UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**Determinação da Concentração Hidrotrópica Mínima de
Hidrótropos Aromáticos**

Kátia Roberta Prieto

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Mestre em Ciências (Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Miguel Guillermo Neumann

São Carlos, 2007

Aos meus pais, Magda e Fernando, ao meu irmão Evandro e à minha avó Cilia, obrigado por

acreditarem em mim e deixarem eu provar que eu podia vencer!

Agradeço pelos ensinamentos, e pelas noites em claro ao meu lado....

Se cheguei onde estou, devo isso a vocês....

Obrigado por existirem na minha vida e compartilharem mais uma vitória comigo.

Amo vocês!!!!

Agradecimentos

- ❖ À Deus
- ❖ Ao Prof. e Dr. Miguel Guillerno Neumann, pela orientação, dedicação e apoio para a realização deste trabalho.
- ❖ À Dra. Carla pela amizade, dedicação, companheirismo, orientação e por todas discussões deste trabalho.
- ❖ Ao Prof e Dr. Éder Cavalheiro pelas sugestões e amizade.
- ❖ À Alessandra pela amizade e pelas sugestões fornecidas em todos os momentos.
- ❖ Aos amigos do Grupo de Fotoquímica pelos bons momentos que compartilhamos.
- ❖ À Bia pela ajuda fornecida em todos os momentos e pela amizade.
- ❖ Aos amigos do laboratório de Fluorescência Molecular pela agradável convivência.
- ❖ À Marcia Dib pelo auxílio nos experimentos e pela amizade.
- ❖ Aos funcionários da biblioteca.
- ❖ Ao André, que acompanha 16 longos anos da minha vida, obrigado pelo apoio, dedicação, carinho e amizade sincera.
- ❖ Aos casais de amigos Murillo e Renata, Daniel e Tati, Rodrigo e Luciana, Márcio e Poly, obrigado pelas risadas e pela força em todos os momentos na minha vida.
- ❖ Ao Roni, pela ajuda e companheirismo em todos os dias.
- ❖ Aos meus padrinhos Célia e Antônio que sempre estiveram ao meu lado, e que agora compartilham comigo mais essa conquista.
- ❖ À minha “maninha loira” Marcelle que mesmo a distância levantava o meu astral.
- ❖ À minha “irmãzinha morena” Maíra, que não mediu esforços para ajudar a alcançar meu objetivo.
- ❖ Ao meu irmãozinho Ériko que sempre esteve ao meu lado me apoiando.
- ❖ Ao Ricardo, Letícia e ao Márcio que tornaram a nossa sala um ambiente agradável e de ótima convivência...obrigado pelas horas de diversão e pela amizade.
- ❖ Aos amigos que conquistei ao longo dessa jornada, em especial ao gupo da cachaça.
- ❖ Às minhas amigas Aline, Amanda e Olívia agradeço pelos momentos alegres que passamos.
- ❖ À todos que de qualquer forma contribuíram para a realização desse trabalho.

"Depois de algum tempo você aprende a diferença, a sutil diferença, entre dar a mão e acorrentar uma alma. E você aprende que amar não significa apoiar-se, e que companhia nem sempre significa segurança. E começa a aprender que beijos não são contratos e presentes, não são promessas. E começa a aceitar suas derrotas com a cabeça erguida e olhos adiante, com a graça de um adulto e não com a tristeza de uma criança. E aprende a construir todas as suas estradas no hoje, porque o terreno do amanhã é incerto demais para os planos, e o futuro tem o costume de cair em meio ao vão. (...)

Aprende que verdadeiras amizades continuam a crescer mesmo a longas distâncias. E o que importa não é o que você tem na vida, mas quem você tem da vida. E que bons amigos são a família que nos permitiram escolher. (...)

Aprende que as circunstâncias e os ambientes tem influência sobre nós, mas nós somos responsáveis por nós mesmos. Começa a aprender que não se deve comparar com os outros, mas com o melhor que pode ser. Descobre que se leva muito tempo para se tornar a pessoa que quer ser, e que o tempo é curto.

Aprende que não importa onde já chegou, mas onde está indo, mas se você não sabe para onde está indo, qualquer lugar serve.

Aprende que, ou você controla seus atos ou eles o controlarão, e que ser flexível não significa ser fraco ou não ter personalidade, pois não importa quão delicada e frágil seja uma situação, sempre existem dois lados.

Aprende que heróis são pessoas que fizeram o que era necessário fazer, enfrentando as conseqüências. (...)

Aprende que há mais dos seus pais em você do que você supunha. (...)

Aprende que com a mesma severidade com que julga, você será em algum momento condenado. (...)

Aprende que o tempo não é algo que possa voltar para trás. Portanto, plante seu jardim e decore sua alma, ao invés de esperar que alguém lhe traga flores.

E você aprende que realmente pode suportar... que realmente é forte, e que pode ir muito mais longe depois de pensar que não se pode mais. E que realmente a vida tem valor e que você tem valor diante da vida!"

William Shakespeare

Sumário

Lista de Figuras	12
Lista de Tabelas	12
Resumo	12
Abstract.....	12
1. Introdução.....	14
1.1 Sistemas Micro-heterogêneos.....	14
1.2. Surfactantes	15
1.3. Determinação da Concentração Micelar Crítica.....	17
1.3.1. Condutividade.....	18
1.3.2. Tensão Superficial	19
1.3.3. Uso de Sondas Fotofísicas	20
1.3.3.1. Pireno (Py).....	21
1.4. Hidrótropos.....	23
1.4.1. Concentração Hidrotrópica Mínima	25
1.4.2. Auto-associação dos Hidrótropos.....	26
1.4.3. Aplicação	27
2. Objetivos.....	29
3. Parte Experimental	31
3.1. Reagentes Utilizados	31
3.2. Purificação dos Reagentes	32
3.3. Técnicas e Equipamentos utilizados.....	32
3.3.1. Técnica de Fluorescência Estacionária.....	32
3.3.2. Técnica de Viscosimetria.....	33
3.3.3. Técnica de Espalhamento de Luz	36
3.3.4. Técnica de Espalhamento de Luz Ressonante.....	37
3.3.5. Técnica de Tensão Superficial.....	38
3.3.6. Técnica de Condutividade	41
3.4- Procedimentos Experimentais	42
3.4.1- Preparo das Soluções Hidrotrópicas.....	42
3.4.2 – Preparação das soluções contendo pireno	43
4.1. Xileno Sulfonato de Sódio (SXS).....	45
4.1.1. Fluorescência	45
4.1.2. Espalhamento de Luz Ressonante	48
4.1.3. Condutividade.....	49
4.1.4. Viscosidade.....	50

4.2. Tolueno Sulfonato de Sódio (TSS).....	51
4.2.1. Fluorescência	51
4.2.1.1. Sonda Fluorescente Interna	51
4.2.1.2. Sonda Fluorescente Externa	53
4.2.2. Espalhamento de Luz Dinâmico.....	55
4.2.3. Espalhamento de Luz Ressonante	55
4.2.4. Condutividade.....	56
4.2.5. Tensão Superficial	57
4.2.6. Viscosidade.....	58
4.3. Salicilato de Sódio e Benzoato de Sódio	59
4.3.1. Salicilato de Sódio	60
4.3.1.1. Espalhamento de Luz Dinâmico	60
4.3.1.2. Espalhamento de Luz Ressonante	61
4.3.1.3. Condutividade.....	61
4.3.1.4. Tensão Superficial	62
4.3.1.5. Viscosidade.....	63
4.3.2. Benzoato de Sódio	64
4.3.2.1. Espalhamento de Luz Dinâmico	64
4.3.2.2. Espalhamento de Luz Ressonante	65
4.3.2.3. Condutividade.....	66
4.3.2.4. Tensão Superficial	67
4.3.2.5. Viscosidade.....	68
4.4. Estireno Sulfonato de Sódio (ESS).....	68
4.4.1. Fluorescência	68
4.4.1.1. Sonda Interna.....	68
4.4.1.2. Sonda Externa.....	69
4.4.2. Espalhamento de luz dinâmico	69
4.4.3. Condutividade.....	70
4.4.4. Tensão Superficial	71
5. Considerações Finais	74
6. Conclusões.....	78
7. Referências Bibliográficas.....	80

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema de uma micela de surfactantes iônicos.	15
Figura 2: Gráfico da condutividade específica da solução de surfactante e eletrólito iônico ..	18
Figura 3: Gráfico da tensão superficial <i>versus</i> concentração de surfactante	20
Figura 4: Sondas Fluorescentes	21
Figura 5: Espectros de fluorescência do Pireno (1×10^{-6} M) em: (a) água, (b) hexano.....	23
Figura 6: Algumas estruturas de hidrótropos.	24
Figura 7: Solubilidade do corante FDA em soluções aquosas de hidrótropos.	25
Figura 8: Solubilidade de solutos em solução de butil monoglicol sulfato de sódio	26
Figura 9: Definição de viscosidade	33
Figura 10: Tipos de viscosímetro: (a) Ubbelohde e (b) Cannon-Fenske.....	35
Figura 11: Interface líquido-vapor.....	39
Figura 12: Medida de tensão superficial pelo método do anel.....	40
Figura 13: Diagrama simplificado de um condutivímetro.....	42
Figura 14: Espectros de fluorescência do SXS em solução aquosa ($\lambda_{exc} = 215$ nm).	46
Figura 15: Gráfico da razão I_{363} / I_{300} em função da concentração de SXS. ($\lambda_{exc} = 215$ nm). .	46
Figura 16: Espectro de fluorescência do pireno em diferentes concentrações de SXS.....	47
Figura 17: Dependência da razão I_1/I_3 do pireno em função da concentração de SXS	48
Figura 18: Intensidade de espalhamento em função da concentração de SXS.....	49
Figura 19: Gráfico da condutividade em função da concentração de SXS em meio aquoso. ..	50
Figura 20: Gráfico da viscosidade em função da concentração de SXS em meio aquoso.	51
Figura 21: Espectros de fluorescência de TSS em solução aquosa ($\lambda_{exc} = 255$).	52
Figura 22: Gráfico da razão razão I_{320} / I_{292} em função da concentração de TSS.	53
Figura 23: Espectro de fluorescência de pireno em diferentes concentrações de TSS.....	54
Figura 24: Dependência da razão I_1/I_3 do pireno em função da concentração de TSS	54
Figura 25: Diâmetro efetivo de agregados de TSS em diferentes concentrações	55
Figura 26: Intensidade de espalhamento de luz em função da concentração de TSS	56
Figura 27: Gráfico da condutividade em função da concentração de TSS em meio aquoso. ..	57
Figura 28: Gráfico de tensão superficial em função da concentração de TSS	58
Figura 29: Gráfico da viscosidade em função da concentração de TSS em meio aquoso.	59
Figura 30: Diâmetro efetivo de agregados de SalS em diferentes concentrações.	60
Figura 31: Intensidade de espalhamento de luz em função da concentração de SalS.....	61
Figura 32: Gráfico da condutividade em função da concentração de SalS em meio aquoso. ..	62

Figura 33: Gráfico de tensão superficial em função da concentração de SalS.....	63
Figura 34: Gráfico da viscosidade em função da concentração de SalS em meio aquoso.	64
Figura 35: Diâmetro efetivo de agregados de benzoato de sódio.....	65
Figura 36: Intensidade de espalhamento de luz em função da concentração de BS	66
Figura 37: Gráfico da condutividade em função da concentração de BS em meio aquoso	67
Figura 38: Gráfico de tensão superficial em função da concentração de BS.	67
Figura 39: Gráfico da viscosidade em função da concentração de BS em meio aquoso.	68
Figura 40: Gráfico da razão I_{410} / I_{307} em função da concentração de ESS.	69
Figura 41: Diâmetro efetivo de agregados de ESS em diferentes concentrações.	70
Figura 42: Gráfico da condutividade em função da concentração de ESS.....	71
Figura 43: Gráfico de tensão superficial do ESS em meio aquoso.	72

Lista de Tabelas

Tabela 1: Reagentes utilizados	31
Tabela 2: Faixa de concentrações dos hidrótropos estudados	43
Tabela 3: Resumo dos resultados obtidos pelas diferentes técnicas para os hidrótropos.....	76

Resumo

Hidrótropos são uma classe de compostos, que em alta concentração, aumentam a solubilidade de uma variedade de compostos hidrofóbicos em água. A principal propriedade dos hidrótropos está relacionada a *MHC* (concentração hidrotrópica mínima) na qual os hidrótropos começam a agregar.

