meio aquoso.

Um parâmetro fundamental que pode ser obtido pela eletroforese capilar é a mobilidade iônica (μ_i). Para tal, são necessários os parâmetros vistos anteriormente na equação 6, os quais são: L_T e L_D respectivamente, o comprimento total do capilar e a distância do ponto de injeção até o ponto de detecção, V é a tensão aplicada durante o experimento e t_i que é o tempo de migração de uma espécie i . O rearranjo matemático das equações 5 e 6 fornece um resultado direto para a mobilidade iônica da espécie, como pode ser visto abaixo na equação 17.

$$\mu_i = \frac{L_D \cdot L_T}{t_i \cdot V}$$

Eq. 17

Esta equação é baseada na suposição de que o campo elétrico é constante ao longo do capilar. Durante a fase inicial do experimento, esta condição pode não ser obedecida de forma total, por causa do alto teor de álcool que diminui significativamente a condutividade na região da amostra. No entanto, a migração e

os processos de difusão, eventualmente minimizam esta não-uniformidade do campo elétrico, tornando a região da amostra semelhante ao resto da solução no interior da coluna. Assim, uma abordagem para obter resultados mais confiáveis é a utilização de dois detectores, ao longo do capilar, e substituir o tempo de migração (t_i) pela diferença de tempos entre o segundo e primeiro detectores (Δt) e a distância (L_D) pela distância entre os detectores (ΔL_D). O valor exato de ΔL_D dos dois pontos de detecção pode ser obtido facilmente pela inserção de um padrão interno, de mobilidade conhecida, junto à amostra na mesma corrida. Os valores-limite de mobilidades foram obtidos como sugerido por Evenhuis e colaboradores [47].

Pelos experimentos realizados anteriormente sobre o pK_a dos MACs presumimos que seus valores de pK_a devem ser, consideravelmente, abaixo de pH 7. Com isto, podemos concluir que estes adutos são, essencialmente, ânions monocarregados durante as corridas, uma vez que o eletrólito de corrida NaHCO_3 a $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ encontra-se em pH 8,3. Sendo assim, com os valores de mobilidade e carga dos MACs, os coeficientes de difusão (D) dos íons podem ser obtidos pela relação de Einstein, conforme mostra a equação 18.

$$D = \frac{\mu \cdot R \cdot T}{zF} \quad \text{Eq. 18}$$

onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, z é a carga do íon e F é a constante de Faraday. Com o valor do coeficiente de difusão podemos estimar o raio hidrodinâmico das espécies, através da equação de Einstein-Stokes, como mostra a equação 19.

$$r = \frac{k_B \cdot T}{6\pi\eta D} \quad \text{Eq. 19}$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e η é a viscosidade da solução.

Estas três relações supracitadas representam novas informações a respeito dos MACs, em meio aquoso, pois até então não há referência na literatura sobre um estudo no qual tais propriedades foram estudadas.

O protocolo adotado em nossos estudos para a obtenção dos valores da mobilidade iônica, coeficiente de difusão e raio hidrodinâmico seguiu uma sequência de fatores que vão desde o preparo das amostras até os cálculos finais desenvolvidos no programa *Mathcad*.

Todas as amostras com os álcoois foram preparadas em balões de 10 mL. A concentração final de cada álcool era variável tendo em vista, primeiramente, a total solubilidade do álcool com a água, o qual é um fator relevante, principalmente para os álcoois de cadeia longa ou cíclica, os quais têm solubilidade limitada em meio aquoso. Já a concentração de NaHCO_3 para a maioria das amostras foi de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo diminuída somente para os adutos que apresentavam maior sensibilidade, ou seja, para os adutos de baixa massa molecular. Com esta estratégia garantimos a total separação dos adutos tanto no segundo como também no primeiro detector. Por fim, utilizamos como padrões internos o MOPS, MES, butirato, propionato e acetato (também em concentrações variáveis), visto que estes possuem mobilidades conhecidas, para a calibração das distâncias do ponto de

detecção. Foram realizadas quintuplicatas para todas as amostras. Um exemplo de corrida visando o cálculo de mobilidade pode ser visto na figura 26.

Figura 26. Eletroferogramas referente ao estudo da mobilidade do MMC e MEC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), MES a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (2), butirato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (3), MEC (4), acetato a $150 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5) e MMC (6). Os picos de MEC e MMC foram obtidos a partir de uma amostra contendo os padrões internos e metanol e etanol a 5 % v/v cada, em NaHCO_3 $2,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 27 kV e tempo de injeção de 3 segundos a 25 kPa. Replicatas $N = 5$.

Após a corrida, os eletroferogramas foram tratados no programa *OriginLab*, versão 7,5, a fim de se obter os tempos de migração de cada pico, bem como suas áreas e alturas para fins de cálculo de constantes, os quais serão apresentados na próxima seção. Para os cálculos de mobilidade iônica, raio iônico hidratado e coeficiente de difusão são empregados apenas os tempos de migração obtidos no primeiro e segundo detectores.

Os valores de tempos de migração são exportados ao programa *Mathcad*, no qual foi programado para executar, a partir dos dados inseridos em sua planilha, os cálculos para a obtenção dos valores das propriedades físico-químicas estudadas.

As mobilidades dos padrões foram retiradas do banco de dados do programa de simulação, para eletroforese capilar, *Peakmaster*, versão 5,2. A figura 27 mostra o início da programação no *Mathcad* com a inserção da planilha dos tempos de migração e das mobilidades dos padrões internos.

Figura 27. Início da planilha *Mathcad* com a inserção das tabelas com os valores de tempos de migração para os dois detectores. Os parâmetros, com realce em amarelo, possuem valores que podem ser alterados no programa.

Para cada amostra uma sequência de padrões internos foi utilizada, no intuito de visar à resolução dos picos tanto no primeiro quanto no segundo detector. Sendo assim, foram criados parâmetros variáveis (em realce amarelo) cujos valores podiam

ser alterados dependendo do conjunto de padrões internos utilizados. Esta estratégia também foi adotada em outros pontos da planilha como será visto adiante.

O próximo passo que o programa realiza é o cálculo da variação de tempo entre o primeiro e o segundo detector. Com isso, uma curva de calibração para cada padrão interno é então construída, tomando-se o inverso da variação do tempo entre os detectores, no eixo x, e a mobilidade das espécies, no eixo y. Estas etapas são apresentadas na figura 28.

Figura 28. Ilustração do cálculo para a variação de tempo (entre os detectores) e curva de calibração para os padrões internos.

Com a construção da curva de calibração, podemos obter por regressão linear o valor da mobilidade para os MACs, uma vez que temos o seu tempo de migração. O *Mathcad*, então, fornece o valor da mobilidade efetiva do MAC na força iônica do eletrólito de corrida, bem como a estatística, presente no cálculo. Neste ponto o programa *Peakmaster* auxilia no cálculo para a correção de mobilidade à

diluição infinita. Para isto, basta se fornecer o valor da mobilidade efetiva da espécie em questão, através de sucessivas iterações na simulação, na qual considera-se o mesmo eletrólito de corrida utilizado experimentalmente. O resultado encontrado na simulação é o valor da mobilidade à diluição infinita. A figura 29 ilustra esta parte do processo.

Cálculo da mobilidade do MAC a partir das curvas de calibração:

tempos no primeiro e segundo detectores do MAC: $t1_{MAC} := D^{\langle c_{MAC1} \rangle}$ $t2_{MAC} := D^{\langle c_{MAC2} \rangle}$

inverso da variação de tempo entre primeiro e segundo detectores do MAC (min^{-1}): $f_{MAC} := \frac{1}{(t2_{MAC} - t1_{MAC}) \cdot \text{min}}$

$\mu_{M_i} := \overrightarrow{(b_i \cdot f_{MAC_i} + a_i)}$

$\mu_M = \begin{pmatrix} -35.043 \\ -35.074 \\ -35.093 \\ -35.074 \\ -34.992 \end{pmatrix} \cdot Ti$

mobilidade efetiva do MAC:

$\mu_{MAC} := |\text{mean}(\mu_M)|$ $\mu_{MAC} = 35.06 \cdot Ti$

$\sigma \mu_{MAC} := \text{Stdev}(\mu_M)$ $\sigma \mu_{MAC} = 0.04 \cdot Ti$

DPR: $\frac{\sigma \mu_{MAC}}{\mu_{MAC}} = 0.1 \cdot \%$

+

Fator de correção para força iônica obtida no Peakmaster: $f := \frac{38.5 \cdot Ti}{\mu_{MAC}}$

Figura 29. Ilustração da programação do programa *Mathcad* para o cálculo da mobilidade efetiva dos MACs. Em realce verde estão os valores da mobilidade efetiva e estatística básica do aduto no eletrólito de corrida. Em realce amarelo está a mobilidade efetiva à diluição infinita.

A mobilidade à diluição infinita aparece com realce em amarelo, pois é um valor que pode ser alterado pelo usuário da planilha. Adotamos a escala de mobilidade em *tiselius* (Ti) – onde 1 Ti vale $10^{-9} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ – para a facilidade dos cálculos. No entanto, para a tabela de mobilidade (que será apresentada ainda nesta seção) utilizamos a escala em $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, por ser esta a unidade mais comumente utilizada na literatura.

Com o valor da mobilidade, podemos calcular o valor do raio iônico hidratado e do coeficiente de difusão. Novamente criamos variáveis com realce em amarelo, os quais são carregados com os valores de temperatura e viscosidade do meio. Estes valores não foram inseridos na planilha de forma fixa, pois, assim, podemos utilizar esta mesma planilha para experimentos futuros em outras temperaturas e/ou outros meios com viscosidades diferentes. O término da programação para os valores do coeficiente de difusão e do raio iônico hidratado são encontrados na figura 30.

Figura 30. Ilustração da programação do programa *Mathcad* para o cálculo do raio iônico hidratado e coeficiente de difusão dos MACs. Os valores, em realce verde, são os resultados finais, seguidos de seus respectivos desvios-padrão.

Os valores apresentados nas figuras acima são referentes ao MEC e o mesmo procedimento foi empregado para os demais adutos formados. Uma exceção ao método utilizado ocorreu com o aduto referente à frutose. Dada a sua alta taxa de hidrólise, este MAC foi observado apenas no primeiro detector. A tabela 3 apresenta a compilação dos valores para as propriedades físico-químicas obtidas através do método supracitado.

Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos MACS a 25 °C.^[a]

Aduto formado (Abreviação)	Mobilidade iônica (10⁻⁵ cm²·V⁻¹·s⁻¹)	Coefficiente de difusão (10⁻⁶ cm²·s⁻¹)	Raio hidrodinâmico (pm)
MMC	44,20 ± 0,03	11,36 ± 0,02	216 ± 0,2
MEC	38,50 ± 0,04	9,89 ± 0,01	248 ± 0,3
MPC	34,90 ± 0,07	8,97 ± 0,01	273 ± 0,5
MIPC	34,75 ± 0,04	8,93 ± 0,01	275 ± 0,3
MBC	32,80 ± 0,01	8,42 ± 0,02	291 ± 0,1
M2BC	32,30 ± 0,10	8,32 ± 0,01	294 ± 0,5
MIBC	32,40 ± 0,03	8,31 ± 0,01	294 ± 0,3
MTBC ^[c]	-	-	-
MPEC	30,73 ± 0,02	7,90 ± 0,01	310 ± 0,2
M2PEC	30,30 ± 0,02	7,78 ± 0,05	315 ± 0,2
M3PEC	30,10 ± 0,03	7,73 ± 0,04	317 ± 0,2
M3M1BC	30,62 ± 0,02	7,87 ± 0,05	312 ± 0,2
M2M1BC	30,58 ± 0,02	7,86 ± 0,04	312 ± 0,2
MHMC ^[c]	-	-	-
METC	36,65 ± 0,04	9,42 ± 0,10	260 ± 0,3
M3HPC	33,68 ± 0,07	8,65 ± 0,02	283 ± 0,6
M3H2BC	30,37 ± 0,10	7,80 ± 0,03	314 ± 1,0
M4HBC	31,07 ± 0,04	7,98 ± 0,01	307 ± 0,4
B1,4DC	32,35 ± 0,04	8,31 ± 0,01	295 ± 0,3
M6HHEC	28,05 ± 0,10	7,21 ± 0,02	340 ± 1,0
H1,6DC	30,05 ± 0,20	7,72 ± 0,01	317 ± 0,4
MGC ^[b]	30,50 ± 0,02	7,84 ± 0,05	313 ± 0,2
M3PENC	37,92 ± 0,03	9,72 ± 0,08	252 ± 0,2
M3PINC ^[c]	-	-	-
MMAC ^[b]	23,97 ± 0,05	6,16 ± 0,01	398 ± 1,0
MGLC ^[b]	24,30 ± 0,13	6,24 ± 0,03	393 ± 2,0
MFC ^[b,d]	24,82 ± 0,31	6,38 ± 0,10	384 ± 4,8
MSC ^[b]	19,40 ± 0,11	4,98 ± 0,03	492 ± 3,0
MFEC ^[c]	-	-	-
MCPEC	31,40 ± 0,13	8,07 ± 0,03	304 ± 1,2
MCHEC	29,63 ± 0,10	7,61 ± 0,02	322 ± 0,8

^[a] O valor entre parênteses é o desvio padrão estimado em N=5.

^[b] Aduto observado, no entanto, a estrutura verdadeira não é definida.

^[c] Adutos não observados.

^[d] Aduto para a frutose foi observado apenas no primeiro detector.

A simulação realizada no programa *Peakmaster* mostra que os dados obtidos são consistentes, uma vez que a simulação mostra um perfil de eletroferograma bastante parecido com o eletroferograma obtido experimentalmente. Embora, o programa *Peakmaster* apresente um pico de sistema próximo ao pico do butirato o qual na simulação aparece como um pico positivo, na prática tal pico de sistema não foi observado e o pico referente ao butirato é negativo, como se é esperado, visto que este carboxilato possui menor mobilidade que seu co-íon, ou seja, o bicarbonato. Abaixo, na figura 31, vemos o exemplo do MMC e MEC, no eletrólito NaHCO_3 a $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, no segundo detector.

Figura 31. Eletroferogramas para a comparação dos picos entre a corrida experimental, ambos para o segundo detector. Em A, eletroferograma real com os picos: EOF (1), MES (2), butirato (3), MEC (4), acetato (5) e MMC (6). Em B, simulação realizada no programa *Peakmaster*, com os picos: EOF (1), MES (2), butirato (3), pico de sistema (4), MEC (6), acetato (6) e MMC (7). Para o eletroferograma real, MES e butirato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada e acetato a $150 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Os picos de MEC e MMC foram obtidos a partir de uma amostra contendo os padrões internos e metanol e etanol a 5 % v/v cada, em NaHCO_3 $2,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 40 cm para o 2º detector, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 27 kV e tempo de injeção de 3 segundos a 25 kPa. Replicatas $N = 5$. A simulação no *Peakmaster* não leva em conta a hidrólise dos MACs.

O sucesso da obtenção dos valores das propriedades físico-químicas, em meio aquoso, por eletroforese capilar tem uma implicação maior do que o simples fato de se levantar dados para uma tabela: com esses valores podemos averiguar tendências dentro de uma série homóloga, como também traçar paralelos entre os alquil carbonatos e os carboxilatos, por exemplo, uma vez que há uma semelhança natural entre os ácidos alquil carbônicos e os ácidos carboxílicos.

Quando verificamos uma série homóloga, para mobilidade, de um alquil carbonato, percebe-se uma tendência bastante linear para os alquil carbonatos, tanto formados a partir de álcoois primários como secundários, como também para os dióis monocarregados, como mostra a figura 32.

Figura 32. Curvas de mobilidade frente ao número de carbonos na cadeia. Em A, série homóloga para os MACs formados de álcoois primários: metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol, com $R^2 = 0,99979$. Em B, série homóloga para os MACs formados de álcoois secundários: isopropanol, 2-butanol e 2-pentanol, com $R^2 = 0,99989$. Em C, série homóloga para os MACs (monocarregados) formados por dióis: etileno glicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol e 1,6-hexanodiol, com $R^2 = 0,99908$. Para todos os gráficos, o eixo x está na escala logarítmica.

Se for construída uma curva de uma série homóloga (para a mobilidade) dos carboxilatos correspondentes em número de carbonos com os MACs (formados de álcoois primários) acima citados, a tendência é bem menos linear como mostra a figura 33.

Figura 33. Série homóloga para a mobilidade iônica dos carboxilatos: formiato, acetato, propionato, butirato e pentanoato, com $R^2 = 0,98846$. O eixo x está na escala logarítmica. Os valores de mobilidade foram retirados do programa *Peakmaster*.

A comparação entre o raio hidrodinâmico entre os MACs e os carboxilatos também revela algumas informações interessantes. Se substituirmos um grupo $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$ por um oxigênio, na estrutura, o que significa dizer que em termos de massa molecular, ambos os compostos têm o mesmo valor, todavia, verifica-se que o raio dos MACs é sistematicamente menor. Este fato pode ser explicado quando levamos em conta o tamanho do grupamento $\text{-CH}_2\text{-}$ em relação ao átomo de oxigênio. A figura 34 elucida melhor esta comparação.

Figura 34. Comparação do valor do raio iônico hidratado entre carboxilatos e MACs, a 25 °C, em meio aquoso. Em A, exemplo de substituição do grupo $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$ por um átomo de oxigênio na estrutura. Em B, ilustração comparativa para as duas classes de compostos. O bicarbonato foi inserido para se manter a mesma carga na comparação com o acetato. Os valores para os MACs foram retirado da tabela 3. Já os valores para os carboxilatos foram calculados através dos valores de mobilidade fornecidos pelo programa *Peakmaster*.

Outra comparação entre os raios iônicos de ambas as classes pode ser feita. Se inserirmos um átomo de oxigênio entre o grupo carboxilato e o $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$, a semelhança entre eles se torna maior. No entanto, apesar do aumento no tamanho da cadeia, os MACs ainda têm raios menores do que os carboxilatos. A figura 35 ilustra esta comparação.

Figura 35. Comparação do valor do raio iônico hidratado entre carboxilatos e MACs, a 25 °C, em meio aquoso. Na hipótese 1: exemplo de substituição do grupo $\alpha\text{-CH}_2$ por um átomo de oxigênio na estrutura e comparação entre as duas classes de compostos. Na hipótese 2: exemplo de inserção do átomo de oxigênio entre a carboxila e o grupo $\alpha\text{-CH}_2$ na estrutura e comparação entre as duas classes de compostos. Os valores para os MACs foram retirados da tabela 3. Já os valores para os carboxilatos foram calculados através dos valores de mobilidade fornecidos pelo programa *Peakmaster*.

Estes resultados sugerem que a inserção de um átomo de oxigênio, na cadeia principal, torna menos hidratada a estrutura e, assim, seu raio hidrodinâmico diminui, que é uma característica marcante para os MACs.

Os valores do coeficiente de difusão obtidos para os MACs revelam um ponto importante: o fato dos valores do coeficiente de difusão dos MACs serem menores que os valores do coeficiente de difusão dos álcoois corroboram com a hipótese de que estamos detectando espécies com carga, pois quando uma espécie neutra se

torna um íon, este tende a ter uma melhor hidratação e, conseqüentemente, o valor do seu coeficiente de difusão se torna menor. Um relevante exemplo deste efeito é encontrado entre o ácido acético e o íon acetato. Em meio aquoso, a 25 °C, o ácido possui um valor de coeficiente de difusão de $12,9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, enquanto que o valor encontrado para o acetato é de $10,9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [48]. Como pode-se ver, o fato do íon ser melhor hidratado faz com seu valor do coeficiente de difusão diminua.

A figura 36 traz a comparação entre as duas classes de compostos.

Figura 36. Comparação do valor do coeficiente de difusão entre carboxilatos e MACs, a 25 °C, em meio aquoso. Em A, comparação entre álcoois primários e seus respectivos adutos. O valor para o 1-pentanol não foi localizado. Em B, comparação entre dióis e poliol (manitol) com seus respectivos adutos monocarregados. Em C, comparação entre açúcares e seus respectivos adutos monocarregados. Os valores para os MACs foram retirados da tabela 2. Os valores para os álcoois, dióis e polióis

foram retirados de [48], exceto para o valor do 1-butanol que foi retirado de [49] e corrigido para 25 °C.

Os gráficos da figura 36 mostram que praticamente todos os MACs têm seus valores para os coeficientes de difusão menores que seus respectivos álcoois, sendo esta tendência mais acentuada para espécies de cadeia curta. Não foi possível realizar esta comparação para todos os MACs estudados, pois não foram encontrados na literatura os valores do coeficiente de difusão, em água, de seus respectivos álcoois ou polióis.

Quando confrontamos os valores dos raios iônicos hidratados dos álcoois, dióis e açúcares (da figura 36) com os valores dos raios iônicos hidratados dos seus respectivos MACs, a reta formada apresenta expressiva linearidade, para os adutos monocarregados. Sendo assim, é possível obter uma significativa estimativa do raio hidratado do MAC a partir do raio hidratado do álcool ou poliól. A figura 37 ilustra a curva construída.

Figura 37. Reta obtida entre os valores do raio hidratado dos álcoois/dióis e açúcares e os valores do raio iônico hidratado dos respectivos MACs, em meio aquoso a 25 °C. $R^2 = 0,982$, com o coeficiente angular = $0,84 \pm 0,06$ e o coeficiente linear = $83,34 \pm 18,07$. Os álcoois, dióis, açúcares e seus respectivos MACs são os mesmo da figura 35.

Pelo que averiguamos junto à literatura, os resultados físico-químicos apresentados neste capítulo são inéditos. Ainda, obtivemos os valores de mobilidade, coeficiente de difusão e raio iônico para os dicarbonatos, os quais ainda não foram mencionados na literatura.

5.7. Quantificação, constantes cinética e termodinâmica para os MACs

Apesar da possibilidade de síntese de um sal de um MAC ser possível, a elaboração de uma curva de calibração de soluções de um MAC não é, pois há a instabilidade ocasionada pela hidrólise, em meio aquoso. No entanto, este problema

pode ser resolvido recorrendo-se a uma propriedade da detecção C^4D em CE e, desta forma, o problema da instabilidade dos MACs é contornado pelo uso de uma abordagem indireta para a calibração.

Levando-se em consideração que os MACs são espécies monocarregadas, bem como o seu co-íon no eletrólito, a sensibilidade do detector C^4D pode ser apropriadamente descrita pela equação 16. Já a área do pico é dada pela equação 20.

$$A_a = g_a \cdot \frac{d\kappa}{dc_a} \cdot c_a \quad \text{Eq. 20}$$

onde g_a depende de fatores que determinam a forma do pico e sua largura, como a eletrodispersão, campo elétrico e mobilidade dos íons.

