



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química



FRANCISCO NASCIMENTO LOPES

**Aplicação das Relações Lineares de Energia
Livre de Solvatação (LSER) ao Estudo de
Sistemas Interfaciais Organizados**

versão corrigida
(original disponível na SPG)

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
11/07/2011

FRANCISCO NASCIMENTO LOPES

**Aplicação das Relações Lineares de Energia
Livre de Solvatação (LSER) ao Estudo de
Sistemas Interfaciais Organizados**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química*

Orientador: Prof. Dr. Frank Herbert Quina

São Paulo
2011

Ficha Catalográfica

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

L864a Lopes, Francisco Nascimento
Aplicação das relações lineares de energia livre de solvatação
(LSER) ao estudo de sistemas interfaciais organizados / Francisco
Nascimento Lopes. -- São Paulo, 2011.
130p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Quina, Frank Herbert

1. Surfactante : Físico-química 2. Detergente : Físico-química
I. T. II. Quina, Frank Herbert, orientador.

541.3453 CDD



**“Aplicação das relações lineares de energia livre de solvatação
(LSER) ao estudo de sistemas interfaciais organizados”**

FRANCISCO NASCIMENTO LOPES

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. Frank Herbert Quina
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. Denise Freitas Siqueira Petri
IQ - USP

Prof. Dr. Marcelo Henrique Gehlen
IQSC - USP

Prof. Dr. Roberto Guardani
EP - USP

Prof. Dr. Edvaldo Sabadini
IQ - UNICAMP

SÃO PAULO
27 de outubro de 2011

Dedicatória

*À minha família
À Clarice, com carinho.*

AGRADECIMENTO

Gostaria de agradecer ao Frank Quina, pela oportunidade dada para outra pós-graduação num momento importante.

Agradeço a André Argenton, pelas amostras gentilmente cedidas pela Dow Química Brasil S.A..

Sou grato a Reinaldo Bazito e Iolanda Cuccovia pelas sugestões ao trabalho.

Agradeço também ao pessoal do laboratório LADIM, de hoje e de antes, Volnir, Mafê, Sérgio, Nara, Amilcar, Carol, Leidi, Chang (*in memorian*), Fernando, Paulo, Carmem e a todo o pessoal do Semi-Industrial da Poli-Química.

Agradeço à Cláudia, pelas contribuições com o GC-FID.

Agradeço a Osamu Maeyama (CPRM), pelo apoio e por ceder algumas horas nos aparelhos do laboratório. Grato ao Victório pelo auxílio com alguns experimentos e a todos do laboratório CECOPOMIN-CPRM/SP: Dirlene, Guilherme, Ana Carolina, Jaqueline Alves, Jaque, Leandro, Jenniffer, Alexandre e Ana Paula. Também a Marcos Evaristo.

Grato aos professores do LEM-USP, pela primeira pós-graduação.

Abraço ao pessoal do SEMASA Santo André por alguns meses de trabalho e companheirismo: Andrea, Edson, Bruno, Ricardo, Maurício, Edu, Jucélia, Aline, Fernando Bellettato, Aislan, Luciene, Daruska, Manu e todos os outros.

Ao pessoal da SPG do IQ-USP, pela presteza.

Aos meus pais Francisco e Marleny e aos irmãos: Nal, Fábio e Fabiane, pelo apoio. Também para Clarice, Livia e Renata.

E para minha sobrinha Pipi (Victória), querida por todos.

Às agências de fomento à pesquisa CAPES/CNPq e FAPESP.

RESUMO

LOPES, F. N. **Aplicação das Relações Lineares de Energia Livre de Solvatação (LSER) ao Estudo de Sistemas Interfaciais Organizados**. 2011. 130p. Tese - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Neste estudo foi caracterizado o processo de solubilização de solutos neutros em sistemas micelares compostos de surfactantes não iônicos da família de alcoóis secundários etoxilados com o mesmo grupo hidrofóbico e graus diferentes de etoxilação, variando de 5 a 30 subunidades de oxido de etileno. Para isso, foram utilizadas as Relações Lineares de Energias Livres de Solvatação (LSER) como modelo preditivo para a eficiência de incorporação de solutos. As análises de regressão múltipla e as validações apresentadas tiveram por base a constante de incorporação micelar K_S como variável dependente e os descritores de soluto de Abraham como as variáveis independentes. A metodologia utilizada para a determinação de K_S baseou-se em técnicas fotofísicas (supressão de fluorescência), medidas de solubilização (solubilização em saturação via espectrofotometria de UV-Vis) e técnicas de cromatografia líquida (Cromatografia Micelar) e gasosa (Cromatografia por Análise de Fase Vapor ou *Headspace*).

A determinação realizada forneceu as seguintes LSERs:

$$15-S-5: \text{Log } K_S = -0,054 - 0,227A - 1,197B - 0,600S + 0,938E + 1,854V$$

$$15-S-7: \text{Log } K_S = +0,267 + 0,435A - 1,475B - 0,831S + 1,045E + 1,805V$$

$$15-S-15: \text{Log } K_S = -0,047 + 0,314A - 1,265B - 0,487S + 0,823E + 2,107V$$

$$15-S-30: \text{Log } K_S = -0,345 + 0,366A - 1,114B - 0,430S + 0,858E + 2,310V$$

Como é típico para sistemas micelares, constatou-se que a partição dos solutos entre os agregados micelares e a fase aquosa é dominada pelas propriedades de volume molar (V) e capacidade receptora de pontes de hidrogênio ou basicidade (B) do soluto, com contribuições secundárias de dipolaridade (S) e refração molar em excesso (E) do soluto. O aumento do tamanho da cabeça hidrofílica de oligômeros de oxietileno (OE) torna a micela menos coesa, facilitando a acomodação de solutos e favorecendo também a penetração de moléculas de água de hidratação que formam pontes de hidrogênio com as unidades de OE. Isto é indicado pelas variações observadas nos coeficientes de B e V. As variações dos coeficientes de S respondem também ao tamanho da cadeia e ao grau de hidratação, o que foi verificado pelos espectros de bandas vibrônicas de fluorescência de pireno e por alterações de deslocamentos químicos de RMN-¹H. Anomalias observadas para surfactante 15-S-5 provavelmente deveram-se à presença de isopropanol utilizado como aditivo para solubilizá-lo em meio aquoso.

O conjunto de dados obtidos demonstra que o tamanho da cadeia de OE e da micela responde melhor ao *modo* do que à *extensão* de solubilização dos solutos analisados, uma vez que a variável K_S não responde de maneira linear ao grau de etoxilação para o conjunto de detergentes estudados.

Palavras-chave: LSER, surfactantes não-iônicos, MLC, descritores de Abraham.

ABSTRACT

LOPES, F.N. **Application of Linear Solvation Energy Relationships (LSER) to the Study of Organized Interfacial Systems**. 2011. 130p. PhD Thesis p-Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This study has characterized the solubilization of neutral solutes in micellar systems composed of nonionic surfactants belonging to the family of ethoxylated secondary alcohols with the same hydrophobic group and different degrees of ethoxylation ranging from 5 to 30 ethylene oxide units. Linear Solvation Energy Relationships (LSER) was used as a predictive model for the efficiency of incorporation of solutes. The multiple regression analysis and the validations presented were based on the micellar incorporation constant K_S as the dependent variable and Abraham solute descriptors as the independent variables. The methodologies utilized to determine the K_S values included photophysical techniques (fluorescence quenching), measurements of solubility at saturation (via UV-Vis spectrophotometry), micellar liquid chromatography and gas chromatography (*Headspace* analysis of the vapor phase above micellar solutions).

This study provided the following LSERs:

$$15\text{-S-5: } \text{Log } K_S = -0,054 - 0,227A - 1,197B - 0,600S + 0,938E + 1,854V$$

$$15\text{-S-7: } \text{Log } K_S = +0,267 + 0,435A - 1,475B - 0,831S + 1,045E + 1,805V$$

$$15\text{-S-15: } \text{Log } K_S = -0,047 + 0,314A - 1,265B - 0,487S + 0,823E + 2,107V$$

$$15\text{-S-30: } \text{Log } K_S = -0,345 + 0,366A - 1,114B - 0,430S + 0,858E + 2,310V$$

As typically observed for micellar systems, the partitioning of solutes between micellar aggregates and the aqueous phase is dominated by the properties of molar volume (V) and hydrogen bond basicity (B) of the solute, with secondary contributions from the dipolarity (S) and excess molar refraction (E) of the solute. The increase in the size of the hydrophilic oxyethylene (OE) headgroup decreases the cohesion of the micelle, facilitating the accommodation of solutes and also favoring the penetration of waters of hydration that hydrogen bond with the OE units. This is indicated by the changes observed in the coefficients of B and V. The changes observed for S also respond to the size of the OE chain, as reflected in the vibronic bands of the fluorescence spectra of pyrene and changes of proton chemical shifts in $^1\text{H-NMR}$ spectra. Anomalies for the surfactant 15-S-5 were probably due to the necessity to include isopropanol as an additive to solubilize it in water.

The data show that the OE chain and micelle sizes respond better to the *mode* than to the *extent* of solubilization for the solutes analyzed, since the predictor variable K_S does not respond consistently to the degree of ethoxylation for the micellar systems studied.

Keywords: LSER, nonionic surfactants, MLC, Abraham descriptors.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

α	parâmetro de repulsão entre cabeças hidrofílicas do surfactante
α	fator de resposta cromatográfico
$\Sigma\alpha_2$	acidez do soluto quanto à formação de pontes de hidrogênio (not. original)
β	razão entre a fase gasosa e a fase condensada
$\Sigma\beta_2$	basicidade do soluto quanto à formação pontes de hidrogênio (not. original)
π_2	dipolaridade do soluto (not. original)
ϕ_f°	eficiência quântica de fluorescência na ausência de supressão
ϕ_f	eficiência quântica de fluorescência na presença de supressão
τ	tempo de vida radiativo natural do emissor na presença de supressão
δ_H	parâmetro de solubilidade de Hildebrand (termo de cavidade)
a	coeficiente de A
A	acidez do soluto quanto à formação de pontes de hidrogênio (not. atual)
A_0	área do pico cromatográfico na ausência de detergente
A_i	área do pico cromatográfico na presença de detergente
$[A^*]^\circ$	concentração da molécula excitada na ausência de supressão
$[A^*]$	concentração da molécula excitada na presença de supressão
b	coeficiente de B
B	basicidade do soluto quanto à formação pontes de hidrogênio (not. atual)
c	intercepto do plano de regressão múltipla
$\log C$	logaritmo do cmc expresso como frações molares
C_G	concentração de analito na fase vapor
C_S	concentração de analito na fase condensada
C_0	concentração original de analito na amostra
cmc	concentração micelar crítica
$[C_D]$	concentração de detergente micelizado
$[C_T]$	concentração total de detergente
e	coeficiente de E
E	refração molar em excesso do soluto (not. atual)
g	número de agregação micelar
HBA	solvente receptor de pontes de hidrogênio
HBD	solvente doador de pontes de hidrogênio
HPLC	Cromatografia Líquida de Alto Desempenho
HS	<i>headspace</i>

HSGC	cromatografia gasosa com análise de <i>headspace</i>
HS-SPME	<i>headspace</i> acoplado a SPME
I_a	intensidade de absorção
l_0	comprimento da cauda hidrofóbica do surfactante
(I_I/I_{III})	razão das intensidades de bandas vibrônicas de pireno
k'	fator de capacidade
k_f	constante de velocidade para fluorescência
k_{IC}	constante de velocidade para conversão interna
k_{ISC}	constante de velocidade para cruzamento inter-sistema
K_q	constante de supressão bimolecular
K_S	coeficiente de partição (distribuição)
K_{MW}	coeficiente de partição micela-água
K_{SM}	coeficiente de partição fase estacionária-micela
K_{SW}	coeficiente de partição fase estacionária-água
K_{SV}	constante de Stern-Volmer
K_W	coeficiente de distribuição do analito entre a fase gasosa e a condensada
K_n	constante de equilíbrio para a n ésima incorporação de soluto
$\log L^{16}$	coeficiente de partição logarítmico no sistema gás-hexano
$\log P$	coeficiente de partição logarítmico água-solvente
LSER	Relações Lineares de Energia Livre de Solvatação
[M]	concentração de micelas
MEKC	Cromatografia Capilar Eletrocinética Micelar
MLC	Cromatografia Líquida Micelar
M_0	agregado micelar livre de soluto
MS_n	agregado micelar com n solutos incorporados
N_{ag}	número médio de agregação
$\langle n \rangle$	número médio de ocupação de micelas pelo supressor
OE	unidades de óxido de etileno
Q_T	concentração total de supressor
R_2	refração molar em excesso do soluto (not. original)
R_j^2	coeficiente da regressão de uma variável sobre outras variáveis
RPLC	Cromatografia Líquida em Fase Reversa
s	coeficiente de S
S	dipolaridade do soluto (not. atual)
S_0	concentração de soluto na fase aquosa
S_{mic}	concentração do soluto na fase micelar

S_T	concentração total do soluto
SF	Método de Supressão de Fluorescência
t_0	tempo morto real da coluna
t_D	tempo morto total do sistema cromatográfico
t_{EC}	tempo extra-coluna
t_R	tempo de retenção do soluto na coluna
UV-Vis	Espectrofotometria de Ultravioleta
v	coeficiente de V
V	volume molar de McGowan (not. atual)
v_0	volume da cauda hidrofóbica do surfactante
V_0	volume da amostra original no <i>vial</i>
V_G	volume da fase gasosa
V_S	volume da fase condensada
V_x	volume molar de McGowan (not. original)
VIF	fator de inflação da variância
X	monômero de detergente
W_0	quantidade original de analito na amostra
W_G	quantidade de analito na fase gasosa
W_S	quantidade de analito na fase condensada

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Sistemas Micelares Estudados	11
1.2 Solubilização por Micelas Não Iônicas em Soluções Aquosas Diluídas	14
1.3 Relações Lineares de Energia Livre de Solvatação (LSER).....	17
1.3.1 A equação	17
1.3.2 Modelo de solvatação para a partição do soluto	19
1.3.3 Aspectos históricos	22
1.3.4 Usos das LSERs em sistemas interfaciais organizados	27
1.4 Abordagem experimental para a construção das LSERs	29
1.5 Cromatografia Gasosa por Headspace	30
1.6 Cromatografia Líquida Micelar	36
1.7 Medidas de Supressão de Fluorescência	40
1.8 Medidas de Solubilização por Saturação	44
2. OBJETIVOS	46
3. PARTE EXPERIMENTAL	47
3.1 Materiais	47
3.1.1 Solventes Orgânicos e Solutos	47
3.1.2 Surfactantes – Soluções Aquosas	47
3.1.3 Surfactantes – Espectro de RMN	48
3.2 Métodos	49
3.2.1 Análise de Fase Vapor por Cromatografia Gasosa (<i>Headspace Analysis</i>)	49
3.2.1a n-Alquilbenzenos	50
3.2.1b Cetonas	51
3.2.2 Análise de Cromatografia Líquida Micelar	52
3.2.3 Medidas de Supressão de Fluorescência	54
3.2.4 Medidas de Solubilização por Saturação	54

4. RESULTADOS	56
4.1 Cromatografia por Análise de Fase Vapor	59
4.2 Cromatografia Líquida Micelar	65
4.3 Supressão de Fluorescência	75
4.4 Solubilização por Saturação	81
4.5 Aplicação das LSERs: Relação Estrutura Molecular do Soluto–Natureza do Detergente	85
5. CONCLUSÃO	118
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1:	Estrutura tipo clatrato ou gaiola de moléculas de água envolvendo um soluto, segundo o modelo de <i>iceberg</i>	5
Figura 2:	Representação da dependência da concentração de algumas propriedades físicas para soluções diluídas de surfactantes em princípio de agregação.....	9
Figura 3:	Preparação de oxietileno, OE (A). Etoxilação de matéria-prima hidrofóbica (B) em que R é a porção alquílica e X é o hetero-átomo (O, S ou N).....	12
Figura 4:	Estrutura de alcoóis secundários etoxilados TERGITOL 15-S, onde $m+n = 9\sim 11$ e X varia entre 5 e 40.....	13
Figura 5:	Geração de elipsóides prolatos e oblatos. O semi-eixo maior é tido como a , de modo que a razão axial $J = a/b$ seja $J > 1$ para prolato e $J < 1$ para oblato.....	15
Figura 6:	Representação esquemática de modos possíveis de incorporação de solutos em micelas de alcoóis de polioxietileno (baseada em Schick (1987)).....	16
Figura 7:	Representação esquemática do modelo do processo de solvatação em uma fase condensada em algumas etapas.....	20
Figura 8:	Princípio da Cromatografia em <i>Headspace</i> (por Análise de Fase Vapor) Estático. (A) Equilíbrio e (B) Transferência de amostra. GA: gás de arraste, VA: <i>vial</i> com amostra, T: termostato, Col.: Coluna do GC, D: detector (adaptado de Kolb e Ettre, 2006).....	32
Figura 9:	<i>Vial</i> para <i>Headspace</i> contendo amostra líquida: V_G : volume da fase gasosa, V_S : volume da fase condensada (adaptado de Kolb e Ettre, 2006).....	33
Figura 10:	Representação esquemática do modelo de três fases para cromatografia micelar para solutos neutros.....	37
Figura 11:	Representação em diagrama (A) e gráfica (B) do processo de supressão de fluorescência.....	44
Figura 12:	Espectro de RMN- ¹ H para Tergitol NP-30 (X=30) em CDCl ₃	48
Figura 13:	Aparelho Shimadzu 17A modelo GC-QP5050A com detector por ionização de chama (FID) (a). Aparelho Perkin-Elmer Clarus GC/MS 600C, com detector tipo Espectrômetro de Massas Quadrupolar (b).....	50
Figura 14:	Aparelho HPLC Shimadzu modular.....	53
Figura 15:	Espectrofotômetro de Fluorescência Hitachi F-4500.....	54
Figura 16:	Espectrofotômetro UV-Vis de conjunto de diodos (<i>diode array</i>) Hewlett-Packard modelo 8452A.....	55
Figura 17:	Diagramas de variabilidade dos descritores de Abraham utilizados neste estudo.....	57
Figura 18:	Gráfico de A_0/A_i vs C_D para os solutos do grupo alquilbenzenos em solução aquosa de surfactante 15-S-5 para determinação de K_S	60
Figura 19:	Gráfico de A_0/A_i vs C_D para os solutos do grupo cetona em solução aquosa de surfactante 15-S-5 para determinação de K_S	60
Figura 20:	Gráfico de A_0/A_i vs C_D para os solutos do grupo alquilbenzenos em solução aquosa de surfactante 15-S-7 para determinação de K_S	61
Figura 21:	Gráfico de A_0/A_i vs C_D para os solutos do grupo cetona em solução aquosa de surfactante 15-S-7 para determinação de K_S	61

Figura 22:	Gráfico de A_0/A_i vs C_D para os solutos do grupo alquilbenzenos em solução aquosa de surfactante 15-S-15 para determinação de K_S	62
Figura 23:	Gráfico de A_0/A_i vs C_D para os solutos do grupo cetona em solução aquosa de surfactante 15-S-15 para determinação de K_S	62
Figura 24:	Gráfico de A_0/A_i vs C_D para os solutos do grupo alquilbenzenos em solução aquosa de surfactante 15-S-30 para determinação de K_S	63
Figura 25:	Gráfico de A_0/A_i vs C_D para os solutos do grupo cetona em solução aquosa de surfactante 15-S-30 para determinação de K_S	63
Figura 26:	Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos 2-naftol, naftaleno e ác. benzóico em solução aquosa de surfactante 15-S-5 para determinação de K_{MW}	66
Figura 27:	Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos benzeno, tolueno, etilbenzeno e propilbenzeno em solução aquosa de surfactante 15-S-5 para determinação de K_{MW}	66
Figura 28:	Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos o-cresol, fenol, benzaldeído e acetofenona em solução aquosa de surfactante 15-S-5 para determinação de K_{MW}	67
Figura 29:	Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos p-toluidina, meta-cresol e para-cresol em solução aquosa de surfactante 15-S-5 para determinação de K_{MW}	67
Figura 30:	Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos 2-naftol, naftaleno e ác. benzóico em solução aquosa de surfactante 15-S-7 para determinação de K_{MW}	68
Figura 31:	Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos benzeno, tolueno, etilbenzeno e propilbenzeno em solução aquosa de surfactante 15-S-7 para determinação de K_{MW}	68
Figura 32:	Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos o-cresol, fenol, benzaldeído, acetofenona e pirrol em solução aquosa de surfactante 15-S-7 para determinação de K_{MW}	69
Figura 33:	Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos p-toluidina, meta-cresol e para-cresol em solução aquosa de surfactante 15-S-7 para determinação de K_{MW}	69
Figura 34:	Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos 2-naftol, naftaleno e ác. benzóico em solução aquosa de surfactante 15-S-15 para determinação de K_{MW}	70
Figura 35:	Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos tolueno, etilbenzeno, propilbenzeno, p-toluidina em solução aquosa de surfactante 15-S-15 para determinação de K_{MW}	70
Figura 36:	Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos fenol, benzaldeído e acetofenona em solução aquosa de surfactante 15-S-15 para determinação de K_{MW}	71
Figura 37:	Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos p-toluidina, meta-cresol e para-cresol em solução aquosa de surfactante 15-S-15 para determinação de K_{MW}	71
Figura 38:	Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos 2-naftol, naftaleno e ác. benzóico em solução aquosa de surfactante 15-S-30 para determinação de K_{MW}	72
Figura 39:	Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos benzeno, tolueno, etilbenzeno e propilbenzeno em solução aquosa de surfactante 15-S-30 para determinação	

	de K_{MW}	72
Figura 40:	Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos o-cresol, fenol, benzaldeído, acetofenona e pirrol em solução aquosa de surfactante 15-S-30 para determinação de K_{MW}	73
Figura 41:	Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos p-toluidina, meta-cresol e para-cresol em solução aquosa de surfactante 15-S-30 para determinação de K_{MW}	73
Figura 42:	Gráfico de Stern-Volmer para supressão de pireno por iodopropano em solução de Tergitol 15-S-30 nas concentrações de 10 a 40mM. Espectro de emissão de pireno (40mM).....	76
Figura 43:	Gráfico para determinação de K_S de acordo com a equação (58) para supressão de pireno por iodopropano em solução de Tergitol 15-S-30 nos valores de I_0 / I_Q indicados.....	76
Figura 44:	Gráfico de Stern-Volmer para supressão de pireno por iodopropano em solução de Tergitol 15-S-15 nas concentrações de 10 a 40mM. Espectro de emissão de pireno (40mM).....	77
Figura 45:	Gráfico para determinação de K_S de acordo com a equação (58) para pireno suprimido por iodopropano em solução de Tergitol 15-S-15 nos valores de I_0 / I_Q indicados.....	77
Figura 46:	Gráfico de Stern-Volmer para supressão de pireno por iodopropano em solução de Tergitol 15-S-7 nas concentrações de 10 a 40mM. Espectro de emissão de pireno (40mM).....	78
Figura 47:	Gráfico para determinação de K_S de acordo com a equação (58) para pireno suprimido por iodopropano em solução de Tergitol 15-S-07 nos valores de I_0 / I_Q indicados.....	78
Figura 48:	Gráfico de Stern-Volmer para supressão de pireno por iodopropano em solução de Tergitol 15-S-5 nas concentrações de 10 a 40mM. Espectro de emissão de pireno (40mM).....	79
Figura 49:	Gráfico para determinação de K_S de acordo com a equação (58) para pireno suprimido por iodopropano em solução de Tergitol 15-S-05 nos valores de I_0 / I_Q indicados.....	79
Figura 50:	Gráfico de $[S_D]/[S_0]$ vs. C_D para os solutos perileno, pireno e bifenilo em solução aquosa de Tergitol 15-S-5 para determinação de K_S por solubilização por saturação.....	82
Figura 51:	Gráfico de $[S_D]/[S_0]$ vs. C_D para os solutos perileno, pireno, antraceno e bifenilo em solução aquosa de Tergitol 15-S-7 para determinação de K_S por solubilização por saturação.....	82
Figura 52:	Gráfico de $[S_D]/[S_0]$ vs. C_D para os solutos perileno, pireno, antraceno e bifenilo em solução aquosa de Tergitol 15-S-15 para determinação de K_S por solubilização por saturação.....	83
Figura 53:	Gráfico de $[S_D]/[S_0]$ vs. C_D para os solutos perileno, pireno, antraceno e bifenilo em solução aquosa de Tergitol 15-S-30 para determinação de K_S por solubilização por saturação.....	83
Figura 54:	Gráfico de $\log K_S$ experimental vs $\log K_S$ calculado para os valores tabelados para o surfactante Tergitol 15-S-05.....	92
Figura 55:	Gráfico de $\log K_S$ experimental vs $\log K_S$ calculado para os valores tabelados para o surfactante Tergitol 15-S-07.....	97
Figura 56:	Gráfico de $\log K_S$ experimental vs $\log K_S$ calculado para os valores tabelados para o surfactante Tergitol 15-S-15.....	102
Figura 57:	Gráfico de $\log K_S$ experimental vs $\log K_S$ calculado para os valores tabelados para o surfactante Tergitol 15-S-30.....	107

Figura 58	Relação das intensidades de bandas vibrônicas (I_I/I_{III}) do espectro de fluorescência de pireno com valores respectivos para a legenda de 1.08, 1.16, 1.21 e 1.27.....	111
Figura 59:	Variação de deslocamentos químicos para prótons do grupo OE de micelas (A) de acordo com o grau de etoxilação (B-D) obtido em aparelho Gemini Varian 200MHz.....	112
Figura 60:	Variação da constante de incorporação micelar $\log K_S$ de Tergitol em função do grau de etoxilação OE para alguns solutos com acidez A diferente de zero..	114
Figura 61:	Variação da constante de incorporação micelar $\log K_S$ de Tergitol em função do grau de etoxilação OE para isômeros de cresol com acidez A diferente de zero.....	114
Figura 62:	Variação da constante de incorporação micelar $\log K_S$ de Tergitol em função do grau de etoxilação OE e do volume molar do soluto V para os homólogos de iodeto de alquila.....	115
Figura 63:	Variação da constante de incorporação micelar $\log K_S$ de Tergitol em função do grau de etoxilação OE e do volume molar do soluto V para os homólogos de alquilbenzenos.....	115
Figura 64:	Variação da constante de incorporação micelar $\log K_S$ de Tergitol em função do grau de etoxilação OE e do volume molar do soluto V para os homólogos de cetonas.....	116

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1:	Exemplo de tipos de surfactantes encontrados, nomes e estrutura molecular.	3
Tabela 2:	Dados Termodinâmicos para Micelização de Surfactantes Não-Iônicos a 25°C....	4
Tabela 3:	Relações Geométricas para Agregados Esféricos, Cilíndricos e Bicamadas...	8
Tabela 4:	Propriedades de Alguns Surfactantes Não-Iônicos.....	14
Tabela 5:	Notação para os descritores de Abraham, original e atualmente utilizada.....	21
Tabela 6:	Evolução dos descritores de Abraham para modelos propostos.....	27
Tabela 7:	Solutos analisados pelo método de Supressão em Saturação (SS), comprimentos de onda, valores utilizados de absorvidade molar e valores para solubilidade em água dos solutos com base em Almgren <i>et al.</i> (1979) ..	45
Tabela 8:	Valores de K_S e $\log K_S$ para os solutos estudados por HSGC em soluções aquosas de surfactantes do grupo dos alcoóis de n-dodecil etoxilados, tipo 15-S.....	64
Tabela 9:	Valores de K_S (K_{MW}) e $\log K_S$ para os solutos estudados por MLC em soluções aquosas de surfactantes do grupo dos alcoóis de n-dodecil etoxilados, tipo 15-S.....	74
Tabela 10:	Valores de K_S e $\log K_S$ para os solutos estudados por SF em soluções aquosas de surfactantes do grupo dos alcoóis de n-dodecil etoxilados, tipo 15-S.....	80
Tabela 11:	Valores de K_S e $\log K_S$ para os solutos estudados por SS em soluções aquosas de surfactantes do grupo dos alcoóis de n-dodecil etoxilados, tipo 15-S.....	84
Tabela 12:	Constantes de incorporação e parâmetros de solutos de Abraham estudados em soluções aquosas de Tergitol 15-S-5, 15-S-7, 15-S-15 e 15-S-30. Método: Supressão de Fluorescência (SF), Cromatografia Líquida Micelar (MLC), Cromatografia Gasosa (GC) e Solubilização em Saturação (SS).....	86
Tabela 13:	Matriz de intercorrelação para os parâmetros A, B, S, E e V, incluindo solutos obtidos por SS para Tergitol 15-S-05.....	89
Tabela 14:	Valores de F parciais e erros para os coeficientes da equação (61) para surfactante Tergitol 15-S-05.....	89
Tabela 15:	Valores para coeficientes obtidos pelas correlações entre subgrupos para surfactante Tergitol 15-S-05 com os respectivos valores de R, teste F e número de pontos.....	89
Tabela 16:	Matrizes de correlação por subgrupos para surfactante Tergitol 15-S-05.....	90
Tabela 17:	Matriz de intercorrelação para os parâmetros A, B, S, E e V, incluindo solutos obtidos por SS para Tergitol 15-S-07.....	94
Tabela 18:	Valores de F parciais e erros para os coeficientes da equação (62) para surfactante Tergitol 15-S-07.....	94
Tabela 19:	Valores para coeficientes obtidos pelas correlações entre subgrupos para surfactante Tergitol 15-S-07 com os respectivos valores de R, teste F e número de pontos.....	94
Tabela 20:	Matrizes de correlação por subgrupos para surfactante Tergitol 15-S-07.....	95

Tabela 21:	Matriz de intercorrelação para os parâmetros A, B, S, E e V, incluindo solutos obtidos por SS para Tergitol 15-S-15.....	99
Tabela 22:	Valores de F parciais e erros para os coeficientes da equação (63) para surfactante Tergitol 15-S-15.....	99
Tabela 23:	Valores para coeficientes obtidos pelas correlações entre subgrupos para surfactante Tergitol 15-S-15 com os respectivos valores de R, teste F e número de pontos.....	99
Tabela 24:	Matrizes de correlação por subgrupos para surfactante Tergitol 15-S-15.....	100
Tabela 25:	Matriz de intercorrelação para os parâmetros A, B, S, E e V, incluindo solutos obtidos por SS.....	104
Tabela 26:	Valores de F parciais e erros para os coeficientes da equação (64) para surfactante Tergitol 15-S-30.....	104
Tabela 27:	Valores para coeficientes obtidos pelas correlações entre subgrupos para surfactante Tergitol 15-S-30 com os respectivos valores de R, teste F e número de pontos.....	104
Tabela 28:	Matrizes de correlação por subgrupos para surfactante Tergitol 15-S-30.....	105
Tabela 29:	Valores de coeficientes de LSER's para incorporação de solutos neutros em alguns sistemas micelares.....	109

1. INTRODUÇÃO

As propriedades características dos surfactantes em solução que tornam possíveis suas aplicações práticas como lavagem, limpeza, umidificação, emulsificação e dispersibilidade, dependem da tendência desses compostos em se acumular na interface entre a solução e as fases sólidas, líquidas ou gasosas adjacentes. Tem-se nesses casos um processo de adsorção (ROSEN, 2004), em que uma monocamada mais ou menos orientada de moléculas de surfactante adsorve numa fronteira de ar-água, por exemplo.

As propriedades que conferem aos surfactantes a capacidade de agir na interface entre diferentes fases devem-se à sua característica principal de serem compostos anfifílicos. Quer dizer, esses compostos apresentam uma porção hidrofílica (com grupamentos polares) e uma porção lipofílica (com grupamentos apolares) quando o sistema envolve o binômio água/óleo. Ao se acumular na fronteira de ar-água, surfactantes são capazes de reduzir a *tensão superficial* do meio no qual estão imersos, por isso são chamados também de *tensoativos*.

Surfactantes são compostos cuja estrutura pode variar em número grande de tipos e tamanhos. Grande parte deles apresenta cauda hidrofóbica constituída por grupamentos alquílicos, lineares ou ramificados, com número de carbono variando tipicamente de 6 a 20 ou por uma cadeia alquil aromática. A porção hidrofílica dos surfactantes pode ser de natureza iônica ou não iônica. Com base nela é que é feita a classificação dos surfactantes em quatro categorias (FENDLER & FENDLER, 1975): 1) aniônicos, 2) catiônicos, 3) não iônicos e 4) anfotéricos ou *zwitteriônicos*. Na Tabela 1 estão ilustrados os tipos com as correspondentes estruturas para alguns surfactantes comuns de aplicação comercial.

Além de monocamadas, surfactantes podem assumir diferentes formas ao se agregarem em regiões distintas de um sistema condensado. No caso do interior de uma solução, as moléculas de surfactantes tendem a se acumular, formando macroestruturas

características chamadas *micelas* quando a concentração excede um valor limite definido como a concentração micelar crítica (cmc). A estrutura exata da micela depende da temperatura e da concentração, além da própria estrutura molecular do surfactante. Essas estruturas podem apresentar desde formatos esféricos, cilíndricos e alongados, do tipo elipsóide e lamelar até estruturas mais complexas como vesículas ou cristais líquidos liotrópicos.

O processo de micelização é geralmente descrito através do modelo de ação de massas. Nele, assume-se que é estabelecido um equilíbrio entre um surfactante monomérico e as micelas. Para o caso de surfactantes não-iônicos, o equilíbrio micela-monômero pode ser descrito como:



com a constante de equilíbrio correspondente sendo:

$$K_m = \frac{[S_n]}{[S]^n} \quad (2)$$

em que os colchetes indicam concentrações molares e o índice n indica o número de monômeros na micelas ou seja o número de agregação, N_{ag} . Costuma-se usar atividades no lugar de concentrações; no entanto, o uso de concentrações se justifica pelo fato de que a cmc ocorre em concentrações muito baixas, caso em que se assume que as atividades tenham coeficientes unitários.