Neste trabalho, alguns compostos aromáticos que possuem o efeito hidrotrópico foram utilizados: xileno sulfonato de sódio(SXS), salicilato de sódio (SalS), p-tolueno sulfonato de sódio (TSS), benzoato de sódio (BS) e estireno sulfonato de sódio (ESS).

Diferentes técnicas foram utilizadas para avaliar a *MHC*, tais como, condutividade, tensão superficial, espalhamento de luz, viscosidade e fluorescência. A espectroscopia de fluorescência foi utilizada para determinar por sonda interna (o grupo fenil do anel dos compostos é utilizada como uma sonda fluorescente interna) e uma sonda externa. A contribuição da intensidade dos monômeros e excímeros ($I_{aggr}/I_{monomol}$) foram determinados e o pireno foi utilizado como uma sonda externa determinando as intensidades relativas I_1/I_3 .

Foi observado que os valores de *MHC* determinados pelos diferentes métodos são concordantes entre si. O método baseado na razão das intensidades de emissão agregado / monomol, apresentou vantagens quando comparado com outros métodos, pois não requer o uso de sondas ou aditivos, que proporcionariam a desagregação dos hidrótropos.

Abstract

Hydrotropes are a class of compounds that, at a high concentration, enhance the solubility of a variety of hydrophobic compounds in water. The main property of the hydrotropes is related to the MCH (minimum hydrotropic concentration) at which hydrotropes start to aggregate.

In this work, a series of aromatics compounds that showed hydrotropic effects is used: sodium xylenesulfonate, sodium salicylate, sodium p-toluenesulfonate, sodium benzoate and sodium styrenesulfonate.

Different techniques were used to evaluate the MHC, like as: conductivity, surface tension, light scattering, viscosity and fluorescence. The fluorescence spectroscopy was used to determine the MHC by external and internal probe; the moiety phenyl of compounds ring served as the internal fluorescence probe. Intensities of the monomer and excimer contributions ($I_{\text{aggr}}/I_{\text{monomol}}$) were determined and the pyrene was used as external probe measuring the ratio of intensities I_1/I_3 .

It is shown that MHC values determined by different methods agree well. The method based on the aggregate to monomol emission ratio showed advantages when compared to the other method, because it doesn't require the use of probes or other additives, which might disrupt the aggregation process.

Introdução

1. Introdução

1.1 Sistemas Micro-heterogêneos

O termo micro-heterogêneo refere-se a sistemas complexos que possuem diferentes ambientes, onde moléculas orgânicas podem ser incorporadas. Estes sistemas, devido às suas propriedades microscópicas, são denominados micro-heterogêneos. Como exemplo destes sistemas, pode-se citar os formados por compostos orgânicos (micelas, membranas e polímeros) e os formados por compostos inorgânicos (sílica, alumina e zeólitas).

Sistemas micro-heterogêneos têm sido alvo de vários estudos fotofísicos e fotoquímicos. As técnicas utilizadas para esses estudos provaram ser muito úteis na investigação de diferentes sistemas e de reações processadas em diferentes micro-ambientes tais como: micelas, membranas, dispersões coloidais de partículas nanométricas e materiais porosos^[1,2,3]. O grande avanço de algumas técnicas tais como microscopia/espectroscopia de varredura confocal e de campo próximo^[4,5,6], espectroscopia de absorção do transiente^[7] e espectroscopia optoacústica induzida por laser^[8], está conduzindo os estudos de processos micro-heterogêneos em direção a uma maior resolução.

Os estudos fotoquímicos de sistemas micro-heterogêneos apresentam vantagens que estão associadas à organização molecular desses tipos de sistema^[9]. Por exemplo, sensibilizadores, foto-reagentes e outras substâncias podem ser concentradas em micro-domínios, os quais podem induzir alterações nos potenciais de ionização, oxidação e redução destas espécies químicas, resultando em modificações de algumas propriedades, tais como: rendimento quântico de emissão, reatividade e estereoquímica. Neste contexto, o desenvolvimento das pesquisas sobre as propriedades físico-químicas de sistemas micro-heterogêneos cria novas perspectivas para aplicações destes sistemas em diversas áreas da ciência.

1.2. Surfactantes

Surfactantes são espécies anfifílicas contendo um grupo iônico ou polar (parte hidrofílica) ligado a uma cadeia de hidrocarboneto ($C_n > 8$) a qual constitui a parte hidrofóbica da molécula. Estes podem ser classificados em aniônicos, catiônicos, zwitteriônicos e não iônicos dependendo da natureza do grupo polar^[10]:

- i. Surfactantes Aniônicos: quando dissolvidos apresentam uma carga negativa;
- ii. Surfactantes Catiônicos: quando dissolvidos apresentam uma carga positiva;
- iii. Surfactantes Zwitteriônicos: apresentam cargas positivas e negativas quando dissociados;
- iv. Surfactantes Não-iônico: não ionizam em solução^[11].

Quando em solução aquosa, o grupo polar, usualmente denominado cabeça (grupo hidrofílico), interage fortemente com as moléculas de água via dipolo-dipolo ou íon-dipolo sendo portanto solvatado. Ao contrário, a cadeia carbônica tende a ser excluída do meio aquoso devido a sua fraca interação com o solvente. Este comportamento evidencia a existência de uma parte hidrofílica (grupo polar ou iônico) e outra hidrofóbica (cadeia de hidrocarbonetos) em uma molécula de surfactante^[12].

Figura 1: Esquema de uma micela de surfactantes iônicos^[13].

As propriedades da solução aquosa contendo substâncias anfifílicas apresentam mudanças a partir de uma determinada faixa de concentração. Com o aumento da concentração, as forças que contribuem para a dissolução do surfactante serão superadas por forças que tendem a agregar as partes hidrofóbicas das moléculas. Esses agregados são chamados de micelas e a concentração a partir da qual as micelas começam a se formar é chamada de **concentração micelar crítica** (*CMC*), a qual é específica para cada surfactante. Quanto mais hidrofóbica a cadeia hidrocarbônica do surfactante, menor a *CMC*^[28]. Abaixo da *CMC*, as moléculas anfifílicas comportam-se como eletrólitos fortes. A partir da faixa de concentração próxima da *CMC*, ocorre uma associação das moléculas de surfactantes, formando agregados de dimensões coloidais^[14].

O modelo mais simples de uma estrutura micelar formada por surfactantes iônicos foi proposto por Hartley^[15]. Segundo Hartley, micelas iônicas são consideradas como agregados esféricos, com três regiões diferenciadas:

- i. O núcleo hidrocarbônico da micela, formado pelo arranjo das partes hidrofóbicas dos monômeros e cujo raio é aproximadamente igual ao comprimento das cadeias hidrocarbônicas estendidas^[10];
- ii. A camada superficial da micela, denominada de camada de Stern, formada pelos grupos iônicos (cabeças polares e contra-íons ligados) e moléculas de água, cuja espessura depende do tamanho do grupo polar;
- iii. A dupla camada de Gouy-Chapman na fase aquosa ao redor da micela, onde existe um gradiente de concentração de contra-íons que diminui à medida que aumenta a distância da superfície da micela^[16,17,18].

A fração de cabeças de grupos neutralizados pelos contra-íons na camada de Stern é representada por $(1-\alpha)$, onde α é o grau de dissociação micelar. Diversas medidas podem ser

realizadas para se determinar α , como condutividade, pressão osmótica, tensão superficial, etc.

Além da *CMC* e do α (grau de dissociação micelar), as micelas são caracterizadas pelo número de monômeros que compõem o agregado micelar (número de agregação, N). Em concentrações até dez vezes maiores que a *CMC* e na ausência de aditivos, as micelas são consideradas agregados esféricos com número de agregação variando entre 50 e 100 monômeros. A natureza da cabeça de grupo e do seu contra-íon e as interações que ocorrem entre eles, em princípio determinam o tamanho e a forma do agregado^[19].

Algumas das evidências da existência de micelas são:

- i. As *CMCs* dependem da natureza da parte hidrofóbica do surfactante;
- ii. As micelas apresentam um tamanho definido;
- iii. Soluções de surfactantes acima da *CMC* podem solubilizar substâncias orgânicas insolúveis incorporando-as ao interior das micelas;
- iv. Alterar a velocidade de reação e como modificar o equilíbrio químico.

1.3. Determinação da Concentração Micelar Crítica (*CMC*)

Há várias medidas que determinam a *CMC* dos surfactantes, tais como tensão superficial, condutividade e intensidade de fluorescência, além dos métodos espectrais utilizando corantes e sondas fotofísicas^[11]. Entre as sondas fotofísicas conhecidas, a mais utilizada é o pireno, o qual exibe um aumento na intensidade de fluorescência em meios hidrofóbicos além de possuir uma dependência da razão das intensidades das bandas vibrônicas com a polaridade do meio^[20].

Alguns dos métodos utilizados para a determinação da *CMC* serão apresentados a seguir.

1.3.1. Condutividade

A condutividade elétrica é baseada na medida da condutância da solução de surfactante (íons). A condutividade dos surfactantes se assemelha aos dos íons presentes em sais dissociados. Entretanto a determinadas concentrações, os surfactantes passam a se agregar. Nesse ponto, onde os íons dos surfactantes estão agregados, ocorre uma mudança repentina na condutividade específica, a partir da qual se pode determinar a CMC ^[21].

Os estudos iniciais de soluções de surfactantes, conduziram à descoberta de propriedades incomuns, que indicavam a presença de partículas coloidais na solução. A Figura 2 ilustra a condutividade específica (normalidade equivalente por equivalente grama do soluto) de um surfactante aniônico do tipo Na^+R^- em água em função da raiz quadrada da normalidade da solução. Enquanto os eletrólitos iônicos apresentam uma diminuição constante da condutividade para os surfactantes a curva obtida apresenta uma inflexão. Esta inflexão indica uma redução da condutividade da solução, devido à existência na solução de partículas carregadas maiores. A concentração em que ocorre a mudança do comportamento da solução permite determinar a concentração micelar crítica (CMC)^[22].

Figura 2: Gráfico da condutância específica versus a raiz quadrada da normalidade da solução de surfactante e eletrólito iônico^[22].

A formação de micelas afeta a condutância das soluções de surfactantes, devido as seguintes razões:

- i. A viscosidade é aumentada pela agregação das moléculas de surfactantes ;
- ii. Os íons de carga oposta às da micela tornam-se, cineticamente, uma parte integrante da micela, por causa de sua elevada carga superficial, reduzindo o número de íons disponíveis para o transporte de corrente elétrica e a carga líquida das micelas;
- iii. Na agregação, é aumentada a influência exercida pelas atmosferas iônicas de íons não ligados à micela sobre a migração de íons de surfactantes^[22].