O fator de resposta ($k_{a,pi}$) é uma relação entre a sensibilidade do analito (a) e a do padrão interno (pi), conforme é visto na equação 21.

$$k_{a,pi} = \frac{g_a \mu_{pi} (\mu_a - \mu_S) (\mu_a + \mu_O)}{g_{pi} \mu_a (\mu_{pi} - \mu_S) (\mu_{pi} + \mu_O)} \quad \text{Eq. 21}$$

A equação 21 sugere que o fator de resposta não precisa ser obtido, necessariamente, para o analito, mas para uma espécie com mesma mobilidade. Dessa forma, podem-se empregar espécies estáveis, como, por exemplo, os

carboxilatos, com a mesma mobilidade do MAC em estudo. Entretanto, nem sempre é possível dispor de espécies que possuam a mesma mobilidade do analito de interesse. Sendo assim, uma abordagem ainda mais geral foi utilizada no presente estudo. Os fatores de resposta de MES, MOPS, butirato, propionato, acetato e fluoracetato (MFA) foram empregados para se obter, em função da mobilidade na mesma temperatura e força iônica, os fatores de resposta dos MACs, sendo o acetato usado como padrão interno. Este método de quantificação foi utilizado no estudo sobre a cinética e constante termodinâmica. Na figura 38 estão as curvas de calibração, para os dois detectores C^4D , dos padrões internos.

Figura 38. Fator de resposta em função da mobilidade das espécies utilizadas. Em A, curva para o primeiro detector com os padrões (da esquerda para a direita): MOPS a $75 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, butirato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, propionato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, acetato a $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e MFA a $500 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, com $R^2 = 0,991$. Em B, curva de calibração para o segundo detector, com os mesmos padrões de A, com $R^2 = 0,992$. Em C, curva para o primeiro detector com os padrões (da esquerda para a direita): MES a $75 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, butirato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, propionato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, acetato a $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e MFA a $500 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, com $R^2 = 0,997$. Em D, curva de calibração para o segundo detector, com os mesmos padrões de C, com $R^2 = 0,998$.

Como se podem verificar através dos valores do coeficiente de determinação, os padrões internos permitem estabelecer uma relação de expressiva linearidade entre mobilidade e fator de resposta. Nas curvas acima não foi possível aglutinar

MES e MOPS em uma única corrida pelo fato de não ser possível à resolução no primeiro detector destes padrões.

É importante ressaltar que, como se pode deduzir a partir da equação 21, o fator de resposta não é uma função linear da mobilidade. Esta aproximação é válida apenas para uma pequena faixa de mobilidades. A figura 39 é uma simulação realizada no *Mathcad*, e como pode ser verificar, a aproximação é válida somente para regiões de pequena variação de mobilidade.

Figura 39. Simulação para as regiões lineares existentes no eletrólito NaHCO_3 a $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, a 25°C .

O MOPS, por ser uma espécie lenta (com mobilidade de $22,03 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), foi utilizado como limite inferior da curva de calibração e o MFA (com mobilidade de $42,36 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), como limite superior. Para algumas espécies a interpolação não foi possível, dada à falta de um padrão que pudesse satisfazer a condição de interpolação. Para o caso do MFA, este não foi

usado como padrão interno, no entanto, este padrão interno indica que a faixa linear se estende, também, até o seu valor de mobilidade.

Um exemplo pode ser visto na determinação dos valores de constantes do MMC, pois para este MAC não encontramos padrões internos para a interpolação numa mesma corrida. Sendo assim, seu fator de resposta foi encontrado por extrapolação, considerando-se a faixa na qual este se encontra como linear, uma vez que o MMC tem maior mobilidade que o MFA. Este último não pode ser adicionado na amostra juntamente com MMC, devido ao fato dos dois analitos não possuírem resolução satisfatória em nenhum dos dois detectores. Outro exemplo de aduto nas mesmas condições é o caso do M6HHEC, o qual está dentro da faixa linear do fator de resposta, mas não pode ser adicionado em conjunto com o MOPS ou MES, visto que não há resolução para estas espécies no primeiro detector.

Já o MOPS foi utilizado nos casos em que os picos dos MACs apresentavam pouca resolução em relação ao pico do MES, no primeiro detector. Nestes casos, era utilizado o MOPS. Por fim, para os adutos extremamente lentos, como é o caso dos açúcares foi realizado novamente a extrapolação, na qual assumimos que a faixa em que estes se encontram seria linear. Evidentemente que quanto mais lento for o aduto, no caso do eletrólito NaHCO_3 , maior será o erro. No entanto, acreditamos ser possível, ainda, uma quantificação aproximada para estas espécies de menor mobilidade.

A configuração de um equipamento de eletroforese capilar pode ser usada como um microreator, adequado para a determinação de alguns parâmetros cinéticos e termodinâmicos [50]. Os gráficos de evolução das áreas dos MACs em função do tempo, apresentados anteriormente, são úteis em mostrar qual o tempo necessário para que a amostra alcance o equilíbrio. No entanto, não são adequados

para se obter a constante cinética de formação, porque as áreas dos picos são referentes à concentração de MAC no momento da detecção e não na amostra, uma vez que estas espécies, até alcançarem o ponto de detecção, já sofreram hidrólise ao longo da coluna. Sendo assim, uma abordagem mais refinada foi utilizada.

O primeiro passo foi permitir que a reação tivesse tempo suficiente para atingir o equilíbrio dinâmico, o qual é dependente, também, da temperatura e concentração dos reagentes. A temperatura foi fixada em 25 °C e o tempo de reação de 24 horas. A concentração dos reagentes foi variada, dada à baixa solubilidade de alguns álcoois em meio aquoso. Também a concentração de bicarbonato foi variada em alguns experimentos visando à melhor resolução possível dos picos ainda no primeiro detector, como visto no capítulo de preparação das amostras.

Após a amostra atingir a condição de equilíbrio, o próximo passo é a injeção desta amostra na coluna capilar, a qual é preenchida com o eletrólito NaHCO_3 e, assim, inicia-se a corrida eletroforética. Este eletrólito fornece um meio bastante similar ao da amostra, exceto pelo fato de não haver um dos reagentes, ou seja, o álcool. Assim, a reação de hidrólise (equação 2) ocorre durante o experimento de eletroforese.

A constante de hidrólise é calculada considerando-se que a reação de hidrólise seja exclusivamente para a redução da concentração do MAC, ao longo do capilar, durante o experimento de eletroforese. Esta é uma aproximação válida, pois segundo os equilíbrios envolvidos na formação e decomposição dos MACs vistos anteriormente na figura 4, em $\text{pH} = 8,3$ para o eletrólito NaHCO_3 a $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, somente há a decomposição do MAC por hidrólise.

A lei de velocidade, considerando-se também a concentração de água, é dada pela equação 22.

$$\frac{d[RCO_3^-]}{dt} = -k_h \cdot [H_2O] \cdot [RCO_3^-] \quad \text{Eq. 22}$$

A constante de hidrólise pode ser obtida pela integração direta da equação 22, considerando as concentrações no primeiro e segundo detectores. Como a concentração de água é praticamente inalterada, podemos tratar a cinética como sendo de pseudo primeira-ordem e, assim, facilitar os cálculos, como é visto na equação 23.

$$\int_{[RCO_3^-]_1}^{[RCO_3^-]_2} \frac{d[RCO_3^-]}{[RCO_3^-]} = -k_h \cdot [H_2O] \int_{t_1}^{t_2} dt \quad \text{Eq. 23}$$

Resolvendo a equação 23 pode-se isolar o termo k_h e com isso obtemos a equação 24, que é a equação da constante de hidrólise utilizando-se os dois detectores C⁴D.

$$k_h = \frac{\ln([RCO_3^-]_1 / [RCO_3^-]_2)}{[H_2O] \cdot (t_2 - t_1)} \quad \text{Eq. 24}$$

onde os índices 1 e 2 - usados para a concentração e tempo - representam os valores no primeiro e segundo detectores, respectivamente.

A concentração inicial do MAC ($[RCO_3^-]_0$), para esta reação de hidrólise, corresponde à concentração de MAC no ponto de injeção e pode ser obtida a partir da equação de hidrólise supracitada, como pode ser visto na equação 25.

$$k_h = \frac{\ln([RCO_3^-]_0 / [RCO_3^-]_1)}{[H_2O] \cdot (t_1 - t_0)} \quad \text{Eq. 25}$$

onde os índices 0 e 1 - usados para a concentração e tempo - representam os valores no ponto de injeção e primeiro detector, respectivamente.

O valor de t_0 na equação 25 é zero, pois corresponde ao tempo em que o MAC ainda não foi introduzido na coluna e, dessa forma, o aduto ainda não sofreu hidrólise. Isolando-se a equação 25 para a concentração de MAC na amostra temos a seguinte resultado, ilustrado na equação 26.

$$[RCO_3^-]_0 = [RCO_3^-]_1 \cdot e^{k_h \cdot [H_2O] \cdot t_1} \quad \text{Eq. 26}$$

Esta concentração de MAC ($[RCO_3^-]_0$) é a concentração de equilíbrio na solução da amostra, uma vez que esta solução foi deixada em repouso durante várias horas a 25 °C.

Considerando-se a formação dos MACs a partir de bicarbonato e álcool, pode-se obter a constante termodinâmica (K_{eq}), conforme mostra a equação 27.

$$K_{eq} = \frac{[m] \cdot ([W] + [m])}{([a] - [m]) \cdot ([b] - [m])} \quad \text{Eq. 27}$$

onde m é a concentração de MAC formado, a é a concentração de álcool, b é a concentração de bicarbonato e W é a concentração de água.

Os experimentos foram realizados em pH 8,3, com isso a dissociação do bicarbonato em carbonato é praticamente desprezível, todavia, em nossos cálculos o seu grau de ionização foi considerado.

A constante termodinâmica entre HCO_3^- e CO_3^{2-} é baseada na etapa de desprotonação do bicarbonato, a qual resulta nos íons carbonato e H^+ . Dessa forma, o K_a é expresso como mostrado na equação 28.

$$K_a = \frac{[c] \cdot [H^+]}{[b]} \quad \text{Eq. 28}$$

onde c é a concentração de carbonato e b a concentração dos íons bicarbonato.

O balanço de massas (B) para as espécies pode ser representado por uma soma dos dois íons, como mostra a equação 29.

$$B = [b] + [c]$$

Eq. 29

Se isolarmos para a concentração de carbonato na equação 28 e a substituirmos na equação 29, obtêm-se uma nova expressão a qual, por sua vez, pode ser isolada para a concentração de bicarbonato, como indica a equação 30.

$$[b] = \frac{[H^+] \cdot B}{(K_a + [H^+])}$$

Eq. 30

Ao se substituir $[b]$ na equação 27 e, também, as siglas adotadas pelas verdadeiras denominações, obtêm-se a expressão da constante termodinâmica para os MACs, utilizando os dois detectores C^4D , que pode ser visto na equação 31.

$$K_{eq} = \frac{(K_{HCO_3^-} + [H^+])[RCO_3^-]_0 \cdot (C_{H_2O} + [RCO_3^-]_0)}{[H^+](C_{ROH} - [RCO_3^-]_0) \cdot (C_{HCO_3^-} - [RCO_3^-]_0)}$$

Eq. 31

onde C_X é a concentração analítica de espécies X na amostra.