A energia livre padrão associada à formação da micela por mol é dada por:

$$\Delta G_m^\circ = -RT \ln K_m = -RT \ln S_n + nRT \ln S \quad (3)$$

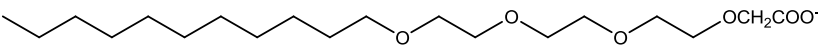
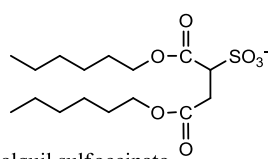
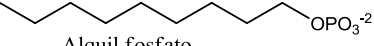
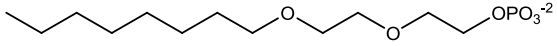
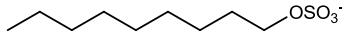
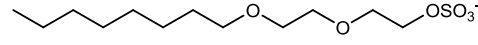
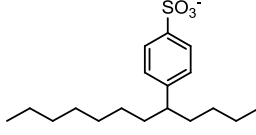
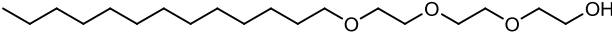
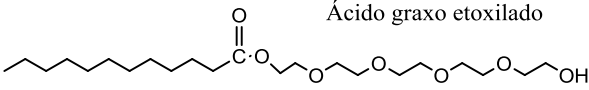
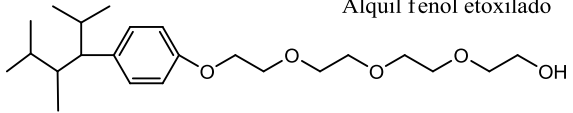
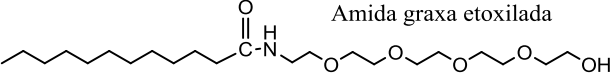
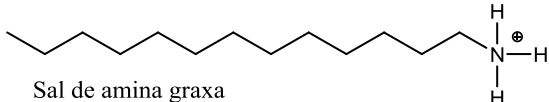
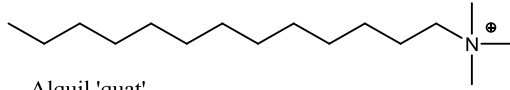
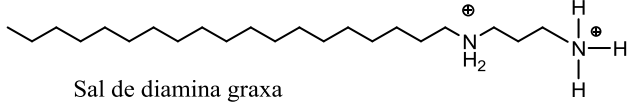
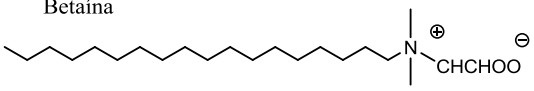
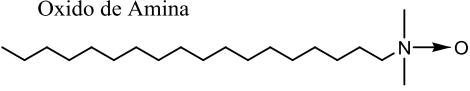
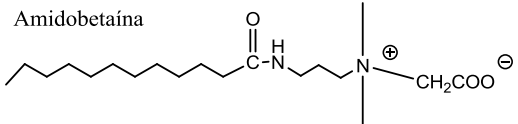
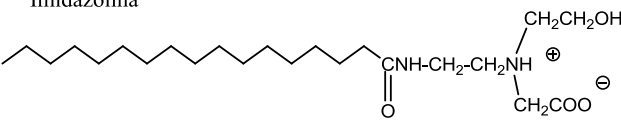
enquanto a variação de energia livre padrão por mol de surfactante livre é:

$$\frac{\Delta G_m^\circ}{n} = - \left(\frac{RT}{n} \right) \ln S_n + RT \ln S \quad (4)$$

Próximo ao cmc ou no cmc $S \approx S_n$, de modo que o primeiro termo da direita pode ser desprezado e uma expressão aproximada para a energia livre de micelização por mol de surfactante será:

$$\Delta G_m^\circ = -RT \ln(\text{cmc}) \quad (5)$$

Tabela 1: Exemplo de tipos de surfactantes encontrados, nomes e estrutura molecular (adaptado de Rosen, 2004)).

<p>Aniônico</p> <p>Alquil éter carboxilato </p> <p>Dialquil sulfoccinato </p> <p>Alquil fosfato </p> <p>Alquil éter fosfato </p> <p>Alquil sulfato </p> <p>Alquil éter sulfato </p> <p>Alquil benzeno sulfonato </p>	
<p>Não-Iônico</p> <p>Álcool graxo etoxilado </p> <p>Ácido graxo etoxilado </p> <p>Alquil fenol etoxilado </p> <p>Amida graxa etoxilada </p>	
<p>Catiônico</p> <p>Sal de amina graxa </p> <p>Alquil 'quat' </p> <p>Sal de diamina graxa </p>	
<p>Zwitteriônico</p> <p>Betaina </p> <p>Óxido de Amina </p> <p>Amidobetaina </p> <p>'Imidazolina' </p>	

Em geral, mas nem sempre, a formação de micela se revela como um processo exotérmico, favorecido pela redução da temperatura. A entalpia de micelização, ΔH_m° , é dada por:

$$-\Delta H_m^\circ = RT^2 \left[\frac{d \ln cmc}{dT} \right] \quad (6)$$

podendo, portanto, ser positiva ou negativa, a depender do sistema e das condições. O processo, entretanto, sempre tem uma contribuição entrópica positiva substancial, de modo a sobrepujar qualquer termo positivo de entalpia, fazendo com que a micelização seja a princípio um processo dirigido entropicamente.

Levando-se em conta uma conhecida relação, derivada da equação (5):

$$\ln cmc = \frac{\Delta H_m^\circ}{RT} - \frac{\Delta S_m^\circ}{R} \quad (7)$$

pode-se dizer que para um processo envolvendo entalpia positiva, a micelização ocorre devido à variação positiva de entropia, pois esta terá maior peso na variação negativa da energia livre do processo. Os valores para o processo podem ser determinados num gráfico de $\log C$ ($C \approx cmc / 55.34$) versus o recíproco da temperatura absoluta ($1/T$). A curva tem inclinação igual a $\Delta H_m^\circ / 2.303R$ e intercepto (em $1/T = 0$) de $-\Delta S_m^\circ / 2.303R$ (SCHOTT, 1969). Abaixo, estão compilados alguns valores termodinâmicos (Tabela 2) para micelização de surfactantes não-iônicos a 25°C (KUWAMURA, 1984).

Tabela 2: Dados Termodinâmicos para Micelização de Surfactantes Não-Iônicos a 25°C.

Composto	$-\Delta G_m^\circ$ (kJ . mol ⁻¹)	ΔH_m° (kJ . mol ⁻¹)	ΔS_m° (J . mol ⁻¹ . K ⁻¹)
C ₁₀ OE _{5.7}	28.1	+ 5.12	112
C ₁₀ SE ₄	24.3	+ 2.43	90
C ₁₀ AE ₄	23.7	0.00	80
C ₁₀ GE ₄	23.6	- 2.10	72
C ₁₂ OE ₆	33.3	+ 10.00	146
C ₁₂ SE ₄	30.1	0.00	100
C ₁₂ AE ₄	29.4	- 3.35	88
C ₁₂ GE ₄	29.7	- 15.50	46

Fonte: Kuwamura, 1984. (Reproduzido com permissão da Sociedade Americana de Química, Washington DC.)

Variações positivas de entropia significam maior desordem no processo. Mais especificamente, significam uma diminuição na ordenação estrutural da água. A teoria recentemente mais aceita é a de que as águas que circundam cadeias hidrocarbônicas de um monômero formariam uma espécie de “gaiola” ou clatrato (Fig.1), segundo o modelo de “iceberg” (FRANK & EVANS, 1945; CORKILL et al.; 1964, BLOKZIJL & ENGBERTS, 1993). A transferência desses monômeros do ambiente aquoso para o interior de uma micela quebraria esta estrutura, com um ganho adicional de certa entropia conformacional para os monômeros no processo. Para monômeros maiores de surfactantes não-iônicos, com cadeias longas de poli-oxietileno (POE), como os estudados nesse trabalho, o ganho seria ainda maior, devido a águas de hidratação e águas adicionais presas nas cadeias helicoidais desses monômeros. Uma vez que as águas aprisionadas nas cadeias helicoidais de POE são mais ordenadas do que na água livre, a liberação da água durante o processo de micelização resultaria num incremento de entropia.

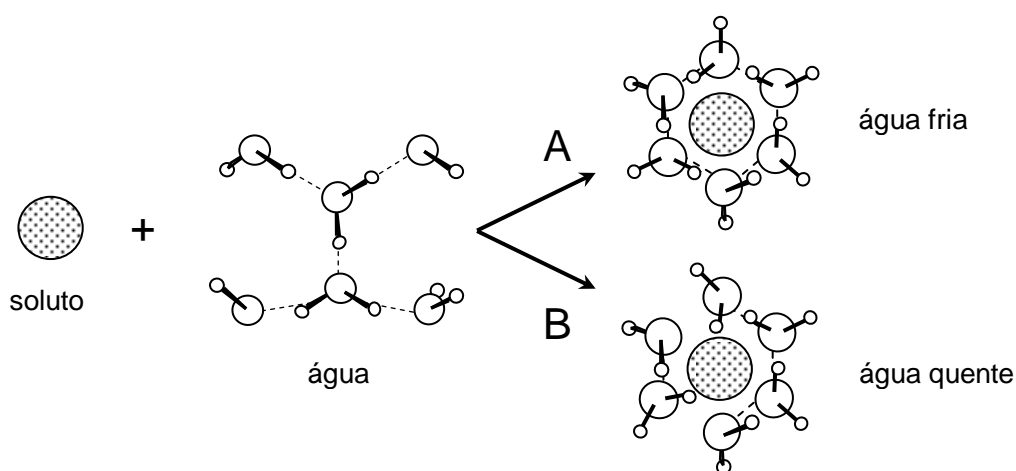


Figura 1: Estrutura tipo clatrato ou gaiola de moléculas de água envolvendo um soluto, segundo o modelo de *iceberg*.

O fenômeno de micelização, além de considerações termodinâmicas, foi racionalizado do ponto de vista estrutural ou macro-estrutural. Isso certamente se justifica porque sabidamente as estruturas dos agregados micelares influenciam as propriedades da solução de surfactantes, como capacidade de solubilização ou

propriedades de viscosidade ou viscoelasticidade. Tanford (1973) e Israelachvili, Mitchell e Ninham (1976) propuseram que as estruturas micelares esféricas, globulares, bastonóides ou vesiculares seriam conseqüência do modo como monômeros diferentes em tamanho e forma se agregariam e resultariam de formulações quantitativas da energia livre e de relações geométricas. Segundo essas teorias, seria então possível explicar porque os agregados se formam em solução, porque crescem, e porque são finitos em tamanho e, ainda, porque assumem determinado formato. Segundo a teoria do efeito hidrofóbico de Tanford, a variação de energia livre associada com a transferência de um surfactante de seu estado infinitamente diluído em água para um agregado de tamanho g (número de agregação) tem três contribuições:

$$\frac{\Delta\mu_g^0}{kT} = \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{Transf} + \left(\frac{\sigma}{kT}\right)a + \left(\frac{\alpha}{kT}\right)\frac{1}{a} \quad (8)$$

onde o primeiro termo $(\Delta\mu_g^0/kT)_{Transf}$ é a contribuição negativa de energia livre proveniente da transferência da cauda hidrofóbica do seu contato desfavorável com a água para o interior do núcleo hidrocarbônico do agregado. O segundo termo $(\sigma/kT)a$ descreve uma contribuição positiva do contato residual da cauda com a água na interface do núcleo do agregado. O terceiro termo $(\sigma/kT)a^{-1}$ descreve outra contribuição positiva de interações repulsivas (estéricas ou eletrostáticas) entre as cabeças hidrofílicas na superfície externa do agregado. Aqui, σ é a energia livre de contato por unidade de área, α é um parâmetro de repulsão da cabeça hidrofílica, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e $\Delta\mu_g^0$ é a variação do potencial químico no estado padrão.

A área superficial do núcleo hidrofóbico por molécula a no agregado é uma quantidade termodinâmica e não uma simples variável geométrica. Foi demonstrada uma relação entre as variáveis na seguinte equação (TANFORD, 1973):

$$a = \left(\frac{\alpha}{\sigma}\right)^{1/2} \quad (9)$$

resultando nas seguintes conclusões:

- (a) O primeiro termo (*transferência da cauda*) é responsável apenas pela agregação, afetando o cmc, porém não influi no formato e tamanho micelar;
- (b) O segundo termo (*contato residual*) é proporcional a a e promove o crescimento do agregado;
- (c) O terceiro termo (*repulsão cabeça-cabeça*) é inversamente proporcional a a e limita o tamanho do agregado.

Neste caso, o comportamento do agregado no equilíbrio foi tratado como uma *pseudofase*, sem considerar a solução com uma distribuição de tamanhos de agregados e contemplando-se uma termodinâmica de pequenas escalas, localizada, onde o equilíbrio corresponde a uma variação mínima em $(\Delta\mu_g^0/kT)$.

O parâmetro importante a de Tanford foi utilizado no modelo do Parâmetro Crítico de Empacotamento molecular (PCE) de Israelachvili (1976), que lançou um olhar intuitivo sobre o fenômeno de auto-agregação, conectando relações geométricas básicas ao formato do agregado. O parâmetro P de empacotamento foi assim definido:

$$P = \frac{v_o}{a \cdot l_o} \quad (10)$$

onde v_o e l_o são o volume e o comprimento da cauda hidrofóbica. Considerando-se R como o raio para áreas ou volumes de figuras geométricas, cujo valor não podia exceder l_o , foram deduzidas as seguintes relações geométricas para diferentes agregados micelares (Tabela 3):

Tabela 3: Relações Geométricas para Agregados Esféricos, Cilíndricos e Bicamadas.

variável	esfera	cilindro	bicamada
volume do núcleo $V = gv_o$	$4\pi R^3/3$	πR^2	$2R$
área da superfície do núcleo $A = ga$	$4\pi R^2$	$2\pi R$	2
área por molécula a	$3v_o/R$	$2v_o/R$	v_o/R
parâm. de empacotamento $v_o/a l_o$	$v_o/a l_o \leq 1/3$	$v_o/a l_o \leq 1/2$	$v_o/a l_o \leq 1$
nº de agregação máximo g_{max}	$4\pi l_o^3/3v_o$	$\pi l_o^2/v_o$	$2 l_o/v_o$
número de agregação g	$g_{max} (3v_o/a l_o)^3$	$g_{max} (2v_o/a l_o)^2$	$g_{max} (v_o/a l_o)$

Portanto, o modelo de Tanford claramente identifica porque se formam os agregados, porque crescem e porque não seguem mantendo o crescimento, mas sim porque são finitos em tamanho. Já o modelo de Israelachvili procura conectar essas deduções a formatos geométricos micelares já identificados em todo um histórico de estudos sobre sistemas micelares, com previsões baseadas em pressuposições relativamente básicas.

A auto-agregação de monômeros em micelas resulta em uma série de alterações nas propriedades físico-químicas das soluções em que estão imersos. Geralmente é possível observar experimentalmente uma *descontinuidade* em propriedades físico-químicas do sistema em função da concentração de surfactante no ponto ou intervalo estreito em que ocorre a cmc. Na Fig.2 pode-se observar as inflexões que ocorrem para algumas propriedades da solução quando se passa de uma região pré-micelar para uma pós-micelar.

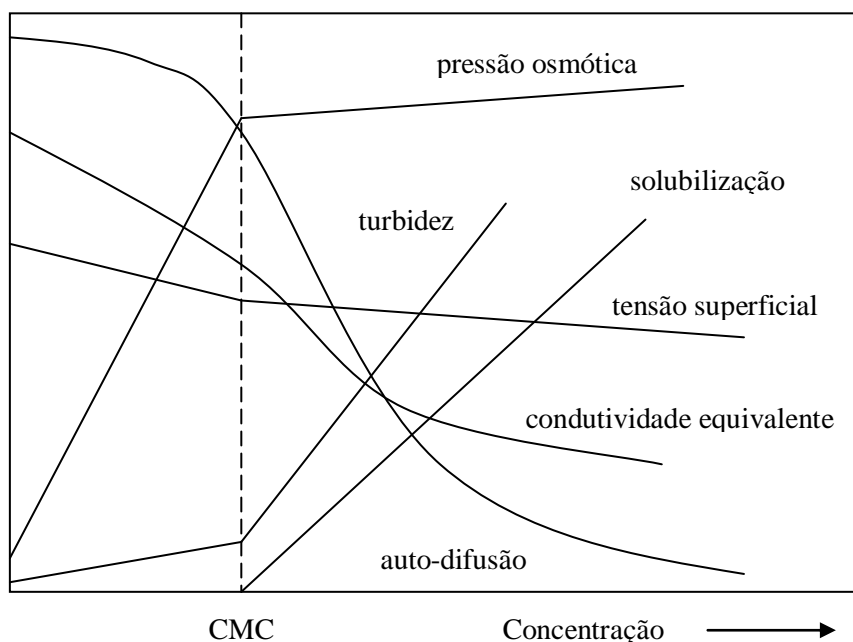
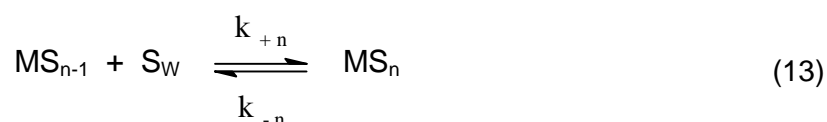
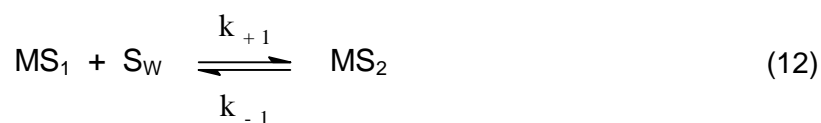
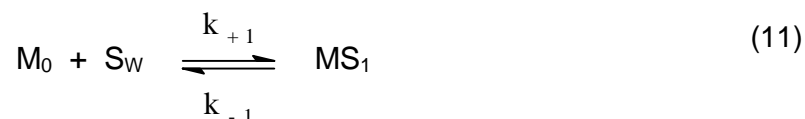


Figura 2: Representação da dependência da concentração de algumas propriedades físicas para soluções diluídas de surfactantes em princípio de agregação.

Os sistemas micelares são capazes de solubilizar diferentes compostos com diferentes polaridades e hidrofobicidades. Em um sistema formado por um solvente, ou um colóide e pelo menos por um outro componente (o soluto), a incorporação deste componente para dentro ou sobre micelas é chamada de solubilização micelar, ou, resumidamente, solubilização (IUPAC, 1997). No modelo de *pseudofase* supõe-se que, a partir da cmc, ocorre uma separação de fases e as micelas passam a existir como uma fase distinta, dispersa na solução. O processo de solubilização é feita através de uma série de equilíbrios envolvendo a incorporação do *soluto* neutro ao agregado micelar (SEPULVEDA et al., 1986):



onde M_0 é a micela em meio aquoso, S_W é a concentração do soluto livre na solução e MS_n é o complexo micela-soluto formado com n solutos incorporados.

De modo a se aplicar o modelo, algumas simplificações são necessárias:

- 1) $N_{ag} = cte.$, o número de agregação micelar é independente da presença de soluto.
- 2) $k_{+n} = k_+$, ou a velocidade de entrada do soluto na micela independe do número de solutos nela presentes.
- 3) $k_{-n} = n.k_{-1}$, ou a velocidade de saída do soluto é diretamente proporcional ao número de solutos na micela.
- 4) $n \rightarrow \infty$, capacidade de incorporação infinita.

Com isso, pode-se chegar à seguinte equação:

$$K_M = \frac{[S_n]}{[S]_n[M]} \quad (14)$$

onde $[S_n]$ é a concentração analítica total do soluto incorporado à micela, $[S]_n$ é a concentração de soluto na fase aquosa e $[M]$ é a concentração total de micelas no sistema. O uso de K_M , porém, é inconveniente pois requer o conhecimento de $[M]$, que depende de um parâmetro nem sempre disponível (N) para todos os detergentes:

$$[M] = [C_D]/N \quad (15)$$

onde:

$$[C_D] = [C_T] - cmc \quad (16)$$

$[C_D]$ é a concentração do detergente micelizado, $[C_T]$ é a concentração total de detergente no sistema e cmc é a concentração micelar crítica. Por isso, é mais conveniente expressar a constante em termos da concentração de detergente micelizado, K_S :

$$K_S = \frac{[S_n]}{[S]_n[C_D]} \quad (17)$$

Com isso, o processo de solubilização se reduz a um equilíbrio de pseudofase, em que o soluto particiona entre a fase aquosa e o agregado micelar.

Este mesmo equilíbrio de pseudofase serve também como base para definir outros dois coeficientes de partição: o coeficiente de concentração local, K_{MW} e o coeficiente de fração molar, K_X , ambos utilizados para se estimar parâmetros termodinâmicos associados com a transferência de soluto da fase aquosa para a micela:

$$K_X = \frac{55.5K_S}{1+K_S[S_w]} = 55.5.K_S \quad (18)$$

$$K_{MW} = \frac{K_S}{V'} \quad (19)$$

onde V' , o volume correto da fase micelar por mol de detergente micelizado, é geralmente tido como o volume molar parcial do detergente micelizado.

A principal aplicação de K_X destina-se ao cálculo de variação de energias livres padrão de transferência de soluto da água para a micela baseado numa escala unitária (de frações molares padrão).

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

Além da capacidade de solubilização de diferentes compostos com diferentes polaridades e hidrofobicidades, os sistemas micelares são também capazes de afetar a velocidade de reações químicas, deslocar equilíbrios, controlar regioseletividade e modificar o comportamento de espécies geradas fotoquimicamente (FENDLER, 1982; QUINA & LISSI, 2004; BUNTON et al., 1991).

1.1. SISTEMAS MICELARES ESTUDADOS

Os surfactantes derivados de alcoóis secundários de alquil polioxietileno (Tergitol 15-S-X) apresentam uma porção hidrofóbica constituída de grupos alquila e uma porção hidrofílica composta de cadeia de moléculas de óxido de etileno (OE), cujo número é

Para que os hidrogênios do hidrófobo tornem-se ativados e lábeis, esses requerem um hetero-átomo adjacente, como oxigênio, enxofre e nitrogênio. Por muito tempo, esse requerimento serviu como um limitador prático para que a matéria-prima hidrofóbica não pudesse ser etoxilada. Alcoóis, aminas e alguns ácidos graxos poderiam ser, enquanto triglicerídeos, ésteres metílicos etc. não poderiam ser etoxilados. Posteriormente, Hoechst, Henkel, Sasol North America Inc. e Lion, com uso de catalisadores baseados em hidroxí-carbonatos de alumínio e magnésio e alcóxidos de alumínio e cálcio ativados, entre outros, conseguiram catalisar efetivamente aqueles compostos menos reativos.

Os alcoóis secundários etoxilados utilizados neste estudo são produzidos pela The Dow Chemical Company (EUA) e comercializados no Brasil através da Dow Brasil S.A. A Fig.4 apresenta a estrutura deste surfactante, cujo nome, como citado é TERGITOL 15-S-X.

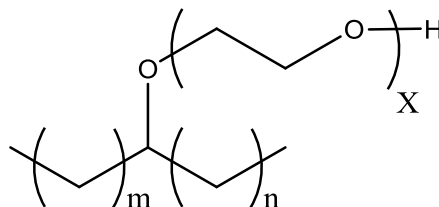


Figura 4: Estrutura de alcoóis secundários etoxilados TERGITOL 15-S, onde $m+n = 9\sim 11$ e X varia entre 5 e 40.

Monômeros desses surfactantes adsorvidos numa interface ar-água apresentam orientação vertical das cadeias de OE na forma de hélices penetrando a fase aquosa (SCHICK, 1962). Quando em solução, as micelas posteriormente formadas poderiam assumir, como já discutido, diferentes formas e tamanhos. Para surfactantes com grupamentos OE como cabeça hidrofílica, o parâmetro de repulsão cabeça-cabeça α aumentaria à medida que o número de unidades X de OE aumentasse. Com isso o número de agregação, N_{ag} , diminuiria. Segundo predição pelo modelo de Israelachvili

(1976), valores maiores de α implicam em valores menores de P ou $v_0/\alpha l_0$. Assim, as micelas desses surfactantes passariam por diferentes formatos, de esferas a bicamadas, como reflexos de α e com conseqüências para N_{ag} ou CMC, experimentalmente mensuráveis. Na tabela abaixo estão dispostas algumas propriedades físico-químicas de alguns desses surfactantes não-iônicos etoxilados, incluindo a classe de poli-alquilfenóis (Tergitol NP-X) e de alcoóis secundários (Tergitol 15-S-X ou Brij-Nº) (LI & CHEN, 2002; PRAK, 2007).

Tabela 4: Propriedades de Alguns Surfactantes Não-Iônicos.

Nome Comercial	Fórmula Molecular Média	Massa Molar (g . mol ⁻¹)	HLB	CMC (mg . L ⁻¹)	N _{ag}
Tergitol NP-8	C ₉ H ₁₉ (C ₆ H ₄)O(CH ₂ CH ₂ O) ₈ H	573	12.6	NA	474
Tergitol NP-10	C ₉ H ₁₉ (C ₆ H ₄)O(CH ₂ CH ₂ O) ₁₀ H	683	13.2	57	216
Tergitol NP-13	C ₉ H ₁₉ (C ₆ H ₄)O(CH ₂ CH ₂ O) ₁₃ H	793	13.9	NA	138
Tergitol NP-15	C ₉ H ₁₉ (C ₆ H ₄)O(CH ₂ CH ₂ O) ₁₅ H	881	15.0	97	100
Tergitol NP-40	C ₉ H ₁₉ (C ₆ H ₄)O(CH ₂ CH ₂ O) ₄₀ H	1983	17.8	461	26
Tergitol 15-S-7	C ₁₂ H ₂₅ (CH ₂ CH ₂ O) ₇ H	515	12.4	39	NA
Tergitol 15-S-9	C ₁₂ H ₂₅ (CH ₂ CH ₂ O) ₉ H	584	13.3	56	NA
Tergitol 15-S-12	C ₁₂ H ₂₅ (CH ₂ CH ₂ O) ₁₂ H	738	14.7	110	NA
Brij-35	C ₁₂ H ₂₅ (CH ₂ CH ₂ O) ₂₃ H	1198	16.9	74	40
Brij-58	C ₁₆ H ₃₆ (CH ₂ CH ₂ O) ₂₀ H	1124	15.7	4.2	NA

NA: Dado não disponível

1.2. SOLUBILIZAÇÃO POR MICELAS NÃO-IÔNICAS EM SOLUÇÕES AQUOSAS DILUÍDAS

O processo de solubilização em micelas não iônicas deve ser entendido como reflexo do formato micelar e também do *locus* de solubilização. O formato micelar é governado em grande parte pelo número de agregação, N_{ag} . Assim, é necessário considerar, por simplificação, um formato micelar médio. As micelas são estruturas dinâmicas não-rígidas com um *core* (ou núcleo) líquido. Tanford (1973) sugere por meio de considerações teóricas que surfactantes não iônicos têm preferência por formatos *oblatos* (forma elipsóide de pratos) em

relação à *prolatos* (elipse bastonóide) para micelas de $C_{12}E_8$ e $C_{12}E_{16}$, por exemplo. Já micelas de Triton X-100 ($C_{14}E_{9.5}$) são reportadas como sendo esféricas (CORTI & DEGIORGIO, 1975). Micelas menores de $C_{12}E_6$ foram determinadas como tendo formato de bastões flexíveis (RAVEY, 1983) e podem ser consideradas como extensões de elipsóides prolatos. Isso corrobora o conceito de Israelachvili (1976), baseado em considerações geométricas, de que a micela deveria ser um esferóide oblato em N_{ag} baixos, chegando a micelas cilíndricas com terminais semi-hemisféricos em tamanhos maiores para os agregados (prolatos). Na Fig.5 estão representados esses formatos para micelas. Esses formatos não são únicos, já que a temperatura, a adição de sais e principalmente a concentração do surfactante (soluções isotrópicas ou alótropicas) afetam N_{ag} e por isso afetam diretamente a forma final da micela.

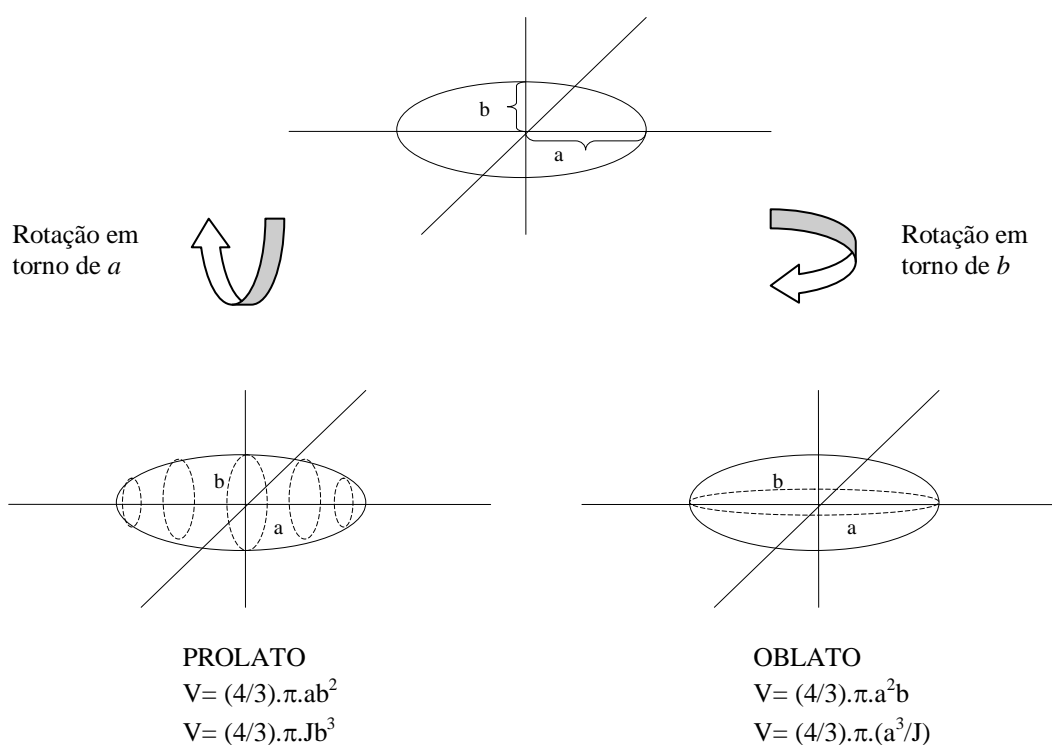


Figura 5: Geração de elipsóides prolatos e oblato. O semi-eixo maior é tido como a , de modo que a razão axial $J = a/b$ seja $J > 1$ para prolato e $J < 1$ para oblato.

Em termos gerais, o lócus de solubilização também pode explicar o processo de solubilização. Ao contrário de micelas iônicas, as não iônicas contendo grupos OE têm uma envoltória de poli-oxietileno (POE) maior ao redor do *core* hidrocarbônico. A

conformação das cadeias de OE tem sido considerada com base em modelo do tipo *zigue-zague* e *sinuosa* (conformação helicoidal expandida). Há evidências de que há uma restrição mais acentuada na mobilidade da cadeia no segmento localizado na região interfacial hidrofóbica/hidrofílica, com crescimento de mobilidade tanto da cauda hidrofóbica para o centro quanto da cabeça hidrofílica em direção às unidades terminais (RIBEIRO & DENNIS, 1977). Considera-se que cadeias de OE maiores que 10 se apresentam principalmente sob a conformação de uma espiral expandida ou conformação helicoidal diédrica (KALYANASUNDARAM & THOMAS, 1976).

Os dois principais sítios de solubilização para incorporação de solutos são, portanto, a camada de POE e o *core* hidrocarbônico. Na Fig.6 representa-se um esquema da micela em que os sítios estão seccionados em adsorção na superfície (a), incorporação dentro da cadeia de OE (b), penetração na interface cauda-cabeça (c) e dissolução no interior hidrocarbônico (d).

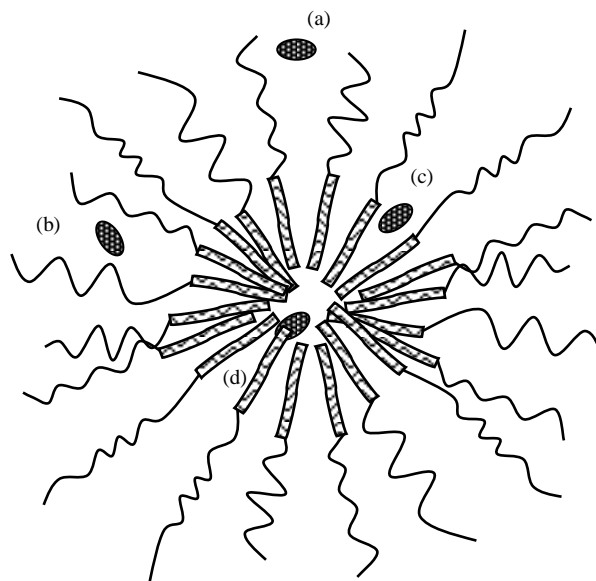


Figura 6: Representação esquemática de modos possíveis de incorporação de solutos em micelas de alcoóis de polioxietileno (baseada em Schick (1987)).

A evidência de sítios diferentes (em média) de solubilização provém de uma variedade de técnicas, incluindo difração de raio-X (SVENS & ROSENHOLM, 1973),

espectroscopia de adsorção no ultravioleta (RIEGELMAN et al., 1958; MUKERJEE & CARDINAL, 1978) e de RMN (FENDLER & FENDLER, 1975), fluorescência (DORRANCE & HUNTER, 1977) e ressonância eletrônica de spin (WAGGONER et al., 1968).

A capacidade de solubilização de um surfactante depende evidentemente da sua própria solubilidade em água. O decréscimo da solubilidade de um surfactante não iônico em água com o aumento de temperatura tem sido atribuído à desidratação de grupos OE (SHINODA et al., 1963; SHINODA, 1967). A hidratação dos oxigênios do éter por pontes de hidrogênio resulta na ligação de 2 moléculas de água por grupo OE. Em geral, números para essa hidratação variam de 2 a 4 (NILSSON & LINDMAN, 1983). Portanto, algumas águas devem estar fisicamente ligadas ou encapsuladas pelas cadeias de POE (ALTWOOD, 1968; PODO et al., 1973; MULLER & SIMSOHN, 1971). A extensão de hidratação deveria, portanto, crescer com o comprimento da cadeia de OE, apesar de que para cadeias muito longas essa tendência resulte em desidratação. Já foi reportado que a razão água/OE é 6 para C₁₂E₂₁ (SCHOTT, 1967), mas apenas 2.35 para C₁₂E₂₈ (SCHOTT, 1968).