1.3.2. Tensão Superficial

Um efeito característico dos surfactantes é sua habilidade em se adsorver nas superfícies e de modificar as propriedades das mesmas. Um efeito importante que pode ser observado na Figura 3 é a descontinuidade da curva de tensão superficial *versus* concentração. Acima de um determinado valor, a tensão superficial não varia mais com o aumento da concentração, tornando-se constante. A quebra na curva esta relacionada com a *CMC*, acima da qual ocorre a formação de micelas. Como as micelas são muito menos tensoativas que as moléculas dos surfactantes separados, a tensão superficial permanece aproximadamente constante acima da *CMC*^[11].

Figura 3: Gráfico da tensão superficial *versus* concentração de surfactante^[11].

1.3.3. Uso de Sondas Fotofísicas

A utilização de espécies excitadas como sondas luminescentes está relacionado com os diferentes processos fotofísicos que sucedem à excitação eletrônica^[23]. O termo sonda é empregado para moléculas fluorescentes que sofrem variações em suas propriedades espectrais e temporais dependendo do meio em que estão localizadas.

A idéia geral associada a uma sonda luminescente, é que os parâmetros de emissão respondam de um modo significativo a diferentes microambientes. Assim os parâmetros de luminescência devem ser diferentes se a sonda apresenta uma afinidade forte e seletiva para um dado ambiente (local de ligação), ou se distribui por diversos locais. Estes parâmetros, obtidos por excitação luminosa contínua ou pulsada, podem ser estudados através de:

- a) Espectros de emissão e excitação
- b) Rendimentos quânticos
- c) Características dos decaimentos de fluorescência e/ou fosforescência
- d) Anisotropia de emissão
- e) Supressão e sensibilização dos decaimentos

f) Cinética de formação de excímeros

As alterações medidas numa sonda luminescente através dos diversos processos fotofísicos envolvidos podem estar relacionadas com propriedades moleculares e características do meio, tais como viscosidade, difusão, polaridade, concentração de supressores e distância entre diferentes grupos moleculares.

A metodologia espectroscópica é bem conhecida neste campo, sendo particularmente informativa no estudo de macromoléculas. Sendo assim, a espectroscopia de emissão constitui uma técnica singular de vasta aplicação, e de extrema sensibilidade, permitindo o uso de baixas concentrações de sonda, representando assim uma perturbação mínima nos sistemas^[23].

A Figura 4 mostra as estruturas de algumas sondas fotofísicas.

Figura 4: Sondas Fluorescentes^[23].

1.3.3.1. Pireno (Py)

O pireno, bem como as outras sondas, tem grande aplicação no estudo de sistemas micelares. O processo de solubilização na transferência da sonda da água para o meio interior da micela, proporciona um método simples para a determinação da concentração micelar crítica^[24].

O pireno é a sonda mais usada para detectar e caracterizar a presença de microdomínios hidrofóbicos^[25]. Esta sonda apresenta um alto rendimento quântico de emissão

e um longo tempo de vida no estado singlete excitado (aproximadamente 200 ns). Devido à baixa solubilidade em água, localiza-se nos domínios hidrofóbicos^[26]. Uma propriedade interessante é a formação de excímeros com espectros e tempos de vida bem conhecidos, o que permite avaliar as concentrações da sonda nos diferentes sítios, como também a concentração desses sítios. Um grande número de espécies pode suprimir a fluorescência do pireno, permitindo a avaliação das propriedades dos entornos nos quais se situa a sonda através de dados cinéticos de supressão.

A propriedade mais utilizada na caracterização de sistemas micro-heterogêneos é a dependência da relação da intensidade das bandas vibrônicas do espectro do monômero com o microambiente onde está localizada^[27]. O espectro mostra claramente que a estrutura vibracional sofre perturbações significantes quando a polaridade do solvente é alterada. Dos cinco picos freqüentemente observados em solução, a razão entre os picos I e III, (I_1/I_3), é usada para avaliar efeitos ambientais sobre a emissão de fluorescência do monômero de pireno. O pireno quando solubilizado em um ambiente polar apresenta valores de I_1/I_3 altos, aproximadamente 1,8 para a água. Valores menores são obtidos para microdomínios hidrofóbicos e solventes orgânicos, como por exemplo, em n-hexano onde a relação I_1/I_3 é aproximadamente de 0,61^[28].

Figura 5: Espectros de fluorescência do Pireno (1×10^{-6} M) em: (a) água, (b) hexano.

1.4. Hidrótopos

O termo hidrotropia foi introduzido primeiramente por Neuberg em 1916 para designar uma melhora na solubilidade em água de espécies pouco solúveis, causada pela adição de altas concentrações de uma outra espécie denominada hidrótopo^[29].

O efeito hidrotrópico é observado quando se atingem altas concentrações do hidrótopo. O aumento de solubilidade de compostos orgânicos ocasionado pela adição de hidrótopos foi atribuída inicialmente ao efeito *salting-in*, similar ao fenômeno que ocorre na solubilização dos surfactantes. Este fenômeno está presente em aplicações práticas, como por exemplo, separação de proteínas, desenvolvimento e formulação de fármacos^[30].

Everson *et al.* observaram que a solubilidade do soluto não era linearmente dependente da concentração do hidrótopo, apresentando um comportamento sigmoidal com o aumento da solubilidade do soluto acima de uma determinada concentração^[11].

Lumb (1951) estudou sistemas ternários com n-butirato de potássio ou n-octanato de potássio, álcool primário e água, e concluiu que o comportamento hidrotrópico de alcenoatos de cadeias menores apresentava o mesmo mecanismo de solubilização quando na presença de

estruturas coloidais. As comparações entre surfactantes e hidrótropos realizadas por Lawrence (1959), Friberg e Rydhag (1970) e Person e Smith (1974), mostraram que a solubilização por hidrótropos é similar à solubilização por surfactantes. Vários mecanismos foram propostos e estão descritos na literatura, no entanto, o mecanismo hidrotrópico não está totalmente elucidado^[11].

Os hidrótropos caracterizam-se por serem anfifílicos, como os surfactantes, porém a parte hidrofóbica é menor. Estes compostos são solúveis em solventes apolares e polares, porém devido ao caráter hidrofóbico menor quando comparados com os surfactantes, são mais solúveis em água. Alguns compostos com propriedades hidrotrópicas, sulfonados, aromáticos e de cadeia aberta estão apresentados na Figura 6. Outros compostos orgânicos, catiônicos e não-iônicos foram incluídos na classificação de hidrótropos a partir de estudos realizados por Saleh e El-Khordagui^[31].

<p>Cumeno Sulfonato de Sódio</p>	<p>Benzeno Sulfonato de Sódio</p>	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_x-\text{COO}^- \text{Na}^+$ <p>Alcanoato de Sódio</p> <p>$(x \leq 8)$</p> $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ <p>Butil monoglicol sulfato de sódio</p>
--	---	--

Figura 6: Algumas estruturas de hidrótropos^[11].

Durante os extensos estudos sobre os hidrótropos, várias características importantes foram encontradas, as quais serão descritas a seguir.

1.4.1. Concentração Hidrotrópica Mínima (MHC)

Para que a atividade hidrotrópica seja exibida é necessária uma elevada concentração de hidrótropo para facilitar, por exemplo, a solubilidade total de um soluto hidrofóbico em solvente polar, como água. Esta concentração, relativamente alta necessária para solubilizar compostos hidrofóbicos em solução aquosa é chamada de **concentração hidrotrópica mínima** (*MHC*). Isto está ilustrado na Figura 7, onde a solubilidade do corante diacetato de fluoresceína (FDA) em água foi monitorado em função da concentração dos hidrótropos, medindo a densidade ótica (DO) no máximo da absorção. Observa-se que as solubilidades do corante nas três soluções hidrotrópicas são diferentes e não variam linearmente com a concentração do hidrótropo. É observado um comportamento sigmoidal atingindo um plateau acima da *MHC*. Estudos também indicam que a *MHC* de um determinado hidrótropo é independente do soluto utilizado, como pode ser observado na Figura 8.

Figura 7: Solubilidade do corante FDA em soluções aquosas de hidrótropos^[32].

Figura 8: Solubilidade de diferentes solutos em solução aquosa de butil monoglicol sulfato de sódio^[32].

1.4.2. Auto-associação dos Hidrótropos

O desvio positivo da linearidade da solubilidade em função da concentração do hidrótropro, indica interações intermoleculares cooperativas importantes no processo de solubilização dos hidrótropos. Os valores elevados da *MHC* e possíveis mudanças em propriedades como por exemplo, tensão superficial, também indicam que ocorre uma auto-agregação associativa.

Um grande número de estudos realizados com hidrótropos mostraram que a ação hidrotrópica envolve a formação de agregados, devido a indicativos como: ^[33,34,35,36].

- i. Micro-ambientes hidrotrópicos comparáveis aos conjuntos das micelas;

- ii. Os hidrótropos dependendo da sua estrutura podem apresentar atividade de superfície similares aos surfactantes formadores de micelas;
- iii. O formato sigmoidal da curva de solubilização apresenta a cooperatividade no processo.

1.4.3. Aplicação

Os hidrótropos devido a sua propriedade de em solução aquosa transformar uma solução turbida em um sistema transparente e homogêneo, são conhecidos como agentes de acoplamento. Devido a essa propriedade de produzir um grau elevado de interação entre substâncias imiscíveis, esses compostos são muito utilizados em indústrias de detergentes, cosméticos a fim de se obter formulações líquidas limpas que mantêm seu aspecto durante o uso e armazenamento^[11,34].

Os hidrótropos também são úteis também para solubilizar fármacos insolúveis, ou pouco solúveis, em água. Apesar de existirem outros métodos para solubilização de fármacos, uma das vantagens dos compostos hidrotrópicos é sua baixa toxicidade, podendo-se mencionar, como exemplo, a Nicotinamida (Vitamina B₃)^[37], o benzoato de sódio e o ascorbato de sódio. Entre os fármacos que são solubilizados em meio hidrotrópico estão Riboflavina (B₂)^[37], nifedipina^[38], flurbiprofeno^[39] entre outros.

As propriedades de agregação e solubilização dos hidrótropos mostram-se como novas possibilidades para a condução de sínteses orgânicas. Na literatura tem-se descritos efeitos catalíticos destes compostos (aceleração ou retardamento), sendo a aceleração em parte explicada pelo aumento de concentração local ocasionado pelos hidrótropos, e o retardamento por interações entre o hidrótropo e o substrato reagente^[11].

Objetivos

2. Objetivos

Determinar a MHC de compostos hidrotrópicos aromáticos através de um método de fluorescência, que relaciona as diferentes propriedades de emissão dessas moléculas e de seus agregados, e comparar estes valores com os encontrados por outros métodos experimentais.

Para alcançar esta meta uma série de objetivos secundários foram desenvolvidos.

Dentre entre, destacam-se:

- Determinar através de diferentes técnicas a concentração hidrotrópica mínima de vários compostos;
- Avaliar os resultados obtidos em função das diferentes técnicas utilizadas;
- Investigar os domínios hidrofóbicos dos compostos estudados através do uso de sonda fluorescente.

Parte Experimental

3. Parte Experimental

3.1. Reagentes Utilizados

Tabela 1: Reagentes utilizados

Reagente	MM (g/mol)	Estrutura	Pureza (%)	Procedência
Xileno Sulfonato de Sódio (SXS)	208,21		90	Aldrich
Tolueno Sulfonato de Sódio (TSS)	194,19		95	Aldrich
Salicilato de Sódio (SalS)	160,11		99,5	Fluka
Benzoato de Sódio (BS)	144,11		100	Mallinckrodt
Estireno Sulfonato de Sódio (ESS)	206,20		95	Aldrich
Pireno (Py)	202,26		99	Aldrich

Solvente: água purificada Milli-Q.