De maneira bem simples, a constante de formação (k_f) pode ser obtida, diretamente, a partir dos valores de K_{eq} e k_h .

Mais uma vez, recorreu-se ao uso do programa *Mathcad* para a elaboração da tabela de valores das constantes. Desta vez, a planilha foi mais elaborada, a fim de calcular as concentrações em ambos os detectores, bem como as constantes e seus respectivos desvios padrão. A figura 40 ilustra a primeira etapa da planilha eletrônica (como exemplo, o cálculo para o MMC), que consiste em se inserir os valores de tempo de migração, área dos picos, pH do eletrólito, além de massa molecular, volume e densidade, etc., para o cálculo da concentração molar do álcool, diol ou poliol, como também as concentrações de cada padrão interno e do bicarbonato na amostra.

Concentração analítica de bicarbonato: $C_B := 5 \cdot \text{mM}$

pH: $\text{pH} := 8.3$

Constante de dissociação do bicarbonato: $K_H := 10^{-10.329}$

Volume de solução: $V_s := 10 \cdot \text{mL}$

Volume de álcool: $V_A := 500 \cdot \mu\text{L}$

Densidade do álcool: $d_A := 0.792 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$

Massa molar: $\text{PM}_A := 32.04 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

Tempos de migração (min):

titulo := " butirato | propionato | acetato | MMC

T1 :=

	0	1	2	3
0	0.907	1	1.186	1.26
1	0.917	1.011	1.197	1.275
2	0.914	1.008	1.189	1.266
3	0.91	1.003	1.188	1.262
4	0.909	1.003	1.182	1.262

T2 :=

	0	1	2	3
0	3.083	3.413	4.059	4.323
1	3.097	3.424	4.065	4.325
2	3.084	3.411	4.049	4.306
3	3.078	3.402	4.038	4.292
4	3.074	3.399	4.035	4.293

Áreas dos picos:

titulo = " butirato | propionato | acetato | MMC

A1 :=

	0	1	2	3
0	11.717	7.977	6.726	6.952
1	11.906	7.517	6.988	6.779
2	12.625	8.213	7.202	7.289
3	11.31	6.959	6.717	7.161
4	11.703	7.17	8.417	7.018

A2 :=

	0	1	2	3
0	11.832	7.613	6.622	5.617
1	11.59	7.335	6.581	5.197
2	11.583	6.919	6.73	5.863
3	11.51	6.782	6.45	5.611
4	11.586	7.014	8.143	4.944

Padrões: $\text{pa} := \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix}$

Concentrações: $\text{cpa} := \begin{pmatrix} 0.1 \\ 0.1 \\ 0.2 \end{pmatrix} \cdot \text{mM}$

Figura 40. Início da programação no programa *Mathcad* para o cálculo de constantes. Nesse exemplo foram utilizados como padrões internos: butirato, propionato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e acetato a $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Constrói-se uma curva relacionando-se a mobilidade dos padrões com seus fatores de resposta. Interpolando-se ou extrapolando-se o valor de mobilidade do analito, obtém-se o seu fator de resposta. Utilizando-se da área do pico do analito, obtida pelo eletroferograma, calcula-se sua concentração. Para o exemplo ilustrado foram usados o butirato, propionato e acetato como padrões. É necessário escolher um padrão interno para que este sirva como ponto inicial para a construção da curva de calibração. Como o acetato está presente em todas as amostras, o mesmo é o padrão interno usado em todos os cálculos para os valores de constantes.

Através da regressão linear, a qual relaciona a área do padrão interno com a concentração, calcula-se o intercepto e o coeficiente angular para a equação de reta e cálculo do fator de resposta. A figura 41 demonstra estes cálculos.

Figura 41. Curvas de calibração e fator de resposta para o primeiro e segundos detectores.

Com os fatores de respostas dos detectores, pode-se calcular a concentração pela relação expressa na equação 32.

$$x_1 = \frac{A_{1analito} \cdot C_{pi}}{A_{1pi} \cdot k_1} \quad \text{Eq. 32}$$

onde x_1 é a concentração do MAC no primeiro detector, $A_{1analito}$ é a área do MAC no primeiro detector, C_{pi} é a concentração do padrão interno escolhido no primeiro

detector, no caso o acetato, A_{Ipi} é a área do padrão interno no primeiro detector e k_I é o fator de resposta para o primeiro detector.

O cálculo para o segundo detector é semelhante, bastando-se considerar as devidas áreas e o fator de resposta para o segundo detector. A elaboração da planilha permite o cálculo automático pelo *Mathcad* para os valores de cada replicata, em cada detector já nas respectivas unidades de medida. A figura 42 ilustra a concentração do MMC, em cada detector, para as cinco replicatas, além do seu tempo de migração para posterior cálculo de constantes.

Figura 42. Concentrações e tempos de migração para o MMC no primeiro e segundo detectores. Os índices 1 e 2 são referentes aos valores no primeiro e segundos detectores, respectivamente.

Na figura 42 é possível verificar que a concentração do MMC no segundo detector é menor do que no primeiro detector, evidentemente, por causa da hidrólise.

A próxima etapa na planilha está ligada diretamente com o cálculo para as constantes. Aqui para maior agilidade dos cálculos, o volume e concentração de água, como também os demais cálculos para a concentração do álcool, diol ou poliol já são realizados automaticamente, com base nos dados apresentados no início da planilha. O resultado final para as constantes e seus respectivos desvios é apresentado na figura 43. Na tabela 4 encontram-se os valores para as concentrações dos MACs na amostra e os respectivos limites de detecção para o primeiro e segundo detectores. Já os valores das constantes calculados para os demais MACs estão na tabela 5.

Concentração do MAC na amostra	Constante termodinâmica
$x_0 = \begin{pmatrix} 432.03 \\ 470.333 \\ 485.704 \\ 477.021 \\ 354.872 \end{pmatrix} \cdot \mu\text{M}$	$K = \begin{pmatrix} 4.08 \\ 4.48 \\ 4.64 \\ 4.55 \\ 3.29 \end{pmatrix}$
$\text{mean}(X_0) = 446,98 \mu\text{M}$	$\frac{\text{mean}(K) = 4.21}{\frac{\text{Stdev}(K)}{\sqrt{n}} = 0.25}$
Constante de hidrólise	Constante de formação
$k_d = \begin{pmatrix} 9.305 \times 10^{-6} \\ 2.091 \times 10^{-5} \\ 1.471 \times 10^{-5} \\ 8.392 \times 10^{-6} \\ 3.551 \times 10^{-5} \end{pmatrix} \cdot \text{molar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_f = \begin{pmatrix} 3.794 \times 10^{-5} \\ 9.362 \times 10^{-5} \\ 6.826 \times 10^{-5} \\ 3.816 \times 10^{-5} \\ 1.17 \times 10^{-4} \end{pmatrix} \cdot \text{molar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{mean}(k_d) = 1.78 \times 10^{-5} \cdot \text{molar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	
$\text{mean}(k_f) = 7.099 \times 10^{-5} \cdot \text{molar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	
$\frac{\text{Stdev}(k_d)}{\sqrt{n}} = 4.97 \times 10^{-6} \cdot \text{molar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	
$\frac{\text{Stdev}(k_f)}{\sqrt{n}} = 1.55 \times 10^{-5} \cdot \text{molar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	

Figura 43. Valores da concentração do MMC, na amostra, e constante termodinâmica e cinética. Os valores finais estão com realce em verde. A média e o desvio padrão são calculados para as replicatas N = 5.

Tabela 4. Concentração na amostra (após 24 horas de preparo), detectores e LOD para os MACs.^[a]

Aduto (Abreviação)	LOD para o 1º detector ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ^[b]	LOD para o 2º detector ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ^[b]	Concentração do MAC no 1º detector ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Concentração do MAC no 2º detector ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Concentração do MAC na amostra ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ^[c]
MMC*	38	88	$(41 \pm 3) \cdot 10$	$(36 \pm 3) \cdot 10$	$(44 \pm 2) \cdot 10$
MEC	10	23	85 ± 3	75 ± 3	89 ± 3
MPC	6,5	13	185 ± 5	$(17 \pm 1) \cdot 10$	$(19 \pm 4) \cdot 10$
MIPC	5,7	10	50 ± 1	37 ± 1	56 ± 2
MBC	4,7	11	$(26 \pm 1) \cdot 10$	$(24 \pm 1) \cdot 10$	$(26 \pm 1) \cdot 10$
M2BC	4,5	8,0	81 ± 3	68 ± 2	86 ± 3
MIBC	5,0	11	$(25 \pm 1) \cdot 10$	$(21 \pm 1) \cdot 10$	$(27 \pm 2) \cdot 10$
MTBC	-	-	-	-	-
MPEC	3,2	5,3	56 ± 2	50 ± 1	58 ± 2
M2PEC	4,8	7,8	31 ± 1	29 ± 1	31 ± 1
M3PEC	5,2	8,5	61 ± 3	57 ± 3	64 ± 4
M3M1BC	4,0	6,7	75 ± 1	67 ± 2	80 ± 2
M2M1BC	3,3	5,9	63 ± 1	54 ± 3	70 ± 4
MME	-	-	-	-	-
METC	7,7	33	$(41 \pm 4) \cdot 10$	$(20 \pm 2) \cdot 10$	$(53 \pm 4) \cdot 10$
M3HPC	9,1	20	$(213 \pm 12) \cdot 10$	$(160 \pm 12) \cdot 10$	$(238 \pm 14) \cdot 10$
M3H2BC	5,7	12	$(18 \pm 1) \cdot 10$	$(15 \pm 1) \cdot 10$	$(20 \pm 1) \cdot 10$
M4HBC	5,7	14	$(60 \pm 4) \cdot 10$	$(48 \pm 4) \cdot 10$	$(66 \pm 5) \cdot 10$
B1,4DC	-	-	-	-	-
M6HHEC*	4,1	12	$(89 \pm 4) \cdot 10$	$(85 \pm 4) \cdot 10$	$(92 \pm 5) \cdot 10$
H1,6DC	-	-	-	-	-
MGC	9,3	63	$(46 \pm 1) \cdot 10$	$(11 \pm 1) \cdot 10$	$(86 \pm 3) \cdot 10$
M3PENC	14	57	$(36 \pm 1) \cdot 10$	$(17 \pm 1) \cdot 10$	$(46 \pm 2) \cdot 10$
M3PINC	-	-	-	-	-
MMAC*	4,2	21	$(16 \pm 2) \cdot 10$	26 ± 2	$(32 \pm 3) \cdot 10$
MGLC*	4,4	27	69 ± 4	14 ± 1	$(12 \pm 1) \cdot 10$
MFC	-	-	-	-	-
MSC*	3,4	22	220 ± 3	47 ± 1	$(39 \pm 1) \cdot 10$
MFEC	-	-	-	-	-
MCPEC	9,0	15	47 ± 5	35 ± 1	55 ± 8
MCHEC*	10	17	49 ± 6	21 ± 2	73 ± 12

^[a] O valor entre parênteses é o desvio padrão estimado em N = 5.

^[b] Limite de detecção (LOD) calculado como três vezes o desvio padrão da linha base.

^[c] Amostras preparadas conforme está descrito na seção 4.4.

* Calculado por extrapolação.