1.3. RELAÇÕES LINEARES DE ENERGIA LIVRE DE SOLVATAÇÃO (LSER)

1.3.1. A equação

De acordo com a definição oficial da IUPAC (1997), o termo *solvatação* significa uma interação de um soluto com o solvente, o que levaria a uma estabilização das espécies do soluto na solução. Quer dizer, tratar-se-ia de qualquer interação estabilizante de um soluto (ou de regiões deste) com o solvente ou de uma interação similar do solvente com grupos de um material insolúvel (i.e. com grupos iônicos de uma resina de troca iônica). Tais interações geralmente envolvem forças eletrostáticas e forças de van der Waals, bem como efeitos químicos mais específicos como a formação de pontes de hidrogênio.

As relações lineares de energia livre de solvatação são modelos matemáticos que procuram descrever de modo preditivo o processo de solvatação, levando-se em conta as variáveis termodinâmicas mais adequadas, além das citadas acima, para o sistema abordado. Na equação de LSER cada variável, ou parâmetro, é intencionalmente construída e deliberadamente incluída de modo a responder por uma interação intermolecular específica.

As LSER's foram primeiramente introduzidas por Taft et al. (1976), desenvolvidas por colaboradores ou outros autores (KAMLET et al., 1976; YOKOYAMA et al., 1976) e mais recentemente construídas com base em alguns parâmetros estabelecidos para solutos de modo a se estimar dependências lineares que se correlacionam com o efeito dos solventes usados; além disso, recentemente essa abordagem vem procurando fornecer suporte teórico para efeitos de estrutura molecular dos solutos utilizados num meio condensado e possíveis aplicações em alguns campos de conhecimento (TAFT et al., 1985).

Modernamente, a representação simbólica do modelo de LSER proposta por Abraham et al. (2004) é dada por:

$$SP = c + eE + sS + aA + bB + vV \quad (20)$$

Nesta equação, SP é qualquer medida relativa à partição do soluto (p. ex., $\log k'$, onde k' é o fator de retenção em cromatografia) e c é uma constante do sistema ou *intercepto* do plano de regressão, que é independente dos solutos considerados na equação. Os parâmetros de entrada do soluto ou variáveis independentes E , S , A , B e V estão relacionados respectivamente à polarizabilidade em excesso, dipolaridade, acidez da ligação de hidrogênio (capacidade doadora), basicidade da ligação de hidrogênio (capacidade receptora), e volume molecular relativos ao soluto. Os coeficientes e , s , a , b e v são determinados medindo-se a propriedade denominada SP para um número grande de solutos e então se procedendo a uma modelagem matemática multivariada

linear de mínimos quadrados para os dados dos solutos. Esses coeficientes refletem propriedades do solvente para os quais os solutos estão sendo transferidos (ou dos solventes, se a transferência é feita entre duas fases condensadas). Portanto, ao se conduzir estudos de LSER, muito pode ser intuído a respeito de interações intermoleculares que governam os processos estudados, e diferentes sistemas (p. ex. diferentes fases estacionárias) podem ser comparados uns aos outros de modo a se obter *insights* importantes sobre a química ali presente.

1.3.2. Modelo de solvatação para a partição do soluto

Ao contrário de modificações na notação ou nos descritores da equação, o modelo descrito pelas LSER mudou muito pouco desde suas primeiras formulações (KAMLET et al., 1982; SADEK et al., 1985; PARK et al., 1988). O modelo que descreve a solvatação do soluto como *partições* é visto como um processo de três etapas na transferência deste ao solvente: (1) formação da cavidade no solvente, (2) inserção do soluto na cavidade e (3) estabelecimento de interações intramoleculares, ou “carregamento” do soluto (ABRAHAM et al., 1988 e 1994).

O processo de formação da cavidade está baseado num balanço de potenciais químicos entre um fluido real cuja estrutura se baseia em interações repulsivas de curto alcance e interações atrativas solvente-soluto que se estabelecem considerando-se o soluto como um gás puro ideal quando este é introduzido (NEFF & McQUARRIE, 1973). O processo geral pode ser conceitualmente dividido em três etapas distintas que conectam quatro situações (Fig.7). A primeira etapa pode ser representada pelo solvente puro sem a presença de soluto. Uma cavidade de tamanho e formas adequadas para acomodar o soluto é então criada no solvente (etapa 1). Isto requer uma quebra ou um “desligamento” de interações intermoleculares entre as moléculas de solvente inicialmente presentes em seu equilíbrio ou em estado de menor energia, o que é, portanto, *energeticamente desfavorável*. Em seguida (etapa 2), a cavidade é preenchida com um soluto não-interativo (portanto, uma partícula

dura). Finalmente, interações soluto-solvente são “ligadas” ou, alternativamente, as interações eletrostáticas do soluto (cargas) atingem sua força máxima (etapa 3). Nesse processo de “carregamento” ou preenchimento com soluto, moléculas adjacentes do solvente deverão se organizar em determinada medida, porém essa reorganização apresenta energia livre desprezível para o sistema. Em alguns modelos, o solvente então experimenta explicitamente uma relaxação até um novo estado de equilíbrio, que é induzido pelo “carregamento” do soluto.

É importante notar que modelos diferentes que explicam processos em solução, incluindo a teoria da solução regular (HILDEBRAND, 1981), teoria da partícula dimensionada (PIEROTTI, 1976; REISS et al., 1959; TANG & BLOOMFIELD, 2000), teoria solvofóbica (HORVATH et al., 1976; RAMOS et al., 1979) e mesmo a teoria de van der Waals dos gases densos (VITHA & CARR, 2000), envolvem explicitamente um processo de formação de cavidade. Os vários modelos usam diferentes abordagens para estimar o volume ou a área de superfície apropriadas da molécula. Por isso, o uso de um termo de cavidade não é exclusivo para o formalismo das LSER.

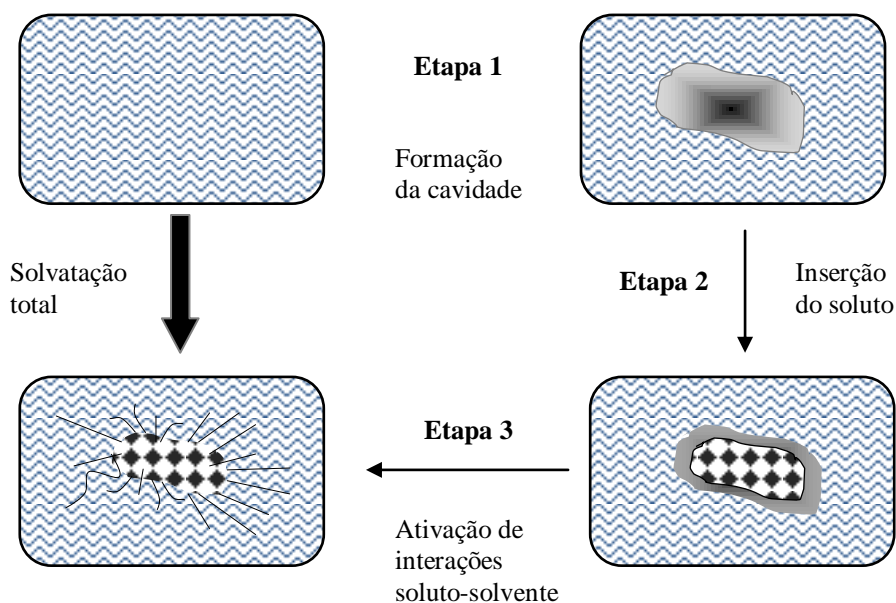


Figura 7: Representação esquemática do modelo do processo de solvatação em uma fase condensada em algumas etapas.

A introdução do soluto na cavidade aberta resulta no surgimento de interações entre soluto e solvente. Essas interações são de dois tipos principais: (a) interações específicas; (b) interações não-específicas (ABRAHAM, 1993).

As interações específicas são do tipo ácido-base e podem ocorrer quando o solvente é doador (α_1) de pontes de hidrogênio e o soluto é receptor ($\Sigma\beta_2$) de pontes de hidrogênio, ou quando o solvente é uma base (β_1) e o soluto é um ácido ($\Sigma\alpha_2$). As interações não-específicas são do tipo dipolo-dipolo induzido entre o soluto (π_2) e o solvente (π_1) e interações devido à polarizabilidade do soluto (R_2) e do solvente (δ_1). Todos esses parâmetros correspondem à notação utilizada na eq. (17) e são descritores antigos que discriminam as mesmas interações, só que com relação ao solvente (subscrito 1) e ao soluto (subscrito 2).

A equação abaixo, que é a versão anterior da eq. (16), mas ainda utilizada em muitas publicações, relaciona todos esses parâmetros com a energia livre de solvatação de uma série de solutos para um único solvente:

$$\Delta G^0 = c + a\Sigma\alpha_2 + b\Sigma\beta_2 + d\pi_2 + rR_2 + vV_x \quad (21)$$

onde a , b , d , r e v são coeficientes de proporcionalidade que contém informações do solvente e regem a contribuição relativa dos cinco parâmetros referentes ao soluto: $\Sigma\alpha_2$, $\Sigma\beta_2$, π_2 , R_2 e V_x (QUINA et al., 1995; RODRIGUES et al., 1995; FARAH et al., 1997). A correspondência entre os descritores das equações 16 e 17 é ilustrada na Tabela 5.

Tabela 5: Notação para os descritores de Abraham, original e atualmente utilizada.

Parâmetro	Notação Atual	Notação Original
Refração Molar em excesso	E	R_2
Dipolaridade/Polarizabilidade	S	π_2
Acidez para pontes de hidrogênio	A	$\Sigma\alpha_2$
Basicidade para pontes de hidrogênio	B	$\Sigma\beta_2$
Volume de McGowan	V	V_x

O parâmetro $\Sigma\alpha_2$, denominado acidez, traz informações sobre a capacidade do soluto de atuar como doador de pontes de hidrogênio, enquanto o parâmetro $\Sigma\beta_2$, basicidade, representa a capacidade do soluto como receptor de pontes de hidrogênio. Uma escala para ambos os parâmetros foi construída (ABRAHAM, 1993; TAFT et al., 1985) baseada em medidas de constantes de complexação, medidas de coeficientes de partição e medidas cromatográficas.

O parâmetro π_2 contém informações sobre a dipolaridade do soluto e é obtido experimentalmente através de medidas cromatográficas, enquanto o parâmetro R_2 é a refração molar em excesso de soluto e é determinado a partir do índice de refração (ABRAHAM et al., 1990).

O parâmetro V_x é calculado a partir da estrutura molecular do soluto.

1.3.3. Aspectos históricos

A equação de LSER referida acima sofreu evoluções ao longo de décadas e tanto os parâmetros que hoje servem como dados de entrada quanto a notação usada para representá-los não tem sido os mesmos. Apesar do foco corrente estar baseado no entendimento de comportamentos do *soluto*, os primeiros estudos começaram com esforços para a compreensão do comportamento dos *solventes* como *bulks*. À medida que a ênfase migrou de estudos de solvente para de soluto, alguns dos parâmetros de solvente se converteram em parâmetros de soluto. Portanto, é necessário se familiarizar com a história para entender melhor a evolução e o significado dos parâmetros em termos termodinâmicos.

Um dos primeiros estudos relacionados a efeitos de solvatação utilizando-se LSER baseou-se em interações atrativas soluto-solvente como sendo de dois tipos: *dipolaridade/polarizabilidade* (específica) e *formação de complexo por pontes de hidrogênio* (não-específica). Nele, Kamlet e Taft (1976) estimaram magnitudes das chamadas variações solvatocrômicas (ou efeito batocrômico) em solventes do tipo HBA (receptores de pontes de hidrogênio) para os solutos 4-nitroanilina e 4-nitrofenol. O estudo serviu para a construção de

uma escala- β de basicidades para diferentes solventes do tipo HBA. A mesma idéia foi usada pelos autores no mesmo ano (TAFT & KAMLET, 1976) para a construção de uma escala- α de acidez para diferentes solventes, utilizando-se outros solutos no estudo. Juntas, essas escalas, correlacionadas a efeitos físico-químicos de solventes como velocidades de reações, equilíbrios e propriedades espectroscópicas, XYZ, tomaram a forma:

$$XYZ = XYZ_0 + \text{polaridade do solvente} - \text{efeito polarizabilidade} + a\alpha + b\beta \quad (22)$$

onde a e b representariam as suscetibilidades de XYZ quando se mudava a acidez HBD ou a basicidade HBA, respectivamente.

Esses chamados *parâmetros solvatocrômicos* foram escalonados como variando num intervalo de zero a um para solventes orgânicos comumente utilizados (KAMLET et al., 1983) e perfizeram nestes anos um conjunto de estudos denominados de *método de comparação solvatocrômica* (TAFT & KAMLET, 1976; YOKOYAMA et al., 1976; KAMLET et al., 1983; ABRAHAM et al., 1988).

Nessa seqüência, Kamlet et al. (1983 e 1984) estenderam o tratamento dado na equação acima em termos de energias livre de transferência de soluto entre fases, incluindo um *termo de cavidade* no solvente, um processo endoérgico (com absorção de energia). O parâmetro do *soluto* utilizado para o termo de cavidade seria o volume molecular médio V considerado como o peso molecular dividido pela sua densidade ambiente no líquido puro (também escalonado como sendo de 0 a 1, dividindo-se por 100). Tomou-se como referência de medida do volume do soluto o volume molal parcial deste em soluções de água e tetracloreto de carbono. O parâmetro do solvente para o termo de cavidade seria δ_H^2 (ou δ_H), o quadrado do parâmetro de solubilidade de Hildebrand, que é derivado da teoria das soluções regulares (HILDEBRAND, 1962). Assim, a equação ficaria:

$$XYZ = XYZ_0 + \text{polaridade do solvente} - \text{efeito polarizabilidade} + a\alpha + b\beta + h\delta_H \quad (23)$$

sendo que:

$$\delta_H = (-E/V)^{1/2} \quad (24)$$

onde $-E$ seria o calor molal de vaporização de um gás a pressão zero e V seria o volume molal. δ_H é a medida da energia requerida para separar moléculas de solvente um das outras, provendo uma boa estimativa da medida de interações solvente/solvente que são interrompidas no momento da criação da cavidade de tamanho adequado.

Em seguida, Taft et al. (1985) utilizaram parâmetros semelhantes para abordar algumas aplicações então recentes das LSER. Aqui, a equação já se aplicava aos solutos, embora contivesse termos referentes aos solventes. Neste caso, a expressão se aplicou de maneira geral ao tratamento de soluções diluídas de solutos em solventes 'puros', isto é, (a) para uma propriedade geral P de um determinado soluto em uma série de solventes ou (b) para uma propriedade P de uma série de solutos num determinado solvente (P_0 seria a propriedade correspondente para ciclohexano):

$$P = P_0 + \text{form. cavidade} + \text{dipolaridade/polarizabilidade} + HBD_{(1)}/HBA_{(2)} + HBA_{(1)}/HBD_{(2)} \quad (25)$$

onde o subscrito (1) se referia ao solvente e (2) ao soluto.

Algumas das aplicações abordadas neste estudo, com auxílio da equação acima, incluíam alguns efeitos dos solventes como (a) as energias livres de transferência de pares iônicos de haletos de tetraalquilamônio e íons dissociados, (b) velocidades de reações de substituição nucleófila, (c) o contraste em efeitos da água (HBD) e dimetil-sulfóxido (HBA) sobre a acidez de fenóis m- e p-substituídos, além de outros.

A idéia de usar parâmetros do solvente como estimativas *iniciais* de uma força de interação do soluto (p. ex., π denota um parâmetro do solvente, mas π_2 é usado como uma interação correspondente ao soluto) introduzida por Sadek e Kamlet (1985) e depois trabalhada por Abraham e colaboradores (1988) contribuiu de maneira definitiva para o avanço das LSERs, principalmente no que concerne à cromatografia. A partir daí, o estudo de um grande número de solutos pelas LSER tiveram de se bifurcar em dois tipos de sistemas diferentes:

- a. Partição gás-líquido e processos de adsorção e
- b. Processos de sorção líquido-líquido e sólido-líquido – principalmente com uso de RPLC.

Com isso, alguns conceitos-chave tiveram de ser introduzidos de modo a representar esses novos sistemas.

No caso de sistemas envolvendo equilíbrio gás-líquido, o parâmetro anterior do tamanho molecular (volume), facilmente estimado pela formação da cavidade em sistemas líquido-líquido, não serviria mais como variável soluto-dependente. Nesse caso, interações dispersivas relacionadas a um tamanho molecular, embora bem presentes num processo de transferência gás-líquido, não seriam totalmente representadas por um simples termo de volume. Abraham (1987) introduziu então um coeficiente de partição logarítmico medido empiricamente num sistema gás-hexadecano (denominado L^{16}) para cada soluto como uma medida combinada de dispersão e formação de cavidade em processos típicos da cromatografia gasosa, GC. Subseqüentemente, uma escala grande de valores de L^{16} foi construída utilizando-se colunas empacotadas (ABRAHAM & FUCHS, 1988) e capilares (ZHANG et al., 1993), além de medidas de *headspace* direto (DALLAS & CARR, 1994).

O parâmetro R_2 , refração molar em excesso, foi introduzido (ABRAHAM, 1990) para corrigir falhas ou imperfeições no descritor π^* , cuja escala estava longe de ser apenas uma medida de dipolaridade do solvente. Aqui, há uma grande contribuição da polarizabilidade molecular também. Assim, correlações pobres resultavam sempre que um sistema apresentasse uma combinação de dipolaridade e polarizabilidade diferente daquela escala, principalmente para solutos aromáticos e polihalogenados. A refração molar em excesso do soluto é a sua polarizabilidade acima daquela de um alcano (usualmente hipotético) de mesmo volume molar e é calculada segundo a equação abaixo:

$$R_2 = MR_x - 2.83195 V_x + 0.52553 \quad (26)$$

Na equação (22), MR_x é a refração molar do soluto em estudo e V_x é o volume de McGowan, calculado a partir da estrutura molecular do soluto (ABRAHAM & MCGOWAN, 1987). As constantes são determinadas pela correlação entre a refração molar e o volume para n-alcenos. Assim, os dois últimos termos servem para descontar a refração molar de um n-alceno hipotético de mesmo volume que o soluto de interesse.

Por fim, vale citar como etapa importante para o desenvolvimento de uma moderna escala empírica ligada historicamente a parâmetros originais para solventes, a introdução dos descritores $\Sigma\alpha_2^H$ e $\Sigma\beta_2^H$. Esses parâmetros foram desenvolvidos logo depois da introdução dos parâmetros (α_2^H e β_2^H) baseados em interações do tipo ligações de hidrogênio 1:1 para solutos ácidos e básicos em solventes não formadores de pontes de hidrogênio (HB). Isto porque desvios da antiga escala foram observados quando o modelo de retenção em GC falhava para solutos que apresentavam *mais de um sítio doador ou receptor de HB*, como fenóis e alcoóis altamente fluoro-substituídos. Em geral, os parâmetros $\Sigma\alpha_2^H$ e $\Sigma\beta_2^H$ foram determinados invertendo-se a ordem dos cálculos. Quer dizer, neste processo a correlação é estabelecida, determinando-se os coeficientes das LSERs para solutos com apenas um sítio doador (α_2^H). Depois, solutos com múltiplos sítios doadores são introduzidos no conjunto de dados e os valores de $\Sigma\alpha_2^H$ são obtidos fazendo-se a regressão inversa onde os coeficientes obtidos antes são fixados e a regressão é realizada de modo a obter os valores de $\Sigma\alpha_2^H$. Esse processo segue até que o sistema seja robusto e estável para os coeficientes das LSERs e aos parâmetros $\Sigma\alpha_2^H$. O mesmo foi feito para a determinação $\Sigma\beta_2^H$, porém não com base no tempo de retenção t_R e sim na predição de partição entre água e solventes, $\log P$. A razão para a utilização de $\log P$ em vez de $\log t_R$ está na quantidade limitada de fases estacionárias que sejam significativamente ácidas.

Na Tabela 6 é apresentada uma linha do tempo que resume os avanços em parâmetros do soluto, até a notação usada atualmente.

Tabela 6: Evolução dos descritores de Abraham para modelos propostos.

Época Aproximada	Parâmetros	Autores	Avanços
Meados 1970s	$\pi^*, \alpha, \beta, \delta$	Kamlet, Taft, Abboud	Parâmetros do solvente estabelecidos.
Início 1980s	$\pi^*, \theta(\epsilon)$	Carr	Primeira aplicação em cromatografia.
Meados 1980s	$\pi_2^*, \alpha_2, \beta_2, \delta_2$	Kamlet, Taft, Abraham	Parâmetros do soluto estimados com base em parâmetros do solvente. Aplicação em RPLC.
Fim 1980s – Começo 1990s	$\pi_2^H, \alpha_2^H, \beta_2^H, R_2, L^{16}, V_x$	Abraham, Taft et. al.	Introdução de L^{16} , um termo de volume e polarizabilidade.
Início 1990s	$\pi_2^H, \Sigma\alpha_2^H, \Sigma\beta_2^H, R_2, V_x$	Abraham, Taft et. al.	Parâmetros do soluto como somatória (Σ) HB para compostos com sítios HB múltiplos.
Fim 1990s – Começo 2000s	E, S, A, B, V	Abraham et. al.	Novas notações.

1.3.4. *Uso das LSERs em sistemas interfaciais organizados*

Uma vez que numa solução, a região micelar pode ser tratada como uma fase distinta das demais, ou uma pseudofase, o mesmo modelo descrito anteriormente foi utilizado para analisar a transferência de solutos entre duas fases condensadas de um sistema interfacial. Aqui os coeficientes a, b, c, d, r e v da equação passam a ser a diferença entre a interação do soluto com as duas fases condensadas, indicando a preferência ou não para determinado domínio. Quina et al. (1995) utilizaram esta abordagem para encontrar LSERs que correlacionassem a constante de incorporação micelar, K_S , com os cinco parâmetros de soluto descritos antes para SDS, CTAB, DTAB e Brij-35. Neste trabalho, um dos pioneiros para sistemas micelares, foi possível constatar que as maiores contribuições à constante de incorporação micelar provinham dos parâmetros volume do soluto, V , e basicidade, B . Um aumento do volume molecular do soluto favorece a partição deste para a pseudo-fase micelar. Esse comportamento evidenciaria uma tendência maior de formação da cavidade na pseudo-fase em relação à água em virtude da maior coesão desta última em relação à pseudo-fase micelar. Constatou-se também que um aumento da basicidade do soluto favorece a partição para fase aquosa, devido à maior acidez desta em relação à outra.

Abraham et al. (1997) estudou o coeficiente de partição entre água e micelas de cloreto de hexadecilpiridínio e encontrou, para esse detergente, os seguintes termos correlacionando $\log K_S$ com os parâmetros do soluto: $+0,769\Sigma\alpha_2$, $-2,840\Sigma\beta_2$, $-0,736\pi_2$, $+0,973R_2$ e $3,386V_x$, o que reafirma as observações do estudo anterior para determinados sistemas micelares.

Mutelet et al. (2003) utilizou de maneira vantajosa a cromatografia micelar líquida (MLC) para compostos de alto ponto de ebulição, como HPA's, que são particularmente difíceis de analisar por cromatografia gasosa. Aqui, foram determinados os descritores π_2^H e $\Sigma\beta_2^H$ a partir do modelo de LSER quando são fixados os coeficientes para os solutos em determinado sistema micelar, de maneira inversa, como descrito anteriormente.

Vitha e Carr (1996), por outro lado, utilizaram as propriedades da análise de fase vapor por cromatografia gasosa (HSGC) para a determinação de compostos mais voláteis. Apesar de não fazer uso diretamente das LSERs, esse estudo propôs aspectos interessantes ao demonstrar que solventes orgânicos polares e curtos, como metanol e nitrometano, compõem melhores modelos para a vizinhança micelar por alocarem solutos ou grupos metila destes na região polar da camada de paliçada, mais externa. Foram comparados os coeficientes de partição obtidos no sistema água-SDS com a partição em sistemas água-solventes orgânicos em função de unidades de metila crescentes dos solutos, mostrando-se a utilidade de HSGC tanto para solutos polares e apolares para eventuais estudos de LSER.

Seja por MLC ou por HSGC, hoje se sabe que a abordagem das LSERs para diferentes sistemas pode ser a mesma ou bastante similar quanto aos descritores utilizados. Abraham(2004) compilou diversas equações LSERs para sistemas estudados por GLC, RP-HPLC ou $\log P$ em separado, propondo um método geral para se determinar descritores como S , A , B e L comuns a esses sistemas. Quer dizer, sabendo-se os valores de E e V para os solutos em dois ou mais sistemas, que são de fácil obtenção, os valores de S , A e B poderiam ser calculados de maneira a melhor produzir um ajuste comum de $\log P$ para os sistemas reunidos. Constatou-se que, apesar da transferência de um soluto de uma fase para

outra ser seletiva, já que responde por mudanças nas propriedades do soluto, elas não são tão específicas. Quer dizer, o número de tipos de interações soluto-solvente é limitado para cada sistema (normalmente as cinco conhecidas) e basicamente portariam informações químicas similares, que responderiam por um número grande de processos físico-químicos, incluídos em HSGC e MLC.

O uso das LSERs tem recentemente encontrado bastante aplicação também em estudos de retenção em cromatografia capilar eletrocinética (MEKC) para micelas. Aqui aspectos como efeitos de surfactantes quanto à cabeça hidrofílica ou contra-íons sobre as interações intermoleculares que controlam a retenção foram particularmente úteis com a abordagem das LSERs. Poole et al. (1998) analisaram esses efeitos em termos de retenção e seletividade para surfactantes como alquil sulfato de sódio. Vitha et al. (1998) utilizaram o mesmo surfactante, analisando efeitos do comprimento da cadeia, constatando pouco efeito.

Trone et al. (2000) estudaram efeitos de contra-íons em surfactantes, através das LSERs, para analisar aspectos de retenção em dodecil sulfato de sódio (SDS), dodecil sulfato de lítio, bem como de didodecil sulfato de magnésio e didodecil sulfato de cobre. Reportou-se que SDS e LDS agem de maneira similar, o mesmo valendo entre didodecil sulfato de magnésio e cobre, porém as diferenças apareciam quando se comparavam os sistemas monovalentes e divalentes. Foi constatado que micelas divalentes eram mais hidrofóbicas e doadores de HB mais fracos em relação às outras.

1.4. ABORDAGEM EXPERIMENTAL PARA A CONSTRUÇÃO DAS LSER

Neste estudo, o processo de solvatação de uma série de solutos pertencentes a diferentes grupos é analisado em soluções diluídas de surfactantes não-iônicos, através de cálculos adotados para os parâmetros mais conhecidos, como já devidamente ilustrado, a partir da abordagem matemática das LSERs. Num ambiente micelar, a avaliação da extensão e das características de um processo de solvatação do soluto

pode ser estimada pela *constante de partição*, K_S , entre o meio micelar, considerado aqui como uma fase à parte, ou pseudo-fase, e a fase aquosa, distinta da outra, apesar de incorporá-la. A vantagem de tomar essa constante como variável dependente nos cálculos deve-se à particularidade desta em assumir um papel predominante nas técnicas escolhidas e disponíveis para o estudo em questão. Em GC, a partição se faz claramente presente no controle do grau de vaporização do soluto e em MLC essa presença está associada intimamente ao *fator de retenção* k , facilmente mensurável, para citar dois exemplos. Esse tipo de estimativa, sem prejuízo conceitual para a abordagem e o sistema considerados, se baseia em deduções bem caracterizadas de modelos já bem estabelecidos para as técnicas citadas (seção 1.5 a 1.8). Esses modelos podem ser simplificados, de maneira que K_S seja determinada graficamente, através de relações simples, a partir das curvas obtidas. A mesma metodologia foi empregada e estendida para processos físico-químicos diferentes em princípio, contidas em técnicas fotoquímicas como Supressão de Fluorescência (SF) e Solubilização em Saturação no Ultravioleta (SS). Juntas, essas metodologias compõem o repertório experimental adotado nesse estudo de modo a contemplar uma variedade grande de solutos empregados, como será justificado oportunamente.

1.5 CROMATOGRAFIA GASOSA POR HEADSPACE

A Cromatografia Gasosa (GC) é uma técnica analítica empregada para a investigação de compostos voláteis e semi-voláteis. Se a amostra é um gás, uma alíquota desta é introduzida num fluxo de um gás inerte em movimento – a *fase móvel* ou *gás de arraste* – que a carrega para o interior de uma coluna contendo uma *fase estacionária*. Se a amostra é um líquido, uma alíquota desta é aquecida e seu vapor é transferido pelo gás de arraste até a coluna. Lá os componentes são separados por meio de interações seletivas (particionamento) entre as fases estacionária e móvel.

Assim, estes componentes emergem no fim da coluna em diferentes intervalos de tempo e podem ser detectados. Este intervalo de tempo (*tempo de retenção*) compreendido entre a introdução da amostra e o aparecimento de bandas individuais dos analitos – os *picos* – é, sob certas condições, característico dos analitos individuais, enquanto que o tamanho – altura ou *área* – desses picos individuais é proporcional a sua quantidade.

Compostos voláteis vaporizam-se parcialmente da amostra para a fase vapor acima dela e desta última para a amostra novamente. Depois de certo tempo, o sistema chega a um equilíbrio, onde a concentração do analito volátil na fase vapor permanece constante. O equilíbrio dessas concentrações é controlado por uma constante de equilíbrio (constante de distribuição, coeficiente de partição, constante da Lei de Henry). É comum referir-nos a uma fase gasosa em contato e em equilíbrio com uma amostra essencialmente não-volátil (ou menos volátil) como *headspace* (HS). Tomando-se então uma alíquota da fase vapor, pode-se analisar os compostos voláteis sem interferência da matriz não-volátil. Nesse procedimento, as duas fases contidas no recipiente da amostra (*vial*) estão sob condições estáticas e a transferência da alíquota é realizada depois de atingirem o equilíbrio. Chama-se de *estática* a essa análise de headspace ou de headspace de *equilíbrio*. Nesse estudo, apenas aspectos qualitativos são relevantes, por isso extrações múltiplas (soma das áreas de picos) não são requeridas.

A análise de HS-GC consiste de dois passos. Primeiro, a amostra – líquida ou sólida – é colocada num frasco contendo um volume de gás acima dela, e o frasco ou *vial* é selado. Este frasco é então termostatizado a uma temperatura constante até que o equilíbrio entre as duas fases seja atingido. Uma alíquota da fase vapor (o headspace) é introduzida no fluxo do gás de arraste, que a carrega até a coluna, onde é analisada nas formas usuais, como ilustrado na Fig.8.

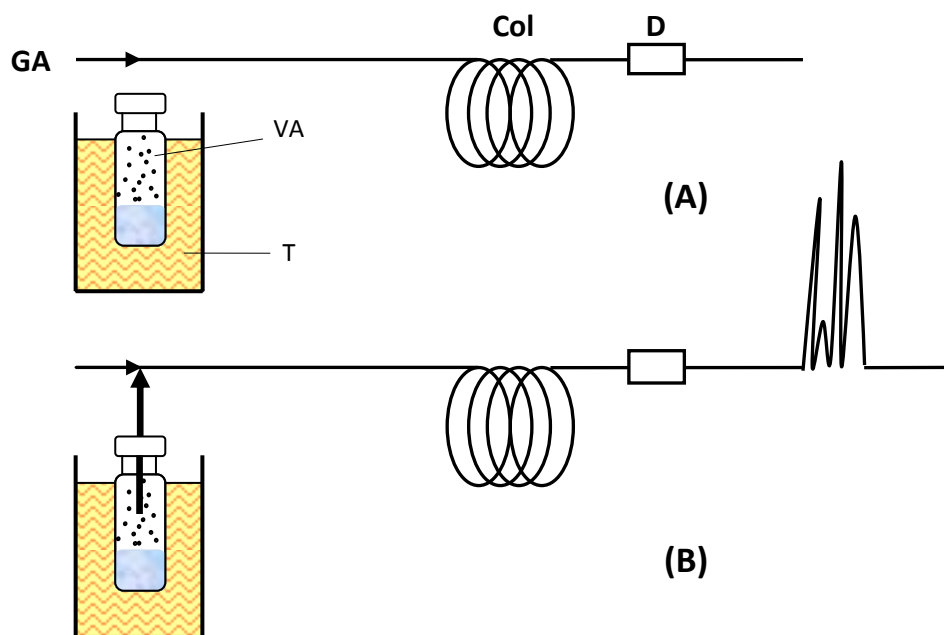


Figura 8: Princípio da Cromatografia em *Headspace* (por Análise de Fase Vapor) Estático. (A) Equilíbrio e (B) Transferência de amostra. GA: gás de arraste, VA: vial com amostra, T: termostato, Col.: Coluna do GC, D: detector (adaptado de Kolb e Ettre, 2006).

A transferência de amostra pode ser realizada de diferentes maneiras: manualmente, utilizando-se, por exemplo, uma seringa do tipo *gas-tight*, ou automaticamente, por meio de pressurização do *vial* da amostra, controlando-se a transferência do headspace de maneira volumétrica ou temporal no leito da coluna. Novas técnicas de transferência, que não esta feita diretamente numa coluna de GC (HS-GC direta estática), tem avançado nos últimos tempos e incluem adicionalmente dispositivos de adsorção. É o caso da *SPME* (*Solid-Phase Microextraction*), cujo propósito é separar os analitos voláteis do excesso de gás headspace diluído por meio de um *trap* (PAWLISZYN, 2000). Nesse método, uma fibra muito delgada de sílica fundida, cuja superfície exterior é recoberta com uma fase estacionária imobilizada e montada sobre uma seringa de GC modificada, é inserida no *vial* contendo a amostra. A fibra pode ser imersa numa amostra líquida ou no headspace acima de uma amostra líquida ou sólida. Neste caso, voláteis são absorvidos na cobertura da fibra e a fibra carregada é subsequentelemente dessorvida no injetor aquecido do gás-cromatógrafo. Essa técnica, se usada para coletar analitos voláteis do headspace de uma amostra, é chamada de *headspace solid-phase microextraction* (HS-SPME).