3.2. Purificação dos Reagentes

Os hidrótropos utilizados apresentam um alto grau de pureza e foram utilizados como recebidos.

O pireno foi recristalizado em metanol duas vezes.

3.3. Técnicas e Equipamentos utilizados

3.3.1. Técnica de Fluorescência Estacionária

A técnica de fluorescência fotoestacionária está baseada na medida da quantidade de luz emitida quando o estado excitado S_1 decai radiativamente para o estado fundamental S_0 . Esse processo conhecido como fluorescência ocorre tipicamente em moléculas aromáticas, sendo que essas moléculas que fluorescem recebem o nome de fluoróforo. As taxas da emissão de moléculas fluorescente são tipicamente 10^8 s^{-1} , de modo que os tempos de vida típico de muitos compostos estão em torno de $10 \text{ ns}^{[40]}$.

O esquema de funcionamento do fluorímetro usado em medidas de fluorescência estacionária é semelhante ao funcionamento de um espectrofotômetro de absorção UV-Vis, estando a diferença relacionada com a geometria entre a direção do feixe de excitação e o da coleta da emissão de luz. A lâmpada utilizada é de xenônio e os feixes de radiação incidentes coletados são perpendiculares em relação à amostra. As medidas de emissão de fluorescência, utilizando esta técnica permitem obter informações a respeito das moléculas excitadas e suas vizinhanças, e das velocidades das reações do estado excitado na presença de outros compostos^[41,42].

Utilizou-se um fluorímetro Hitachi F-4500 para realização dos experimentos. As medidas foram realizadas utilizando-se cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico.

3.3.2. Técnica de Viscosimetria

A viscosidade caracteriza a resistência contra o deslocamento entre duas camadas em solução, quando submetidas a uma força oposta no mesmo plano (Figura 9).

Figura 9: Definição de viscosidade

A força aplicada na área S fornece uma tensão tangencial ou tensão de cisalhamento $\tau = F/S$.

A razão v/d corresponde à velocidade de cisalhamento ' γ' ' sendo " d " a distância entre os dois planos e " v " o perfil de velocidade:

$$\gamma' = v/d \quad \text{Equação 1}$$

A lei de Newton fornece:

$$\tau = \eta \cdot \gamma' \quad \eta = \tau/\gamma' \quad \text{Equação 2}$$

onde η é a viscosidade dinâmica e τ a tensão de cisalhamento.

O método absoluto para a determinação da viscosidade de um líquido consiste em medir a velocidade na qual o líquido passa por um capilar sob ação de uma força conhecida.

Por outro lado, pode-se também determinar a viscosidade relativa a partir da viscosidade de um líquido de referência.

O método de Poiseuille é um método absoluto. De acordo com a equação de Poiseuille (Equação 3) a viscosidade é proporcional ao tempo de escoamento (t), de um dado volume (V) de líquido, através de um capilar de raio (r) e comprimento (l) e pressão hidrostática ($P = h\rho g$):

$$\eta = \frac{\pi r^4 P t}{8 V L} \quad \text{Equação 3}$$

Para determinar a viscosidade por este método é necessário conhecer o raio do capilar com exatidão. A pressão hidrostática deve ser mantida constante durante as medidas, garantindo-se dessa maneira o gradiente de velocidade constante. Deve-se assumir também que o líquido em contato com as paredes do capilar não escoa.

Por outro lado, o método de Ostwald consiste na determinação da viscosidade através de medidas de densidade e tempos de escoamento para uma dada amostra relativa a um líquido de referência nas mesmas condições.

O aparelho para medir os tempos de escoamento utilizado é o viscosímetro. Dois tipos de capilares bastante conhecidos são os de Ubbelohde (a) e o de Cannon-Fenske (b). Ambos estão mostrados na Figura 10.

Figura 10: Tipos de viscosímetro: (a) Ubbelohde e (b) Cannon-Fenske^[43,60].

A determinação experimental da viscosidade através de um viscosímetro capilar de vidro consiste em medir o tempo de escoamento através do capilar, determinando-se o tempo que o líquido leva para escoar entre duas marcas de calibração.

De acordo com a Equação 3 e considerando-se uma pequena correção cinética, obtém-se:

$$\eta = A\rho t - \frac{B\rho}{t^2} \quad \text{Equação 4}$$

na qual:

η = viscosidade da solução

ρ = densidade

t = tempo de escoamento

A e B são constantes próprias do instrumento

Em regra geral, para $t > 200$ s, o segundo termo da Equação 4 pode ser cancelado e a equação se reduz a:

$$\eta = A\rho t \quad \text{Equação 5}$$

De maneira análoga, para um líquido padrão (p. ex. água) têm-se que:

$$\eta' = A\rho' t' \quad \text{Equação 6}$$

Igualando-se as duas equações obtém-se :

$$\frac{\eta}{\rho t} = \frac{\eta'}{\rho' t'} \quad \text{Equação 7}$$

A partir da Equação 7 pode-se determinar a viscosidade de qualquer mistura ou de qualquer solvente.

As medidas de viscosidade foram feitas em um viscosímetro Lauda Viscoboy (MD-15). O diâmetro do capilar utilizado nas medidas foi $9,521 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}^2$. A temperatura foi mantida a 25°C com o viscosímetro imerso num banho termostático.

3.3.3. Técnica de Espalhamento de Luz

O espalhamento de luz é um importante método para caracterização de partículas em solução. A teoria de espalhamento de luz para gases foi primeiramente desenvolvida por Rayleigh no final do século XIX e, posteriormente, estendida para líquidos por Smoluchowski e Einstein entre 1908 e 1910. Estes dois cientistas propuseram que o espalhamento de luz típico de um líquido puro é determinado por irregularidades no meio devido ao seu movimento térmico ao acaso. Em sistemas soluto/solvente o espalhamento de luz é também causado por pequenas variações na concentração do soluto^[44,45].

Espalhamento de luz estático e dinâmico são dois métodos experimentais diferentes para medir o espalhamento de luz de sistemas soluto/solvente. O espalhamento de luz estático mede a intensidade de luz como função do ângulo de espalhamento e da concentração do

soluto e permite a determinação da massa molecular média, do raio de giro e a forma do soluto. O espalhamento de luz dinâmico (DLS) é um método experimental que usa a intensidade e a polarizabilidade da luz espalhada a partir de uma solução para caracterizar o tamanho, a forma e as interações das partículas em solução. A espectroscopia de correlação de fótons é um dos métodos mais comuns para analisar dados de espalhamento de luz.

As medidas de espalhamento de luz dinâmico foram realizadas utilizando um sistema Brookhaven Instruments composto por goniômetro – BI-200SM, autocorrelator digital BI-9000AT com 400 canais de dados e uma fonte de radiação de laser [Uniphase] Nd:YAG operando no comprimento de onda 532 nm e 125 mW. O ângulo de espalhamento utilizado para as medidas foi de 90°. As amostras foram mantidas em banho termostático a 25°C e imersas em decalina filtrada.

As medidas foram realizadas durante 5 minutos, após termostatização da amostra por tempo igual.

Uma vez que a técnica de espalhamento envolve o conhecimento do índice de refração e da viscosidade da solução à concentração, estes parâmetros também foram determinados.

3.3.4. Técnica de Espalhamento de Luz Ressonante

A técnica de espalhamento de luz ressonante (do inglês, “*resonant light scattering*”, RLS) foi desenvolvida por Pasternack et al.^[47] a partir do uso de um fluorímetro convencional com o desenvolvimento no modo de varredura sincronizada para ambos monocromadores. A espectroscopia de espalhamento de luz ressonante é uma técnica extremamente sensível e seletiva para a detecção de grandes agregados de cromóforos que interagem eletronicamente^[46,47,48].

O efeito de RLS resulta em um aumento considerável na intensidade da luz espalhada no comprimento de onda onde as espécies agregadas têm uma transição de absorção

eletrônica. Exemplos de sistemas investigados são: proteínas^[49], ácidos nucleicos^[50], nanopartículas^[51] e surfactantes^[52,53]. Diversos estudos foram realizados em surfactantes, entre eles podem ser citados, os trabalhos de Liu et al. sobre a interação entre ácidos nucleicos e surfactantes catiônicos^[54] e Gandini et al. que estudaram o envolvimento da interação da tetra porfirina com surfactante iônico^[55].

Nos estudos realizados utilizando-se a técnica de RLS encontrou-se na maioria das vezes, que as escalas de espalhamento encontradas são da ordem das de Rayleigh. Desse modo, o RLS é freqüentemente denominado de Espalhamento Ressonante de Rayleigh (RRS)^[47]. Além disso, devido a seu desempenho e ao fluorímetro convencional não distinguirem pequenos desvios nos comprimentos de onda da luz incidente e emitida, a técnica RLS é atribuída a diferentes tipos de espalhamento tais como: elástico, incluindo sinais de quase-elástico, fluorescência e Brillouin^[56,57].

Para os estudos de determinação de MHC através da técnica de RLS utilizou-se o Fluorímetro Hitachi F-4500 no modo sincronizado. As fendas de excitação e emissão usadas foram de 5 e 10 nm, respectivamente.

3.3.5. Técnica de Tensão Superficial

A existência de forças de atração de van der Waals entre as moléculas, responsáveis pela existência do estado líquido, é um fato bastante conhecido. Os fenômenos da tensão superficial e tensão interfacial são explicáveis em termos dessas forças. As moléculas situadas no interior de um líquido são, em média, sujeitas a forças de atração iguais em todas as direções, ao passo que as moléculas situadas, por exemplo numa superfície de separação líquido-ar estão submetidas a forças de atração não-balanceadas ou não equilibradas, do que resulta uma força em direção ao interior do líquido. O maior número possível de moléculas se

deslocará da superfície para o interior do líquido, pelo qual a superfície tenderá a se contrair espontaneamente.

A tensão superficial γ_0 de um líquido é definida muitas vezes como a força que atua ortogonalmente a qualquer segmento unitário imaginado na superfície do líquido. Entretanto essa definição conduz a erros, pois não existe uma membrana elástica ou uma força tangencial como tal numa superfície de um líquido puro. É mais conveniente definir tensão superficial e energia livre superficial como o trabalho necessário para aumentar a superfície em uma unidade de área, por um processo isotérmico reversível^[58].

O esquema apresentado na Figura 11 mostra um líquido em contato com seu vapor. Para aumentar a área da interface, é necessário trazer moléculas do interior para a superfície, de modo que trabalho deve ser realizado contra as forças coesivas do líquido. Segue-se daí que a energia livre molar na região da superfície de um líquido é maior que no interior do mesmo^[59].

Figura 11: Interface líquido-vapor^[59].

Existem muitos métodos disponíveis para as medidas de tensão superficial, as quais podem ser classificados como dinâmicos e estáticos. Os métodos estáticos oferecem uma maior exatidão, mas os métodos dinâmicos são usualmente os mais empregados, chegando a uma precisão de 0,01 a 0,1 mN^[60].

No presente trabalho foi utilizado o método do anel.

Neste método a força requerida para destacar o anel em contato com a superfície do líquido, é medida através da suspensão do anel ou através de uma força de tração. Há uma relação entre a força de separação e a tensão superficial dada pela Equação 8:

$$\gamma = \frac{\beta F}{4\pi R} \quad \text{Equação 8}$$

onde F é a força para puxar o anel (tração) e R é o raio médio do anel e β é o fator de correção.

Para assegurar a precisão das medidas, o anel deve ser devidamente limpo com ácido forte ou flambando-o com cuidado^[58].

Figura 12: Medida de tensão interfacial pelo método do anel^[58].

Para as determinações de tensão superficial utilizou-se um tensiômetro Krüss (modelo K6) mantido a temperatura constante a 25 °C.