Tabela 5. Constante termodinâmica e cinética (nas condições da coluna capilar) para os MACs obtidos pela reação entre NaHCO_3 e ROH, NaHCO_3 e dióis, NaHCO_3 e polióis.^{[a][#][§]}

Aduto (Abreviação)	K_{eq}	k_{form} ($10^{-5} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	k_h ($10^{-5} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
MMC	$4,2 \pm 0,3$	$7,1 \pm 1,5$	$1,8 \pm 0,5$
MEC	$2,3 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,2$
MPC	$1,6 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,3$
MIPC	$0,5 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,3$	$4,4 \pm 0,5$
MBC*	$1,4 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,6$	$1,1 \pm 0,4$
M2BC	$0,44 \pm 0,02$	$1,1 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,3$
MIBC*	$1,4 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,7$	$2,6 \pm 0,7$
MTBC^[c]	-	-	-
MPEC	$1,3 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,4$
M2PEC*	$0,56 \pm 0,02$	$0,6 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,3$
M3PEC	$0,67 \pm 0,04$	$1,0 \pm 0,4$	$1,4 \pm 0,5$
M3M1BC	$1,42 \pm 0,04$	$2,6 \pm 0,9$	$1,8 \pm 0,5$
M2M1BC	$1,0 \pm 0,1$	$2,7 \pm 1$	$2,4 \pm 1$
MHMC^[c]	-	-	-
METC*	$1,4 \pm 0,1$	$13,5 \pm 1,2$	10 ± 1
M3HPC*	$3,1 \pm 0,2$	15 ± 2	$4,9 \pm 0,5$
M3H2BC*	$1,0 \pm 0,1$	$4,4 \pm 1,5$	$4,1 \pm 1,2$
M4HBC*	$3,6 \pm 0,3$	15 ± 4	4 ± 1
B1,4DC^[c]	-	-	-
M6HHEC*	$10,6 \pm 0,6$	12 ± 6	$1,1 \pm 0,5$
H1,6DC^[c]	-	-	-
MGC^[b]	$2,2 \pm 0,1$	57 ± 3	26 ± 1
M3PENC*	$1,2 \pm 0,1$	10 ± 1	9 ± 1
M3PINC^[c]	-	-	-
MMAC*^[b]	$1,9 \pm 0,2$	57 ± 8	$29,7 \pm 0,1$
MGLC*^[b]	$0,35 \pm 0,03$	9 ± 1	$26,3 \pm 0,1$
MFC^[b,d]	-	-	-
MSC*^[b]	$1,1 \pm 0,2$	$32,6 \pm 1,4$	$28,5 \pm 0,1$
MFEC^[c]	-	-	-
MCPEC*	$1,1 \pm 0,1$	7 ± 2	6 ± 2
MCHEC*	$1,1 \pm 0,1$	11 ± 3	9 ± 2

[a] O valor entre parênteses é o desvio padrão estimado em $N = 5$.

[b] Aduto observado, no entanto, a estrutura verdadeira não é definida.

[c] Adutos não observados.

[d] Aduto observado apenas no primeiro detector.

* Valor da constante apresenta alteração de valor com a mudança do padrão interno.

[#] Constantes calculadas no eletrólito NaHCO_3 a $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,3$, com força iônica a $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, na temperatura de 25°C .

[§] Amostras preparadas conforme está descrito na seção 4.4.

No caso dos adutos formados para o manitol, glicose e sacarose foram realizadas extrapolações do fator de resposta, uma vez que estas espécies apresentam valores de mobilidade inferiores ao do MOPS. Segundo apresentado na simulação da figura 39, verificamos que estes adutos encontram-se numa região na qual há perda de linearidade para o fator de resposta, sendo assim, para estes adutos foi calculada apenas uma aproximação do valor real. A extrapolação acontece, também para o MMC, mas neste caso verifica-se, pela simulação ilustrada na figura 39, que a região extrapolada é bastante linear. O mesmo acontece com o aduto M6HHEC o qual apresenta mobilidade superior à mobilidade do MOPS, sendo assim, a extrapolação está dentro da faixa linear para o fator de resposta.

Para alguns valores de constantes presentes na tabela 5, quando substituímos o padrão interno acetato por outro padrão da calibração, os valores das constantes sofrem alteração. Acreditamos que isto seja por causa da relação sinal ruído, o qual acarreta um erro na sensibilidade das áreas dos picos. Os MACs que apresentam este erro foram marcados com asterisco na tabela 5. No entanto, quando comparamos os valores da tabela 5 com os valores tabelados para alguns MACs obtidos por Sauers e colaboradores [12], também a 25 °C verificamos que nossos dados são consistentes com a literatura. Sauers e colaboradores calcularam os valores da constante termodinâmica do MMC e MEC, cujos valores são de 3,57 e 1,80, respectivamente. Richardson e colaboradores, também forneceu o valor de 1,80 para a constante termodinâmica do MEC [31]. Nossos dados para MMC e MEC - 4,21 e 2,29, respectivamente - estão em boa concordância, visto que foram obtidos na mesma temperatura, porém por diferentes técnicas. Sauers e colaboradores ainda calcularam o valor de constantes de hidrólise para outros MACs, no entanto, a

autora não forneceu em seus cálculos os valores exatos da concentração de água e álcool por ela utilizados para a obtenção de tais constantes.

Através dos dados presentes na tabela 5, podemos levantar algumas observações sobre o comportamento dos MACs. Para os álcoois primários, verificou-se que a constante de formação tem uma tendência de decaimento, dentro de uma série homóloga. Ao mesmo tempo, a constante de hidrólise também apresenta este perfil. Com isso, há um bom compromisso entre a taxa de formação e de hidrólise do MAC, em meio aquoso, e uma vez formado o aduto de longa cadeia de hidrocarbonetos, tende a ser mais estável que o aduto de cadeia curta. A figura 44 apresenta a constante termodinâmica para os MACs formados dos cinco primeiros álcoois primários mais simples.

Figura 44. Série homóloga para a constante termodinâmica para os MACs formados a partir do metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol. No exemplo estão: MMC, MEC, MPC, MBC e MPEC.

Quando comparamos os isômeros de posição para os álcoois primários, ao que parece, não há indício de que a mudança no arranjo da estrutura da cadeia possa afetar de maneira significativa os valores da constante termodinâmica. Como exemplo, temos o aduto do 1-butanol e de seu isômero – o 2-metil-1-propanol - para os quais temos, praticamente, o mesmo valor de constante, ou seja, 1,37. Também para o caso dos MACs do 1-pentanol e um de seus isômeros de posição estudado – o 3-metil-1-butanol – não há expressiva mudança no valor da constante termodinâmica para estes dois adutos. Todavia, para o aduto do outro isômero de posição estudado – o 2-metil-1-butanol – o valor da constante termodinâmica diminui de tal forma a sugerir que, a proximidade da metila junto ao grupo carbonato da estrutura, tende a realizar algum tipo de impedimento para a formação do respectivo MAC. Esta é uma conclusão aparentemente válida se considerarmos que nos dois casos estudados (adutos do 1-butano e 2-metil-1-propanol, e 1-pentanol e 2-metil-1-butanol), em que a metila aparece mais distante do grupo carbonato, os valores da constante termodinâmica são bastante próximos.

Para os adutos formados a partir de álcoois secundários de cadeia aberta, verificou-se que a hidrólise é bem mais acentuada do que para os adutos formados de álcoois primários. Entretanto, assim como acontece para os MACs de álcoois primários, as constantes de hidrólise e formação tendem a diminuir conforme aumenta o número de grupamentos $\text{-CH}_2\text{-}$ na cadeia.

Já para os adutos formados para os álcoois secundários cíclicos – ciclopentanol e ciclohexanol – os valores das constantes cinética e termodinâmica têm uma tendência contrária daqueles de cadeia aberta, uma vez que os valores de constantes aumentam conforme aumenta o número de carbonos na cadeia cíclica.

Entretanto, não há diferença substancial entre os valores da constante termodinâmica para estas duas espécies.

Um ponto interesse aparece sobre os resultados obtidos para os adutos M3PENC e M3PINC formados a partir dos álcoois alílico e propargílico, respectivamente. O aduto M3PINC não foi observado. Uma possível explicação pode ser levantada com base nos valores de constantes obtidos para os adutos do 1-propanol e do álcool alílico. Quando comparamos um aduto de cadeia saturada com uma insaturada, observa-se que as constantes cinéticas aumentam de forma expressiva, no entanto, o efeito final é uma diminuição no valor da constante termodinâmica. Sendo assim, é possível que o efeito da tripla ligação existente no álcool propargílico faça com que seu aduto tenha uma constante termodinâmica extremamente pequena em meio aquoso.

Outra possibilidade que verificamos ao longo deste estudo está relacionado com os valores de pK_a dos álcoois primários. Verificamos uma possível dependência da constante termodinâmica com o valor de pK_a para os MACs [48].

Verificamos que álcoois cujo valor de pK_a são abaixo do verdadeiro valor de pK_a da água, ou seja 15,7, tendem a ter constantes cinéticas bastantes altas. É o caso do metanol e do etanol cujo valor de pK_a se encontra em 15,5, para ambos os álcoois. Também encontramos para o propanol o valor de pK_a de 15,9 e para o 1-butanol, o valor de 18 [51]. Álcoois cujo valor de pK_a é maior que o da água têm valores de constantes cinéticas menores. Neste caso, incluem-se álcoois com três ou mais carbonos cujo valor de pK_a , é acima de 16. Para o álcool alílico ($pK_a = 15,2$), a dupla ligação tende a ter um efeito indutivo elétron atraente, o que faz com que este álcool seja mais ácido do que seu análogo saturado. Isto explica o fato do aduto do álcool alílico apresentar constantes cinéticas bem maiores que o seu equivalente

saturado: o 1-propanol ($pK_a \geq 16$). No entanto, para o M3PENC, o efeito de hidrólise é mais acentuado do que para o MPC e a sua constante termodinâmica tende a ser menor.

Já no caso do álcool propargílico, seu pK_a é de 13,6. Esta diferença se dá por conta da tripla ligação que intensifica o efeito indutivo elétron atraente, que faz com que o hidrogênio da hidroxila seja mais ácido. Dessa forma, há a possibilidade da formação do aduto, mas dada a sua hidrólise ser tão intensa este se decompõe muito rapidamente ao ser injetado na coluna capilar.

Recorremos a esta mesma argumentação para explicar a não formação de adutos com o fenol e para o metileno glicol (um diol geminal), ou seja, a forma predominante na qual se encontra o formaldeído em meio aquoso. O fenol e o formaldeído têm valores de pK_a de 9,99 e 13,27, respectivamente [48].

Nossos estudos com alguns dióis revelaram que estes tendem a formar MACs de forma muito mais rápida do que para um álcool monohidroxílico. Evidentemente, aqui, deve-se tratar de uma questão probabilística, visto que o diol possui o dobro de hidroxilas em sua estrutura e sendo assim, maior chance de promover a reação. Entretanto, quando comparamos os valores das constantes do 1,4-butanodiol e do 2,3-butanodiol, verificou-se uma relevante diferença entre seus valores, para a qual acreditamos ser o mesmo efeito encontrado entre álcoois primários e secundários já apresentados anteriormente.

Outro ponto interessante reside no fato do valor da constante termodinâmica (para os dióis) aumentar conforme se aumenta o número de grupos metilenos na cadeia. Sendo assim, os adutos do etileno glicol e do 2,3-butanodiol que são dióis vicinais, são os que têm os menores valores para a constante termodinâmica.