Na Fig.9 está representado um *vial* contendo duas fases: a *amostra (fase condensada)* e o *headspace (fase vapor)*, que se indica, respectivamente, pelos subscritos S e G. Se o sistema contém analitos voláteis que são solúveis na fase condensada, estes distribuir-se-ão entre ambas as fases de acordo com um equilíbrio controlado termodinamicamente. O sistema assim representado caracteriza-se pelos seguintes valores:

V_V = volume total do sistema

V_S = volume da fase condensada

V_G = volume da fase gasosa

$$V_V = V_S + V_G \quad (27)$$

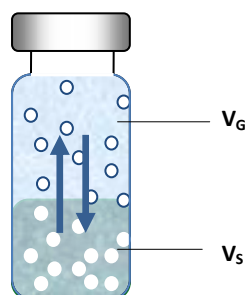


Figura 9: *Vial para Headspace* contendo amostra líquida: V_G : volume da fase gasosa, V_S : volume da fase condensada (adaptado de Kolb e Ettre, 2006).

Os volumes relativos das duas fases no *vial* são caracterizados pela razão de fase (β) e representa a fração presente dos volumes das duas fases:

$$\beta = V_G/V_S \quad (28)$$

$$\beta = \frac{V_V V_S}{V_S} = \frac{V_G}{V_V - V_G} \quad (29)$$

$$V_S = \frac{V_V}{1+\beta} \quad (30)$$

$$V_G = V_V \cdot \frac{\beta}{1+\beta} \quad (31)$$

Assume-se que o volume da fase condensada depois do equilíbrio seja igual ao volume da amostra original V_0 , ou seja, a quantidade de analito transferido para a fase

gasosa durante o equilíbrio não resulta em qualquer mudança apreciável no volume da amostra original.

$$V_0 = V_S \quad (32)$$

A quantidade original de analito na amostra é W_0 e sua concentração original é C_0 :

$$C_0 = W_0 / V_S \quad (33)$$

Depois do equilíbrio as quantidades respectivas do analito nas duas fases são W_S e W_G e suas concentrações serão C_S e C_G :

$$C_S = W_S / V_S \quad (34)$$

$$C_G = W_G / V_G \quad (35)$$

$$W_S + W_G = W_0 \quad (36)$$

A distribuição do analito entre as duas fases no equilíbrio é expressa pela *constante de equilíbrio* controlada termodinamicamente (KOLB e ETTRE, 2006). Em GC, geralmente se expressa a grandeza como seu termo sinônimo *coeficiente de partição (distribuição)*, K :

$$K = C_S / C_G \quad (37)$$

$$K = \frac{W_S / V_S}{W_G / V_G} = \frac{W_S}{W_G} \cdot \frac{V_G}{V_S} = \frac{W_S}{W_G} \cdot \beta \quad (38)$$

O coeficiente de partição é um parâmetro fundamental que expressa a distribuição de massa no sistema bifásico. Depende da solubilidade do analito na fase condensada: compostos com alta solubilidade terão alta concentração na fase condensada se comparada à fase gasosa ($C_S \gg C_G$); assim, o valor de K pode ser bem elevado. Por outro lado, no caso de analitos com baixa solubilidade, C_S será próximo de C_G ou menor e K será diminuto.

O balanço de massa dado na equação (32) pode ser escrita como:

$$C_0 \cdot V_S = C_G \cdot V_G + C_S \cdot V_S = C_G \cdot V_G + K \cdot C_G \cdot V_S = C_G \cdot [K \cdot V_S + V_G] \quad (39)$$

Expressando C_0 e depois C_G :

$$C_0 = C_G \left[\frac{K \cdot V_S}{V_S} + \frac{V_G}{V_S} \right] = C_G (K + \beta) \quad (40)$$

$$C_G = \frac{C_0}{K + \beta} \quad (41)$$

Num dado sistema e sob certas condições, tanto K quanto β são constantes; assim $(K + \beta)$ e seus recíprocos serão constantes também. Portanto, pode-se escrever:

$$C_G = (\text{const.}) \cdot C_0 \quad (42)$$

Em outras palavras, num dado sistema, a concentração no headspace é proporcional à concentração original da amostra.

No caso de sistema micelares, todas as relações acima são válidas, notando-se que a distribuição do analito entre as duas fases será afetada pela solubilidade alterada desse analito, causado pela micela, na fase condensada. Quer dizer, quanto maior K , menor o valor de C_G .

A HSGC tem sido bastante aplicada ultimamente para a determinação de coeficientes de partição em sistemas micelares (VITHA et al., 1996; 1997; VITHA & CARR, 1998; QUINA et al., 1995; PALATINUS et al., 2006). Aqui, a concentração do soluto na fase vapor em equilíbrio com uma fase condensada é proporcional à quantidade de soluto não incorporado pelas micelas na fase aquosa, onde a constante de proporcionalidade é dada pela constante de Henry.

Em HSGC, a área sob o pico cromatográfico é proporcional à concentração do soluto na fase gasosa, onde α é um fator de resposta da técnica:

$$A = \alpha \cdot C_G \quad (43)$$

A concentração do soluto na fase gasosa, como visto, está relacionada à concentração dele na solução aquosa pela constante de distribuição:

$$K_W = C_S / C_G \quad (44)$$

e assim a concentração de soluto na solução aquosa pode ser relacionada à área do pico do soluto:

$$C_S = (K_W / \alpha) \cdot A \quad (45)$$

Chega-se assim, a seguinte expressão para a determinação de K_S já antes definida:

$$A_0 / A_i = 1 + K_1[C_T] + K_S[C_D] \quad (46)$$

Onde A_0 e A_i são as áreas dos picos do soluto na ausência e presença do surfactante, respectivamente e C_D é a concentração do detergente. Os primeiros dois termos depois da igualdade da equação acima representam a interação 1:1 dos monômeros do soluto e do surfactante na região pré-micelar. Tão logo formadas as primeiras micelas, o segundo termo torna-se inexpressivo e pode ser desconsiderado.

1.6 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA MICELAR

A cromatografia líquida micelar (MLC) é um tipo de cromatografia líquida de fase reversa em que as micelas agem como uma terceira fase, oferecendo uma alternativa bastante útil para a separação ou análise de muitos compostos neutros ou carregados, sendo usada na última década também em técnicas de cromatografia eletrocapilar e em fluido supercrítico (PRAMAURO & PELIZZETTI, 1996). Neste caso, o meio microheterogêneo das micelas permite a organização de solutos particionados em diferentes regiões dos agregados micelares por meio de interações hidrofóbicas e eletrostáticas, no lugar de eluentes orgânicos ou hidro-orgânicos tradicionais. Na MLC, portanto, o padrão de distribuição dos solutos entre agregados micelares, o meio solúvel e a fase estacionária é mais complexo do que em HPLC, em que a retenção de cada analito é governada predominantemente por interações soluto-solvente.

Na MLC assume-se um modelo de três fases para descrever esse sistema cromatográfico, segundo as considerações de Armstrong e Nome (1981), que utilizaram e estenderam a teoria anterior de partição de Martin e Synge (Fig.10). Este modelo permite a correlação de equilíbrios de partição e retenção de vários compostos eluídos em micelas aquosas com a concentração do surfactante na fase móvel por meio de fórmulas

relativamente simples (HINZE & ARMSTRONG, 1987; McINTIRE, 1990). Os coeficientes envolvidos de partição do soluto incluem aquele entre a fase estacionária e a água (K_{SW}), entre a fase estacionária e a micela (K_{SM}) e entre a micela e a água (K_{MW}). Já foi demonstrado (ARMSTRONG e NOME, 1981) que a relação entre essas constantes é:

$$K_{SM} = \frac{K_{SW}}{K_{MW}} \quad (47)$$

A forma final da equação cromatográfica é a seguinte:

$$\frac{V_s}{(V_e - V_m)} = \frac{\tilde{V}(K_{MW} - 1)C_D}{K_{SW}} + \frac{1}{K_{SW}} \quad (48)$$

em que V_s é o volume da fase estacionária, V_e é o volume de eluição do analito, V_m é o volume morto da coluna, \tilde{V} é o volume parcial molar do surfactante e C_D é a concentração do surfactante. A dependência de $V_s/(V_e - V_0)$ deveria ser linear, ao passo que o valor de $\tilde{V}(K_{MW} - 1)$ é igual à constante de associação do soluto com as micelas e pode ser obtido experimentalmente pela inclinação de uma linha reta e a magnitude do intercepto desta linha sobre o eixo das ordenadas.

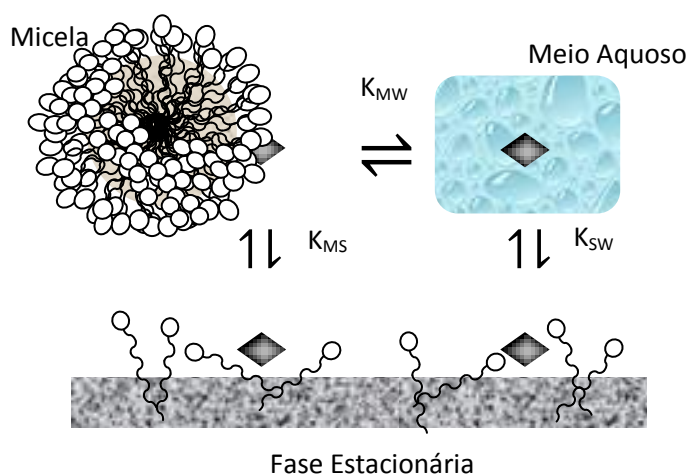


Figura 10: Representação esquemática do modelo de três fases para cromatografia micelar para solutos neutros.

Uma forma modificada da equação proposta por Arunyanart e Cline Love (1984) descreve a variação do fator de capacidade k' , em função da concentração do surfactante, C_D :

$$\frac{1}{k'} = \frac{\tilde{V}(K_{MW}-1)C_D}{\phi K_{SW}} + \frac{1}{\phi K_{SW}} \quad (49)$$

sendo $k' = (V_e - V_m)/V_m$ e ϕ é a razão cromatográfica das fases V_s/V_m .

Para a dedução das equações (48) e (49), algumas condições foram estabelecidas:

1. Compostos que interagem positivamente (ligam-se) com as micelas, exibem um decréscimo na retenção com o aumento da concentração do surfactante na fase móvel;
2. Há apenas uma forma do soluto presente sobre o intervalo de concentração de surfactante investigado;
3. O soluto forma uma espécie de complexo com a micela com estequiometria 1:1;
4. Os solutos que não se ligam às micelas apresentam retenção constante (seu volume de eluição é praticamente igual ao volume morto);
5. Os parâmetros da micela (cmc, tamanho e forma dos agregados, N_{ag} , etc.) não se alteram na presença de solutos sob o intervalo da concentração de surfactante investigada;
6. Acima da cmc, a adsorção do surfactante na fase estacionária é tida como constante uma vez que a concentração de moléculas livres do surfactante permanece constante. Isto implica que o termo K_{SW} não varia com a mudança na concentração de surfactante;

A equação (49) pode ser simplificada numa forma mais prática, fazendo-se as devidas modificações com base no modelo geral de equilíbrio secundário em cromatografia (FOLEY & MAY, 1987a e b). Na expressão abaixo, considerou-se o fato de que o complexo soluto-micela não é retido, já que a micela é um componente da fase móvel (FOLEY, 1990):

$$\frac{1}{k'} = \left(\frac{1}{K_{SW}} \right) (1 + K_{MW} C_D) \quad (50)$$

e então plotando-se $1/k'$, que pode ser medido experimentalmente, versus C_D , que é sabido, obtém-se uma linha reta em que K_{SW} pode ser calculado pela intersecção da curva e K_{MW} pode ser calculado pela razão da inclinação da curva sobre essa intersecção. Tecnicamente K_{SW} significa o coeficiente de partição entre a micela e a água *por monômero de surfactante*. Para se obter o coeficiente de partição real (por micela) deve-se multiplicar o valor de K_{MW} pelo número de agregação N_{ag} da micela.

É importante destacar que as considerações feitas até aqui são válidas para compostos neutros e que o modelo apresentado para a partição destes é abordado neste estudo. Uma abordagem mais complexa é necessária para descrever o comportamento cromatográfico de solutos carregados na presença de micelas iônicas, onde a influência de equilíbrios de ácidos e bases fracas e seus conjugados entram em jogo.

A MLC oferece uma série de vantagens em relação a outros métodos cromatográficos (BASOVA et al., 1999). Primeiro, é possível realizar a separação simultânea de uma mistura de solutos iônicos e não-iônicos, devido à natureza dual dos surfactantes em possuir tanto regiões hidrofóbicas quanto hidrofílicas. Segundo, devido ao fato das micelas aumentarem a solubilidade de solutos neutros em água, elas podem atuar como modificadores orgânicos. Em terceiro, é possível influenciar efetivamente a seletividade em MLC por ela depender de um número grande de parâmetros: natureza do surfactante (diferentes tipos e cargas) e concentrações, adição ou não de modificadores orgânicos (álcoois de cadeia pequena), força iônica (sais aditivos) e pH, além da natureza da fase estacionária. Em quarto, fluidos biológicos podem ser injetados diretamente numa coluna cromatográfica sem precipitação preliminar de proteínas, porque surfactantes aniônicos ou não-iônicos são capazes de solubilizá-las. Em quinto, a sensibilidade de determinação é incrementada, uma vez que a intensidade

de luminescência, fosforescência e absorção são influenciadas para muitas substâncias quando em presença de surfactantes. Em sexto, o uso de gradientes micelares pode promover separações rápidas já que não há necessidade de condicionamento de coluna uma vez que a concentração do surfactante livre na solução é virtualmente constante após o processo de equilíbrio com o surfactante a partir da CMC. Por último, já foi demonstrada a correlação entre a retenção e coeficientes de partição no sistema água-octanol para atividade biológica. Nesse contexto, a MLC pode ser útil para estimativas de hidrofobicidades de solutos e predição de atividade biológica.

1.7 MEDIDAS DE SUPRESSÃO DE FLUORESCÊNCIA (SF)

Estes experimentos consistem em medidas envolvendo fenômenos fotoquímicos, ou seja, aqui as reações são iniciadas por moléculas excitadas eletronicamente. Um fotoproceto primário consiste na absorção de um fóton para criar uma molécula fotoexcitada, seguido de emissão de freqüências determinadas. Para moléculas poliatômicas e moléculas no estado condensado, o excesso de energia vibracional ganha numa transição vibrônica (vibracional e eletrônica) é rapidamente perdido para a vizinhança num intervalo de tempo de cerca de 10^{-13} s. A molécula permanece no nível vibracional zero do primeiro estado excitado por cerca de 10^{-8} s para transições permitidas e um pouco mais para transições parcialmente proibidas. Se o retorno ao estado fundamental for permitido através de transição radiativa, ocorre emissão de fluorescência.

Um processo de supressão é definido como aquele que compete com um processo de emissão espontânea e, como tal, encurta o tempo de vida da molécula emissora. Uma variedade grande de interações moleculares pode resultar em supressão. Podem-se incluir reações a partir de estados excitados, rearranjos moleculares, transferência de energia, formação de complexos no estado fundamental, reações de propriedades ópticas e supressão colisional (LAKOVICZ, 1999). Em reações de supressão envolvendo processos

de transferência de energia ou de elétrons, ocorre eventualmente a formação de *exciplexos* (complexos transientes), cuja emissão característica pode diferir daquela da molécula original.

A supressão de fluorescência foi largamente estudada tanto como fenômeno fundamental quanto como fonte de informação acerca de sistemas bioquímicos. As aplicações em bioquímica da supressão são devidas à função particular de interações moleculares em fenômenos de supressão. Tanto a supressão estática quanto a dinâmica requer contato molecular entre sonda (fluoróforo) e supressor. No caso da supressão colisional, o supressor deve se difundir em direção à sonda durante o tempo de vida do estado excitado. Dado o contato, a sonda retorna ao estado fundamental, sem emissão de fóton. Em geral, a supressão ocorre sem qualquer mudança permanente nas moléculas, quer dizer, sem uma reação fotoquímica. No caso da supressão estática, um complexo é formado entre a sonda e o supressor, e o complexo é não-fluorescente. Para processos dinâmicos ou estáticos, sonda e supressor devem estar em contato. Esse requerimento resulta em numerosas aplicações da supressão. Por exemplo, medidas de supressão podem revelar a acessibilidade de fluóforos a supressores. Considere-se, então, uma sonda ligada a uma proteína ou a uma membrana. Se a proteína ou membrana é impermeável ao supressor, e o fluoróforo está localizado no interior da macromolécula, então nem a supressão colisional ou a estática podem ocorrer. Por essa razão, estudos de supressão podem ser usados para revelar a localização de sondas em proteínas e membranas e as permeabilidades de prótons e membranas a supressores (EFTINK & GHIRON, 1981). Adicionalmente, a velocidade de supressão colisional pode ser usada para se determinar o coeficiente de difusão do supressor. Uma vez que sistemas micelares são bastante semelhantes a estes últimos, ou mesmo usados para mimetizar sua bioquímica, as mesmas observáveis podem ser aplicadas às micelas (ENCINAS & LISSI, 1982; MALLIARIS, 1987).

É importante notar que o fenômeno de supressão colisional resulta em expansão do volume e da distância dentro da solução, que afetam as observáveis experimentais. Com a

introdução de sondas com tempo de vida longa, de microssegundos, a difusão sobre distâncias grandes puderam ser observadas. Assim, a supressão de fluorescência pode revelar a difusão de supressores sobre distâncias moderadamente grandes, comparáveis ao tamanho de proteínas e membranas (EFTINK & SELVIGE, 1982; SONTAG et al., 1993; XING et al., 1995). A situação é diferente quando se considera um processo de relaxação de solvente. Mudanças espectrais devido à reorientação das moléculas do solvente ocorrem em princípio pela formação de uma envoltória do solvente imediatamente adjacente à sonda (WARE et al., 1971).

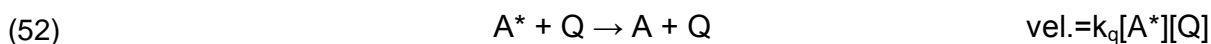
Uma grande variedade de compostos pode agir como supressores. Um dos supressores colisionais mais conhecidos é o oxigênio molecular, que suprime praticamente qualquer fluoróforo. Por isso, é necessário remover o oxigênio dissolvido, dependendo da amostra investigada, para se obter rendimentos quânticos ou tempos de vida de fluorescência razoáveis. Acredita-se que o mecanismo mais provável seja a de que o oxigênio paramagnético cause à sonda um processo de cruzamento inter-sistema ao estado triplete (KASHA, 1952).

Um tipo de supressão que é usada neste estudo é devido a átomos pesados como iodeto ou brometo. Compostos halogenados como tricloroetanol e bromobenzeno podem também atuar como supressores. A supressão por esses átomos pesados podem resultar num cruzamento intersistema a um estado triplete excitado, promovido pelo acoplamento spin-órbita da sonda excitada (singlete) e o halogênio (KASHA, 1952). Já que a emissão a partir do estado triplete é baixa, a emissão triplete é largamente afetada por outros processos.

A concentração da molécula excitada na ausência de qualquer mecanismo de supressão é dada por:

$$[A^*]^0 = \frac{I_a}{k_f + k_{IC} + k_{ISC}} \quad (51)$$

Se uma molécula supressora é adicionada à solução, a supressão de fluorescência através de uma etapa bimolecular é dada por:



e a concentração do emissor $[A^*]$ na presença do emissor passa a ser igual a:

$$[A^*] = \frac{I_a}{k_f + k_{IC} + k_{ISC} + k_q[Q]} \quad (53)$$

Sendo $[A^*]^o$ e $[A^*]$ as concentrações do emissor na ausência e na presença do supressor, a eficiência quântica correspondente será:

$$\phi_f^o = k_f[A^*]^o / I_a = k_f / (k_f + k_{IC} + k_{ISC}) \quad (54)$$

$$\phi_f = k_f[A^*] / I_a = k_f / (k_f + k_{IC} + k_{ISC} + k_q[Q]) \quad (55)$$

A relação entre os dois rendimentos conduz a uma expressão prática conhecida como equação de Stern-Volmer, segundo:

$$\frac{\phi_f^o}{\phi_f} = \frac{k_f + k_{IC} + k_{ISC} + k_q[Q]}{k_f + k_{IC} + k_{ISC}} = 1 + k_q[Q] / (k_f + k_{IC} + k_{ISC}) \quad (56)$$

$$= 1 + k_q \tau [Q] = 1 + K_{SV}[Q] \quad (57)$$

K_{SV} é a constante de Stern-Volmer e significa a razão entre a constante de supressão bimolecular e a constante de decaimento unimolecular, com a dimensão de L/mol. Significa a competição entre os dois caminhos de decaimento e assume assim a mesma natureza de uma constante de equilíbrio. A expressão de Stern-Volmer tem dependência linear com a concentração do supressor (Fig.11) e K_{SV} é obtido pela inclinação da curva do gráfico de (ϕ_f^o/ϕ_f) por $[Q]$.

Para o caso do mecanismo acima aplicado a um meio contendo moléculas anfifílicas como solvente, aplicou-se as relações de Encinas e Lissi para a supressão de um emissor micelizado, de modo a se determinar constantes de partição de moléculas neutras na fase aquosa e do supressor entre a fase aquosa e a pseudo-fase micelar (ENCINAS & LISSI, 1982).

Nesse caso, a molécula excitada incorporada completamente na pseudo-fase micelar e o supressor Q se distribuem entre a pseudo-fase e a fase aquosa. Assim, as relações dos

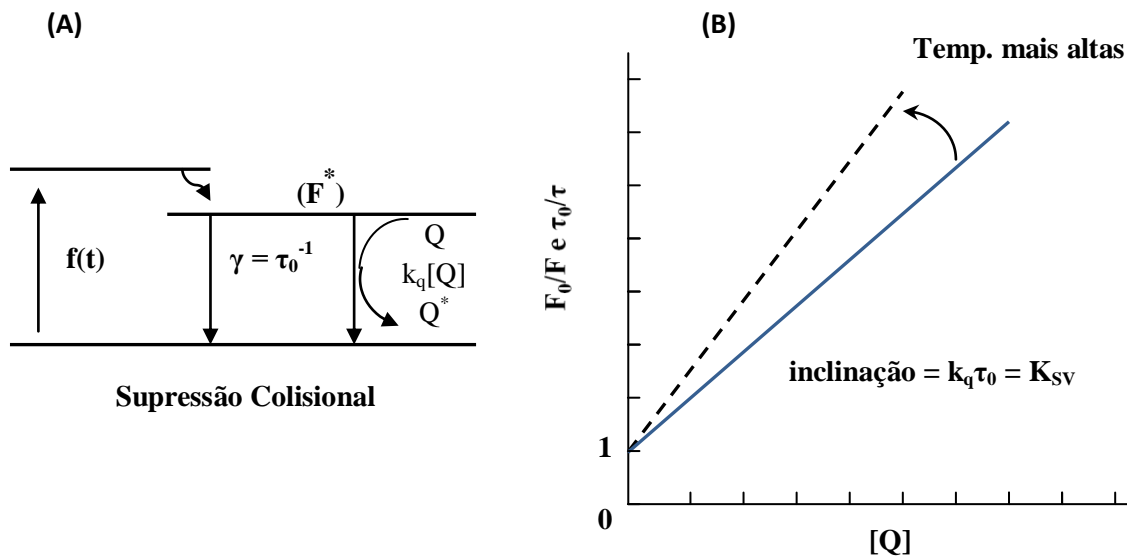


Figura 11: Representação em diagrama (A) e gráfica (B) do processo de supressão de fluorescência.

rendimentos vista antes (ϕ_f°/ϕ_f) serão determinadas apenas pela concentração média do supressor na pseudo-fase (ou seja, medido pelo número de ocupação média das moléculas do supressor por micela, $\langle n \rangle$). Aqui, a relação entre (ϕ_f°/ϕ_f) e $\langle n \rangle$ é independente do mecanismo de supressão, da eficiência quântica e do tipo de estatística envolvida na distribuição do supressor.

1.8 MEDIDAS DE SOLUBILIZAÇÃO POR SATURAÇÃO (SS)

A incorporação de solutos que contenham grupos cromofóricos pode ser analisada quantitativamente através de medidas espectroscópicas sensíveis a variações de concentração, como no UV-VIS. A adição de detergente à solução aquosa destes solutos resulta no deslocamento do máximo de absorção do espectro. Quando o soluto estiver totalmente incorporado à micela, saturando-a, o deslocamento não será mais observado. Neste ponto, é bastante conveniente a determinação do coeficiente de partição K_S , estimados a partir da equação:

$$\frac{[S]_{Det}}{[S]_W} = 1 + K_S C_D \quad (58)$$

Os valores de K_S podem então ser obtidos pela inclinação do gráfico da razão das intensidades entre as solubilidades de saturação do soluto na presença ($[S]_{Det}$) e ausência ($[S]_W$) do detergente em função da concentração total do detergente micelizado ($[C_D]$). Para isso, foram utilizadas algumas informações referentes aos solutos utilizados segundo a Tabela 7:

Tabela 7: Solutos analisados pelo método de Supressão em Saturação (SS), comprimentos de onda, valores utilizados de absorvidade molar e valores para solubilidade em água dos solutos com base em Almgren *et al.* (1979).

Soluto	λ (nm)	$\log \epsilon_0$	$[S_0]$
pireno	336	4.506	6.0×10^{-7}
antraceno	358	3.901	2.2×10^{-7}
bifenilo	256	4.047	5.5×10^{-6}
perileno	434	4.522	1.6×10^{-9}

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a análise das LSER para a incorporação de uma série de solutos em surfactantes não iônicos da família dos alcoóis secundários etoxilados. Para isso, é de importância analisar as diferenças ocasionadas pela cadeia hidrofílica de OE e tamanho da micela sobre as variáveis preditivas que caracterizam um processo de solvatação.

Este trabalho visa, com isso, ampliar o estudo de tipos de surfactantes pelo grupo do LADIM. Micelas não iônicas ainda não foram bem caracterizadas pelo grupo de maneira qualitativa quanto ao modelo proposto, ao contrário de sistemas carregados como aqueles compostos por micelas aniônicas, como SDS e efeito de sais SDS/NaCl (QUINA et al., 1995) ou efeitos de adição de polímero SDS/PEG/NaCl (LEIVA, 1996) ou de sistemas micelares catiônicos de CTAB e efeitos da formação de micelas mistas CTAB/Brij-35 (RODRIGUES, 1995). Recentemente o comportamento de tensoativos não iônicos foi analisado quanto ao papel do tamanho da cabeça hidrofílica e relações com eficiência de limpeza para aplicações comerciais (ARGENTON, 2009).

Para o sistema micelar escolhido (Tergitol 15-S) é de interesse observar qualitativamente se as relações lineares encontradas podem ou não indicar diferenças na capacidade de solubilização e também indicação de alterações no sítio de solubilização. Essas observações podem dar *insights* importantes sobre as contribuições mais destacadas dos descritores utilizadas quando alterações no tamanho, na relação cabeça hidrofílica/cauda hidrofóbica, nas propriedades de polarização do meio micelar e na interação com o meio aquoso passam a reger um processo de solvatação.

3. EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Solventes Orgânicos e Solutos

Para limpeza, diluição ou preparação de soluções foram utilizados os seguintes solventes orgânicos: Methanol HPLC grade (Merck e Burdick & Jackson), Acetonitrile HPLC grade (Carlo Erba e Mallinckrodt); como solutos ou aditivos foram utilizados os seguintes compostos sem prévia purificação: iodometano 99% (Sigma-Aldrich), iodoetano 99% (Sigma-Aldrich), iodopropano 99% (Sigma-Aldrich), iodopentano 99% (Sigma-Aldrich), naftaleno grau cintilante (Sigma-Aldrich), tetracloreto de carbono para espectroscopia (Merck), 1,2-dibromobenzeno 98% (Sigma-Aldrich), 1,3-dibromobenzeno 97% (Sigma-Aldrich), 1,4-dibromobenzeno 99% (Sigma-Aldrich), benzeno P.A. (Merck), tolueno P.A. (Merck), etilbenzeno 99% (Sigma-Aldrich), propilbenzeno 99% (Sigma-Aldrich), 2-naftol para síntese (Merck), p-toluidina 98% (Acros), propanona P.A. (Merck), butanona P.A. (Merck), 2-pentanona 97% (Sigma-Aldrich), álcool isopropílico P.A. (Merck), etanol absoluto (Carlo Erba), pireno 98% (Sigma-Aldrich), antraceno 99% (Sigma-Aldrich), bifenilo 98% (Sigma-Aldrich), perileno 99% (Sigma-Aldrich), ácido benzóico 98% (Fluka), o-cresol 99% (Acros), fenol 99% (Merck), benzaldeído 98% (Acros), m-cresol 98% (Acros), acetofenona 99% (Sigma-Aldrich), pirrol 98% (Acros), p-cresol 99% (Acros).

3.1.2 Surfactantes – Soluções Aquosas

Os surfactantes utilizados foram gentilmente cedidos pela DOW Brasil S.A. e utilizados como recebidos: Tergitol 15-S-5 álcool secundário de n-dodecil polioxietileno (P.M. = 421g/mol), Tergitol 15-S-7 álcool secundário de n-dodecil polioxietileno (P.M. = 508 g/mol), Tergitol 15-S-15 álcool secundário de n-dodecil polioxietileno (P.M. = 861 g/mol), Tergitol 15-S-30 álcool secundário de n-dodecil polioxietileno (P.M. = 1522 g/mol).

Todas as soluções aquosas diluídas de surfactantes foram preparadas com água ultrapura 18.2 MΩ/cm² Milli-Q em Sistema Direct-Q3® (Millipore), filtradas em membrana de nitrato de celulose 0.45µm em sistema à vácuo e submetidas a agitação em sistema de ultrassom.

3.1.3 Surfactantes – Espectro de RMN

Para se avaliar a pureza dos detergentes comerciais, a série de Tergitois NP (Dow Química) foi submetida a análises de RMN-¹H em aparelho Gemini Varian 200MHz. Nos espectros apareceram apenas as assinaturas características do padrão espectral para esses compostos (RIBEIRO & DENNIS, 1975). O número de unidades de oxietileno OE da cadeia hidrofílica foi estimado pela razão dos picos em torno de 3.75ppm dos H de etileno em relação a outros H, como os do grupo aromático ou da cauda alquílica. As relações indicaram pouca presença de polidispersibilidade e se aproximaram do valor real, indicado no rótulo. Na Fig.12 é apresentado o espectro para NP-30 solução 40 mM em CDCl₃.

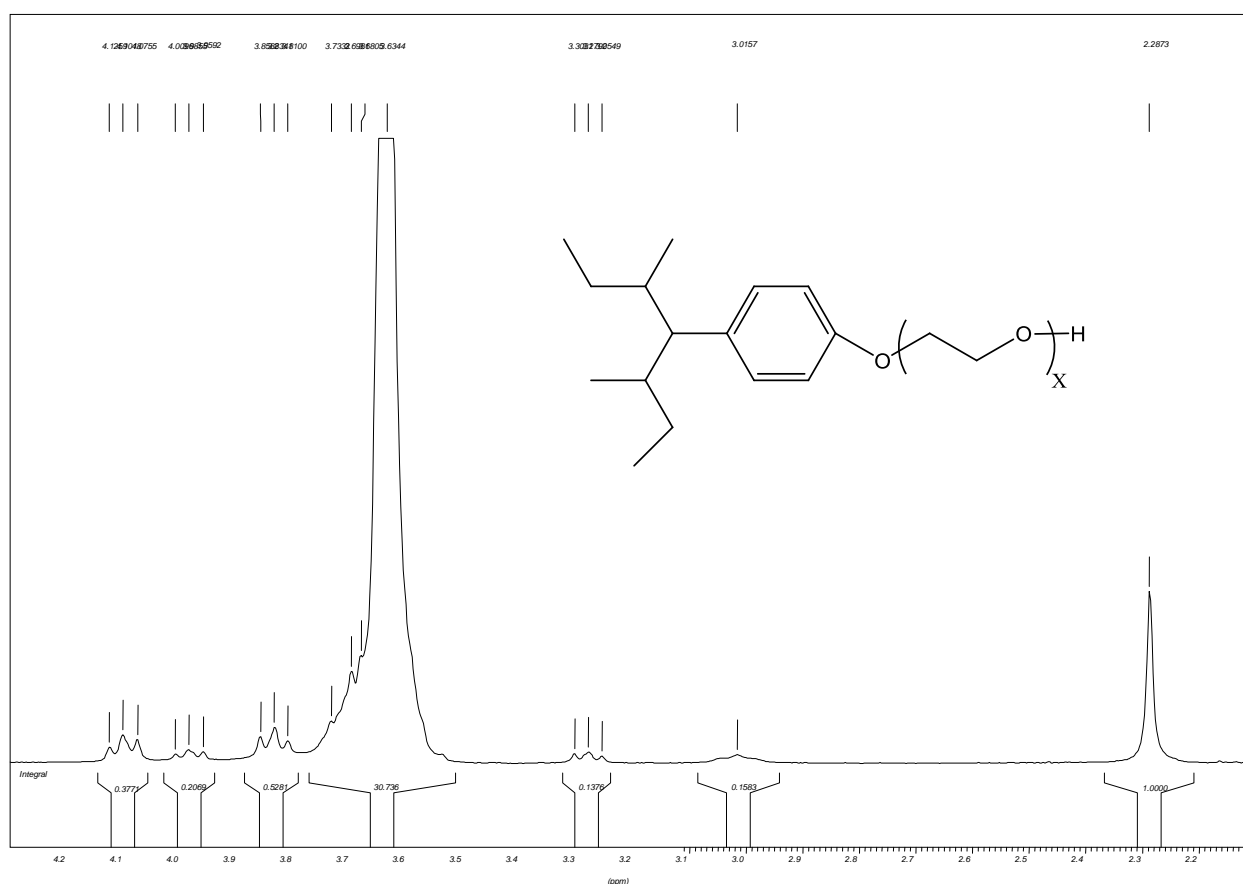


Figura 12: Espectro de RMN-¹H para Tergitol NP-30 (X=30) em CDCl₃.