3.3.6. Técnica de Condutividade

A condutividade é capacidade de uma solução conduzir corrente elétrica. Esta propriedade é devida aos íons formados em soluções aquosas de eletrólitos. A condutividade é proporcional a concentração de íons presentes na solução.

Quando uma corrente elétrica passa através de uma solução eletrolítica, os cátions e os ânions transportam a carga elétrica entre os eletrodos. Se num recipiente contendo eletrólitos são colocados dois eletrodos de área (A) separados por uma distância (ℓ), a resistência encontrada será R . A condutância L pode ser expressa de acordo com a Equação 09:

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{A}{\ell} = \kappa \frac{A}{\ell} \quad \text{Equação 9}$$

onde κ é a condutância específica ou condutividade, igual a $1/\rho$.

Numa célula típica, a condutância é dada pela Equação 09. A quantidade ℓ/A , chamada de constante da célula é a mesma para todas as soluções^[61].

Essa técnica tem sido muito utilizada na determinação da MHC de diversos hidrótropos^[62,63,64].

Figura 13: Diagrama simplificado de um condutivímetro.

As determinações de MHC através de condutimetria foram feitas a temperatura ambiente, utilizando-se condutivímetro Digimed (DM31) com eletrodo de platina, mergulhado em cela de vidro de 25 ml.

3.4- Procedimentos Experimentais

3.4.1- Preparo das Soluções Hidrotrópicas

As soluções de hidrótropos foram preparadas em diferentes concentrações, sem agitação. A Tabela 2 resume as faixas de concentrações estudadas para os diferentes hidrótropos.

Tabela 2: Faixa de concentrações dos hidrótropos estudados

Hidrótropo	Faixa de concentração (M)
TSS	0,07 - 2,00
SXS	0,003 –0,020
BS	0,1- 1,2
SalS	0,1- 1,2
ESS	0,02 – 0,50

Todas as soluções foram preparadas utilizando como solvente água purificada pelo sistema Milli Q.

Em todos os experimentos a temperatura foi mantida constante a 25°C.

3.4.2 – Preparo das soluções contendo pireno

A concentração de pireno foi mantida fixa em $1,0 \times 10^{-6}$ M e variando-se a dos hidrótropos (ver Tabela 2). As soluções contendo a sonda foram preparadas transferindo uma quantidade suficiente da uma solução estoque de pireno em metanol para um balão volumétrico e secando o solvente com jato de nitrogênio. Em seguida foi adicionada a solução do hidrótropo na concentração desejada. As amostras foram excitadas em 334 nm e as emissões dos picos I₁ e I₃ foram monitoradas em 370 e 382 nm, respectivamente.

Resultados e Discussões

4.1. Xileno Sulfonato de Sódio (SXS)

4.1.1. Fluorescência

4.1.1.1. Sonda Fluorescente Interna

Para avaliar algumas propriedades dos agregados do SXS, foram determinados os espectros de emissão, variando a concentração do hidrótopo de 0,003 a 0,020 M em meio aquoso e excitando em 215 nm. Em concentrações entre 0,003 M e 0,008 M o espectro apresenta-se estruturado, com uma banda com máximo em aproximadamente 300 nm. No entanto, com o aumento da concentração, o espectro perde a estrutura ocorrendo um deslocamento da banda para maiores comprimentos de onda, ficando o máximo em aproximadamente 363 nm, como mostrado na Figura 14.

A concentração hidrotrópica mínima (*MHC*) para o SXS pode ser estimada diretamente dos espectros de emissão desse composto a partir da relação entre as intensidades de emissão relacionadas aos monômeros (300 nm) e dos agregados (363 nm), chamada de razão de emissão agregado/monomol, em função da concentração de SXS, como mostrado na Figura 15. A razão das emissões agregado/monomol em função da concentração de hidrótopo apresenta um comportamento sigmoidal, com ponto de inflexão em 0,012 M. Este ponto indica a concentração de SXS a partir da qual é exibido o efeito hidrotrópico.

Figura 14: Espectro de emissão de fluorescência do SXS em diferentes concentrações em solução aquosa ($\lambda_{\text{exc}} = 215 \text{ nm}$).

Figura 15: Gráfico da razão das emissões agregado/monomol em meio aquoso, referente à razão I_{363} / I_{300} em função da concentração de SXS. ($\lambda_{\text{exc}} = 215 \text{ nm}$).

4.1.1.2. Sonda Fluorescente Externa

O espectro de emissão do pireno é bastante estruturado, apresentando cinco picos característicos. Entretanto, na presença de SXS foi observada uma perda da estrutura para concentrações acima de 0,011 M, como pode ser observado na Figura 16. Esta alteração espectral pode ser atribuída à emissão de agregados de SXS na mesma região do espectro. A razão entre as bandas de emissão I_1 e I_3 do pireno em função da concentração de SXS, mostrado na Figura 17, apresenta um comportamento sigmoidal. O ponto onde o gráfico apresenta uma região constante, na faixa de concentração de 0,016 M corresponde à concentração do hidrótopo no qual é exibido o efeito hidrotópico. A solução foi excitada em 334 nm.

Figura 16: Espectro de emissão de fluorescência do pireno (1×10^{-6} M) em diferentes concentrações de SXS em solução aquosa ($\lambda_{exc} = 334$ nm).

Figura 17: Dependência da razão I_1/I_3 do espectro de emissão do pireno (1×10^{-6} M) em função da concentração de SXS ($\lambda_{exc.} = 334$ nm).

Considerando as diferenças dos métodos para determinação da MHC, os valores apresentados pela sonda e pela razão da emissão monomol/agregados podem ser considerados similares.

4.1.2. Espalhamento de Luz Ressonante

Através da técnica RLS foi possível monitorar a possível formação de agregados de SXS em função da concentração. A Figura 18 apresenta a intensidade de luz coletada para os monocromadores de excitação e emissão com os mesmos comprimentos de onda. Para todos os comprimentos de onda analisados foi observado o mesmo comportamento do espalhamento em função da concentração de SXS.

Para baixas concentrações do SXS o espalhamento de luz ressonante apresentou um baixo valor relativo (aproximadamente 250 u.a) devido à presença do composto na forma monomérica. A intensidade do espalhamento aumentou concomitantemente com a

concentração do SXS. A partir de 0,012 M de SXS notou-se um aumento significativo da intensidade devido a formação de agregados de SXS.

Estes resultados de espalhamento corroboram com os resultados obtidos utilizando o método de fluorescência, onde foi observado a possível formação de agregados a partir de 0,011 M.

Figura 18: Intensidade de espalhamento de luz em função da concentração de SXS. $\lambda_{em} = \lambda_{exc} = 300 \text{ nm}$.

4.1.3. Condutividade

A possível formação de agregados de SXS foi avaliada usando a técnica de condutividade em função da concentração como mostrado na Figura 19. Inicialmente, em concentrações até a ordem de 0,008 M o valor relativo da condutividade da solução de SXS aumenta linearmente atingindo um valor de aproximadamente 536,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ao aumentar a concentração observa-se uma descontinuidade na linearidade do gráfico, podendo indicar que

o SXS já se encontra na forma de agregado. A concentração à qual ocorre esse desvio é aproximadamente 0,008 M, pode-se dizer que o efeito hidrotrópico começa a ser exibido nessa região.

Figura 19: Gráfico da condutividade em função da concentração de SXS em meio aquoso.

4.1.4. Viscosidade

As viscosidades foram medidas em função da concentração do hidrótopo SXS, como está ilustrado no gráfico da Figura 20. Com o aumento da concentração observa-se um aumento na viscosidade e uma descontinuidade da curva, ocorrendo portanto a intersecção de duas retas. No ponto dessa intersecção, pode-se estimar a MHC do SXS, sendo aproximadamente em 0,009 M.

Figura 20: Gráfico da viscosidade em função da concentração de SXS em meio aquoso.

Os valores encontrados pelas medidas são comparáveis aos encontrados por Friberg^[65] utilizando as técnicas de condutivimétrica e tensiometria.

4.2. Tolueno Sulfonato de Sódio (TSS)

4.2.1. Fluorescência

4.2.1.1. Sonda Fluorescente Interna

O comportamento espectral do TSS como mostrado na Figura 21 pode ser explicado através da formação de agregados. Em concentrações na ordem de 10^{-2} a 0,1 M, o espectro de emissão apresenta uma banda com máximo em 292 nm. Com o aumento da concentração foi observado um deslocamento da banda para comprimentos de onda maiores como também uma diminuição da intensidade de emissão. Em concentrações acima de 0,2 M ocorre o aparecimento de uma banda larga com máximo em torno de 320 nm e um alargamento crescente de acordo com a concentração do hidrótropo. O gráfico da razão das emissões agregado/monomol em função da concentração de TSS, como mostrado na Figura 22,

apresenta um ponto de inflexão na região de 1,0 M. Este ponto indica a concentração de TSS a partir da qual é exibido o efeito hidrotrópico, pelo qual a *MHC* pode ser estimada nesta faixa de concentração.

Figura 21: Espectro de emissão de fluorescência de TSS em diferentes concentrações em solução aquosa ($\lambda_{\text{exc}} = 255 \text{ nm}$).

Figura 22: Gráfico da razão das emissões agregado/monomol em meio aquoso, referente à razão I_{320} / I_{292} em função da concentração de TSS. ($\lambda_{exc} = 255 \text{ nm}$).

4.2.1.2. Sonda Fluorescente Externa

Foi estudado também o comportamento da sonda fluorescente pireno em solução contendo TSS. A agregação de TSS em solução aquosa leva à formação de microambientes hidrofóbicos em contato com a sonda fotofísica pireno, que se localiza em regiões de baixa polaridade. A razão das intensidades de emissão I_1/I_3 diminui com o aumento da concentração indicando a diminuição da polaridade do meio, como pode ser observado na Figura 23. Isso se deve provavelmente a uma diminuição da quantidade da água no microambiente da sonda, pois a agregação de hidrótropos está intimamente ligado com o aparecimento de microambientes hidrofóbicos. Ao analisar o gráfico da razão entre I_{370}/I_{382} versus a concentração de TSS mostrada na Figura 24, observa-se um decaimento da razão das intensidades quando é aumentada a concentração do hidrótropo TSS. No entanto, na faixa de concentração 0,90 M observa-se um ponto de inflexão, sendo provável que nesta região comece a ser exibido o efeito hidrotrópico do composto. Este resultado é coerente com o valor obtido pelo método das emissões agregado/monomol.

Figura 23: Espectro de emissão de fluorescência de pireno (1×10^{-6} M) em diferentes concentrações de TSS em solução aquosa ($\lambda_{exc} = 334$ nm).

Figura 24: Dependência da razão I_1/I_3 do espectro de emissão do pireno (1×10^{-6} M) em função da concentração de TSS ($\lambda_{exc.} = 334$ nm).

4.2.2. Espalhamento de Luz Dinâmico

Também foram realizados estudos de espalhamento de luz dinâmico para avaliar o tamanho dos agregados com o aumento da concentração do TSS em meio aquoso.

Através da Figura 25, pode-se observar um aumento significativo do tamanho dos agregados nas concentrações estudadas, com tamanhos até de 480 nm. Da intersecção das retas, em aproximadamente 330 nm pode ser estimada a concentração hidrotrópica mínima, na faixa de concentração de 0,98 M.

Figura 25: Diâmetro efetivo de agregados de TSS em diferentes concentrações medido por espalhamento de luz dinâmico em meio aquoso.