O ponto alto do estudo dos dióis encontra-se na possibilidade da formação dos dicarbonatos. Estes adutos foram visualizados somente para os dióis que tenham, pelo menos, dois grupos metilenos de distância entre as hidroxilas. Ao que parece não se trata de uma questão de ordem cinética (visto que as amostras foram analisadas até 48 horas após o seu preparo), mas sim de impedimento estrutural. A figura 45 ilustra os eletroferogramas destes dióis.

Figura 45. Eletroferogramas da formação dos MACs e dicarbonatos para os dióis, com 48 horas de tempo de reação. Em A, picos: EOF (1), M6HHEC (2), H1,6DC (3), butirato (4), propionato (5) e acetato (6). Em B, picos: EOF (1), MES (2), M4HBC (3), B1,4DC (4), propionato (5) e acetato (6). Em C, picos: EOF (1), MES (2), M3HPC (3), butirato (4), acetato (5). Em D, picos: EOF (1), MES (2), METC (3), butirato (4), acetato (5). Em E, picos: EOF (1), MES (2), M3H2BC (3), propionato (4), acetato (5).

Uma evidência da formação dos dicarbonatos é o fato dos análogos monohidroxílicos – como, por exemplo, o 1-butanol – não apresentarem um segundo pico com o passar do tempo. Já o seu correspondente diol, o 1,4-butanodiol, apresenta um segundo pico conforme o tempo de reação avança (figura 46).

Figura 46. Evolução do pico do butano-1,4-diil-dicarbonato em função do tempo, para o segundo detector. Picos: MES (1), M4HBC (2); B1,4DC (3); propionato (4). Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3). Temperatura 25°C . Coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 39 cm para o 2º detector. Amostra: $4,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de 1,4-butanodiol com $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de MES e propionato.

Como apresentado no capítulo anterior, os dicarbonatos possuem mobilidade, raio iônico e coeficiente de difusão diferentes dos adutos monocarregados. Não foi possível calcular a constante termodinâmica destas espécies de dupla carga em função de dois pontos: (1) não há resolução entre os picos de mono e dupla no primeiro detector; (2) se os dicarbonatos forem semelhantes a seus análogos

carboxilatos duplamente carregados, que costumam ter seus valores de pK_a distintos, então há a possibilidade de que os dicarbonatos não estejam totalmente dissociados nesta faixa de pH de trabalho. Para o B1,4DC seu carboxilato análogo seria o succinato; já para o H1,6DC, seria o adipato. Dessa forma, ainda são necessários outros estudos para melhor esclarecimento dos valores de pK_a e constantes dos dicarbonatos.

Para o único triol estudado nesta tese (glicerol) e os polióis como o manitol e os açúcares, não há indícios da existência de adutos com dupla ou mais cargas. O aduto para a frutose não foi observado no segundo detector e, com isto, não foi possível determinar as constantes para este MAC. Porém, para os demais MACs dos polióis, estes apresentam o problema de como seria a sua real estrutura. A princípio, acreditamos que sua reatividade se dá por uma das hidroxilas de carbono primário. Os valores dos respectivos pK_a são 14,15 para o glicerol, 13,5 para o manitol, 12,7 para a sacarose, 12,46 para a glicose e 12,27 para a frutose [48]. Estes valores são relativos à primeira desprotonação e não há dados disponíveis sobre as demais desprotonações destas moléculas. Novamente, aqui, parece haver uma dependência da constante termodinâmica com o pK_a da espécie. A figura 47 mostra esta tendência.

Figura 47. Dependência dos valores da constante termodinâmica em função do pK_a dos polióis, a 25 °C.

Aparentemente há uma dependência entre a K_{eq} e o pK_a , visto que o MGLC possui os menores valores de K_{eq} e pK_a e o MFC, com valores menores de pK_a deve possuir uma K_{eq} menor ainda, pois não foi detectado no segundo detector. Sendo assim, levantamos a hipótese da reação ocorrer em outra hidroxila do poliál, não sendo aquela que sofre a primeira desprotonação. Se assim for, acreditamos que a segunda desprotonação, para os polióis tem um valor maior de pK_a . Com isso não é possível prever com certeza qual seria a estrutura formada do MAC para estes polióis, dada às várias hidroxilas presentes.

Outro dado interessante está na análise dos valores das constantes cinéticas. Verificou-se que os valores das constantes de hidrólise para os polióis de nosso estudo são muito próximos. Disto resulta que a distinção entre eles reside nos valores das constantes de formação. Então, se a dependência da constante

termodinâmica com o pK_a for verdadeira e o valor da constante de hidrólise, para os polióis, for próxima dos valores encontrados por nós, podemos prever que a constante de formação do aduto da frutose seria menor que $9 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. A figura 48 mostra a dependência da constante de formação e o pK_a das espécies.

Figura 48. Dependência dos valores das constantes de formação em função do pK_a dos polióis, a 25 °C.

Com os apontamentos sobre os dicarbonatos e polióis encerramos nossos estudos sobre estes adutos aniônicos, muito embora o assunto esteja longe de ser esgotado, principalmente se levarmos em conta a enorme quantidade de substâncias que possuem a hidroxila em suas estruturas.

Dada à complexidade e variedade do tema, este trabalho visou traçar os fundamentos, em meio aquoso, para futuros estudos com os MACs por eletroforese

capilar, com detecção C^4D , os quais já estão em andamento pelo nosso grupo de pesquisa.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Esta pesquisa retratou o primeiro trabalho de nosso grupo sobre o tema dos monoalquil carbonatos. Conseguimos demonstrar que a formação destas espécies aniônicas, em meio aquoso, pode ser estudada por eletroforese capilar com dupla detecção C^4D .

Era nosso objetivo realizar estudos fundamentais para estas espécies, por eletroforese capilar, uma vez que informações relevantes como, por exemplo, pK_a , em meio aquoso, não estão disponíveis na literatura. A estratégia com dois detectores C^4D foi crucial para a obtenção dos valores de mobilidade iônica, coeficiente de difusão e raio iônico hidratado. Mesmo não sendo estipulado com precisão o verdadeiro pK_a dos MACs, nossos estudos indicam que estas espécies tendem a ter um comportamento semelhante ao do ácido carbônico em meio aquoso. As comparações realizadas entre os MACs e os carboxilatos também contribuem para um melhor entendimento destas substâncias em meio aquoso.

Foi também nosso objetivo obter os valores das constantes cinética e termodinâmica para as várias amostras estudadas. Aqui, mais uma vez, a implementação da dupla detecção C^4D adotada no equipamento de eletroforese capilar foi peça fundamental para a obtenção dos valores, uma vez que seria impossível a realização destes cálculos num equipamento tradicional com apenas um detector. Além disto, a estratégia de calibração do fator de resposta com os padrões internos dispensou a necessidade de se procurar uma substância com a

mesma mobilidade para cada um dos MACs, para fins de quantificação. Ainda, tal estratégia pode ser aplicada não só aos MACs e ao meio aquoso, mas também a outras substâncias e a meios não-aquosos.

Uma vez mais, como justificativa para os estudos em torno dos MACs, pode-se citar trabalhos, particularmente em eletroforese capilar, nos quais utilizam como eletrólito de corrida bicarbonato e um álcool, como o metanol ou etanol [52-55]. Estes artigos tratam de analitos os quais são analisados por eletroforese capilar hifenizada com espectrometria via *eletrospray* (CE-ESI-MS), a qual justifica o uso desta configuração de eletrólito. No entanto, caso seja usado um sistema de dupla detecção com um detector C^4D , há a possibilidade de aparecimento de um pico de sistema referente ao MAC, formado pelo álcool utilizado e o bicarbonato. Há trabalhos como o de Haddad [52], que utiliza como eletrólito de corrida $60\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NH_4HCO_3 contendo 60 % v/v de metanol, em pH 9,0.

Ainda, verificou-se um trabalho na área de química forense no qual os autores verificam os efeitos de absorção de álcool no sangue, pela ingestão de bebida alcoólica pura e diluída em água carbonatada e água normal [56]. O resultado foi inusitado, pois segundo os autores a absorção se deu mais rapidamente na bebida diluída e na bebida misturada com água carbonatada. Acreditamos que haja a possibilidade da formação de MEC na mistura com água carbonatada, que poderia facilitar a absorção de álcool. No entanto, são necessários novos estudos para a confirmação desta hipótese.

Por se tratar de um trabalho basal, este estudo teve a finalidade de produzir dados para que mais estudos sejam gerados em cima do tema dos MACs. No entanto, há ainda uma miríade de compostos que podem ser analisados e que têm

grande potencial para a formação de MACs. Também os dicarbonatos são outros adutos para os quais ainda há muitos estudos a serem realizados.

O MEC é um aduto que tem grandes chances de ser utilizado como método analítico para álcool combustível, uma vez que este combustível deve possuir alto grau de pureza e baixa concentração de água o que, como visto anteriormente, favorece o sentido da reação para o MEC. Esta é de fato uma proposta bastante interessante para a análise de álcool combustível, pois além da pureza do etanol poderia ser feita a análise de ânions inorgânicos, dispensando assim, o uso de uma segunda técnica, ou seja, utilizando-se apenas a eletroforese capilar com detectores C^4D . Esta é uma estratégia que proposta na tese de doutorado de Thiago Nogueira, também do mesmo grupo de pesquisa.

Outra vertente no qual o etanol está intimamente ligado é nas bebidas alcoólicas. Neste tipo de matriz pode-se encontrar a grata combinação de etanol e bicarbonato, como em *drinks* preparados com bebidas alcoólicas e *club soda* (uma combinação de água carbonatada acrescida de bicarbonato), além de cerveja, sidras, espumas, etc., os quais possuem naturalmente os reagentes para a formação do MEC. Também aqui, o mestrando Marcelo Rabello Rossi está avaliando a concentração de MEC em bebidas.

Dado ao fato dos álcoois cíclicos também apresentarem adutos, em meio aquoso, surge uma linha de raciocínio bastante interessante: tendo em consideração que tanto os álcoois primários e secundários quanto álcoois cíclicos apresentarem MACs, acreditamos, então, que há a possibilidade de formação de MACs para outras moléculas maiores (como, por exemplo, as biomoléculas), as quais possuam como “parte” de sua estrutura álcoois primários e secundários. Um exemplo bastante

relevante seria o do colesterol, o qual apresenta como “parte” de sua estrutura o ciclohexanol, como pode-se verificar na figura 49

Figura 49. Estruturas do ciclohexanol e colesterol.

Dessa forma, biomoléculas que tenham a hidroxila em suas estruturas, como o colesterol, algumas vitaminas do complexo B etc., são fortes candidatos para os estudos da possibilidade de formação dos seus respectivos MACs. Sua importância se dá pelo fato de quando estão, por exemplo, na corrente sanguínea do homem, ali encontram uma concentração de bicarbonato e valor de pH que pode, talvez, levar a formação de adutos aniônicos, mesmo que em baixa concentração. Uma vez mais, este tipo de estudo está sendo realizado pelo mestrando Guilherme Minoru Hotta.

Outra possibilidade do estudo dos adutos aniônicos seria a substituição do bicarbonato pelo ânion percarbonato (HCO_4^-), o qual se reagir com um álcool, por exemplo, pode vir a formar o monoalquilperóxido carbonato, conforme mostra a equação 33.

Eq. 33

Por fim, o dietil pirocarbonato é outra substância, cuja hidrólise pode revelar originar as seguintes espécies, como pode ser visto nas equações 34 A e 34 B.