Verificou-se, porém, que os detergentes da série NP interferiam na mesma faixa de absorção para alguns solutos utilizados ($\lambda=254\text{nm}$). Por isso, foram substituídos pelos Tergitóis do grupo 15-S-X. Esses apresentaram pureza semelhante, pouca condutividade e pH em torno de 6,8 em soluções diluídas.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Análise da Fase Vapor por Cromatografia Gasosa (*Headspace Analysis*)

Parte das análises de cromatografia gasosa foi realizada em cromatógrafo a gás Shimadzu 17A modelo GC-QP5050A equipado com detector por ionização de chama (FID) e acoplado a um carrossel programável de amostras, do tipo Headspace Sampler HSS-4A (Fig.13a). O aparelho é dotado de coluna capilar (30m de comprimento, 0.25mm de D.I. e 0.25 μm de espessura de filme) de baixa polaridade (5% fenil, 95% metil-siloxano). A temperatura do forno foi estabilizada durante 2 minutos e a programação seguiu procedimento específico para cada grupo de amostras, como exemplificado a seguir (seção 3.2.1a e 3.2.1b). O meio micelar consistia de soluções de Tergitol tipo 15-S-05, 15-S-07, 15-S-15 e 15-S-30 não-iônico, em concentrações de 10 a 40mM. He foi utilizado como gás de arraste na razão de 0.90mL/min. Outra parte dos experimentos foi realizada em aparelho Perkin-Elmer Clarus GC/MS 600C (Fig.13b), equipado com detector tipo Espectrômetro de Massas Quadrupolar, no modo de detecção por Impacto de Elétrons (EI). O equipamento é acoplado a um amostrador automático programável CTC CombiPAL dotado de unidade de injeção Headspace MSH02-00B, utilizando-se seringa de 2,5ml tipo *gas-tight* injetadas em *vials* de 20ml acondicionados em incubadora de agitação orbital para 6 posições. A coluna utilizada nesse aparelho era do tipo capilar Elite-5ms (5% difenil 95% dimetilpolisiloxano, 60m de comprimento, 0.32mm de diâmetro interno e 1.00mm de espessura de filme), com limites de operação de -60 a 325/350°C de temperatura. O meio micelar consistia de soluções de Tergitol tipo 15-S-05, 15-S-07, 15-S-15 e 15-S-30 não-iônico, em

concentrações de 10 a 40mM. He foi utilizado como gás de arraste na vazão de 1.50 mL/min.



Figura 13: Aparelho Shimadzu 17A modelo GC-QP5050A com detector por ionização de chama (FID) (a). Aparelho Perkin-Elmer Clarus GC/MS 600C, com detector tipo Espectrômetro de Massas Quadrupolar (b).

3.2.1a n-Alquilbenzenos:

10 μL dos solutos benzeno, tolueno, etilbenzeno e 7,5 μL de propilbenzeno foram diluídos em 1L de água e deixados em equilíbrio durante a noite, a temperatura ambiente (25°C), sendo a solução agitada suavemente em agitador magnético. Nenhum sobrenadante foi detectado no dia seguinte. As concentrações e as frações molares respectivas em solução foram $1,13 \times 10^{-4}\text{M}$ e $2,03 \times 10^{-6}$ para benzeno, $9,40 \times 10^{-5}\text{M}$ e $1,70 \times 10^{-6}$ para tolueno, $8,17 \times 10^{-5}\text{M}$ e $1,47 \times 10^{-6}$ para etilbenzeno e $5,4 \times 10^{-5}\text{M}$ e $9,72 \times 10^{-7}$ para propilbenzeno.

As adições foram feitas com solução diluída dos surfactantes Tergitol 15-S-5, 15-S-7, 15-S-15 e 15-S-30 (cmc 6.5, 6.9, 7.5 e $10.6 \times 10^{-5}\text{M}$, respectivamente), compreendendo concentrações pré-micelares até as localizadas dentro da faixa do primeiro cmc (0,035 mM até 0,35 mM).

À 8mL de solução aquosa dos solutos em *vials* de 20 mL adicionaram-se quantidades adequadas dos surfactantes. Os *vials* foram lacrados com septos de borracha, com superfície de teflon, próprios para a injeção no cromatógrafo. Os frascos

foram termostatzados por 25 min. em diferentes temperaturas antes da injeção. Alíquotas de 0,4 mL foram injetadas para análise.

Os parâmetros experimentais são os indicados abaixo:

Parâmetro	Valor
Temperatura do Injetor (°C)	200
Temperatura do Detector (°C)	200
Temperatura da Coluna (°C)	85
Temperatura do Forno (°C)	90
Fluxo da Coluna (mL/min)	0,9
Pressão da Coluna (kPa)	80
Razão do Divisor (1:X)	10
Temperatura do frasco (°C)	40
Temperatura da seringa (°C)	50
Condicionamento do <i>vial</i> (min)	25
Gás de arraste	He

3.2.1b Cetonas:

2mL de propanona, 2mL de butanona e 1mL de 2-pentanona foram diluídos em 100 mL de água e deixados em equilíbrio durante a noite, a temperatura ambiente (25°C), a solução sendo agitada suavemente em agitador magnético. Nenhum sobrenadante foi detectado no dia seguinte. Uma alíquota de 10 mL dessa solução foi transferida e avolumada em balão de 100mL. Da solução resultante, foram transferidos 2mL para um balão volumétrico de 100mL e avolumado até a solução final. As frações e as concentrações molares resultantes foram, respectivamente, $9,80 \times 10^{-6}$ e 0,554 mM para propanona, $8,05 \times 10^{-6}$ e 0,446 mM para butanona e $3,40 \times 10^{-6}$ e 0,189 mM para 2-pentanona.

As adições foram feitas com solução diluída do surfactantes Tergitol 15-S-5, 15-S-7, 15-S-15 e 15-S-30 (cmc 6.5, 6.9, 7.5 e $10.6 \times 10^{-5} \text{M}$, respectivamente), compreendendo concentrações finais entre 3 e 40 mM.

À 12mL de solução aquosa dos solutos em *vials* de 20 mL adicionaram-se quantidades adequadas dos surfactantes. Os *vials* foram lacrados com septos de borracha, com superfície de teflon, próprios para a injeção no cromatógrafo. Os frascos foram termostatizados por 25 minutos em diferentes temperaturas antes da injeção. Alíquotas de 0,4 mL foram injetadas para análise.

Os parâmetros experimentais são os indicados abaixo:

Parâmetro	Valor
Temperatura do Injetor (°C)	150
Temperatura do Detector (°C)	200
Temperatura da Coluna (°C)	85
Temperatura do Forno (°C)	50
Fluxo da Coluna (mL/min)	0,9
Pressão da Coluna (kPa)	80
Razão do Divisor (1:X)	10
Temperatura do frasco (°C)	40
Temperatura da seringa (°C)	50
Condicionamento do <i>vial</i> (min)	25
Gás de arraste	He

3.2.2 Análises de Cromatografia Líquida Micelar (MLC)

As análises foram feitas num cromatógrafo Shimadzu HPLC, consistindo de uma bomba do tipo LC-9A, injetor Rheodyne Model 7125 com *loop* de injeção de 20 μ L, um detector espectrofotométrico UV-VIS do tipo SPD-6AV, uma unidade de controle SCL-6B, e um processador de dados Chromatopack C-R4A. A coluna utilizada (4.6 x 150 mm² Aldrich Hypersil MOS, 5 μ m de tamanho de partícula) e as soluções utilizadas como

fase móvel foram mantidos à temperatura constante de 30°C. A coluna foi previamente lavada (fluxo de 1mL/min) com metanol por 60 minutos, 50:50 metanol/água por 30min., e com água por mais 60 minutos. Os solutos foram dissolvidos na fase móvel micelar para injeção, eluídos a uma vazão de 1.0mL/min. e detectados em 254nm por espectrofotômetro. Os fatores de capacidade (k') foram calculados por meio da relação $k'=(t_R - t_D)/t_0$, em que t_R é o tempo de retenção observado do soluto, t_D é o tempo morto total do sistema (devido aos volumes mortos da coluna mais conexões) e t_0 é o tempo morto real da coluna. O tempo morto ou inerte total do sistema ($t_D = 2.021\text{min.}$) foi determinado saturando-se a coluna com 20mM de Tergitol tipo 15-S-15, seguido de injeção de água (pico positivo em torno de 210nm) e depois injeção de 40mM de Tergitol 15-S-15 (pico positivo em torno de 210nm). O tempo extra-coluna ($t_{EC} = 0.286\text{min.}$) devido às conexões da coluna foi determinado do mesmo modo, retirando-se a coluna cromatográfica e recolocando no lugar uma junção sem volume interno unindo as duas extremidades dos tubos inox. O cálculo de t_0 então foi feito através da relação $t_0 = t_D - t_{EC}$. Os fatores de capacidade k' foram determinados em duplicata em quatro concentrações diferentes de surfactante, no intervalo de 10 a 40mM.

Em experimentos mais recentes utilizou-se equipamento HPLC Shimadzu modular (Fig.14) com a configuração seguinte: Controladora: SCL-10A vp, Bomba A: LC-20A SP, Bomba B: LC-10AD, Auto-Injetor: SIL-10A com *loop* de 50 μL , Detector UV-VIS tipo SPD-20A, Forno de Coluna: CTO-20AC SP com resolução de 0.1°C, utilizando-se as mesmas condições e procedimentos experimentais descritos acima.



Figura 14: Aparelho HPLC Shimadzu modular.

3.2.3 Medidas de Supressão de Fluorescência

Alíquotas sucessivas de uma solução estoque do soluto supressor (tetracloreto de carbono, iodeto de metila e 1-iodobutano etc.) foram adicionados a uma solução aquosa do detergente, contendo pireno (10^{-6} M) termostaticada a 25°C numa cubeta de quartzo selada. As intensidades de fluorescência de pireno (330nm para excitação e 383nm para emissão) na ausência e presença do supressor foram determinadas num espectrofotômetro de fluorescência Hitachi F-4500 (Fig.15). Os valores de K_S foram determinados pelo método de Encinas e Lissi (1982) através dos dados de intensidades de fluorescência. Ou seja, de acordo com a equação antes exposta, plotou-se I_0/I (intensidade de fluorescência na ausência e presença do supressor) em função da concentração total de supressor Q_T , obtendo-se um gráfico de Stern-Volmer para cada concentração de detergente utilizado. Para valores constantes de I_0/I , correspondentes a números de ocupação $\langle n \rangle$ constantes, cada curva do gráfico de Stern-Volmer fornece um valor de Q_T . Um gráfico destes valores de Q_T vs $[C_D]$ fornece o valor de K_S .



Figura 15: Espectrofotômetro de Fluorescência Hitachi F-4500.

3.2.4 Medidas de Solubilização por Saturação

20ml de solução dos detergentes Tergitol 15-S-5, 15-S-7, 15-S-15 e 15-S-30, nas concentrações de 10mM a 40mM, contendo excesso do soluto sólido pireno foram agitados por 4 dias em banho-maria termostaticado em 40°C. Para os solutos antraceno, bifenilo e perileno submeteu-se 100mL das soluções citadas à agitação em aparelho Sibata modelo Recipro Shaker LS-200 a 118 rpm por igual período. A solução

obtida foi centrifugada para deposição do sólido não dissolvido por 10 minutos a 5000 rpm em centrífuga Incibras Spin1 ou em centrífuga portátil Shimadzu modelo NT-4 Partner a 4000 rpm. Uma alíquota (20µL) do sobrenadante da solução resultante foi dissolvido em quantidade apropriada (2mL) de acetonitrila de grau espectroscópico (Aldrich) e a concentração de pireno dissolvido foi determinada em espectrofotômetro UV-VIS de conjunto de diodos (*diode array*) Hewlett-Packard modelo 8452A (Fig.16). As medidas para antraceno, bifenilo e perileno foram conduzidas em espectrofotômetro UV-VIS de feixe duplo Shimadzu modelo UV2100, com ou sem diluições. O comprimento de onda de análise e a respectiva absorvidade molar usada para pireno foi de 336nm com $\log \varepsilon_0 = 4.506$ (ALMGREN et al., 1979). Os valores de K_S foram obtidos pela inclinação do gráfico da razão das intensidades entre as solubilidades de saturação do soluto na presença ($[S]_{Det}$) e ausência ($[S]_W$) do detergente em função da concentração total do detergente micelizado ($[C_D]$), de acordo com a expressão seguinte:

$$\frac{[S]_{Det}}{[S]_W} = 1 + K_S C_D \quad (59)$$

O valor de solubilidade do soluto em água $[S]_W$ foi o mesmo que o considerado em Almgren et al. (1979); Karcher et al. (1985) e confirmado nesse experimento, por aproximação.



Figura16: Espectrofotômetro UV-VIS de conjunto de diodos (*diode array*) Hewlett-Packard modelo 8452A.

4. RESULTADOS

Na determinação das constantes de incorporação K_S e do $\log K_S$ e da correlação destes valores com os parâmetros da equação de Abraham (20), devem ser destacadas algumas observações importantes. Entre estas, os solutos utilizados estão limitados entre os mais de 600 compostos cujos parâmetros da equação citada já estão previamente tabelados (ABRAHAM et al., 1994). Os solutos devem apresentar diferenças estruturais significativas, de modo que os valores de A , B , S , E e V cubram uma faixa ampla para tornar válida a correlação obtida. Na Fig.17 está ilustrada a variabilidade de valores utilizada para esses descritores neste estudo. Fixadas estas condições, foram escolhidas as metodologias convenientes e empregadas já há algum tempo pelo grupo para a determinação das constantes de incorporação (seção 4.1 a 4.4).

A HSGC permite a determinação relativamente rápida de K_S e de forma automatizada, porém necessita do ajuste de vários parâmetros para que se tenha uma precisão razoável ou uma reprodutibilidade aceitável. Está limitada a compostos de diferentes volatilidades, exigindo muitas vezes a preparação em separado para determinado soluto.

A MLC pode fornecer resultados rápidos e relativamente precisos. Porém, exige certo consumo de tempo durante a limpeza e a estabilização das condições da fase móvel para as partições requeridas. Além disso, está limitada ao processo de detecção. O detector mais comum é o de absorção no ultravioleta e visível. Assim, limita-se aos compostos que absorvem nesta faixa e a surfactantes que não interfiram nela.

A SF está baseada na supressão de uma sonda fluorescente pelo soluto escolhido como supressor. Os requisitos seguidos para o método foram os de que o soluto deveria ser adequado para suprimir a sonda utilizada e, além disso, a sonda e o supressor não podiam absorver na mesma faixa de comprimento de onda.

O método de SS demanda de um intervalo de tempo de alguns dias para que se atinja o equilíbrio de saturação necessário. Porém, o método é apropriado para solutos muito pouco solúveis em água, caso particularmente inconveniente para a adoção de outros métodos como MLC ou SF, devido à falta de precisão. O método tem ainda a vantagem da simplicidade e robustez de resultados, mas é inapropriado para solutos muito solúveis.

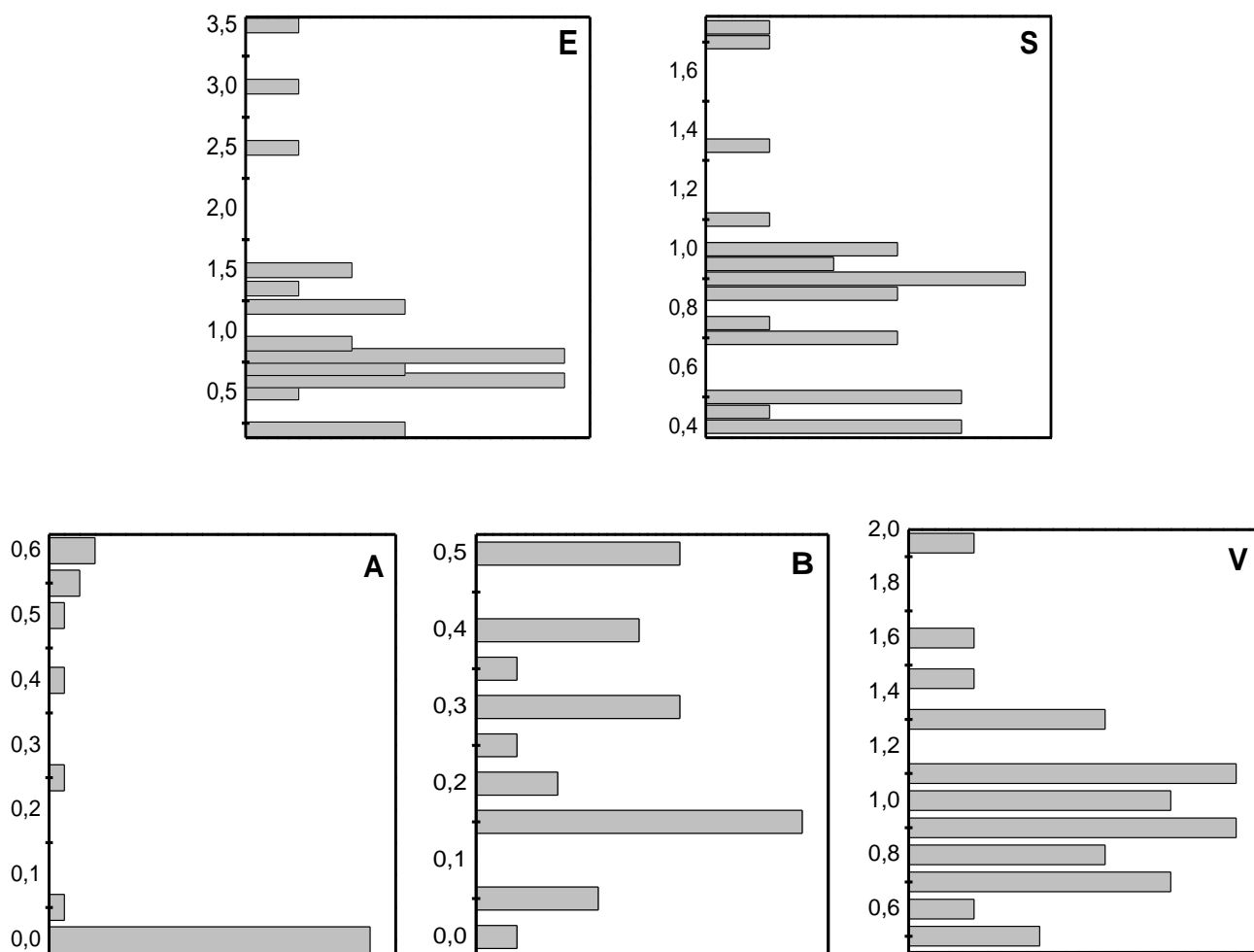


Figura 17: Diagramas de variabilidade dos descritores de Abraham utilizados neste estudo.

A reunião destes métodos possibilitou a determinação das constantes de incorporação K_S para 30 solutos, utilizando-se quatro surfactantes diferentes quanto ao número de cadeias hidrofílicas, pertencentes ao grupo Tergitol 15-S. Este número

satisfaz o requisito mínimo para que a análise de regressão múltipla linear seja significativa, uma vez que são exigidos no mínimo 20 graus de liberdade para as cinco variáveis independentes citadas acima.

Nas páginas seguintes estão representados gráficos para alguns dos solutos estudados. Em seguida, um resumo dos valores de K_S e $\log K_S$ encontrados a partir de cada método. Esses valores foram reunidos para tratamento estatístico na seção 4.5.

4.1 Cromatografia por Análise de Fase Vapor (*Headspace*)

Para HSGC, estão ilustrados os gráficos de A_0/A_i vs. C_D para os solutos propanona, butanona, pentanona, benzeno, tolueno, etilbenzeno e propilbenzeno incorporados em soluções aquosas de Tergitol 15-S-5, 15-S-7, 15-S-15 e 15-S-30 (Fig.18 a Fig.25), de acordo com a equação já citada:

$$A_0 / A_i = 1 + K_S[C_D] \quad (60)$$

onde A_0 e A_i são as áreas dos picos do soluto na ausência e presença do surfactante, respectivamente e C_D é a concentração do detergente micelizado. Nos gráficos, são de interesse apenas os valores de A_i após a formação das micelas, onde a estequiometria surfactante monomérico : soluto deixa de ser 1:1, como referido antes. Rigorosamente, o ponto de intersecção nesses gráficos ocorre depois de zero e corresponde à cmc da micela. A Tabela 8 resume os valores calculados.

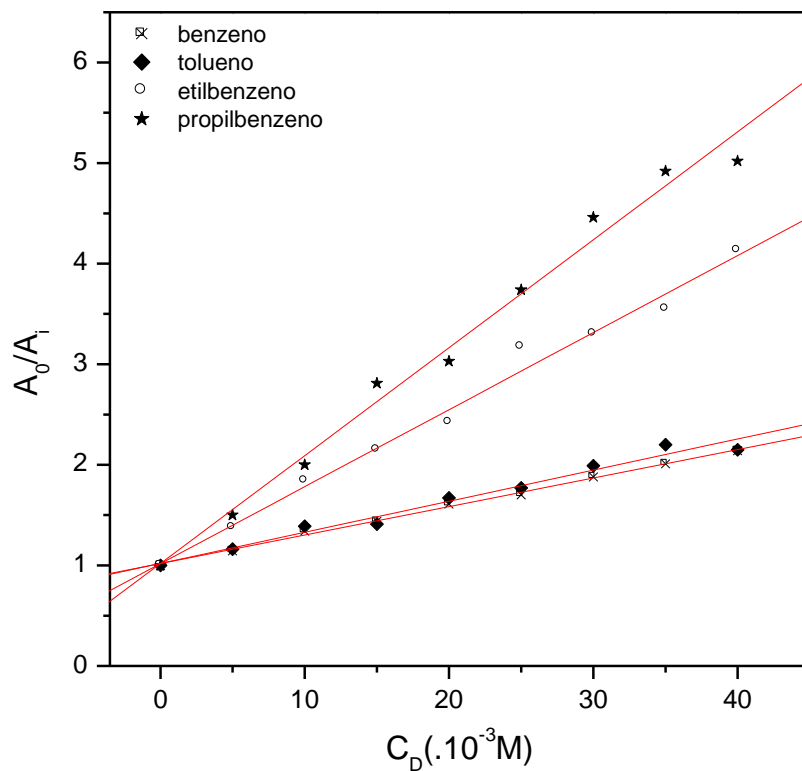


Figura 18: Gráfico de A_0/A_i vs C_D para os solutos do grupo alquilbenzenos em solução aquosa de surfactante 15-S-5 para determinação de K_S .

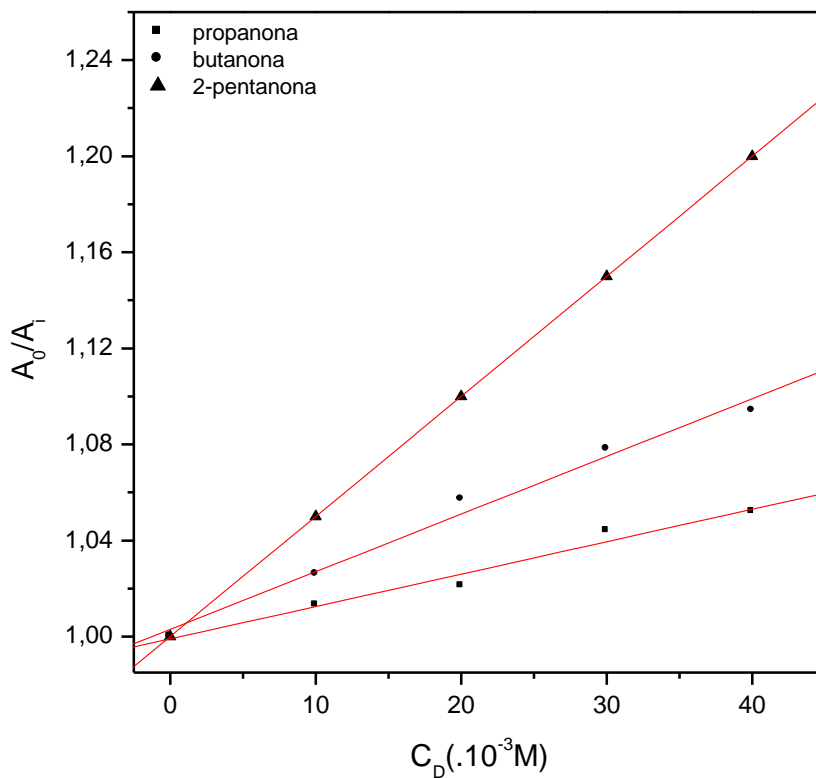


Figura 19: Gráfico de A_0/A_i vs C_D para os solutos do grupo cetona em solução aquosa de surfactante 15-S-5 para determinação de K_S .

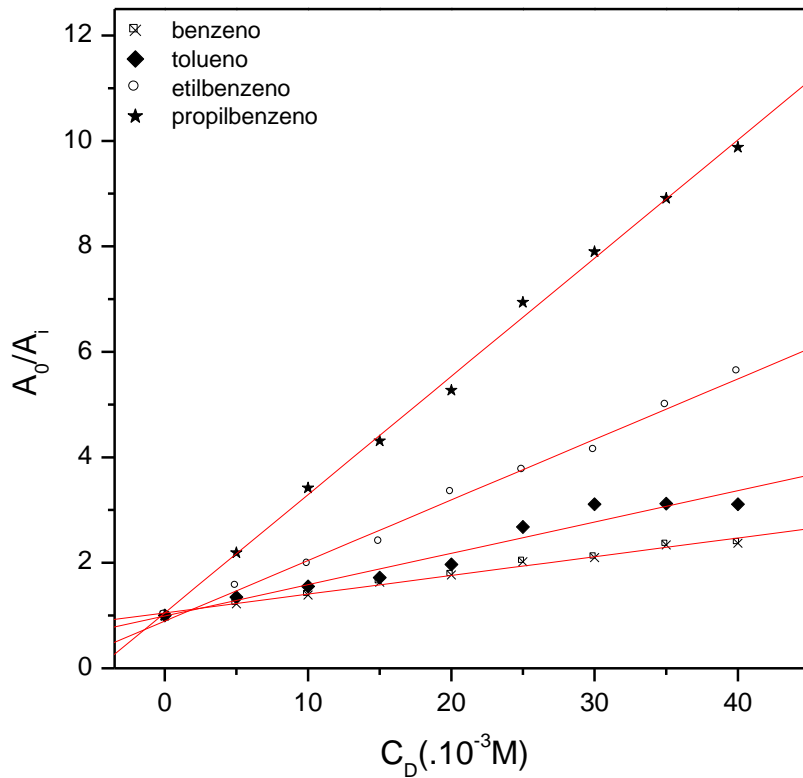


Figura 20: Gráfico de A_0/A_i vs C_D para os solutos do grupo alquilbenzenos em solução aquosa de surfactante 15-S-7 para determinação de K_S .

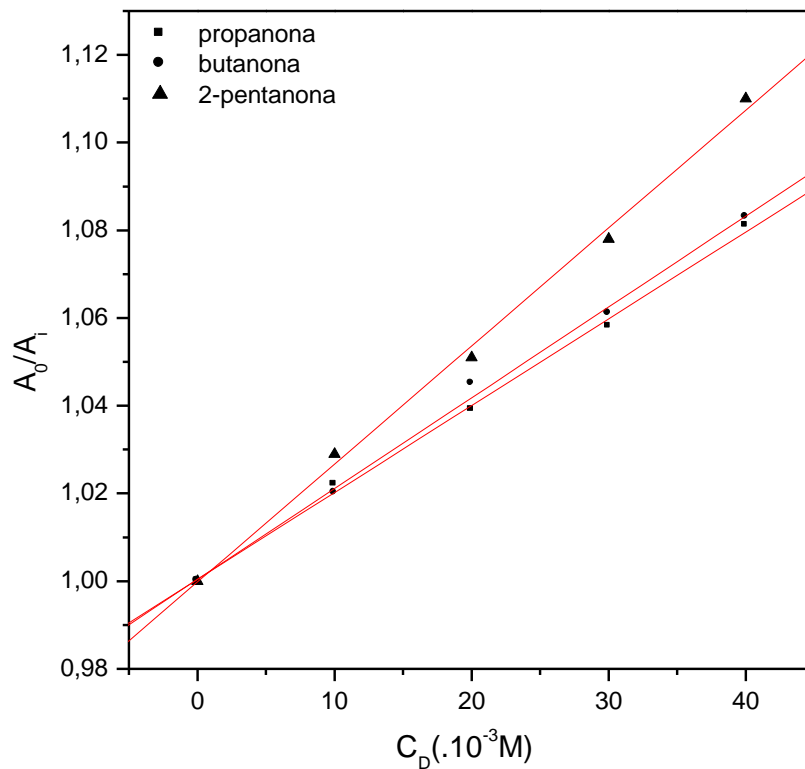


Figura 21: Gráfico de A_0/A_i vs C_D para os solutos do grupo cetona em solução aquosa de surfactante 15-S-7 para determinação de K_S .

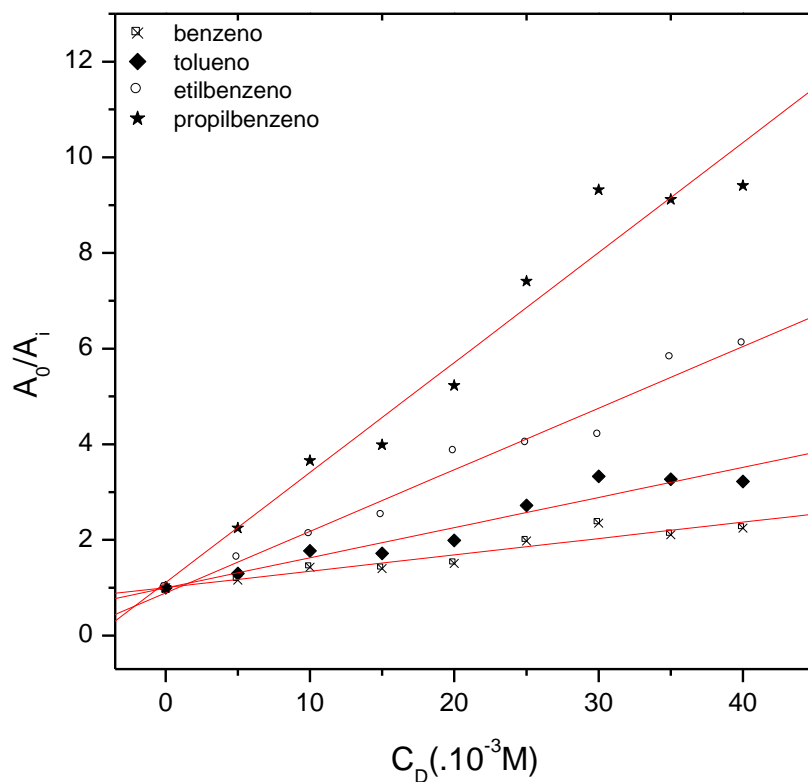


Figura 22: Gráfico de A_0/A_i vs C_D para os solutos do grupo alquilbenzenos em solução aquosa de surfactante 15-S-15 para determinação de K_S .

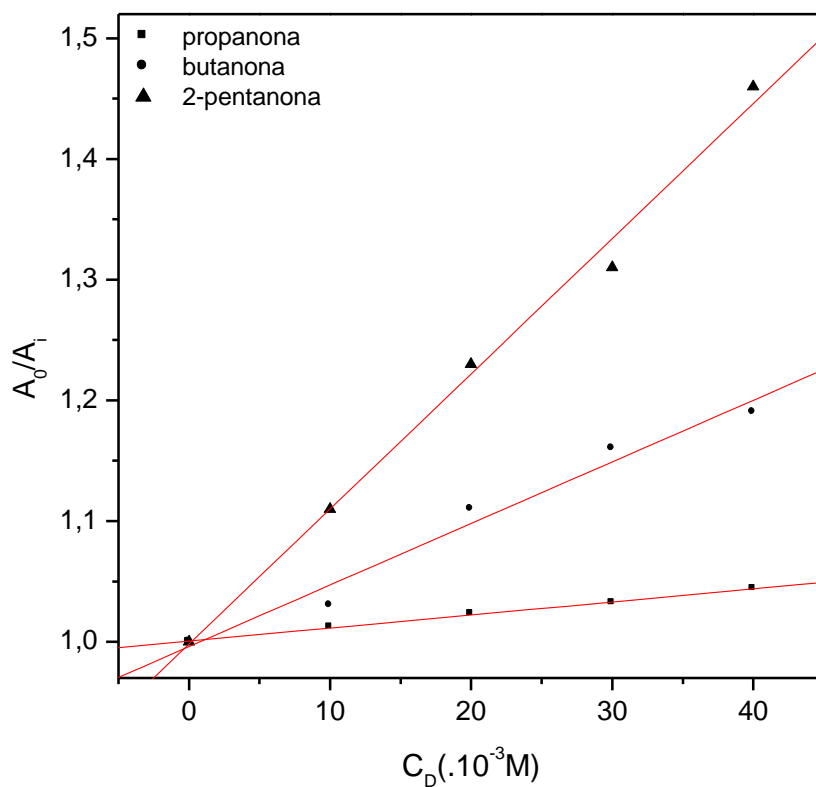


Figura 23: Gráfico de A_0/A_i vs C_D para os solutos do grupo cetona em solução aquosa de surfactante 15-S-15 para determinação de K_S .