4.2.3. Espalhamento de Luz Ressonante

Utilizando-se a técnica de RLS e variando a concentração de TSS, foi estudada a possível formação de agregados. A Figura 26 apresenta a intensidade de luz com o mesmo comprimento de onda para ambos monocromadores. Foi observado que em todos os comprimentos de onda analisados, até concentrações de TSS de aproximadamente 0,70 M o

espalhamento de luz apresenta um valor relativo crescente, atingindo uma mudança de inclinação nessa região. Sabendo que a *MHC* é a concentração mínima à qual é exibido o efeito hidrotrópico, pode-se afirmar que aproximadamente em 0,75 M o TSS se encontra na sua forma agregada.

Figura 26: Intensidade de espalhamento de luz em função da concentração de TSS. $\lambda_{em} = \lambda_{exc} = 300$ nm.

4.2.4. Condutividade

A técnica de condutividade, utilizada para monitorar a formação de agregados de TSS forneceu resultados análogos às demais técnicas apresentadas nesse trabalho. A Figura 27 mostra a condutividade para diferentes concentrações de TSS em meio aquoso. Ao aumentar a concentração do hidrotropo TSS a condutividade aumenta linearmente, observando uma mudança de inclinação na faixa de concentração 0,70 M, correspondendo a uma condutividade de 35,64 ms/cm. Acima dessa concentração, o gráfico apresenta uma descontinuidade e apresenta uma outra região linear, sendo que atinge uma região constante com um valor relativo de 57,0 ms/cm. No entanto, como pode-se observar ocorre uma

intersecção das retas e nesta faixa de concentração pode-se estimar a concentração hidrotrópica mínima do TSS, tornando a técnica viável para a determinação da *MHC*.

Figura 27: Gráfico da condutividade em função da concentração de TSS em meio aquoso.

4.2.5. Tensão Superficial

A tensão superficial foi utilizada pra monitorar a possível formação da agregados em função da concentração de TSS. Através desses resultados a *MHC* do composto pode ser estimada e comparada com os valores obtidos pelas demais técnicas utilizadas.

Inicialmente, na faixa de concentração de 0,07 a 1,20 M a tensão superficial decresce linearmente atingindo um valor mínimo de 50 mN/m. No entanto, ao aumentar a concentração acima desses valores, a tensão superficial se mantém constante podendo afirmar que nesse intervalo todo o TSS esta na forma de agregados, avaliando-se assim a *MHC* na região de 1,20 M, como mostrado na Figura 28.

Figura 28: Gráfico de tensão superficial em função da concentração de TSS em meio aquoso.

4.2.6. Viscosidade

Igualmente as demais técnicas, foram feitas medidas de viscosidade de TSS em solução aquosa. A Figura 29 apresenta o gráfico de viscosidade em função da concentração de TSS. Observa-se com o aumento da concentração de TSS a curva do gráfico apresenta uma inflexão na faixa de concentração de 1,40 M. No ponto de inflexão pode ser estimada a *MHC* do TSS pela técnica de viscosidade, sendo que este resultado está de acordo com os demais obtidos pelas diferentes técnicas utilizadas.

Figura 29: Gráfico da viscosidade em função da concentração de TSS em meio aquoso.

Os resultados obtidos estão de acordo com valor encontrado por Loh^[30] para a MHC do TSS determinado por tensão superficial.

4.3. Salicilato de Sódio e Benzoato de Sódio

Para que ocorra fluorescência, uma molécula precisa ter estrutura apropriada e estar em um meio que favoreça a desativação radiativa $S_1 \Rightarrow S_0 + h\nu$, sendo estes fatores determinantes do rendimento quântico de fluorescência. Embora esses compostos apresentem em sua estrutura um anel aromático que é potencialmente fluorescente, o grupo carboxílico (-COOH), favorece o cruzamento intersistemas, diminuindo a fluorescência do composto. Devido a essa característica, ambos os compostos não foram submetidos a análise de fluorescência molecular como os demais^[42].

4.3.1. Salicilato de Sódio

4.3.1.1. Espalhamento de Luz Dinâmico

Em baixas concentrações houve um aumento significativo do tamanho dos agregados que estão sendo formados atingindo aproximadamente 450 nm para a concentração de 0,67 M. Acima dessa concentração não ocorre uma variação significativa do tamanho, como pode ser observado na Figura 30. O ponto onde ocorre a mudança, pode ser considerado como a *MHC* do composto, e o valor determinado está de acordo com os valores obtidos pelas outras técnicas.

Figura 30: Diâmetro efetivo de agregados de SalS em diferentes concentrações medido por espalhamento de luz dinâmico em meio aquoso.

4.3.1.2. Espalhamento de Luz Ressonante

Investigou-se a formação dos agregados e a MHC do salicilato de sódio utilizando-se a técnica de RLS. Foi observado em todos os comprimentos de onda analisados, que até aproximadamente 0,8 M a intensidade apresentou um valor relativo crescente. A partir dessa concentração, como mostrado na Figura 31, a variação da intensidade é bastante menor, evidenciando assim uma agregação na faixa de 0,80 M.

Figura 31: Intensidade de espalhamento de luz em função da concentração de SalS. $\lambda_{em} = \lambda_{exc} = 380 \text{ nm}$.

4.3.1.3. Condutividade

Também foi utilizada a técnica de condutividade para determinar a concentração hidrotrópica mínima deste composto. Em baixas concentrações de salicilato de sódio, até 0,70 M a condutividade aumentou gradualmente e linearmente até 34,4 ms/cm como pode ser observado na Figura 32. Entretanto para maiores concentrações ocorre uma mudança na proporcionalidade concluindo que na concentração correspondente à quebra da linearidade

está ocorrendo um mecanismo associativo de moléculas. Pode-se dizer, então que este método indica uma *MHC* de 0,70 M para o SalS a 25°C.

Figura 32: Gráfico da condutividade em função da concentração de SalS em meio aquoso.

4.3.1.4. Tensão Superficial

A variação da tensão superficial em função da concentração de salicilato de sódio esta apresentada na Figura 33.

Em concentrações mais baixas a tensão superficial tende ao valor correspondente à água, que é aproximadamente 72,0 mN/m. Aumentando gradualmente a concentração a tensão superficial vai diminuindo até atingir um plateau onde não ocorre uma redução considerável. Na faixa de concentração de 0,10 a 1,00 M a tensão superficial decresce linearmente até atingir o valor de aproximadamente 58,0. Com o aumento da concentração, a curva atinge um plateau não ocorrendo mais variação da tensão superficial do hidrótopo, podendo afirmar que todo o SalS esta na forma de agregados, avaliando a *MHC* na região de concentração 1,00 M.

Figura 33: Gráfico de tensão superficial em função da concentração de SalS em meio aquoso.

4.3.1.5. Viscosidade

Foram também realizados estudos de viscosidade para estimar a *MHC* do hidrótropo em meio aquoso e temperatura constante. Com o aumento da concentração de SalS a viscosidade aumenta até um valor de aproximadamente 2,016 cP na faixa de concentração 0,65 M. Ao aumentar a concentração até 1,1 M a viscosidade atinge um valor relativo máximo de 2,35 cP, e ocorre uma descontinuidade das curvas, ocorrendo uma intersecção, estimando neste ponto a *MHC*, como pode ser observado na figura 34.

Figura 34: Gráfico da viscosidade em função da concentração de SalS em meio aquoso.

Os resultados obtidos pelas técnicas utilizadas nesse estudo estão de acordo aos valores encontrados por diferentes autores. Moulik^[66] determinou o valor de 1,05 M para o salicilato de sódio através da técnica de viscosimetria. Balasubramanian^[36] encontrou o valor de 0,65 utilizando tensão superficial, e Saleh^[63] através de medidas de condutividade determinou um valor de 0,67 M para a *MHC*.

4.3.2. Benzoato de Sódio

4.3.2.1. Espalhamento de Luz Dinâmico

Juntamente com as demais técnicas empregadas, o espalhamento de luz dinâmico também foi utilizado para determinar e avaliar o tamanho dos agregados.

O diâmetro efetivo das espécies em solução de benzoato de sódio aumentou com a concentração até aproximadamente 216 nm, como mostrado na Figura 35, podendo concluir que nessa faixa de concentração os agregados estão sendo formados. Acima da concentração

de 0,90 M não ocorreu variação significativa do tamanho dos agregados. O ponto onde ocorre a mudança pode ser estimado em 0,90 M, correspondendo a *MHC* desse composto.

Figura 35: Diâmetro efetivo de agregados de benzoato de sódio em diferentes concentrações medido por espalhamento de luz dinâmico.

4.3.2.2. Espalhamento de Luz Ressonante

Medidas de RLS também foram realizadas com o hidrótropo benzoato de sódio com a finalidade de monitorar a possível formação de agregados.

Observando a Figura 36, a intensidade de luz apresentou um valor relativo crescente até atingir uma faixa de concentração entre 0,94 à 1,00 M, para os diferentes comprimentos de onda estudados. Acima dessas concentrações, o valor relativo do espalhamento não teve um aumento significativo da intensidade, podendo concluir que o processo de agregação aconteceu nas faixas de concentração citadas anteriormente.

Figura 36: Intensidade de espalhamento de luz em função da concentração de BS. $\lambda_{em} = \lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$.

4.3.2.3. Condutividade

A fim de comparar os resultados da MHC obtidos pelas demais técnicas, foi utilizada a técnica de condutividade. Analisando a Figura 37, na faixa de concentração de 0,1 a 0,65 M o valor relativo da condutividade variou de 6,63 ms/cm à 30,89 ms/cm aumentando em aproximadamente 60,0%. Com o aumento da concentração até 1,2 M, observa-se uma quebra na linearidade da correlação. Através da intersecção das retas, pode-se avaliar que na concentração de 0,65 M, está ocorrendo a formação de agregados do benzoato de sódio, configurando nesse ponto a *MHC* do hidrótopo.

Figura 37: Gráfico da condutividade em função da concentração de BS em meio aquoso

4.3.2.4. Tensão Superficial

Foi realizado também o estudo de tensão superficial. Ao aumentar a concentração de benzoato de sódio, a tensão superficial diminui até atingir um mínimo de 63,90 mN/m, na região de 0,85 M, ilustrado na Figura 38. A partir dessa concentração a tensão superficial diminui mais lentamente, podendo se estimar o valor da *MHC* nessa concentração.

Figura 38: Gráfico de tensão superficial em função da concentração de BS em meio aquoso.

4.3.2.5. Viscosidade

Foi também determinada a *MHC* para o benzoato de sódio através da viscosimetria como observado na figura 39. De maneira similar a encontrada para os outros hidrótropos ocorre uma inflexão, na curva de viscosidade em função da concentração de hidrótropos. Essa inflexão ocorre próximo a faixa de concentração de 0,65 M.

Figura 39: Gráfico da viscosidade em função da concentração de BS em meio aquoso.

4.4. Estireno Sulfonato de Sódio (ESS)

4.4.1. Fluorescência

4.4.1.1. Sonda Interna

A concentração hidrotrópica mínima do ESS, estimada diretamente dos espectros de emissão desse composto, a partir da relação entre as intensidades de emissão dos monômeros

(307 nm) e dos agregados (410) em função da concentração deste, foi estimada por Goi e esta ilustrada na Figura 40. Uma mudança de comportamento da razão da emissão monomol / agregados em função da concentração de ESS é observada em torno de 0,18 M. Este ponto indica o limite de concentração de ESS no qual é exibido o efeito hidrotópico^[67].

Figura 40: Gráfico da razão das emissões agregado/monomol em meio aquoso, referente à razão I_{410} / I_{307} em função da concentração de ESS. ($\lambda_{exc} = 255 \text{ nm}$)^[67].

4.4.1.2. Sonda Externa

Velani, determinou a MHC do ESS através do uso da sonda fluorescente pireno. A MHC por este método foi de 0,13 M^[68].