No primeiro caso (equação 34 A), a hidrólise formaria o bicarbonato, etanol e MEC, os quais não apresentariam uma informação tão relevante. O diferencial encontra-se na equação 34 B, pois, caso esta seja possível, seria formado um aduto do qual ainda não temos nenhuma informação: o monoalquil pirocarbonato. Com isso, verifica-se que ainda há muitos estudos a serem realizados em torno do tema dos MACs.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Parrish, J. P.; Salvatore, R. N.; Jung, K. W., *Tetrahedron*, 2000, **56**, 8207.
2. Bisht, K. S.; Svirkin, Y. Y.; Henderson, L. A.; Gross, R. A.; Kaplan, D. L.; Swift, G. *Macromolecules*, 1997, **30**, 7735.
3. Al-Azemi, T. F.; Bishit, K. S. *Macromolecules*, 1999, **32**, 6536.
4. Pacheco, M. A.; Marshall, C. L. *Energy Fuels*, 1997, **11**, 2.
5. Ishida, N.; Hasegawa, H.; Sasaki, U.; Ishikawa, T. *US Patent* 5, 391, 311, 1995.
6. Ishida, N.; Sakamoto, T.; Hasegawa, H. *US Patent* 5, 370, 809, 1994.
7. Acemoglu, M.; Bantle, S.; Mindt, T.; Nimmerfall, F. *Macromolecules*, 1995, **28**, 3030.
8. Zhu, K. J.; Hendren, R. W.; Jensen, K.; Pitt, C. G. *Macromolecules*, 1991, **24**, 1736.
9. Avramova, P.; Dryanovska, L.; Ilarionov, Y. *Pharmazie*, 1983, **38**, 443.
10. West, K. N.; Wheeler, C.; McCarney, J. P.; Griffith, K. N.; Bush, D.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A., *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 3947.
11. G. Gattow, W. Behrendt, *Angew. Chem.*, 1972, **11**, 534.
12. Sauers, C. K.; Jencks, W. P.; Groh, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, **97**, 5546.
13. Tiselius, A. *The moving boundary method of studying the electrophoresis of proteins*. Tese de Doutorado, Uppsala University, Uppsala, 1930. Apud: Albertsson, P. Å., *Photosynthesis Research*, 2003, **76**, 217.
14. Hjerten, S., *Chromatogr. Reviews*, 1967, **9**, 122.
15. Jorgenson, J. W.; Lukacs, K. D., *Anal. Chem.*, 1981, **53**, 1298.

16. Hayes, M. A., *Anal. Chem.*, 1999, **71**, 3793.
17. Tavares, M. F. M., *Química Nova*, 1996, **19**, 173.
18. Schwer, C.; Kenndler, E., *Anal. Chem.*, 1991, **63**, 1801.
19. Fracassi da Silva, J. A.; Tavares, M. F. M.; Carrilho, E.; Coltro, W. K. T., *Química Nova*, 2007, **30**, 740.
20. Shriver, D. F. e Atkins, P. W., *Química Inorgânica*, Bookman; 4^a ed., 2008.
21. Harris, D. C., *Análise Química Quantitativa*, LTC-Livros Técnicos e Científicos; 6 ed., 2005.
22. Pocker, Y., Davison, B. L., Deits, T. L., *J. Am. Chem Soc*, 1978, **100**, 3564.
23. Terabe, S.; Otsuka, K.; Ichikawa, K.; Tsuchiya, A.; Ando, T., *Anal. Chem.*, 1984, **56**, 111.
24. Miller, N. F., Case, L. O., *J. Am. Chem Soc*. 1935, **57**, 810.
25. Nøring, I.; Jensen, A.; Faurholt, C., *Acta Chemica Scandinavica*, 1952, **6**, 404.
26. Jensen, A.; Jørgensen, E.; Faurholt, C., *Acta Chemica Scandinavica*, 1952, **6**, 1036.
27. Thamsen, J., *Acta Chemica Scandinavica*, 1956, **10**, 1165.
28. Smidt, B.; Thamsen, J., *Acta Chemica Scandinavica*, 1956, **10**, 1172.
29. Hansen, M. B.; Faurholt, C., *Acta Chemica Scandinavica*, 1958, **12**, 797.
30. Toft, L., *Acta Chemica Scandinavica*, 1960, **14**, 1369.
31. Richardson, D. E.; Yao, H.; Frank, K. M.; Benett, D. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 1729.
32. Dibenedetto, A.; Aresta, M.; Giannoccaro, P.; Pastore, C.; Papai, I.; Schubert, G., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, **5**, 908.
33. Gohres, J. L., Marin, A. T., Lu, J., Liotta, C. L., Eckert, C. A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**, 1302.

34. Vidal, D. T. R.; Nogueira, T.; Saito, R. M.; do Lago, C. L., *Electrophoresis*, 2011, **32**, 850.
35. Rocha, F. R.; Fracassi da Silva, J. A.; do Lago, C. L.; Fornaro, A.; Gutz, I. G. R. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**, 105.
36. Fracassi da Silva, J. A.; Ricelli, N. L.; Carvalho, A. Z.; do Lago, C. L. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2003, **14**, 265.
37. Munoz, R. A. A.; Richter, E. M.; de Jesus, D. P.; do Lago, C. L.; Angnes, L. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2004, **15**, 523.
38. Oliveira, M. A. L.; do Lago, C. L.; Tavares, M. F. M.; Fracassi da Silva, J. A. *Química Nova*, 2003, **26**, 821.
39. Carvalho, A. Z.; Fracassi da Silva, J. A.; do Lago, C. L. *Electrophoresis*, 2003, **24**, 2138.
40. Fracassi da Silva J. A.; do Lago C. L. *Electrophoresis*, 2000, **21**, 1405.
41. Fracassi da Silva, J. A.; Do Lago, C. L., *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 4339.
42. Francisco, K. J. M., do Lago, C. L., *Electrophoresis*, 2009, **30**, 3458.
43. Poole, S. K.; Patel, S.; Dehring, K.; Workman, H.; Poole, C. F., *J. Chromatogr. A*, 2004, **1037**, 445.
44. Vèeláková, K.; Zusková, I.; Kenndler, E.; Gaš, B., *Electrophoresis*, 2004, **25**, 309.
45. Brito-Neto, J. G. A., da Silva, J. A. F., Blanes, L., do Lago, C. L., *Electroanal.*, 2005, **17**, 1198.
46. Katzmayer, M. U., Klampfl, C. W., Buchberger, W., *J. Chromatogr. A*, 1999, **850**, 355.
47. Evenhuis, C. J.; Hruska, V.; Guijt, R. M.; Macka, M.; Gaš, B.; Marriott, P. J.; Haddad, P. R., *Electrophoresis*, 2007, **28**, 3759.

48. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press, 90th edition, Internet Version, 2010.
49. Li, S. F. Y.; Ong, H. M., *J. Chem. Eng. Data*, 1990, **35**, 136.
50. Trapp, O.; Weber, S. K.; Bauch, S., Hofstadt, W., *Angew. Chem.*, 2007, **46**, 7307.
51. Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B., *Química Orgânica*, LTC - Livros Técnicos e Científicos; 9^a ed., 2009.
52. Dawod, M.; Breadmore, M. C.; Guijt, R. M.; Haddad, P. R., *Electrophoresis*, 2010, **31**, 1184.
53. Saracino, M. A.; Mercolini, L.; Musenga, A.; Bugamelli, F.; Raggi, M. A., *J. Sep. Sci.*, 2008, **31**, 1851.
54. Simionato, A. V. C.; Simó, C.; Cifuentes, A.; Lacava, P. T.; Araújo, W. L.; Azevedo, J. L.; Carrilho, E., *Electrophoresis*, 2006, **27**, 2567.
55. Tanaka, Y.; Kishimoto, Y.; Otsuka, K.; Terabe, S., *J. of Chromatogr. A*, 1998, **817**, 49.
56. Roberts, C.; Robinson, S.P., *J. of Forensic and Legal Medicine*, 2007, **14**, 398.

8. ANEXOS

8.1. Eletroferogramas das espécies estudadas

Serão apresentadas aqui somente as espécies que apresentaram a formação de MACs. Ainda, será apresentado apenas um exemplo para cada espécie, com eletroferogramas obtidos no primeiro e segundo detectores.

Figura 50. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MMC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), MES a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (2), butirato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (3), propionato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (4), acetato $150 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5) e MMC (6). Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. A amostra de MMC foi obtida a partir de metanol a 5% v/v com adição de $5,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 , com os padrões internos. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 30 kV e tempo de injeção de 3 segundos , a 25 kPa .

Figura 51. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MEC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), MES a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (2), butirato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (3), MEC (4), acetato $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5). Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. A amostra de MEC foi obtida a partir de etanol a 5% v/v com adição de $2,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 , com os padrões internos. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 30 kV e tempo de injeção de 3 segundos, a 25 kPa.

Figura 52. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MPC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), MES a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (2), MPC (3), propionato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (4) e acetato a $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5). Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. A amostra de MPC foi obtida a partir de 1-propanol a 5% v/v com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 , com os padrões internos. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 30 kV e tempo de injeção de 3 segundos, a 25 kPa.

Figura 53. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MIPC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), MES a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (2), MIPC (3), propionato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (4), acetato $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5). Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. A amostra de MIPC foi obtida a partir de isopropanol a 5% v/v com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 , com os padrões internos. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 30 kV e tempo de injeção de 3 segundos, a 25 kPa.

Figura 54. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MBC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), MES a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (2), MBC (3), propionato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (4), acetato $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5). Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. A amostra de MBC foi obtida a partir de 1-butanol a $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 , com os padrões internos. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 30 kV e tempo de injeção de 3 segundos, a 25 kPa.

Figura 55. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o M2BC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), MES a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (2), M2BC (3), propionato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (4), acetato $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5). Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. A amostra de M2BC foi obtida a partir de 2-butanol a $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 , com os padrões internos. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 30 kV e tempo de injeção de 3 segundos , a 25 kPa .

Figura 56. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MIBC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), MES a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (2), MIBC (3), propionato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (3), acetato $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5). Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. A amostra de MIBC foi obtida a partir de isobutanol a $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 , com os padrões internos. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 30 kV e tempo de injeção de 3 segundos , a 25 kPa .

Figura 57. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MPEC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), MES a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (2), MPEC (3), propionato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (4), acetato $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5). Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. A amostra de MPEC foi obtida a partir de 1-pentanol a $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 , com os padrões internos. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 30 kV e tempo de injeção de 3 segundos , a 25 kPa .

Figura 58. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o M2PEC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), MOPS a $75 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (2), M2PEC (3), propionato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (4), acetato $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5). Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. A amostra de M2PEC foi obtida a partir de 2-pentanol a $0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 30 kV e tempo de injeção de 3 segundos , a 25 kPa .

Figura 59. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o M3PEC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), MOPS a $75 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (2), M3PEC (3), propionato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (4), acetato $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5). Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. A amostra de M3PEC foi obtida a partir de 3-pentanol a $0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 30 kV e tempo de injeção de 3 segundos , a 25 kPa .

Figura 60. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o M3M1BC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), MES a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (2), M3M1BC (3), propionato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (4), acetato $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5). Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. A amostra de M3M1BC foi obtida a partir de 3-metil-1-butanol a $0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 , com os padrões internos. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 30 kV e tempo de injeção de 3 segundos , a 25 kPa .