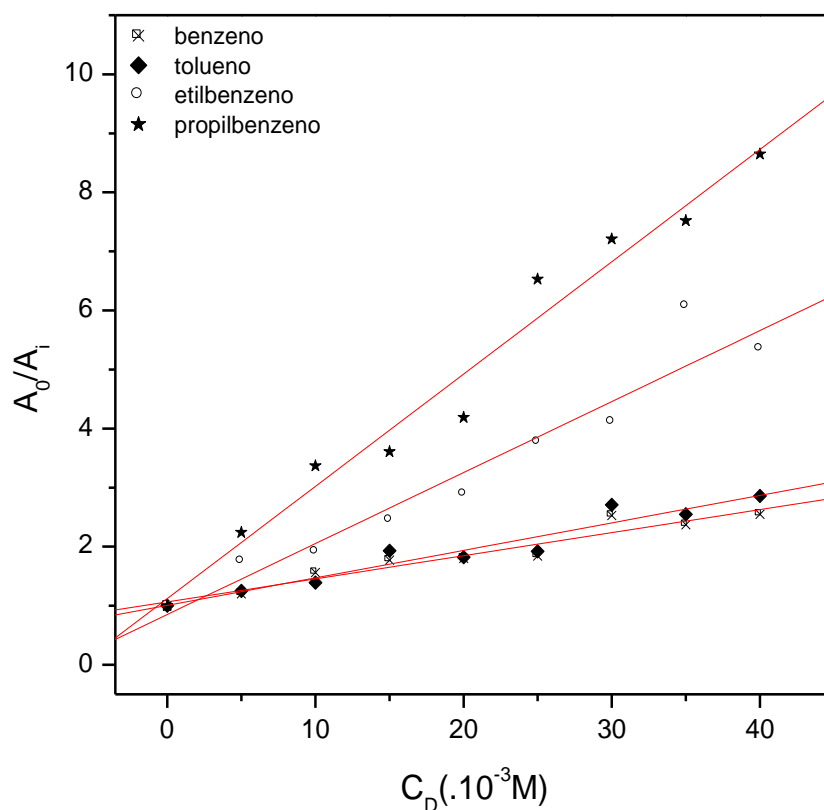


Figura 24: Gráfico de A_0/A_i vs C_D para os solutos do grupo alquilbenzenos em solução aquosa de surfactante 15-S-30 para determinação de K_S .

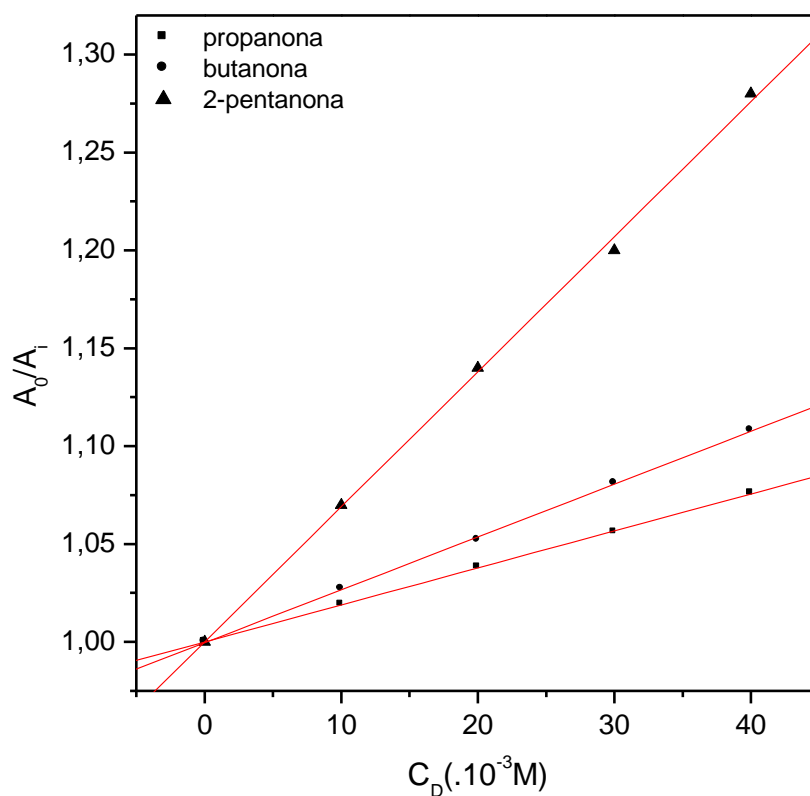


Figura 25: Gráfico de A_0/A_i vs C_D para os solutos do grupo cetona em solução aquosa de surfactante 15-S-30 para determinação de K_S .

Tabela 8: Valores de K_S e $\log K_S$ para os solutos estudados por HSGC em soluções aquosas de surfactantes do grupo dos alcoóis de n-dodecil etoxilados, tipo 15-S.

composto	Surfactante							
	15-S-5		15-S-7		15-S-15		15-S-30	
	K_S	$\log K_S$	K_S	$\log K_S$	K_S	$\log K_S$	K_S	$\log K_S$
benzeno	29	1,462	32	1,505	39	1,591	36	1,556
tolueno	25	1,398	63	1,799	64	1,806	46	1,663
etilbenzeno	71	1,851	128	2,107	144	2,158	141	2,079
propilbenzeno	119	2,075	213	2,328	207	2,316	169	2,297
propanona	1,3	0,114	2	0,301	1,1	0,041	1,9	0,279
butanona	2,6	0,415	2,1	0,322	5	0,699	2,7	0,431
pentanona	5	0,699	2,7	0,431	11	1,041	7	0,845

4.2 Cromatografia Líquida Micelar

Com base no fenômeno de partição modificado já descrito (Fig.10), Armstrong e Nome (1981) desenvolveram uma cromatografia líquida de alta eficiência, na qual a fase móvel contém surfactantes micelizados. Os solutos então se distribuem entre a fase móvel modificada pelos agregados micelares e a água e entre a água e os surfactantes livres da fase estacionária.

Plotando-se $1/k'$, medido experimentalmente (seção 3.2.2), versus C_D , que é sabido, obteve-se uma linha reta em que K_{SW} pôde ser calculado pela intersecção da curva e K_{MW} pôde ser calculado pela razão da inclinação da curva sobre essa intersecção, de acordo com a equação já deduzida antes:

$$\frac{1}{k'} = \left(\frac{1}{K_{SW}} \right) (1 + K_{MW}C_D) \quad (61)$$

Os gráficos correspondentes encontram-se nas Fig.26 a Fig.41, com valores resumidos na Tabela 9, para os solutos benzeno, 2-naftol, naftaleno, p-toluidina, tolueno, etilbenzeno, propilbenzeno, ácido benzóico, o-cresol, fenol, benzaldeído, m-cresol, acetofenona, pirrol e p-cresol nos diferentes surfactantes.

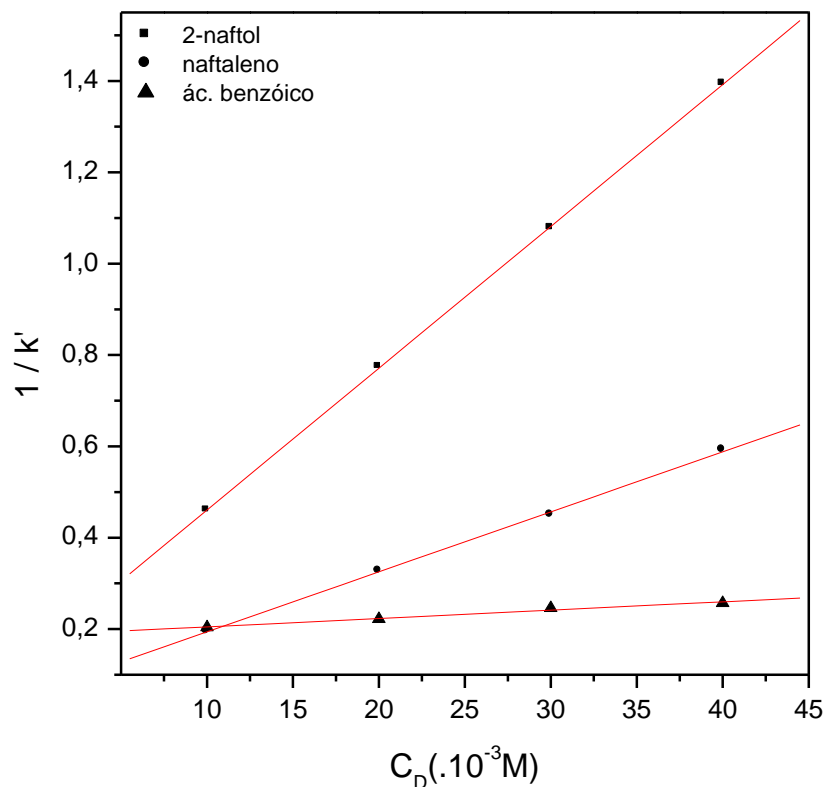


Figura 26: Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos 2-naftol, naftaleno e ácido benzóico em solução aquosa de surfactante 15-S-5 para determinação de K_{MW} .

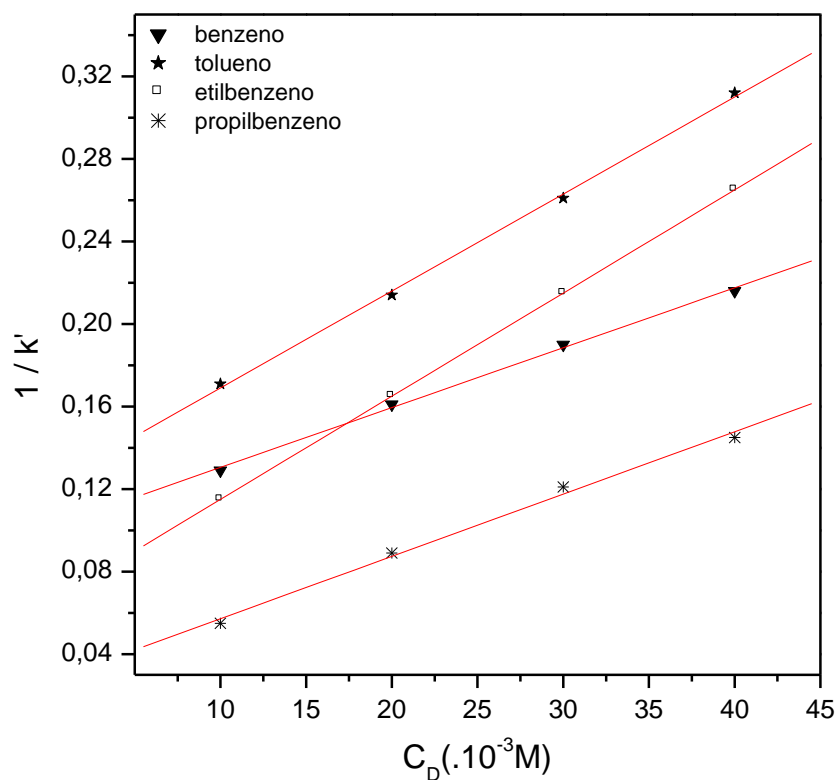


Figura 27: Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos benzeno, tolueno, etilbenzeno e propilbenzeno em solução aquosa de surfactante 15-S-5 para determinação de K_{MW} .

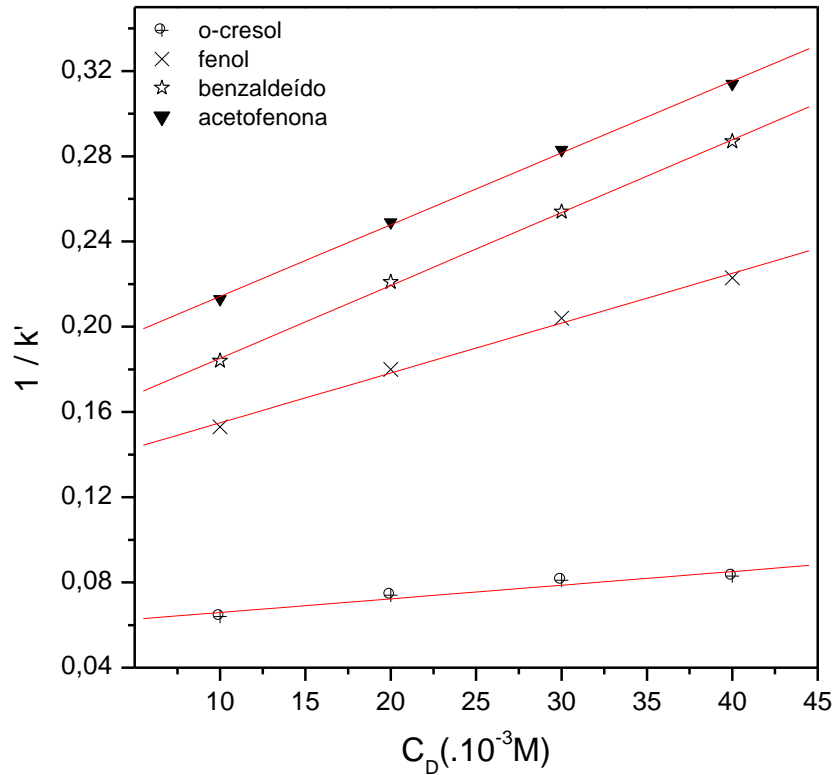


Figura 28: Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos o-cresol, fenol, benzaldeído e acetofenona em solução aquosa de surfactante 15-S-5 para determinação de K_{MW} .

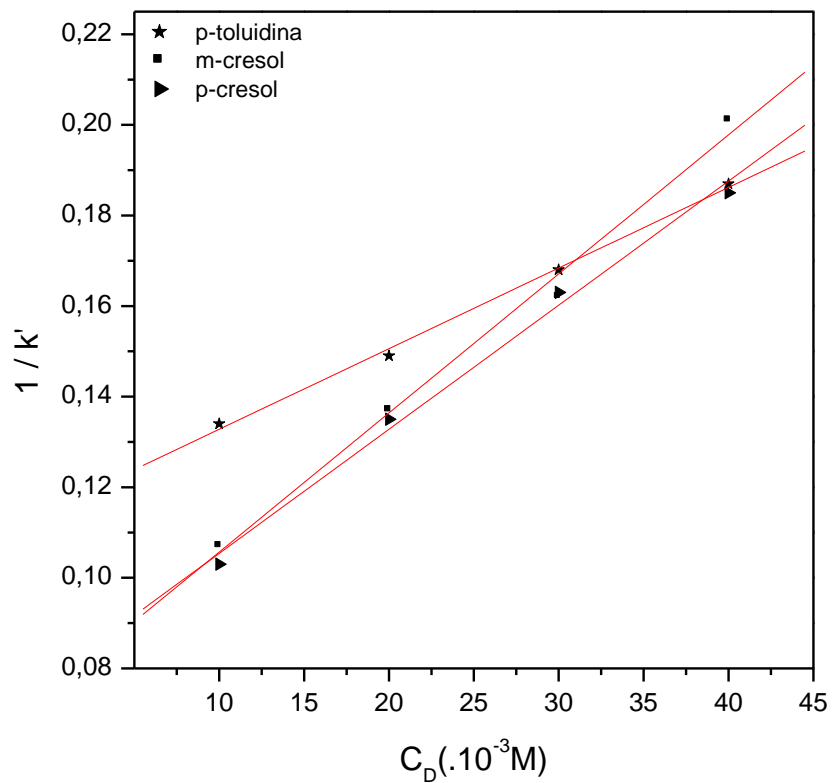


Figura 29: Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos p-toluidina, meta-cresol e para-cresol em solução aquosa de surfactante 15-S-5 para determinação de K_{MW} .

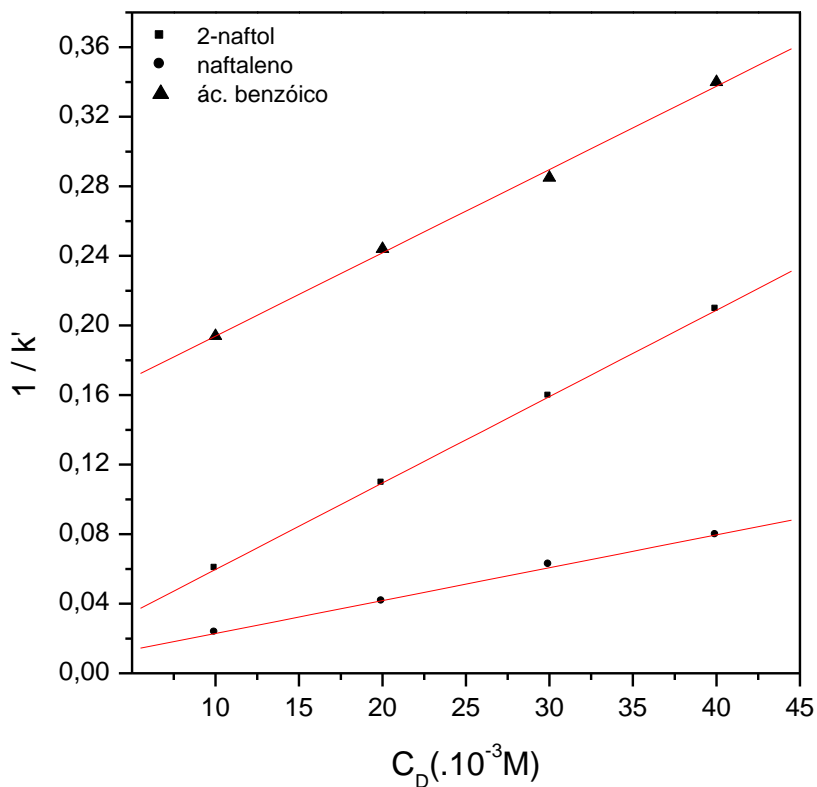


Figura 30: Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos 2-naftol, naftaleno e ácido benzóico em solução aquosa de surfactante 15-S-7 para determinação de K_{MW} .

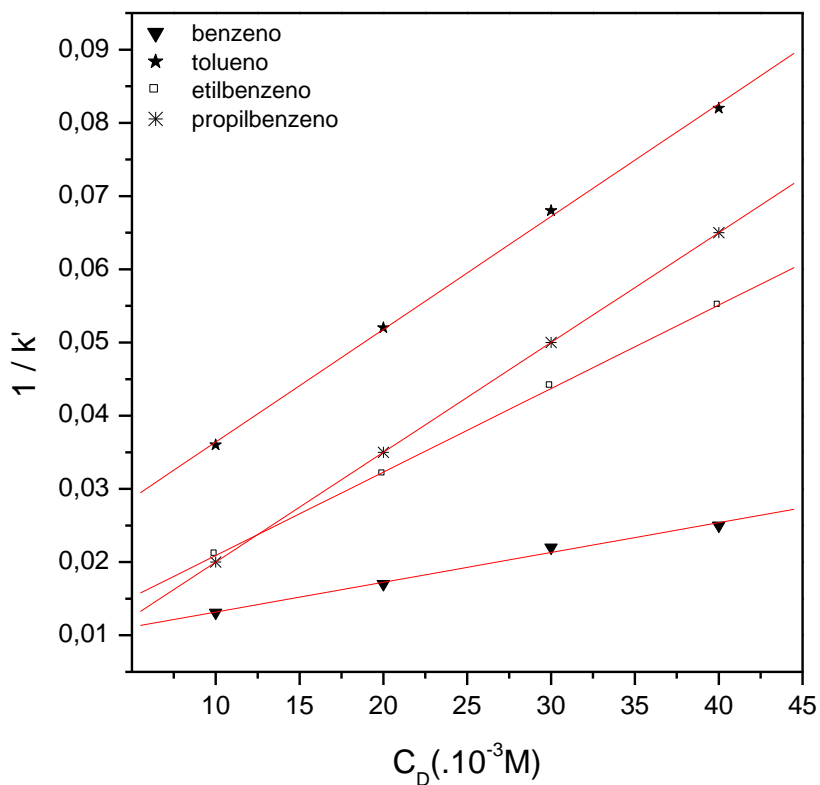


Figura 31: Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos benzeno, tolueno, etilbenzeno e propilbenzeno em solução aquosa de surfactante 15-S-7 para determinação de K_{MW} .

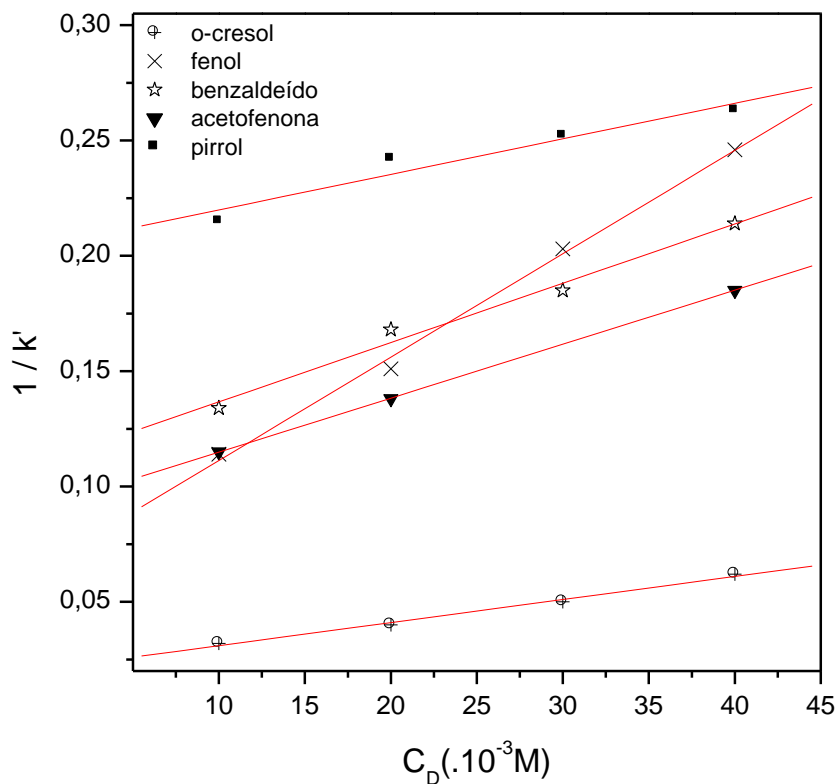


Figura 32: Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos o-cresol, fenol, benzaldeído, acetofenona e pirrol em solução aquosa de surfactante 15-S-7 para determinação de K_{MW} .

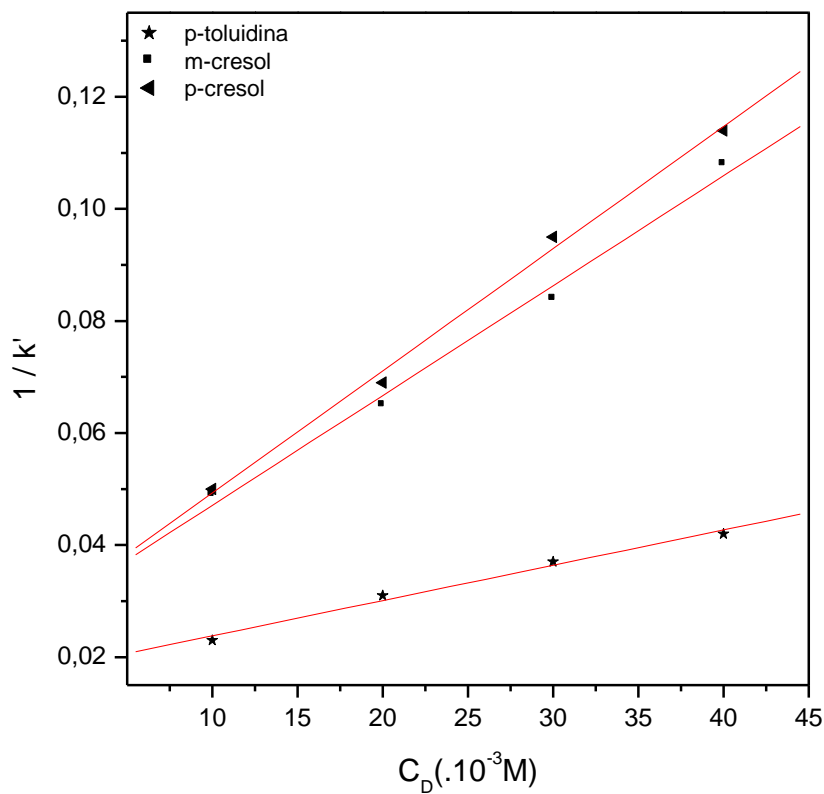


Figura 33: Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos p-toluidina, meta-cresol e para-cresol em solução aquosa de surfactante 15-S-7 para determinação de K_{MW} .

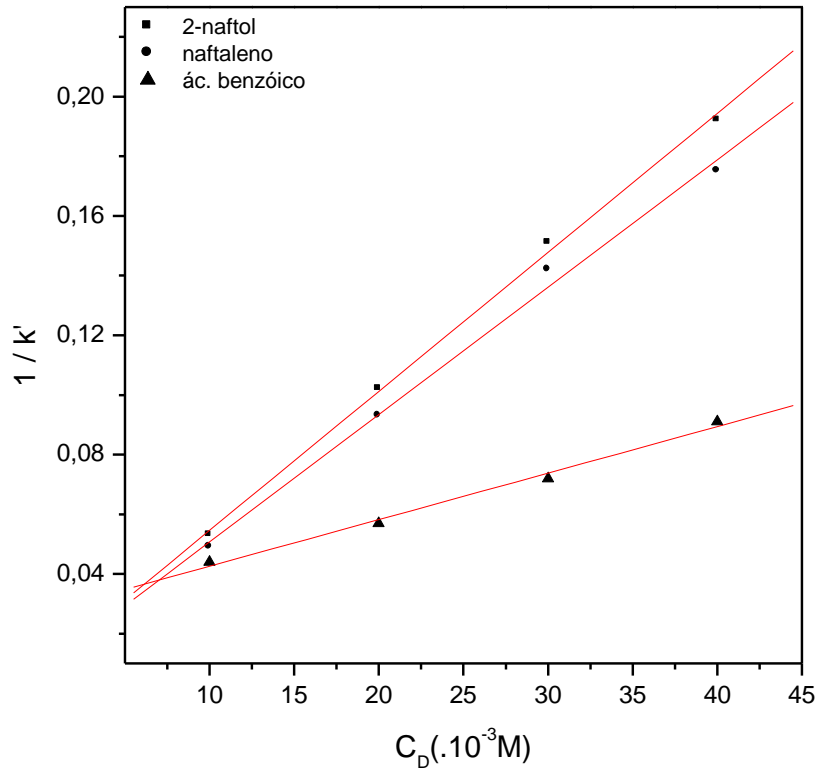


Figura 34: Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos 2-naftol, naftaleno e ácido benzóico em solução aquosa de surfactante 15-S-15 para determinação de K_{MW} .

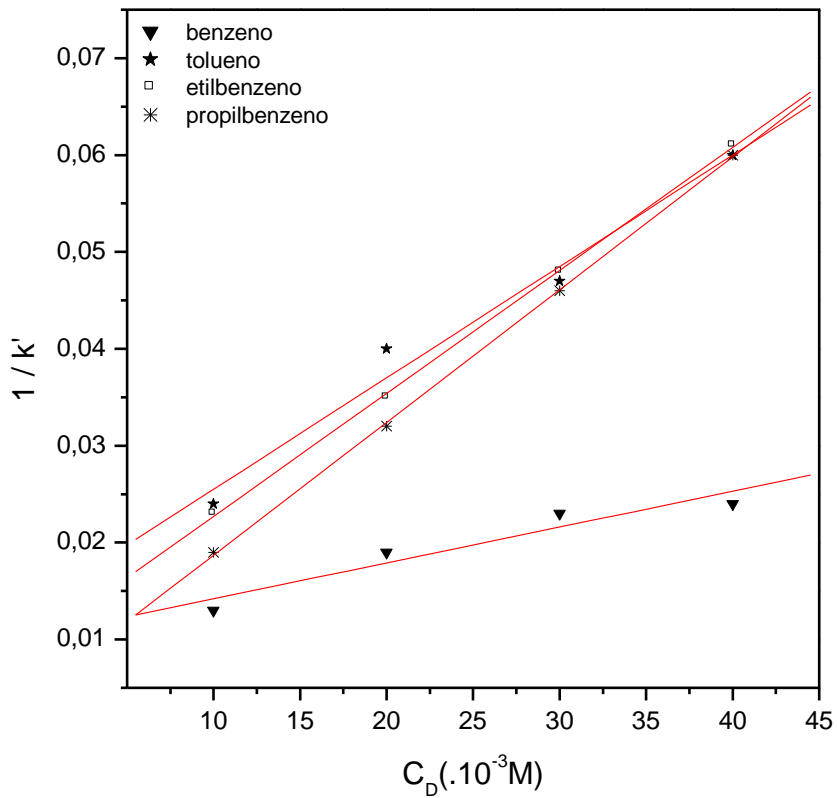


Figura 35: Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos benzeno, tolueno, etilbenzeno e propilbenzeno em solução aquosa de surfactante 15-S-15 para determinação de K_{MW} .

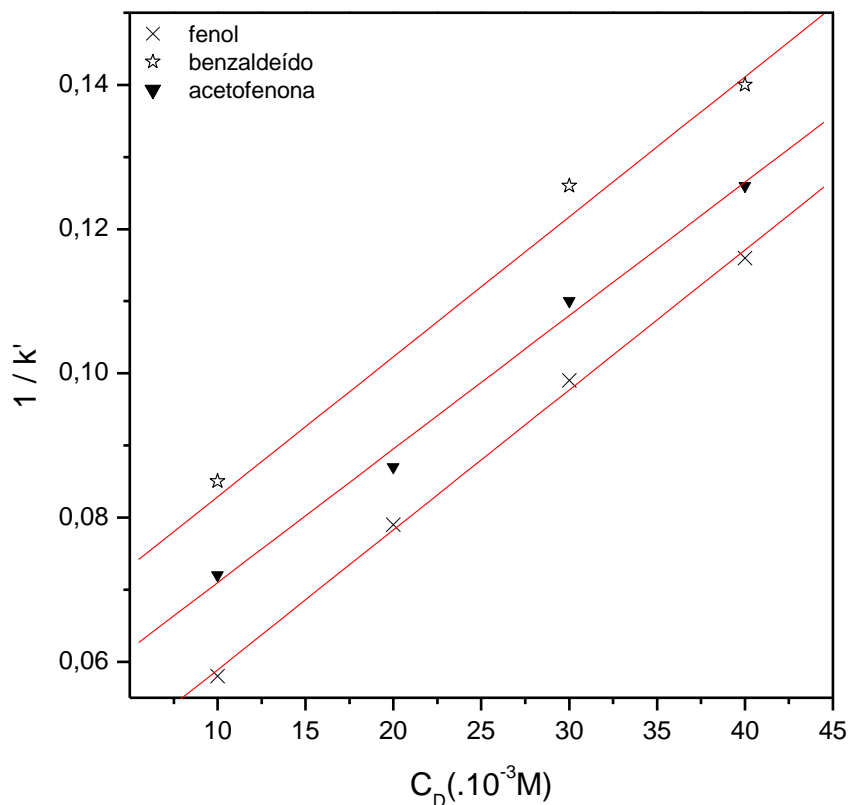


Figura 36: Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos fenol, benzaldeído e acetofenona em solução aquosa de surfactante 15-S-15 para determinação de K_{MW} .

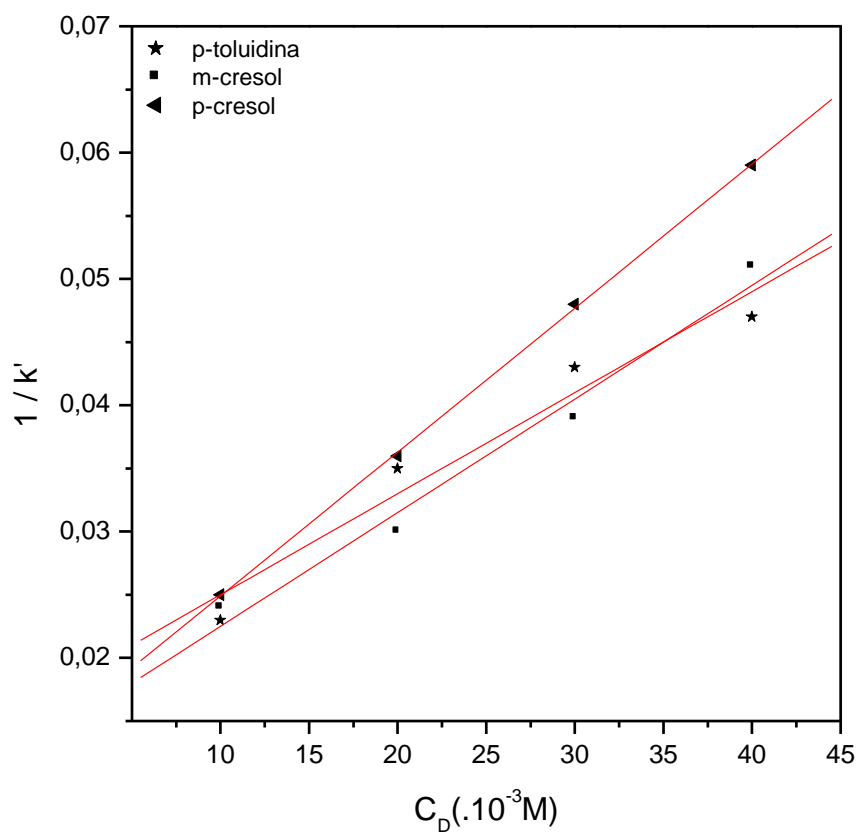


Figura 37: Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos p-toluidina, meta-cresol e para-cresol em solução aquosa de surfactante 15-S-15 para determinação de K_{MW} .