4.4.2. Espalhamento de luz dinâmico

Goi também determinou a MHC por espalhamento de luz dinâmico. A Figura 41 ilustra o valor do diâmetro efetivo em diferentes concentrações de ESS. Analisando o gráfico pode-se dizer que o diâmetro efetivo do agregado de ESS aumenta rapidamente até a

concentração de 0,10 M de ESS. A partir daí o tamanho do agregado aumenta muito pouco com a concentração, atingindo um valor aproximado de 270 nm a 0,80 M de ESS^[67].

Figura 41: Diâmetro efetivo de agregados de ESS em diferentes concentrações medido por espalhamento de luz dinâmico em meio aquoso^[67].

4.4.3. Condutividade

Igualmente as demais técnicas para monitorar a formação de agregados de ESS, foi utilizada também a técnica de condutividade, a qual apresentou resultados semelhantes aos demais ilustrados nesse trabalho. Ao aumentar a concentração do ESS, ocorre um aumento linear da condutividade, observando uma inclinação na região de condutividade 0,50 ms/cm, correspondendo a faixa de concentração 0,17 M, como ilustrado na Figura 42. Acima dessa concentração, o gráfico apresenta uma segunda região linear, atingindo um valor relativo de 27,40 ms/cm. Na faixa de concentração onde ocorre a intersecção das retas, pode ser estimada a *MHC* do hidrótopo.

Figura 42: Gráfico da condutividade em função da concentração de ESS em meio aquoso.

4.4.4. Tensão Superficial

A tensão superficial foi utilizada juntamente para monitorar a formação de agregados, embora essa técnica não seja muito viável para a determinação da *MHC*, os resultados estão de acordo com os obtidos pelas demais técnicas. Analisando a Figura 43, de tensão superficial em função da concentração de ESS, observa-se que ao diminuir a concentração, ocorre uma descontinuidade na curva atingindo um valor relativo de aproximadamente 63,0 mN/m na faixa de concentração de 0,16 M. A partir dessa concentração, a tensão superficial diminui mais lentamente atingindo um valor de 56,0 mN/m. Na intersecção das retas, provocada pela descontinuidade das curvas, pode ser estimada a *MHC* do hidrótropo.

Figura 43: Gráfico de tensão superficial em função da concentração de ESS em meio aquoso.

Considerações Finais

5. Considerações Finais

As diferentes propriedades físicas de soluções de hidrotrópos quando graficadas em função da concentração exibem transições características. Essa transição é geralmente relacionada à formação de agregados. Essa região de transição pode ser usada para definir a MHC conforme resumido na Tabela 03^[69].

De modo global, pode-se dizer que os valores obtidos de MHC através da emissão agregado/monomol são comparáveis aos valores determinados por outras técnicas convencionais. As pequenas variações encontradas nos resultados podem ser atribuídas às diferentes propriedades que são medidas em cada técnica.

Dentre as diferentes técnicas utilizadas para investigar as propriedades hidrotrópicas, a que empregou sondas fluorescentes, foi baseada no fato que estados excitados de moléculas fluorescentes em geral tem um tempo de vida suficientemente longo para interagir com seu ambiente antes de decair. Essa interação entre a sonda e o ambiente fornece informações sobre a viscosidade, tamanho e polaridade da entidade agregada^[70]. Deste modo, a espectroscopia de fluorescência foi utilizada para determinar a MHC através de sonda externa (pireno) e interna quando os hidrótropos apresentam uma sonda fluorescente intrínseca na sua molécula (fluorescência do anel fenílico).

A técnica fluorescência é simples e rápida para a determinação da MHC. Entretanto, deve-se lembrar que a medida que a concentração de hidrótropos aumenta, o pireno passa a ocupar regiões mais hidrofóbicas. A partir de uma determinada concentração, não existem mais moléculas de sonda para ocupar os novos domínios hidrofóbicos, não se observando mais variações das razões entre os picos I_1/I_3 .

Por outro lado, quando se utiliza a razão da intensidade de fluorescência de agregado/monomol para determinar a MHC, a partir de uma determinada concentração, os

hidrótipos localizados nas camadas mais externas não irão interagir com as moléculas das camadas mais internas dos agregados, e nesse caso também não se observa variações nas razões agregado/monomol.

A condutividade é baseada na medida da condutância elétrica da solução de íons, quando os íons estão agregados ocorre uma mudança repentina na condutividade específica. No caso de surfactantes temos dois estágios, as moléculas podem estar desagregadas ou agregadas. Assim, a determinação da CMC pode ser feita levando-se em conta a mudança repentina da condutividade específica. No caso dos hidrótipos, os agregados possuem diferentes tamanhos, ao contrário das micelas, e são formados continuamente a medida que a concentração aumenta. Desta forma, não se observa uma região de inflexão na determinação da *MHC* (como encontrada na determinação da CMC, no caso dos surfactantes), o que reflete numa diminuição contínua dos valores da condutividade. Este comportamento indica que está ocorrendo a formação contínua de sítos hidrofóbicos, dificultando a determinação da *MHC*.

Considerando-se que os hidrótipos não apresentam uma superfície ativa significativa, quando comparada a dos surfactantes^[71], as variações encontradas nas medidas de tensão superficial entre as moléculas desagregadas e agregadas também não são muito pronunciadas, tornando a técnica menos sensível para a determinação da *MHC*.

A espectroscopia de espalhamento de luz ressonante (RLS) e espalhamento de luz dinâmico (DLS) são técnicas seletivas para a detecção de agregados. As medidas de espalhamento indicam que, aumentando a concentração do hidrótipo o tamanho dos agregados aumenta, até que o crescimento dos mesmos passa a ocorrer muito lentamente. As técnicas de espalhamento mostraram boa concordância quando comparadas as demais técnicas utilizadas na determinação da *MHC*.

A Tabela 3 apresenta o resumo dos resultados obtidos pelas diferentes técnicas para os hidrótipos investigados .

Tabela 3: Resumo dos resultados obtidos pelas diferentes técnicas para os hidrótropos estudados.

	I_{ag}/I_{mon}	I₁/I₃	DiametroEfetivo	Espalhamento Ressonante	Condutividade	Tensão Superficial	Viscosidade
SXS (M)	0,012	0,016	-	0,011	0,008 0,08 ^[65]	0,11 ^[65]	0,009
TSS (M)	1,00	0,90	0,98	0,75	0,70	1,20 1,00 ^[30]	1,40
SalS (M)	-	-	0,67	0,80	0,70 0,67 ^[63]	1,00 0,65 ^[36]	0,65 1,05 ^[66]
BS (M)	-	-	0,90	0,97	0,65	0,85	0,65
ESS (M)	0,18 ^[67]	0,13 ^[68]	0,11 ^[67]	-	0,17	0,16	-

Conclusões

6. Conclusões

Os resultados obtidos no presente trabalho estão de acordo com os encontrados pelos diferentes autores.

Os valores de *MHC* obtidos para o hidrótopo SXS através das técnicas de fluorescência, espalhamento de luz, condutividade, tensão superficial e viscosidade, estão de acordo com os valores encontrados na literatura pelas técnicas de condutividade e tensão superficial determinados por Friberg^[65].

Para o hidrótopo TSS os resultados de *MHC* obtidos por todas as técnicas estudadas estão coerentes com o valor descrito na literatura utilizando a técnica de tensão superficial^[30].

Analisando os hidrótopo SalS, os resultados de *MHC* obtidos pelas técnicas de espalhamento de luz, condutividade, tensão superficial e viscosidade, são comparáveis com os valores presentes na literatura realizados pelas técnicas de condutividade^[63], tensão superficial^[36] e viscosidade^[66].

Para o hidrótopo ESS os valores de *MHC* obtidos pelas técnicas de condutividade e tensão superficial estão próximos aos valores encontrados na literatura^[67,68].

Os resultados de fluorescência pelo método de I_{ag}/I_{mon} para os hidrótopos aromáticos, se mostrou eficiente, sendo portanto comparáveis com as demais técnicas utilizadas.

Referências Bibliográficas

7. Referências Bibliográficas

- ¹ KALYANASUNDARAM, K. **Photochemistry in microheterogeneous systems**. Orlando: Academic Press, 1987. 388 p.
- ² NIU, E. P.; GHIGGINO, K. P.; SMITH, T. A.; MAU, A. W. H. Energy transfer between fluorescent dyes in alcohols and in nafion membranes. **Journal of Luminescence**, v. 46, p. 191-199, 1990.
- ³ GEHLEN, M. H.; SCHRYVER, F. D. Time-resolved fluorescence quenching in micellar assemblies. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 189-221, 1993.
- ⁴ GENSCH, T; HOFKENS, J.; STAM, J.; FAES, H.; CREUTZ, S.; TSUDA, K.; JÉRÔME, R.; MASUHARA, H.; DE SCHRYVER, F.C. Transmission and Confocal Fluorescence Microscopy and Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy Combined with a Laser Trap: Investigation of Optically Trapped Block Copolymer Micelles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 8440-8451, 1998.
- ⁵ RÜCKER, M.; VANOPPEN, P.; DE SCHRYVER, F.C.; TER HORST, J.J.; HOTTA, J.; MASUHARA, H. Fluorescence mapping and photobleaching of dye-labeled latex particles dispersed in poly(vinyl alcohol) matrices with a near-field optical microscope. **Macromolecules**, v. 28, p. 7530-7535, 1995
- ⁶ RIICKER, M.; DE SCHRYVER, F. C.; VANOPPEN P.; JEURIS, K.; DE FEYTER, S.; HOTTA, J.; MASUHARA, H. Near-field scanning optical microscopy and polymers. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 131, p. 30-37, 1997.
- ⁷ SCHWEITZER, G.; XU, L.; CRAIG, B.; DE SCHRYVER, F.C. A double OPA femtosecond laser system for transient absorption spectroscopy. **Optics Communications**, v. 142, p. 283-288, 1997.
- ⁸ CHATTOPADHYAY, N.; ROMMENS, J.; AUWERAER M.V.; DE SCHRYVER, F.C. Laser-induced optoacoustic studies of the non-radiative deactivation of ICT probes DMABN and DMABA. **Chemical Physics Letters**, v. 264, p. 265-272, 1997.
- ⁹ VUORIMAA, E.; LEMMETYINEN, H.; BALLEET, P.; AUWERAER, M.V.; DE SCHRYVER, F.C. Intralayer and interlayer energy transfer between octadecyl substituted pyronine and crystal violet incorporated in langmuir-blodgett films: a time-resolved study. **Langmuir**, v. 13, p. 3009-3015, 1997.
- ¹⁰ FENDLER, J.H.; FENDLER, E.J. **Catalysis in micellar and macromolecular systems**. New York: Academic Press, 1975. 545. p.
- ¹¹ HOLMBERG, K. **Handbook of applied surface and colloid chemistry**. New York: John Wiley, 2001. v. 1.
- ¹² GEHLEN, Marcelo Henrique. **Estudos fotofísicos de sistemas micelares usando corantes acridínicos**. 1989. 156 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.