Figura 61. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o M2M1BC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), MES a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (2), M2M1BC (3), propionato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (4), acetato $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5). Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. A amostra de M2M1BC foi obtida a partir de 2-metil-1-butanol a $0,35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 , com os padrões internos. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 30 kV e tempo de injeção de 3 segundos , a 25 kPa .

Figura 62. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o METC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), MES a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (2), butirato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (3), METC (4), acetato $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5). Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. A amostra de METC foi obtida a partir de etileno glicol a $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 , com os padrões internos. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 30 kV e tempo de injeção de 3 segundos , a 25 kPa .

Figura 63. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o M3HPC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), MES a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (2), M3HPC (3), propionato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (4), acetato $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5). Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. A amostra de M3HPC foi obtida a partir de propano-1,3-diol a $4,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 , com os padrões internos. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 30 kV e tempo de injeção de 3 segundos , a 25 kPa .

Figura 64. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o M3H2BC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), MOPS a $75 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (2), M3H2BC (3), propionato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (4), acetato $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5). Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. A amostra de M3H2BC foi obtida a partir de 2,3-butanodiol a $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 , com os padrões internos. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 30 kV e tempo de injeção de 3 segundos , a 25 kPa .

Figura 65. Exemplo de eletroferogramas para experimentos de mobilidade iônica para o M4HBC e o B1,4DC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), MOPS a $75 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (2), M4HBC (3), B1,4DC (4), propionato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5), acetato $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (6). Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. A amostra de M4HBC foi obtida a partir de 1,4-butanodiol a $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 , com os padrões internos. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 30 kV e tempo de injeção de 3 segundos , a 25 kPa .

Figura 66. Exemplo de eletroferogramas para os experimentos de mobilidade iônica do M6HHEC e H1,6DC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), M6HHEC (2), H1,6DC (3), butirato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (4), propionato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5), acetato $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (6). Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. A amostra de M6HHEC e H1,6DC foi obtida a partir de hexano-1,6-diol a $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 , com os padrões internos. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 30 kV e tempo de injeção de 3 segundos , a 25 kPa .

Figura 67. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MGC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), MES a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (2), MGC (3), propionato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (4), acetato $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5). Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. A amostra de MGC foi obtida a partir de glicerol a $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 , com os padrões internos. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 30 kV e tempo de injeção de 3 segundos , a 25 kPa .

Figura 68. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o M3PENC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), MES a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (2), butirato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (3), M3PENC (4), acetato $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5). Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. A amostra de M3PENC foi obtida a partir de prop-2-en-1-ol a $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 , com os padrões internos. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 30 kV e tempo de injeção de 3 segundos , a 25 kPa .

Figura 69. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MMAC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), MMAC (2), butirato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (3), propionato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (4), acetato $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5). Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. A amostra de MMAC foi obtida a partir de manitol a $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 , com os padrões internos. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 30 kV e tempo de injeção de 3 segundos , a 25 kPa .

Figura 70. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MGLC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), MGLC (2), butirato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (3), propionato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (4), acetato $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5). Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. A amostra de MGLC foi obtida a partir de glicose a $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 , com os padrões internos. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 30 kV e tempo de injeção de 3 segundos , a 25 kPa .

Figura 71. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MFC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), MFC (2), butirato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (3), propionato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (4), acetato $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5). Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. A amostra de MFC foi obtida a partir de frutose a $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 , com os padrões internos. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1° e 2° detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 30 kV e tempo de injeção de 3 segundos, a 25 kPa .

Figura 72. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MSC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), MSC (2), butirato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (3), propionato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (4), acetato $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5). Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. A amostra de MSC foi obtida a partir de sacarose a $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 , com os padrões internos. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1° e 2° detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 30 kV e tempo de injeção de 3 segundos, a 25 kPa .

Figura 73. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MCPEC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), MES a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (2), MCPEC (3), propionato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (4), acetato $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5). Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. A amostra de MCPEC foi obtida a partir de ciclopentanol a $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 e os padrões internos. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 30 kV e tempo de injeção de 3 segundos , a 25 kPa .

Figura 74. Exemplo de eletroferogramas para quantificação para o MCHEC. Em A, detecção no primeiro detector: EOF (1), MCHEC (2), butirato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (3), propionato a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (4), acetato $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5). Em B, mesma corrida com detecção no segundo detector. A amostra de MCHEC foi obtida a partir de ciclohexanol a $0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com adição de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 , com os padrões internos. Eletrólito de corrida: NaHCO_3 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 8,3), com uma coluna capilar de sílica de $50 \mu\text{m}$ d.i. e $360 \mu\text{m}$ d.e. com comprimento total de 50 cm (comprimento efetivo de 10 cm e 40 cm para o 1º e 2º detectores, respectivamente, a partir do ponto de injeção). Temperatura 25°C . Potencial de corrida 30 kV e tempo de injeção de 3 segundos , a 25 kPa .

Súmula Curricular

Dados Pessoais

Nome: Denis Tadeu Rajh Vidal

Nascimento: 31/10/1975 - São Paulo/SP - Brasil

Formação Acadêmica/Titulação

- 2008 - 2011** Doutorado em Ciências (Química)
 Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil.
 Título: Investigação por eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato sobre a formação e as propriedades de monoalquil carbonatos em meio aquoso. Orientador: Claudimir Lucio do Lago
- 2006 - 2008** Mestrado em Química (Química Analítica)
 Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil.
 Título: Elaboração de um sistema de controle externo do fluxo eletrosmótico para eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato.
 Orientador: Claudimir Lucio do Lago
 Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 1997 - 2001** Graduação em Licenciatura e Bacharelado em Química.
 Centro Universitário Fundação Santo André, CUFSA, Santo André, Brasil

Atuação profissional

1. Faculdade Pentágono - FAPEN

Vínculo institucional

- 2009 - 2011** Vínculo: Celetista formal, Enquadramento funcional: Professor Universitário, Carga horária: 8 horas.

2. Universidade de São Paulo - USP

Vínculo institucional

- 2008 - 2011** Vínculo: Livre, Enquadramento funcional: Aluno de pós-graduação, Carga horária: 30 horas. Regime: Parcial.
- 2006 - 2008** Vínculo: Livre, Enquadramento funcional: Bolsista CNPq, Carga horária: 40 horas. Regime: Dedicção Exclusiva

Atividades

02/2009 - 06/2009 Estágio, Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental.

Estágio:

Monitor nas aulas teóricas e práticas de Química Analítica Instrumental do curso de graduação em Farmácia da Universidade de São Paulo - USP (2009). Estagiário do Programa de Aperfeiçoamento do Ensino (PAE-USP).

07/2008 - 12/2008 Estágio, Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental.

Estágio:

Monitor nas aulas teóricas e práticas de Química Analítica do curso de graduação em Oceanografia da Universidade de São Paulo - USP (2008). Estagiário do Programa de Aperfeiçoamento do Ensino (PAE-USP)

07/2007 - 12/2007 Estágio, Universidade de São Paulo, Instituto de Química.

Estágio:

Monitor nas aulas teóricas e práticas de Química Analítica do curso de graduação em Farmácia da Universidade de São Paulo - USP (2º semestre - 2007). Estagiário do Programa de Aperfeiçoamento do Ensino (PAE-USP).

3. Colégio Pedroso Objetivo - COLÉGIO PEDROSO

Vínculo institucional

2004 - 2005 Vínculo: Cooperativa, Enquadramento funcional: Professor de Química, Carga horária: 10 horas. Regime: Parcial

4. Centro Universitário Fundação Santo André - CUFSA

Vínculo institucional

2000 - 2001 Vínculo: Livre, Enquadramento funcional: Monitor, Carga horária: 10 horas. Regime: Parcial

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. Vidal, Denis Tadeu Rajh, Augelli, Marcio Antonio, Hotta, Guilherme Minoru, Lopes, Fernando Silva, do Lago, Claudimir Lucio. Determination of fluoroacetate and fluoride in blood serum by capillary zone electrophoresis using capacitively coupled contactless conductivity detection. *Electrophoresis*, p.850 - 856, 2011.

2. Vidal, Denis Tadeu Rajh, Nogueira, Thiago, Saito, Renata Mayumi, do Lago, Claudimir Lucio. Investigating the formation and the properties of monoalkyl carbonates in aqueous medium using capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection. *Electrophoresis*, p.896 - 899, 2011.

3. Saito, Renata Mayumi, Alves Brito-Neto, José Geraldo, Lopes, Fernando Silva, Blanes, Lucas, da Costa, Eric Tavares, Rajh Vidal, Denis Tadeu, Hotta, Guilherme Minoru, do Lago, Claudimir Lucio. Ionic mobility of the solvated proton and acid/base titration in a four-compartment capillary electrophoresis system. *Analytical Methods*, v.2, p.164-170, 2010.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. Saito, Renata Mayumi, NOGUEIRA, T., VIDAL, D. T. R., do Lago, Claudimir Lucio.
Determination of ethanol percentage in alcohol fuel by monitoring of monoethyl carbonate using capillary zone electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection In: 16th Latin-American Symposium on Biotechnology, Biomedical, Biopharmaceutical and Industrial Applications of Capillary Electrophoresis and Microchip Technology, 2010, Florianópolis.
Book of Abstracts. 2010.
2. VIDAL, D. T. R., LOPES, F. S., FRANCISCO, K. J. M, AUGELLI, M. A., LAGO, C. L.
Quantificação de monofluoracetato de sódio (Composto 1080) em soro sanguíneo por eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato In: 15º Encontro Nacional de Química Analítica - ENQA, 2009, Salvador.
Livro de Resumos, 2009.
3. VIDAL, D. T. R., NOGUEIRA, Thiago, SAITO, R. M., LAGO, C. L.
Separação de álcoois por eletroforese capilar em zona (CZE) pela formação de monoálquil carbonato In: 15º Encontro Nacional de Química Analítica - ENQA, 2009, Salvador.
Livro de Resumos., 2009.
4. FRANCISCO, K. J. M, VIDAL, D. T. R., LOPES, F. S., LAGO, C. L.
CARACTERIZAÇÃO DE DETECTOR CONDUTOMÉTRICO SEM CONTATO MULTICANAL In: 14º Encontro Nacional de Química Analítica - ENQA, 2007, JOÃO PESSOA.
Livro de Resumos. 2007.
5. BLANES, L., VIDAL, D. T. R., FRANCISCO, K. J. M, LOPES, F. S., SANTOS, T. G., LAGO, C. L.
DEVELOPMENT OF A MULTI-CAPILARY ELECTROPHORESIS INSTRUMENT WITH CONTACTLESS CONDUCTIVITY DETECTION AND A MODULE FOR SEPARATED ELECTROLYSIS. In: 13º LACE, 2007, SANTIAGO.
Book of Abstracts. 2007.
6. VIDAL, D. T. R., LOPES, F. S., FRANCISCO, K. J. M, LAGO, C. L.
Sistema para controle do fluxo eletrosmótico em eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato (C4D). In: 14º Encontro Nacional de Química Analítica - ENQA, JOÃO PESSOA.
Livro de Resumos. 2007.
7. LOPES, F. S., VIDAL, D. T. R., LAGO, C. L., BLANES, L., Minoru, G.
UM EQUIPAMENTO DE ELETROFORESE CAPILAR (CE) COM OITO DETECTORES CONDUTOMÉTRICOS SEM CONTATO (C4D) E ELETRÓLISE SEPARADA In: 14º Encontro Nacional de Química Analítica - ENQA, 2007, JOÃO PESSOA.
Livro de Resumos. 2007.