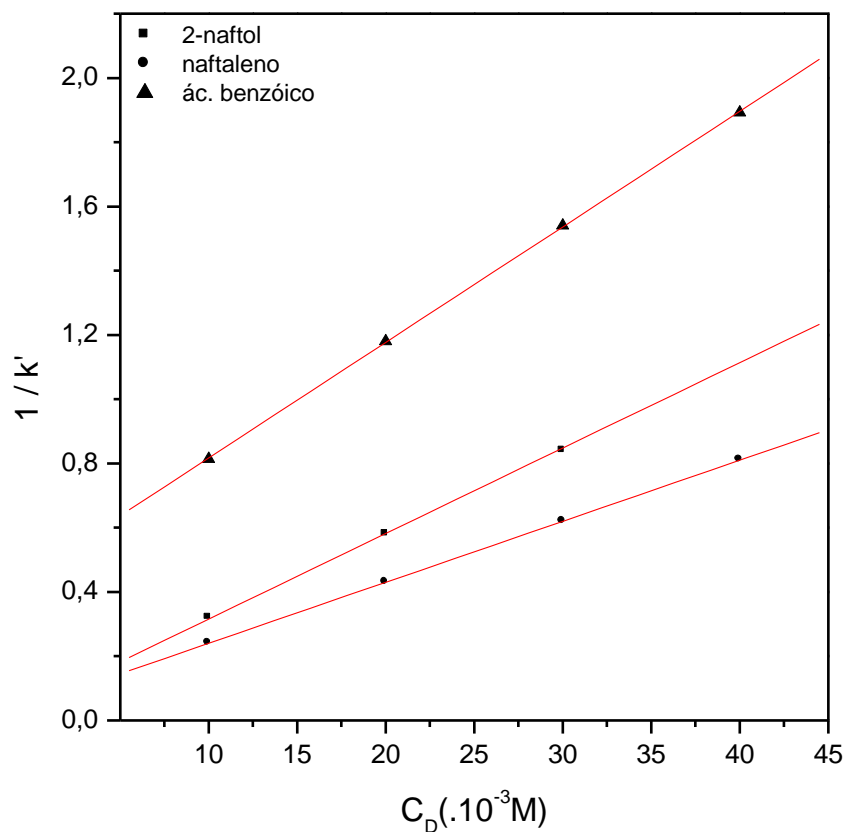


Figura 38: Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos 2-naftol, naftaleno e ácido benzóico em solução aquosa de surfactante 15-S-30 para determinação de K_{MW} .

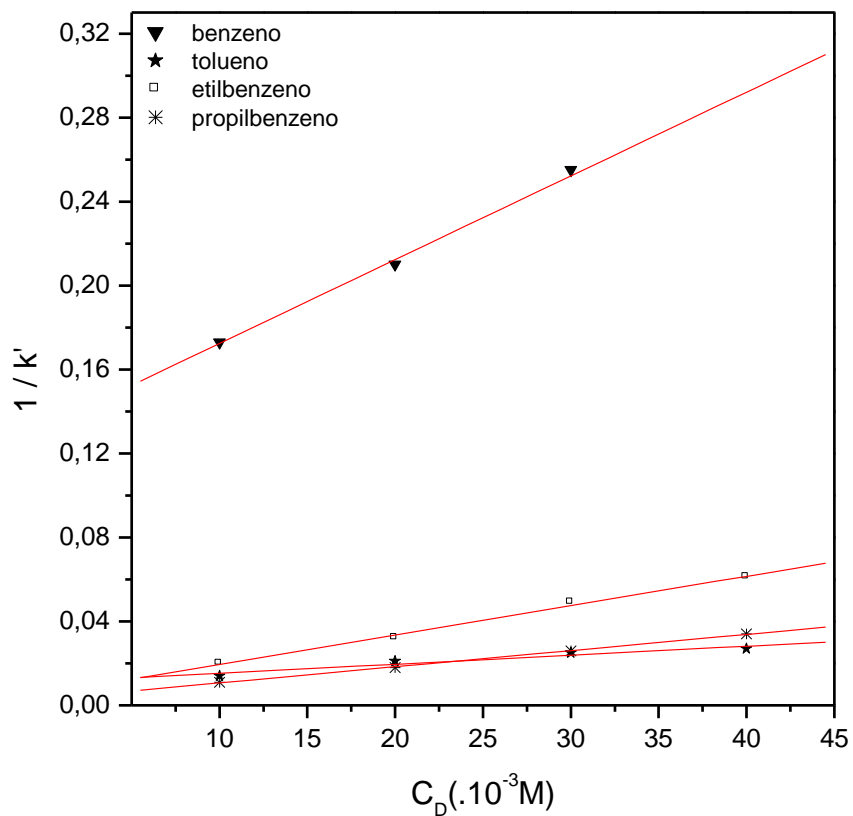


Figura 39 Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos benzeno, tolueno, etilbenzeno e propilbenzeno em solução aquosa de surfactante 15-S-30 para determinação de K_{MW} .

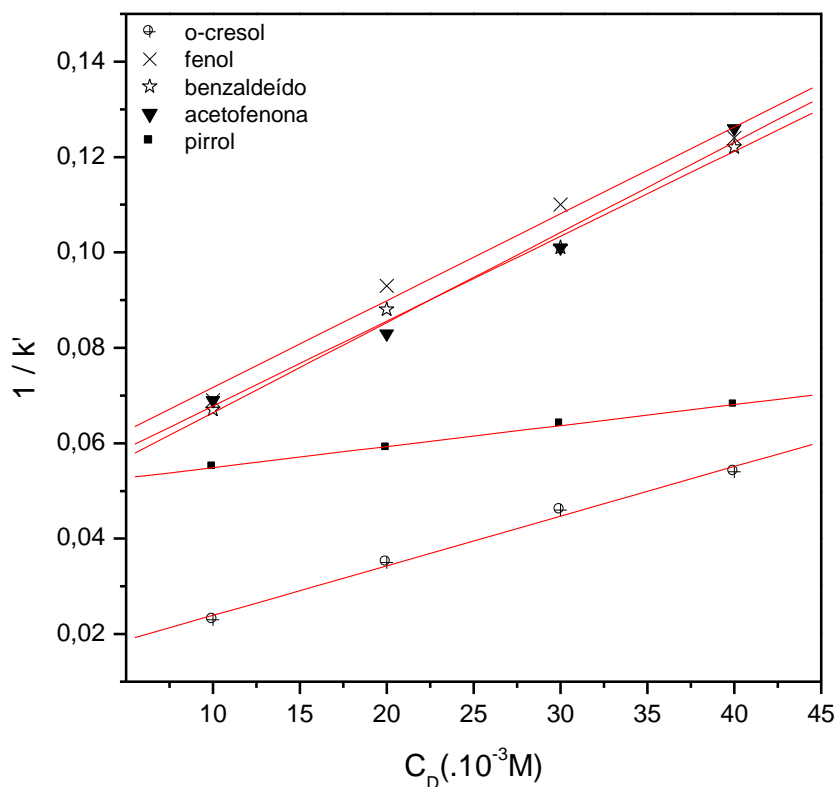


Figura 40: Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos o-cresol, fenol, benzaldeído, acetofenona e pirrol em solução aquosa de surfactante 15-S-30 para determinação de K_{MW} .

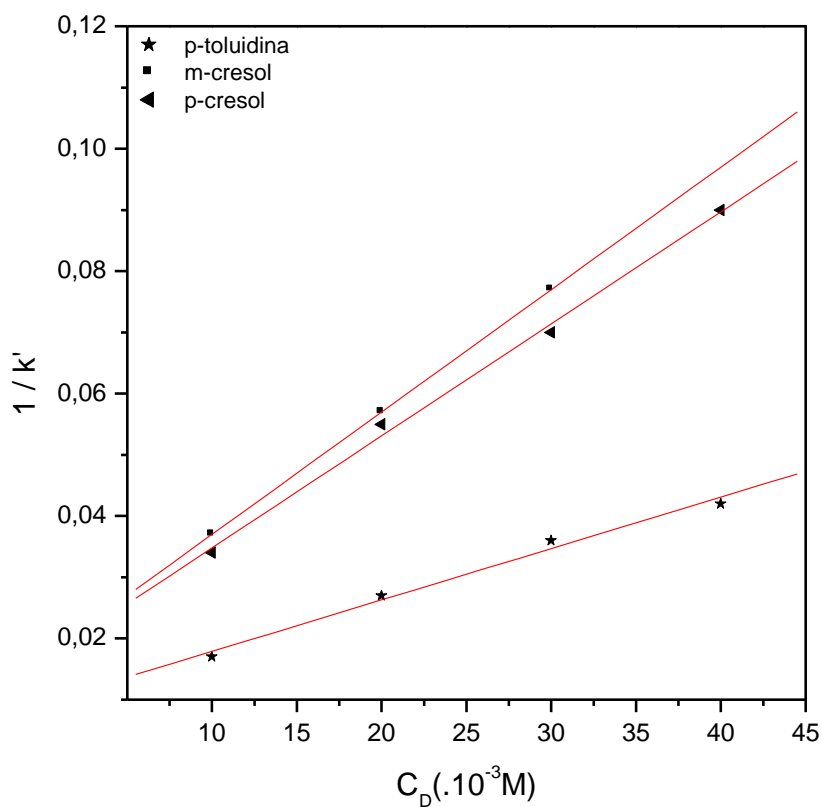


Figura 41: Gráfico de $1/k'$ vs C_D para os solutos p-toluidina, meta-cresol e para-cresol em solução aquosa de surfactante 15-S-30 para determinação de K_{MW} .

Tabela 9: Valores de K_S (K_{MW}) e $\log K_S$ para os solutos estudados por MLC em soluções aquosas de surfactantes do grupo dos alcoóis de n-dodecil etoxilados, tipo 15-S.

composto	Surfactante							
	15-S-5		15-S-7		15-S-15		15-S-30	
	K_S	$\log K_S$	K_S	$\log K_S$	K_S	$\log K_S$	K_S	$\log K_S$
benzeno	29	1,462	39	1,591	38	1,580	31	1,491
tolueno	39	1,591	78	1,892	74	1,869	43	1,663
etilbenzeno	77	1,886	112	2,049	127	2,104	240	2,380
propilbenzeno	120	2,079	300	2,477	271	2,104	250	2,398
2-naftol	201	2,303	495	2,695	600	2,778	520	2,716
naftaleno	220	2,342	468	2,670	550	2,740	380	2,580
p-toluidina	17	1,230	41	1,613	54	1,732	90	1,954
ácido benzóico	10	1,000	34,5	1,537	57	1,756	79	1,898
o-cresol	11	1,041	45,5	1,657	-	-	82	1,914
fenol	18	1,255	74	1,869	49	1,690	37	1,564
benzaldeído	23	1,362	24	1,380	27	1,431	34	1,531
m-cresol	39	1,591	77	1,866	67	1,826	123	2,090
acetofenona	19	1,279	26	1,415	37	1,568	41	1,613
pirrol	-	-	7	0,845	-	-	9	0,966
p-cresol	36	1,556	81	1,908	84	1,924	112	2,049

4.3 Supressão de Fluorescência

O método desenvolvido por Encinas e Lissi (1982) foi utilizado para a determinação de K_S para solutos capazes de suprimir a emissão da sonda de pireno empregada. Foram empregados como supressores neste trabalho iodometano, iodoetano, iodopropano, iodopentano, tetracloreto de carbono, 1,2-dibromobenzeno, 1,3-dibromobenzeno e 1,4-dibromobenzeno. Como ilustração do método, nos gráficos seguintes (Fig.42 a Fig.49) aparecem os valores plotados para I-propano nos diferentes surfactantes do tipo Tergitol 15-S.

Aqui, obtém-se um gráfico de Stern-Volmer através da plotagem de I_0/I (intensidade de fluorescência na ausência e presença do supressor) ou da relação dos rendimentos quânticos (ϕ_f^0/ϕ_f) em função da concentração total de supressor Q_T , adicionando-se alíquotas sucessivas do supressor à sonda, de acordo com a expressão:

$$\frac{\phi_f^0}{\phi_f} = 1 + K_{SV}[Q_T] \quad (62)$$

Para valores constantes de I_0/I , correspondentes a números de ocupação $\langle n \rangle$ constantes, cada curva do gráfico de Stern-Volmer fornece um valor de Q_T . Um gráfico destes valores de Q_T vs $[C_D]$ fornece o valor de K_S , conforme a equação abaixo:

$$[Q_T] = \langle n \rangle \left(\frac{1}{K_S} + [C_D] \right) \quad (63)$$

A Tabela 10 apresenta os valores para os solutos empregados.

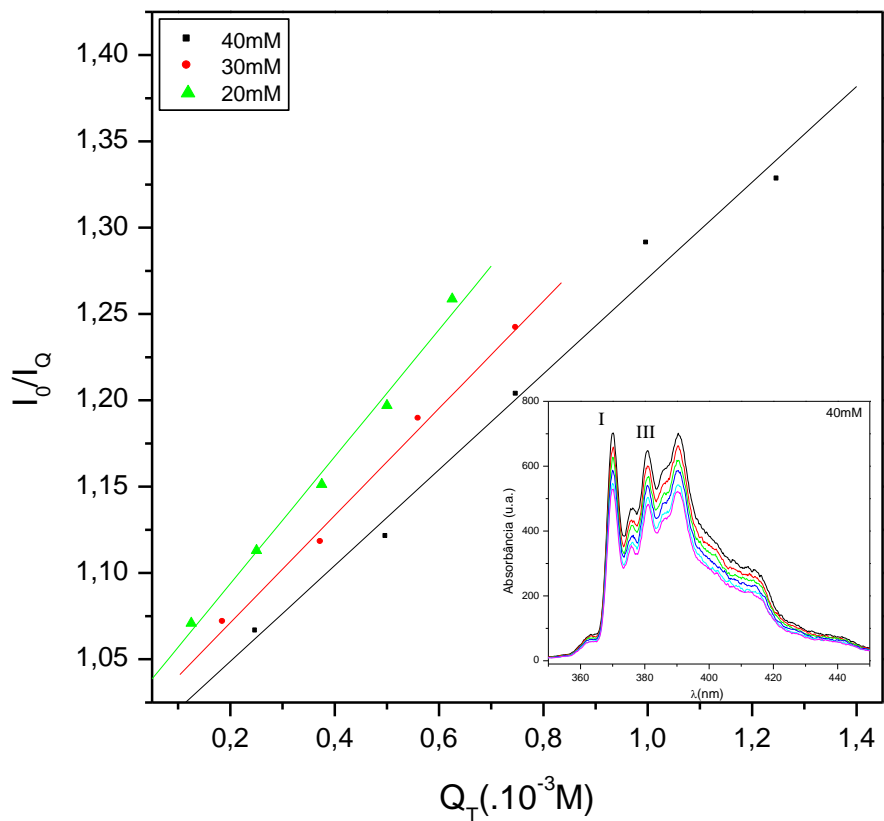


Figura 42: Gráfico de Stern-Volmer para supressão de pireno por iodopropano em solução de Tergitol 15-S-5 nas concentrações de 10 a 40mM. Espectro de emissão de pireno (40mM) com bandas I e III.

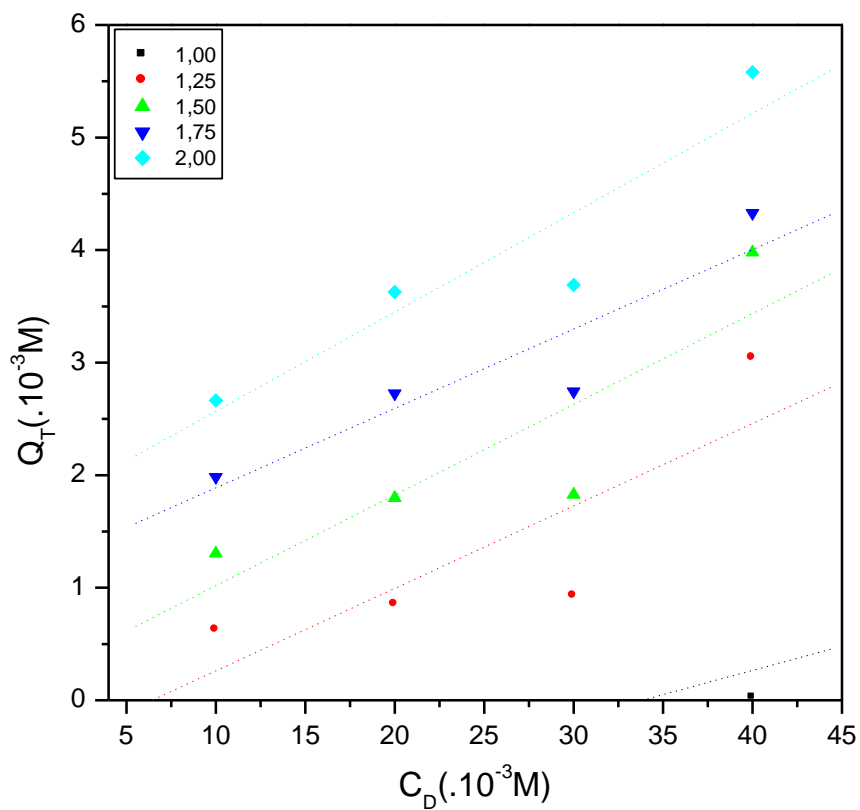


Figura 43: Gráfico para determinação de K_s de acordo com a equação (59) para pireno suprimido por iodopropano em solução de Tergitol 15-S-05 nos valores de I_0/I_a indicados.

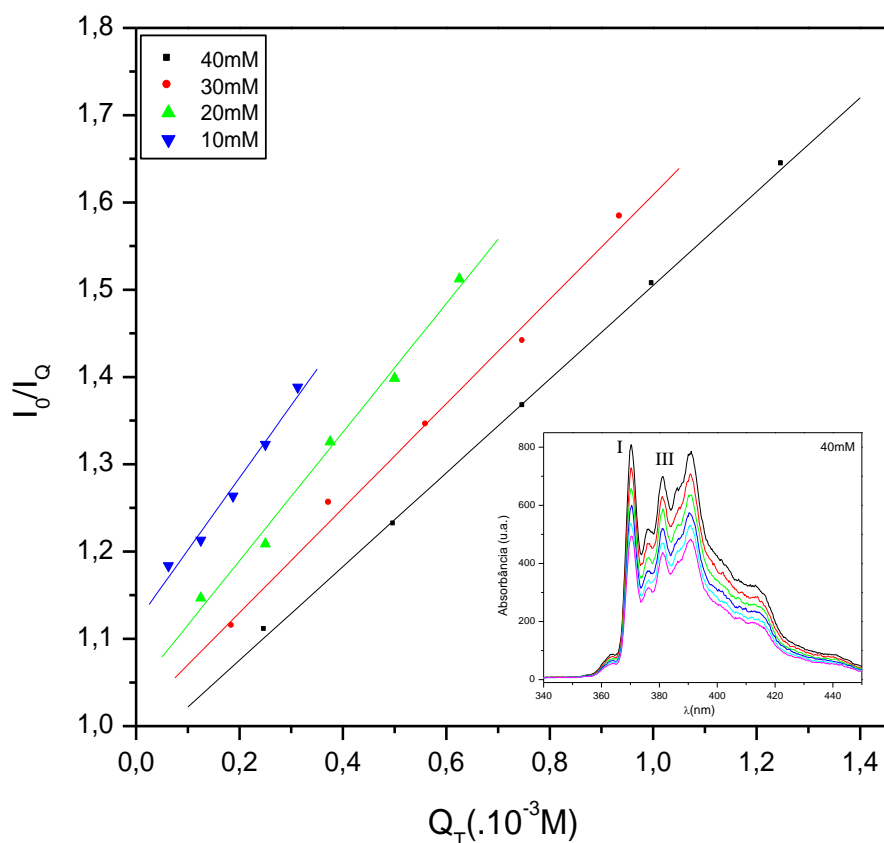


Figura 44: Gráfico de Stern-Volmer para supressão de pireno por iodopropano em solução de Tergitol 15-S-7 nas concentrações de 10 a 40mM. Espectro de emissão de pireno (40mM) com bandas I e III.

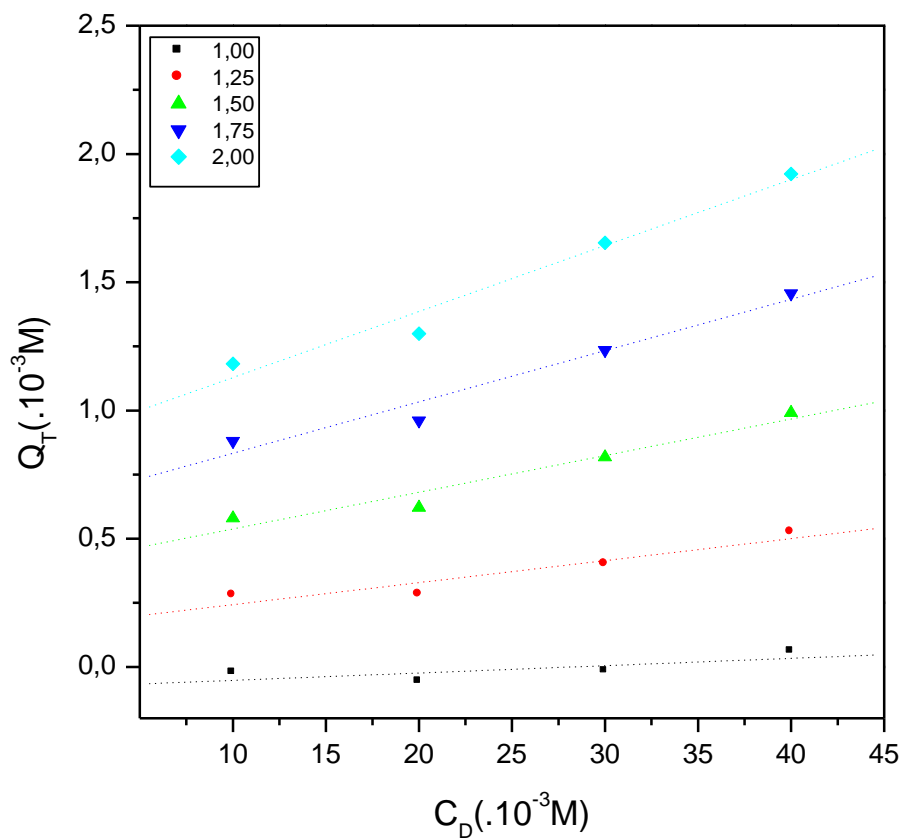


Figura 45: Gráfico para determinação de K_S de acordo com a equação (59) para pireno suprimido por iodopropano em solução de Tergitol 15-S-07 nos valores de I_0 / I_Q indicados.

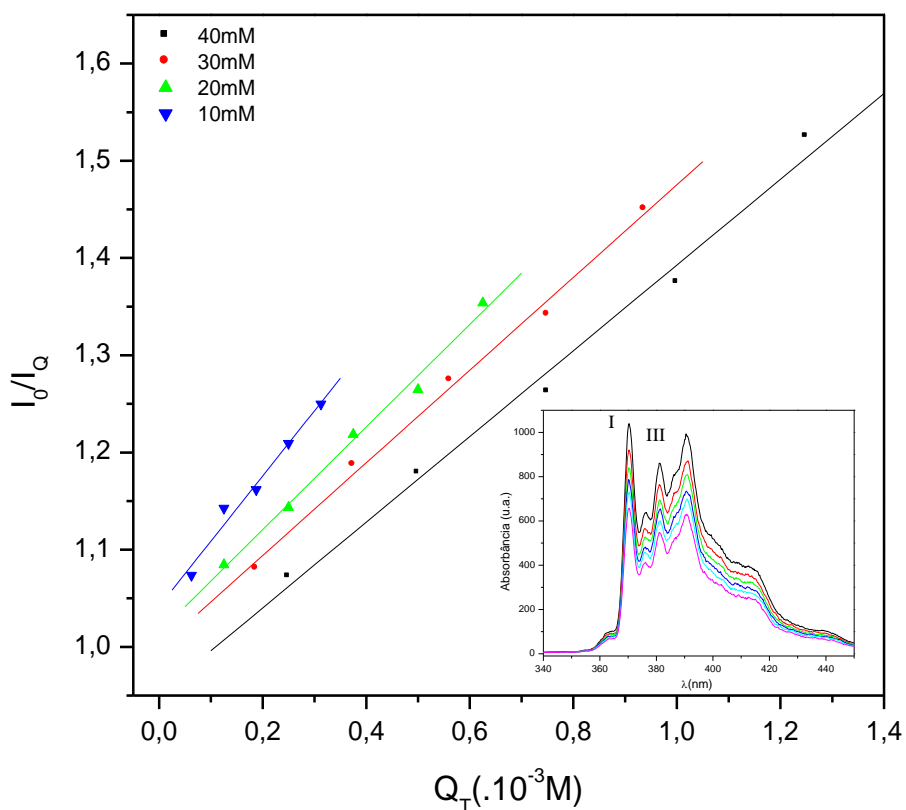


Figura 46: Gráfico de Stern-Volmer para supressão de pireno por iodopropano em solução de Tergitol 15-S-15 nas concentrações de 10 a 40mM. Espectro de emissão de pireno (40mM) com bandas I e III.

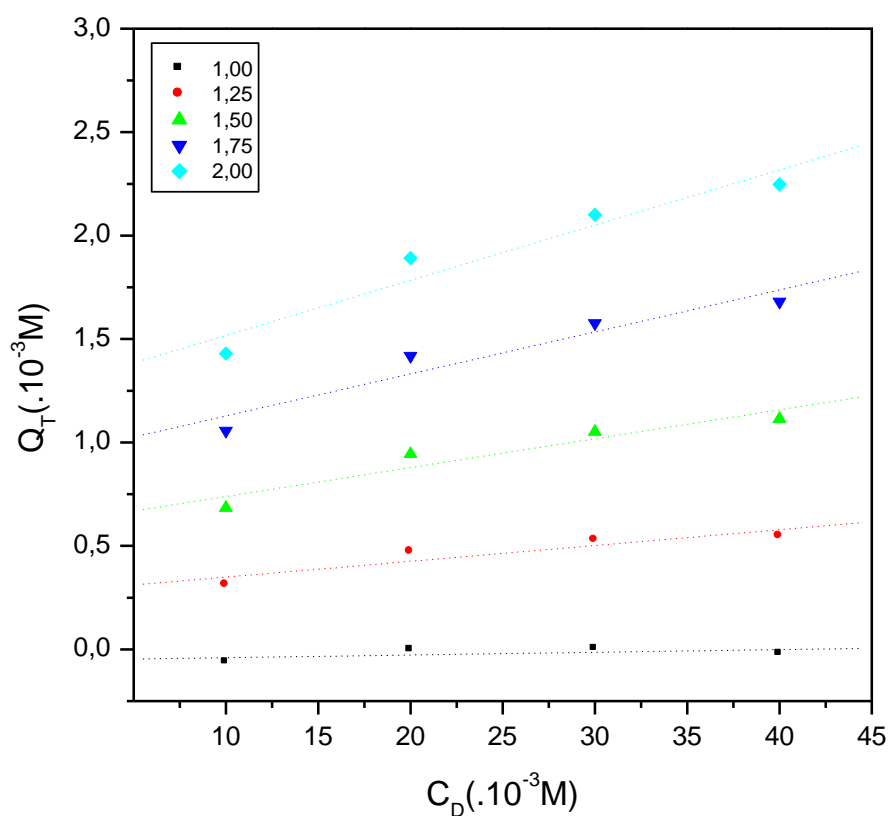


Figura 47: Gráfico para determinação de K_S de acordo com a equação (59) para pireno suprimido por iodopropano em solução de Tergitol 15-S-15 nos valores de I_0/I_Q indicados.

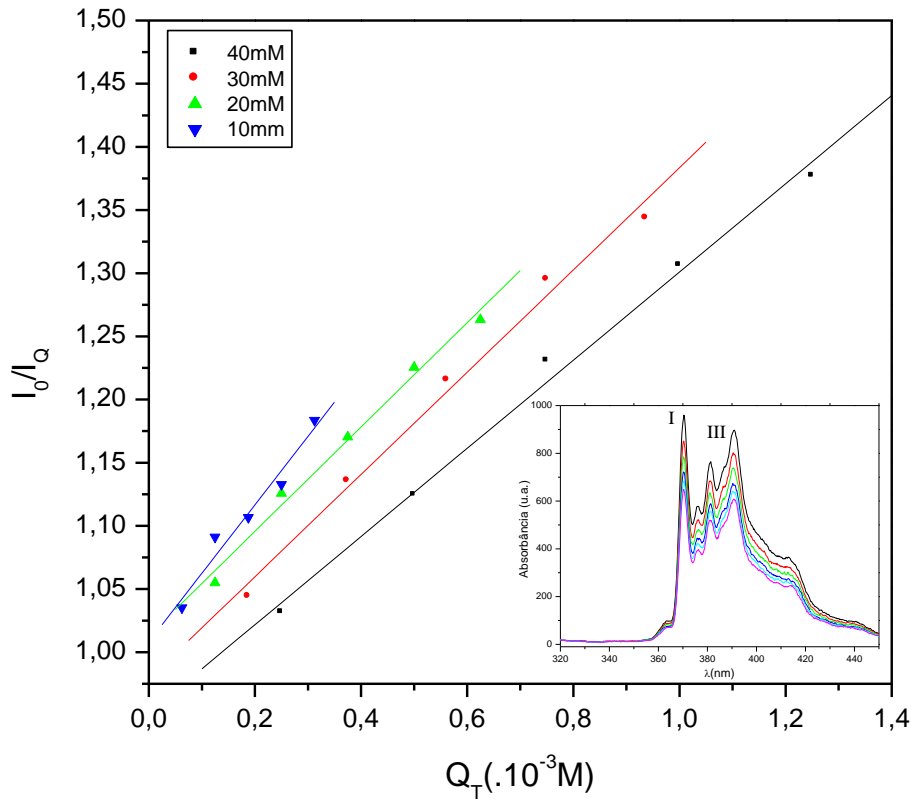


Figura 48: Gráfico de Stern-Volmer para supressão de pireno por iodopropano em solução de Tergitol 15-S-30 nas concentrações de 10 a 40mM. Espectro de emissão de pireno (40mM) com bandas I e III.

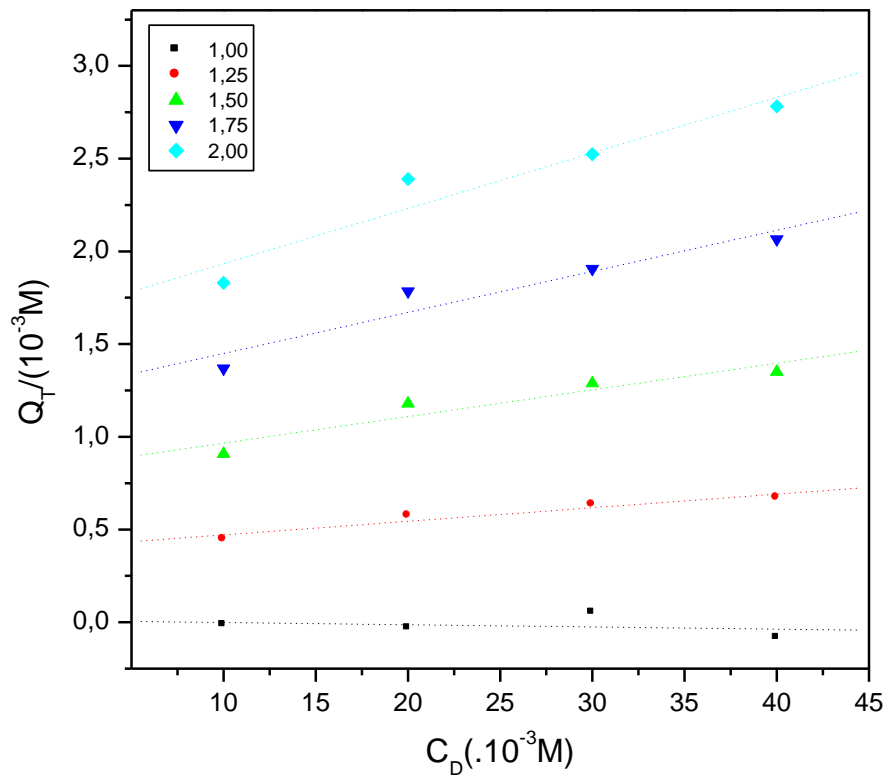


Figura 49: Gráfico para determinação de K_S de acordo com a equação (59) para supressão de pireno por iodopropano em solução de Tergitol 15-S-30 nos valores de I_0/I_Q indicados.

Tabela 10: Valores de K_S e $\log K_S$ para os solutos estudados por SF em soluções aquosas de surfactantes do grupo dos alcoóis de n-dodecil etoxilados, tipo 15-S.

Composto	Surfactante							
	15-S-5		15-S-7		15-S-15		15-S-30	
	K_S	$\log K_S$	K_S	$\log K_S$	K_S	$\log K_S$	K_S	$\log K_S$
iodometano	10,5	1,021	21	1,328	12	1,083	14	1,146
iodoetano	22	1,342	33	1,519	29	1,462	27	1,431
iodopropano	48	1,681	56	1,748	54	1,732	44	1,643
iodopentano	150	2,176	188	2,274	215	2,332	241	2,382
tetraclorocarbono	24	1,382	90	1,954	101	2,004	26	1,415
1,2-dibromobenzeno	286	2,456	415	2,618	400	2,602	358	2,554
1,3-dibromobenzeno	259	2,413	341	2,533	350	2,544	1100	3,041
1,4-dibromobenzeno	337	2,528	254	2,405	210	2,322	295	2,470

4.4 Solubilização por Saturação

O método está baseado no aumento da solubilidade do soluto na presença de um surfactante micelizado. Um excesso de soluto puro deve estar em equilíbrio com as fases aquosa e micelar. Supondo que a solubilidade na fase aquosa não seja afetada pela presença de micelas, o valor de K_S é dado pela equação abaixo (ALMGREN et al., 1979; SEPULVEDA et al., 1986):

$$K_S = \frac{[S_D] - [S_0]}{[S_0](C_D - cmc)} \quad (64)$$

Onde $[S_D]$ é a solubilidade na presença de micelas, $[S_0]$ é a solubilidade em água e $[C_D]$ é a concentração total do detergente.

Rearranjando-se esta equação, tem-se:

$$\frac{[S_D]}{[S_0]} = 1 + K_S[C_D] \quad (65)$$

Nas figuras seguintes (Fig.50 a Fig.53) são plotados os parâmetros para determinar as solubilidades assim obtidas para os solutos pouco solúveis perileno, antraceno, pireno e bifenilo (este fora da escala de solubilização dos demais e omitido). Na Tabela 11 são sumariados os valores para estes solutos.