- ¹³ STAM, J.V.; DEPAEMELAERE, S.; DE SCHRYVER, F.C. Micellar aggregation numbers – a fluorescence study. **Journal of Chemical Education**, v. 75, n. 1, p. 93-98, 1998.
- ¹⁴ TANDFORD, C. **The hydrophobic effect**. New York: Wiley, 1980. 233 p.
- ¹⁵ TIERA, Vera Aparecida deOliveira. **Estudos dos domínios hidrofóbicos de polieletrólitos aniônicos e sua interação com surfactantes catiônicos** 1996. 105 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.
- ¹⁶ STIGTER, D. Micelle formation by ionic surfactants. II. specificity of head groups, micelle structure. **The journal of Physical Chemistry**, v. 78, n. 24, p. 2480-2485, 1974.
- ¹⁷ STIGTER, D. Micelle formation by ionic surfactants. I. two phase model, gouy-chapman model, hydrophobic interactions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 2, p. 473-482, 1974.
- ¹⁸ STIGTER, D. Micelle formation by ionic surfactants. III. model of stern layer, ion distribution, and potential fluctuations. **Journal of Physical Chemistry**, v. 79, n. 10, p. 1008-1014, 1975.
- ¹⁹ MITTAL, K.L.; BOTHOREL, P. **Surfactants in solution**. New York: Plenum Press, 1986. 1432 p.
- ²⁰ RAY, G. B.; CHAKRABORTY, I.; MOULIK, S. P. Pyrene absorption can be a convenient method for probing critical micellar concentration (cmc) and indexing micellar polarity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 294, p. 248–254, 2006.
- ²¹ HOLMBERG, K. **Handbook of applied surface and colloid chemistry**. New York: John Wiley, 2001. v. 2.
- ²² ROSEN, M. J. **Surfactants and interfacial phenomena**. New York: John Wiley, 2004. 432 p.
- ²³ BRAND, L.; GOHLKE, J.R. Fluorescence probe for structure. **Annual Review of Biochemistry**, v. 41, p. 843-868, 1972.
- ²⁴ TIERA, Márcio José. **Caracterização de domínios hidrofóbicos de copolímeros de acetato de vinila – metalil sulfonato de sódios, por métodos fotoquímicos**. 1991. 82 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1991.
- ²⁵ WINNIK, F.M. Photophysics of preassociated pyrenes in aqueous polymer-solutions and in other organized media. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 587-614, 1993.
- ²⁶ KALYANASUNDARAM, K.; THOMAS, J.K. Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems. **Journal of American Chemical Society**, v. 99, p. 2039-2044, 1977.

- ²⁷ FURTON, K.G.; NORELUS, A. Determining the critical micelle concentration of aqueous surfactant solutions – using a novel colorimetric method. **Journal of Chemical Education**, v. 70, n. 3, p. 254-257, 1993.
- ²⁸ DE SENA, Geovane Lopes. **Caracterização fotofísica de sistemas microheterogêneos. Micelas mistas de SDS/álcool e copolímeros de PSS-co-alquil viniléteres**. 1999. 114 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.
- ²⁹ GONZÁLEZ, G.; NASSAR, E.J.; ZANIQUELLI, M.E. Examination of the hydrotropic effect of sodium *p*-toluenesulfonate on a nonionic surfactant (C₁₂E₆) solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 230, p. 223-228, 2000.
- ³⁰ SILVA, R.C.; SPITZER, M.; SILVA, L.H.M.; LOH, W. Investigations on the mechanism of aqueous solubility increase caused by hydrotropes. **Thermochimica Acta**, v. 328, p. 161-167, 1999.
- ³¹ SALEH, A.M.; EL-KHORDAGUI, L.K. Hydrotropic agents: a new definition. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 24, p. 231-238, 1985.
- ³² BALASUBRAMANIAN, D.; SRINIVAS, V.; GAIKAR, V.G.; SHARMA, M. M. Aggregation behavior of hydrotropic compounds in aqueous solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 93, p. 3865-3870, 1989.
- ³³ SRINIVAS, V.; BALASUBRAMANIAN, D. Proline is a protein-compatible hydrotrope. **Langmuir**, v. 11, p. 2830-2833, 1995.
- ³⁴ SRINIVAS, V.; RODLEY, G.A.; RAVIKUMAR, K.; ROBINSON, W.T.; TURNBULL, M.M.; BALASUBRAMANIAN, D. Molecular organization in hydrotrope assemblies, **Langmuir**, v. 13, p. 3235-3239, 1997.
- ³⁵ SRINIVAS, V.; SUNDARAM, S.C.; BALASUBRAMANIAN, D. Molecular-structure as a determinant of hydrotropic action – a study of polyhydroxybenzene. **Indian journal of chemistry section b-organic chemistry including medicinal chemistry**, v. 30, n. 2, p. 147-152, 1991.
- ³⁶ BALASUBRAMANIAN, D.; SRINIVAS, V.; GAIKAR, V.G.; SHARMA, M.M. Aggregation behavior of hydrotropic compounds in aqueous solution, **Journal of Physical Chemistry**, v. 93, p. 3865-3870, 1989.
- ³⁷ COFFMAN, R.E.; KILDSIG, D.O. Hydrotropic solubilization - mechanistic studies, **Pharmaceutical Research**, v. 13, n. 10, p. 1460-1463, 1996.
- ³⁸ SUZUKI, H.; SUNADA, H. Mechanistic studies on hydrotropic solubilization of nifedipine in nicotinamide solution. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, v. 46, n. 1, p. 125-130, 1998.
- ³⁹ GUPTA, J.S.; JAIN, S.; JAIN, N.K. Formulation of an aqueous injection of flurbiprofen, **Pharmazie**, v. 52, n. 8, p. 621-624, 1997.

- ⁴⁰ TURRO, N. J. **Modern molecular photochemistry**. Menlo Park: Benjamin Cummings, 1978. 628 p.
- ⁴¹ SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.
- ⁴² LAKOWICZ, J.R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. New York: Plenum, 1999. 698 p.
- ⁴³ LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-Papers, 2001. 366 p.
- ⁴⁴ VARGA, I.; GILÁNYI, T.; MÉSZÁROS, R.; FILIPCSEI, G.; ZRÍNYI, M. Effect of cross-link density on the internal structure of poly(*n*-isopropylacrylamide) microgels, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 9071-9076, 2001.
- ⁴⁵ GALINSKY, G.; BURCHARD, W. Starch fractions as examples for nonrandomly branched macromolecules. 2. behavior in the semidilute region. **Macromolecules**, v. 29, p. 1498-1506, 1996.
- ⁴⁶ GANDINI, Shirley de Cássia Monte. **Estudos espectroscópicos da interação de porfirinas aniônicas com modelos de sistemas biológicos**. 2001. 189 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- ⁴⁷ LU, W.; BAND, B.S.F.; YU, Y.; LI, Q.G.; SHANG, C.J.; WANG, C.; FANG, Y.; TIAN, R.; ZHOU, L.P.; SUN, L.L.; TANG, Y.; JING, S.H.; HUANG, W.; ZHANG, J.P. Resonance light scattering and derived techniques in analytical chemistry: past, present, and future. **Microchim Acta**, v. 158, p. 29-58, 2007.
- ⁴⁸ BORISSEVITCH, I.E.; TOMINAGA, T.T.; IAMASATO, H.; TABAK, M. Resonance light scattering study of aggregation of two water soluble porphyrins due to their interaction with bovine serum albumin. **Analytica Chimica Acta**, v. 343, p. 281-286, 1997.
- ⁴⁹ MA, C.Q.; LI, K.A.; TONG, S.Y. Microdetermination of proteins by resonance light scattering spectroscopy with bromophenol blue. **Analytical Biochemistry**, v. 239, p. 86-91, 1996.
- ⁵⁰ BAO, P.; FRUTOS, A.G.; GREEF, C.; LAHIRI, J.; MULLER, U.; PETERSON, T.C.; WARDEN, L.; XIE, X. High-sensitivity detection of dna hybridization on micrarrays using resonance light scattering. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 8, p. 1792-1797, 2002.
- ⁵¹ YGUERABIDE, J.; YGUERABIDE, E. Light-scattering submicroscopic particles as highly fluorescent analogs and their use as tracer labels in clinical and biological applications - II experimental characterization. **Analytical Biochemistry**, v. 262, p. 157-176, 1998.
- ⁵² LIU, S.; ZHOU, G.; LIU, Z. Resonance Rayleigh scattering for the determination of cationic surfactants with Eosin Y. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 363, p. 651-654, 1999.

- ⁵³ YANG, C.X.; LI, Y.F.; HUANG, C.Z. Determination of cationic surfactants in water samples by their enhanced resonance light scattering with azoviolet. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 374, p. 868-872, 2002.
- ⁵⁴ LIU, R.; YANG, J.; SUN, C.; WU, X.; LI, L.; SU, B. Study on the interaction between nucleic acids and cationic surfactants. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 34, p. 59-63, 2004.
- ⁵⁵ GANDINI, S.C.M.; Yushmanov, V.E.; Borissevitch, I.E.; Tabak, M. Interaction of the tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin with ionic surfactants: aggregation and location in micelles **Langmuir**, v.15, p. 6233-6243, 1999.
- ⁵⁶ HUANG, C.Z.; LI, Y.F.; HU, X.L.; LI, N.B. Three-dimensional spectra of the long-range assembly of Nile blue sulfate on the molecular surface of DNA and determination of DNA by light-scattering. **Analytica Chimica Acta**, v. 395, p. 187-197, 1999.
- ⁵⁷ PASTERNAK, R.F.; COLLINGS, P.J. Resonance light scattering: a new technique for studying chromophore aggregation. **Science**, v. 296, p. 935-939, 1995.
- ⁵⁸ SHAW, D.J. **Introdução a química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Edgard Blucher, 1975. 185 p.
- ⁵⁹ MOORE, J.W. **Física química**. Rio de Janeiro: Edgard Blucher, 1976. v. 2
- ⁶⁰ SHAW, D.J. **Introduction to colloid & surface chemistry**. London: Butterworth, 2003. 306 p.
- ⁶¹ DENARO, A.R. **Fundamentos de eletroquímica**. São Paulo: Edgard Blucher, 1971. 160 p.
- ⁶² ROY, B.K.; MOULIK, S.P. Effect of hydrotropes on solution behaviour of amphiphiles. **Current Science**, v. 85, n. 9, p. 1148-1155, 2003.
- ⁶³ BADWAN, A.A.; EL-KHORDAGUI, L.K.; SALEH, A.M.; KHALIL, S.A. The solubility of benzodiazepines in sodium salicylate and a proposed mechanism for hydrotropic solubilization. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 13, p. 67-74, 1983.
- ⁶⁴ DAS, S.K.; DAS, S.; GANGULY, B.N.; MAITRA, A. Self association of sodium salicylate system. **Chemical Physics**, v. 293, p. 211-216, 2003.
- ⁶⁵ HORVÁTH-SZABÓ, G.; YIN, Q.; FRIBERG, S.E. The hydrotrope action of sodium xylenesulfonate on the solubility of lecithin. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 236, p. 52-59, 2001.
- ⁶⁶ ROY, B.K.; MOULIK, S.P. Functions of hydrotropes (sodium salicylate, proline, pyrogallol, resorcinol and urea) in solution with special reference to amphiphile behaviors. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 203, p. 155-156, 2002.
- ⁶⁷ GOI, Beatriz Eleutério. **Estudos de polimerização foto iniciada por corantes em diferentes meios**. 2006. 169 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

⁶⁸ VELANI, Hosana M. Maciel. **Polimerização foto iniciada de monômeros vinílicos carregados**. 2005. 127 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

⁶⁹ AOUDIA, M.; WADE, W.H.; RODGERS, M.A.J. Excimer-monomer emission in alkylbenzenesulfonate dispersions: effect of the surfactant structure on aggregation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 145, n. 2, p. 493-501, 1991.

⁷⁰ AOUDIA, M.; RODGERS, M.A.; J.WADE, W.H. An investigation of the effect of the structure of alkylbenzenesulfonates on the fluorescence properties of micellar aggregates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 101, n. 2, p. 472-478, 1984.

⁷¹ SRINIVAS, V.; BALASUBRAMANIAN, D. When does the switch from hydrotropy to micellar behavior occur? **Langmuir**, v. 14, p. 6658-6661, 1998.