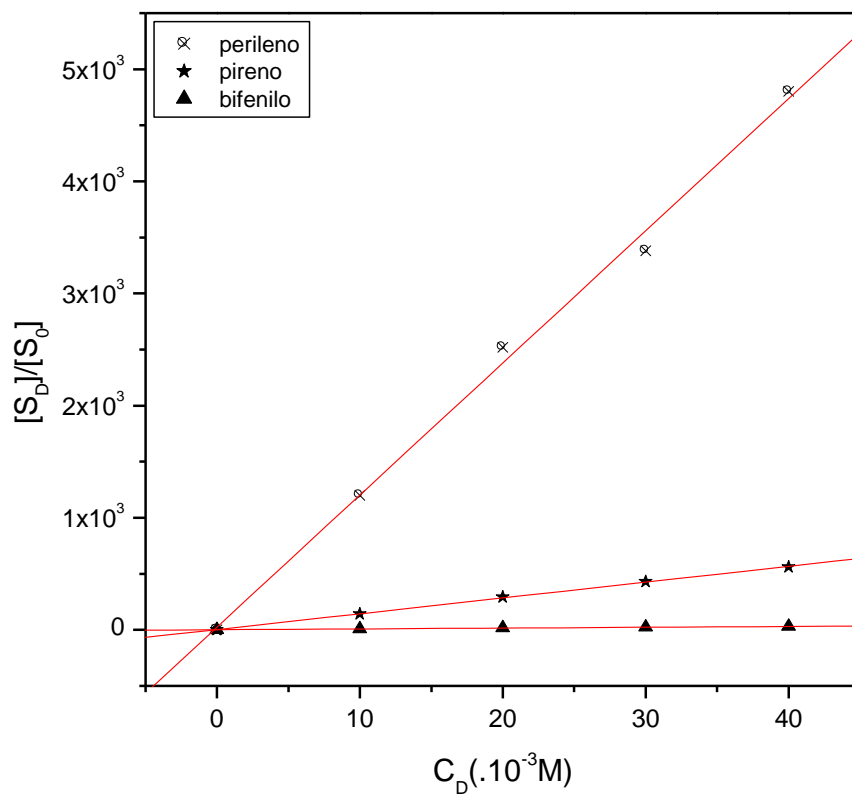


Figura 50: Gráfico de $[S_D]/[S_0]$ vs. C_D para os solutos perileno, pireno e bifenilo em solução aquosa de Tergitol 15-S-5 para determinação de K_S por solubilização por saturação.

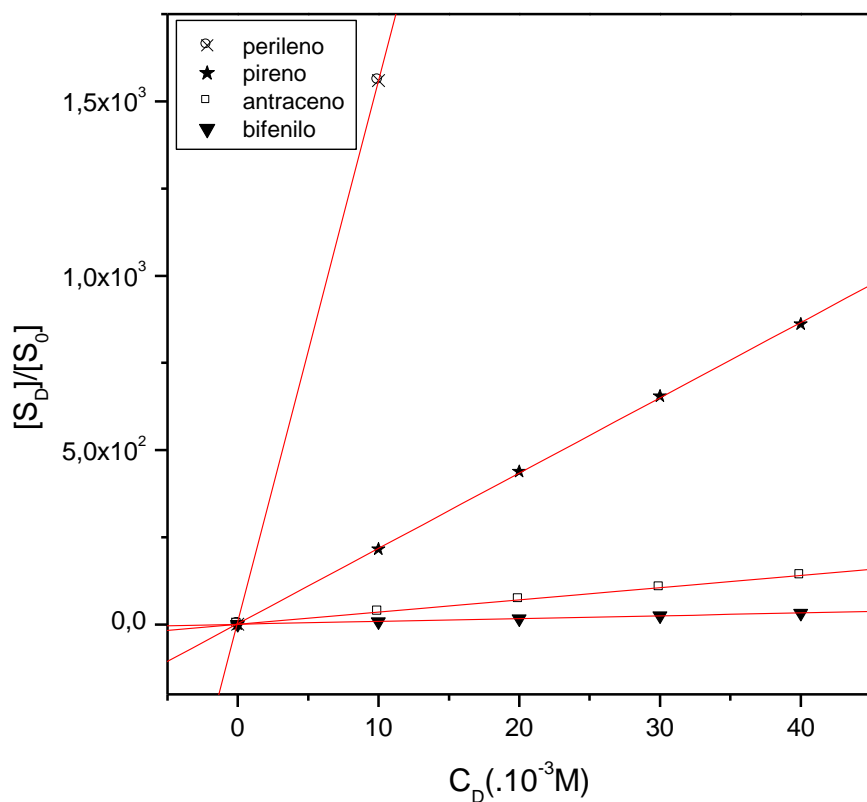


Figura 51: Gráfico de $[S_D]/[S_0]$ vs. C_D para os solutos perileno, pireno, antraceno e bifenilo em solução aquosa de Tergitol 15-S-7 para determinação de K_S por solubilização por saturação.

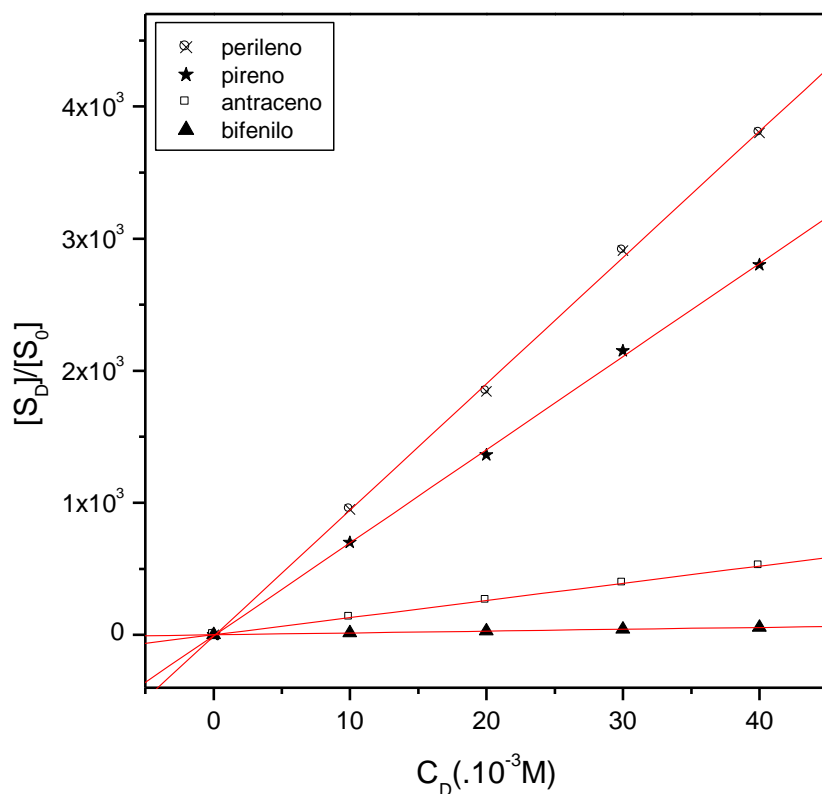


Figura 52: Gráfico de $[S_D]/[S_0]$ vs. C_D para os solutos perileno, pireno, antraceno e bifenilo em solução aquosa de Tergitol 15-S-15 para determinação de K_S por solubilização por saturação.

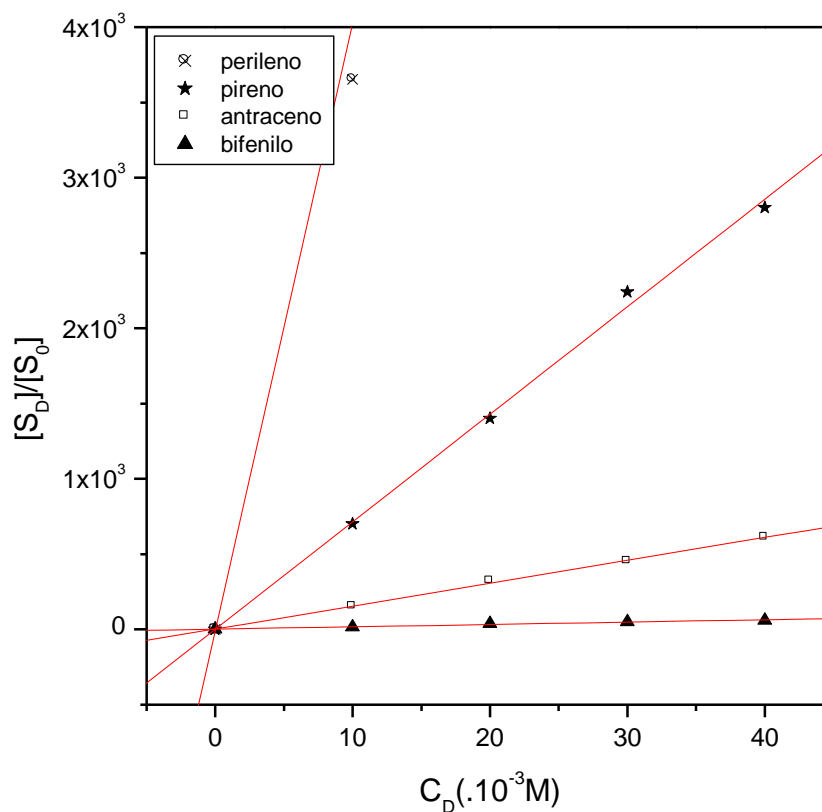


Figura 53: Gráfico de $[S_D]/[S_0]$ vs. C_D para os solutos perileno, pireno, antraceno e bifenilo em solução aquosa de Tergitol 15-S-30 para determinação de K_S por solubilização por saturação.

Tabela 11: Valores de K_S e $\log K_S$ para os solutos estudados por SS em soluções aquosas de surfactantes do grupo dos alcoóis de n-dodecil etoxilados, tipo 15-S.

Composto	Surfactante							
	15-S-5		15-S-7		15-S-15		15-S-30	
	K_S	$\log K_S$	K_S	$\log K_S$	K_S	$\log K_S$	K_S	$\log K_S$
Perileno	120000	5,079	154000	5,188	95000	4,978	400000	5,602
Pireno	14000	4,146	21500	4,332	70000	4,845	70000	4,845
Antraceno	-	-	3500	3,544	13000	4,114	15000	4,176
Bifenilo	700	2,845	810	2,905	1400	3,146	750	2,875

4.5 Aplicação das LSER's: Relação Estrutura Molecular do Soluto - Natureza do Detergente

Os valores para as constantes de incorporação K_S obtidos para a série de solutos analisados foram estudados através dos parâmetros de Abraham, com o objetivo de se obter uma relação entre o soluto, a eficiência de solubilização e a estrutura do detergente. Na Tabela 12 encontram-se reunidos os dados de K_S determinados, os parâmetros de Abraham para os solutos respectivos e o método utilizado para a determinação da constante. A determinação dos coeficientes das equações foi feita por meio de técnicas de regressão múltipla e regressão *stepwise*, onde $\log K_S$ é a variável dependente e A , B , S , E e V são as variáveis independentes. Para isso, recorreu-se à planilha PROJ.LIN (Excel), que calcula as estatísticas para uma linha usando o método dos mínimos quadrados. Aqui, calcula-se uma linha reta com o ajuste melhor para os dados e retorna-se uma matriz que descreve a linha.

Tabela 12: Constantes de incorporação e parâmetros de solutos de Abraham estudados em soluções aquosas de Tergitol 15-S-5, 15-S-7, 15-S-15 e 15-S-30. Método: Supressão de Fluorescência (SF), Cromatografia Líquida Micelar (MLC), Cromatografia Gasosa (GC) e Solubilização em Saturação (SS).

Composto	Método	Parâmetros de Abraham					Surfactante Tergitol												
		A	B	S	E	V	15-S-05			15-S-07			15-S-15			15-S-30			
							K	log K	log K calc.	K	log K	log K calc.	K	log K	log K calc.	K	log K	log K calc.	
I-Metano	SF	0	0,13	0,43	0,676	0,508	10,5	1,021	1,109	1,342	21,3	1,328	1,342	12	1,079	1,206	14	1,146	1,079
I-Etano	SF	0	0,15	0,40	0,640	0,649	22	1,342	1,331	1,554	33	1,519	1,554	29	1,462	1,462	27	1,431	1,364
I-Propano	SF	0	0,15	0,40	0,634	0,790	48	1,681	1,587	1,802	56	1,748	1,802	54,0	1,732	1,755	44	1,643	1,685
I-Pentano	SF	0	0,15	0,40	0,621	1,071	150	2,176	2,096	2,296	188	2,274	2,296	215	2,332	2,336	241	2,382	2,323
1,2-Dibromobenzeno	SF	0	0,04	0,96	1,190	1,066	286	2,456	2,416	2,578	415	2,618	2,578	400	2,602	2,660	358	2,554	2,681
1,3-Dibromobenzeno	SF	0	0,04	0,88	1,170	1,066	259	2,413	2,445	2,624	341	2,533	2,624	350	2,544	2,682	1100	3,041	3,545
1,4-Dibromobenzeno	SF	0	0,04	0,86	1,150	1,066	337	2,528	2,438	2,619	254	2,405	2,619	210	2,322	2,676	295	2,470	2,690
CCl4	SF	0	0	0,38	0,458	0,739	24,1	1,382	1,518	1,764	90	1,954	1,764	101	2,004	1,702	26	1,415	1,592
benzeno	MLC/GC	0	0,14	0,52	0,61	0,716	29	1,462	1,367	1,558	39	1,591	1,558	38	1,580	1,533	31	1,491	1,453
tolueno	MLC/GC	0	0,14	0,52	0,601	0,857	39	1,591	1,620	1,803	78	1,892	1,803	74	1,869	1,823	43	1,633	1,771
etilbenzeno	MLC/GC	0	0,15	0,51	0,613	0,998	77	1,886	1,887	2,064	112	2,049	2,064	127	2,104	2,122	240	2,380	2,100
propilbenzeno	MLC/GC	0	0,15	0,50	0,604	1,139	120	2,079	2,146	2,355	300	2,477	2,355	271	2,433	2,446	250	2,398	2,453
naftaleno	MLC	0	0,20	0,92	1,34	1,090	220	2,342	2,434	2,576	468	2,670	2,576	550	2,740	2,651	380	2,580	2,704
p-toluidina	MLC	0,23	0,48	0,95	0,923	0,957	17	1,230	1,391	1,606	41	1,613	1,606	54	1,732	1,769	90	1,954	1,832
2-naftol	MLC	0,61	0,40	1,08	1,52	1,140	201	2,303	2,222	2,692	495	2,695	2,692	600	2,778	2,765	520	2,716	2,906
propanona	GC	0,04	0,49	0,70	0,179	0,547	1,3	0,114	0,113	0,154	2	0,301	0,154	1,1	0,041	0,304	1,9	0,279	0,239
butanona	GC	0	0,51	0,70	0,166	0,688	2,6	0,415	0,348	0,348	2,1	0,322	0,348	5	0,699	0,553	2,7	0,431	0,517
pentanona	GC	0	0,51	0,68	0,143	0,829	5	0,699	0,599	0,595	2,7	0,431	0,595	11	1,041	0,841	7,0	0,845	0,832
pireno	SS	0	0,29	1,71	2,818	1,590	14000	4,146	4,166	4,234	21500	4,332	4,234	70000	4,845	4,421	70000	4,845	4,688
antraceno	SS	0	0,26	1,34	2,29	1,450					3500	3,544	3,781	13000	4,114	3,910	15000	4,176	4,104
bifenilo	SS	0	0,22	0,99	1,36	1,320	705	2,848	2,813	2,924	810	2,908	2,924	1400	3,146	3,092	1480	3,170	3,200
perileno	SS	0	0,40	1,76	3,26	1,930	120000	5,079	5,050	5,105	154000	5,188	5,105	95000	4,978	5,338	400000	5,602	5,708
ácido benzóico	MLC	0,59	0,40	0,90	0,730	0,932	10	1,000	1,207	1,631	34	1,537	1,631	57	1,756	1,758	79	1,898	1,817
o-cresol	MLC	0,52	0,30	0,86	0,840	0,916	11	1,041	1,440	1,868	45	1,657	1,868				82	1,914	1,978
fenol	MLC	0,60	0,30	0,89	0,805	0,775	18	1,255	1,110	1,586	74	1,869	1,586	49	1,690	1,623	37	1,564	1,638
benzaldeído	MLC	0	0,39	1,00	0,820	0,873	23	1,362	1,268	1,294	24	1,380	1,294	27	1,431	1,486	34	1,531	1,510
m-cresol	MLC	0,57	0,34	0,88	0,822	0,916	39	1,591	1,352	1,795	77	1,886	1,795	67	1,826	1,879	123	2,090	1,927
acetofenona	MLC	0	0,48	1,01	0,818	1,014	18,9	1,276	1,414	1,405	26	1,415	1,405	37	1,568	1,663	41	1,613	1,730
pirrol	MLC	0,41	0,29	0,73	0,613	0,577					7	0,845	1,093				9	0,966	1,027
p-cresol	MLC	0,57	0,31	0,87	0,820	0,916	36	1,556	1,392	1,845	81	1,908	1,845	84	1,924	1,921	112	2,049	1,964

Para o surfactante Tergitol 15-S-5, a análise por regressão múltipla (DRAPER & SMITH, 1998; WITTINK, 1988) forneceu a equação abaixo como a melhor correlação:

$$\text{Log } K_S = - 0,054 - 0,227A - 1,197B - 0,600S + 0,938E + 1,854V \quad (66)$$

com coeficiente de correlação da regressão múltipla de $R=0,984$, desvio padrão de $dp=0,144$ e teste F de 273 para 28 solutos (22 graus de liberdade).

Para o surfactante Tergitol 15-S-7, a análise por regressão múltipla forneceu a equação abaixo como a melhor correlação:

$$\text{Log } K_S = 0,267 + 0,435A - 1,475B - 0,831S + 1,045E + 1,805V \quad (67)$$

com coeficiente de correlação da regressão múltipla de $R=0,986$, desvio padrão de $dp=0,140$ e teste F de 330 para 30 solutos (24 graus de liberdade).

Para o surfactante Tergitol 15-S-15, a análise por regressão múltipla forneceu a equação abaixo como a melhor correlação:

$$\text{Log } K_S = - 0,047 + 0,314A - 1,265B - 0,487S + 0,823E + 2,107V \quad (68)$$

com coeficiente de correlação da regressão múltipla de $R=0,976$, desvio padrão de $dp=0,187$ e teste F de 183 para 28 solutos.

Para o surfactante Tergitol 15-S-30, a análise por regressão múltipla forneceu a equação abaixo como a melhor correlação:

$$\text{Log } K_S = - 0,345 + 0,366A - 1,114B - 0,430S + 0,858E + 2,310V \quad (69)$$

com coeficiente de correlação da regressão múltipla de $R=0,987$, desvio padrão de $dp=0,146$ e teste F de 366 para 30 solutos.

Uma vez obtido o modelo de regressão, é importante confirmar a robustez do ajuste do modelo e a significância estatística dos parâmetros escolhidos. Usualmente a checagem da robustez se faz por meio da análise dos R-quadrados, análise de perfil dos residuais e testes de hipótese. A significância ou validade estatística pode ser avaliada por meio do teste-F da correlação geral entre a população dos dados, seguida de análise de F parciais ou testes-t para parâmetros individuais ou para subgrupos que compõem a matriz como um todo. Depois de realizado o processo de regressão múltipla e feita a regressão passo-a-passo (*stepwise*) com a inclusão dessas validações, os coeficientes obtidos nas equações devem permanecer próximos dos valores originais e dentro dos erros calculados para que o modelo seja robusto e, ainda, sem prejuízo para a qualidade dos parâmetros estatísticos originalmente obtidos.

Com base na equação (66) obtida para Tergitol 15-S-05, pode-se observar que o parâmetro A é pouco significativo estatisticamente (um parâmetro não o será se apresentar um valor de F parcial maior que 4), o que é evidenciado na Tabela 14. A matriz de correlação obtida (Tabela 13) para a equação (66) permite observar também uma expressiva colinearidade entre os parâmetros S e E, S e V e entre E e V. Para esses casos onde há existência de *multicolinearidade* faz-se necessário um tratamento adicional, pois nesta situação as estimativas feitas para os coeficientes podem variar erratically em resposta a pequenas variações no modelo ou nos dados. Para se analisar a validade estatística da correlação principal, os dados geradores da Tabela 12 foram submetidos a uma análise adicional, conforme descrito por Freitas (2001) e Leiva (1996), que consistiu na divisão desses dados em três subgrupos, de acordo com os métodos experimentais utilizados na determinação das constantes de incorporação. Cada subgrupo foi então submetido a uma nova análise de regressão múltipla e determinação da matriz de correlação, obtendo-se as equações cujos coeficientes estão ilustrados na Tabela 15. Na Tabela 16 encontram-se as matrizes de correlação dos parâmetros de cada subgrupo analisado.

Tabela 13: Matriz de intercorrelação para os parâmetros A, B, S, E e V, incluindo solutos obtidos por SS para Tergitol 15-S-05.

	A	B	S	E	V	Máximo	Mínimo	Média
A	1					0,610	0,000	0,140
B	0,332	1				0,510	0,000	0,260
S	0,177	0,403	1			1,760	0,380	0,820
E	-0,017	0,005	0,859	1		3,260	0,143	0,820
V	-0,072	0,037	0,785	0,890	1	1,930	0,580	0,970

Tabela 14: Valores de F parciais e erros para os coeficientes da equação (66) para surfactante Tergitol 15-S-05.

	Coeficiente	Erro	F parcial
A	-0,227	0,127	3,2
B	-1,197	0,278	18,5
S	-0,600	0,257	5,4
E	0,938	0,138	46,2
V	1,854	0,210	77,9
constante	0,054	0,145	-

Tabela 15: Valores para coeficientes obtidos pelas correlações entre subgrupos para surfactante Tergitol 15-S-05 com os respectivos valores de R, teste F e número de pontos.

Subgrupo	Coeficientes						Parâmetros Regressão		
	c	e	s	a	b	v	R	F	n
MLC-HSGC	0,158	0,991	-0,631	-0,161	-1,114	1,536	0,929	29,02	17
MLC-SF	-0,035	1,025	-0,649	-0,138	-1,372	1,811	0,921	37,54	22
MLC-HSGC-SF	-0,016	0,898	-0,557	-0,206	-1,266	1,826	0,954	78,23	25

Tabela 16: Matrizes de correlação por subgrupos para surfactante Tergitol 15-S-05.

	Subgrupo MLC-HSGC				
	A	B	S	E	V
A	1				
B	0,111	1			
S	0,530	0,538	1		
E	0,447	-0,233	0,632	1	
V	0,163	-0,295	0,286	0,715	1

	Subgrupo MLC-SF				
	A	B	S	E	V
A	1				
B	0,592	1			
S	0,502	0,607	1		
E	0,225	0,156	0,750	1	
V	0,069	0,131	0,505	0,582	1

	Subgrupo MLC-HSGC-SF				
	A	B	S	E	V
A	1				
B	0,364	1			
S	0,502	0,470	1		
E	0,301	-0,271	0,602	1	
V	0,142	-0,140	0,462	0,660	1

Verifica-se que para todos os subgrupos houve um decréscimo na multicolinearidade em relação à matriz principal. Pode-se considerar como tolerável a detecção de multicolinearidade pelo fator de inflação da variância, VIF, (FREUND & WILSON, 1998; O'BRIEN, 2007), cujo valor não deve estar acima de 5 ou, de maneira equivalente, a tolerância deve ser maior que 0.20 na relação abaixo:

$$\text{tolerância} = 1 - R_j^2, \quad \text{VIF} = 1 / \text{tolerância} \quad (70)$$

e assim o valor obtido para os coeficientes da determinação de uma regressão de uma variável sobre todas as outras variáveis, R_j^2 , não deve ser superior a 0.800. Esse último caso é violado para a matriz principal, mas remediado quando se intercorrelacionam subgrupos.

Para o subgrupo MLC-HSGC, o número de solutos é inferior ao requisito mínimo de 20 graus de liberdade para se definir os coeficientes de uma LSER, mas a equação do subgrupo permite uma comparação qualitativa ou uma constatação de tendência em relação às demais equações obtidas. As correlações dos subgrupos são semelhantes entre si e, considerando-se o erro, pode-se considerá-las como equivalentes à correlação principal, o que demonstra que a colinearidade entre os parâmetros, mesmo se acima de 0.800, não afeta a validade da equação final. Na correlação principal estão incluídos solutos do grupo dos hidrocarbonetos poliaromáticos (estudados por SS), que eventualmente podem ocasionar falsos coeficientes para os descritores.

Na Fig.54 estão plotados os valores para a variável dependente $\log K_S$ obtidas experimentalmente contra os valores calculados, onde se pode visualizar a distribuição dos resíduos em torno da curva. O valor de R-quadrado obtido foi de 0.976, com somatória do quadrado de resíduos de 0.472.

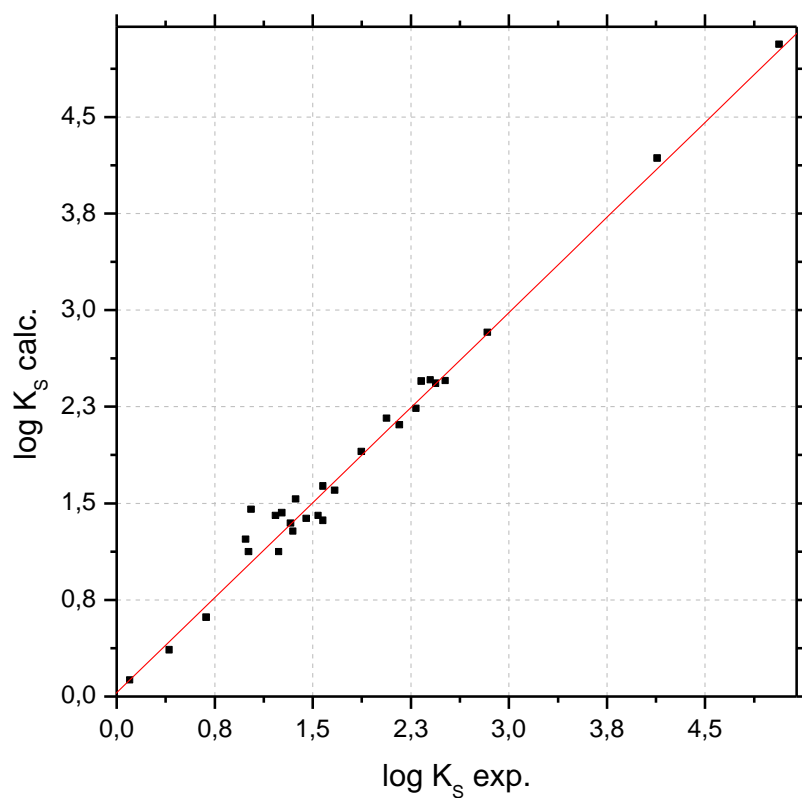


Figura 54: Gráfico de $\log K_S$ experimental vs $\log K_S$ calculado para os valores tabelados para surfactante Tergitol 15-S-05.

Para Tergitol 15-S-07, cujo comportamento é descrito pela equação (67) obtida, pode-se observar que todos os parâmetros são significativos estatisticamente, como discutido anteriormente, o que é evidenciado na Tabela 18, através de F parcial. A matriz de correlação obtida (Tabela 17) para a equação (67) permite observar novamente uma expressiva colinearidade entre os parâmetros S e E, S e V e entre E e V. Para se avaliar a validade desta correlação, os dados da Tabela 12 para o surfactante Tergitol 15-S-07 foram submetidos, como antes, a uma análise adicional em que os coeficientes das equações obtidas e as matrizes de correlação estão ilustrados nas Tabelas 19 e 20.

Tabela 17: Matriz de intercorrelação para os parâmetros A, B, S, E e V, incluindo solutos obtidos por SS para Tergitol 15-S-07.

	A	B	S	E	V	Máximo	Mínimo	Média
A	1					0,610	0,000	0,140
B	0,330	1				0,510	0,000	0,260
S	0,126	0,384	1			1,760	0,380	0,820
E	-0,071	0,001	0,871	1		3,260	0,143	0,820
V	-0,146	0,026	0,790	0,892	1	1,930	0,580	0,970

Tabela 18: Valores de F parciais e erros para os coeficientes da equação (67) para surfactante Tergitol 15-S-07.

	Coeficiente	Erro	F parcial
A	0,435	0,121	12,9
B	-1,475	0,271	29,6
S	-0,831	0,247	11,3
E	1,045	0,130	64,61
V	1,804	0,193	87,4
constante	0,267	0,134	-

Tabela 19: Valores para coeficientes obtidos pelas correlações entre subgrupos para surfactante Tergitol 15-S-07 com os respectivos valores de R, teste F e número de pontos.

Subgrupo	Coeficientes						Parâmetros Regressão		
	c	e	s	a	b	v	R	F	n
MLC-HSGC	0,221	0,987	-0,569	0,347	-1,873	1,861	0,969	76,47	18
MLC-SF	0,233	0,936	-0,822	0,416	-1,423	1,936	0,936	49,98	23
MLC-HSGC-SF	0,281	1,024	-0,871	-0,460	-1,493	1,845	0,966	115,34	26

Tabela 20: Matrizes de correlação por subgrupos para surfactante Tergitol 15-S-07.

	Subgrupo MLC-HSGC				
	A	B	S	E	V
A	1				
B	0,096	1			
S	0,508	0,541	1		
E	0,427	- 0,226	0,635	1	
V	0,071	- 0,229	0,291	0,673	1

	Subgrupo MLC-SF				
	A	B	S	E	V
A	1				
B	0,597	1			
S	0,492	0,604	1		
E	0,184	0,136	0,739	1	
V	-0,015	0,080	0,464	0,594	1

	Subgrupo MLC-HSGC-SF				
	A	B	S	E	V
A	1				
B	0,364	1			
S	0,492	0,470	1		
E	0,276	-0,273	0,599	1	
V	0,063	-0,146	0,436	0,649	1

Como no caso de Tergitol 15-S-05, constata-se que houve uma diminuição da multicolinearidade entre os descritores, em relação à correlação principal. Para Tergitol 15-S-07, o subgrupo MLC-HSGC novamente apresenta requisito insuficiente para n para se estimar corretamente os coeficientes da equação, o que explica o valor anômalo do coeficiente de S. Para os demais subgrupos, verifica-se que as correlações são semelhantes entre si e, dentro do erro, correspondem à correlação principal.

Na Fig.55 estão plotados os valores para a variável dependente $\log K_S$ obtidas experimentalmente contra os valores calculados, onde se pode visualizar a distribuição dos resíduos em torno da curva. O valor de R-quadrado obtido foi de 0.985, com somatória do quadrado de resíduos de 0.467.

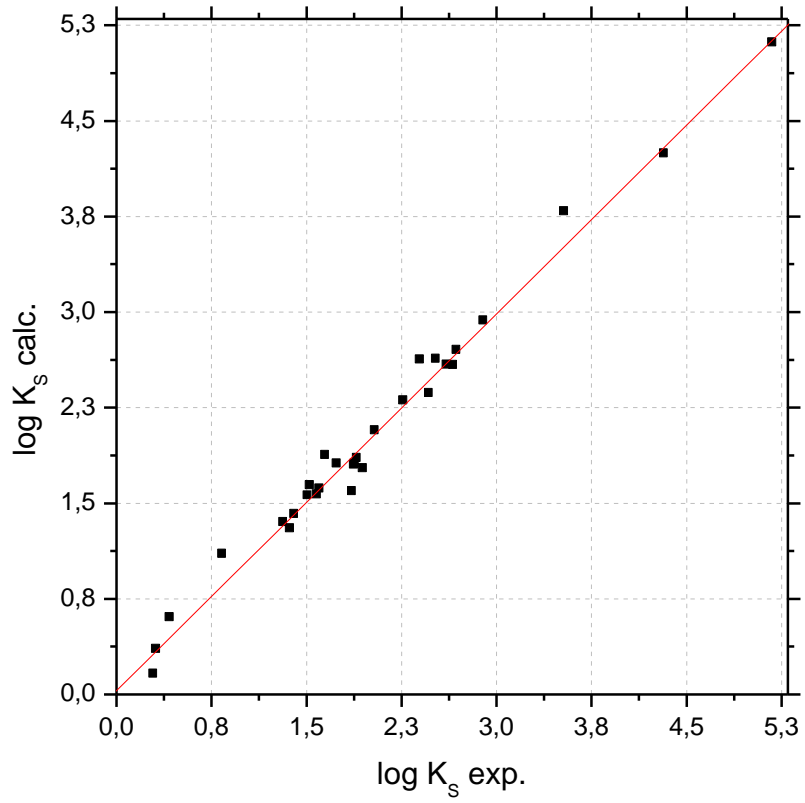


Figura 55: Gráfico de $\log K_S$ experimental vs $\log K_S$ calculado para os valores tabelados para surfactante Tergitol 15-S-07.

Com base na equação (68) obtida para Tergitol 15-S-15, pode-se verificar que neste caso os parâmetros S e A são pouco significativos estatisticamente, pela análise dos F parciais da Tabela 22. A matriz de correlação obtida para Tergitol 15-S-15 (Tabela 21) apresenta também a mesma colinearidade entre os parâmetros S e E, S e V e entre E e V. Da mesma forma, os dados da Tabela 12 para o surfactante Tergitol 15-S-15 foram submetidos à mesma análise adicional para se avaliar a validade desta correlação. Os coeficientes das equações obtidas e as matrizes de correlação estão ilustrados nas Tabelas 23 e 24.

Tabela 21: Matriz de intercorrelação para os parâmetros A, B, S, E e V, incluindo solutos obtidos por SS para Tergitol 15-S-15.

	A	B	S	E	V	Máximo	Mínimo	Média
A	1					0,610	0,000	0,140
B	0,332	1				0,510	0,000	0,260
S	0,142	0,387	1			1,760	0,380	0,820
E	-0,043	0,006	0,871	1		3,260	0,143	0,820
V	-0,090	0,039	0,804	0,901	1	1,930	0,580	0,970

Tabela 22: Valores de F parciais e erros para os coeficientes da equação (68) para surfactante Tergitol 15-S-15.

	Coeficiente	Erro	F parcial
A	0,314	0,172	3,33
B	-1,265	0,365	12,0
S	-0,487	0,333	2,14
E	0,823	0,177	21,6
V	2,107	0,274	59,1
constante	-0,047	0,189	-

Tabela 23: Valores para coeficientes obtidos pelas correlações entre subgrupos para surfactante Tergitol 15-S-15 com os respectivos valores de R, teste F e número de pontos.

Subgrupo	Coeficientes						Parâmetros Regressão		
	c	e	s	a	b	v	R	F	n
MLC-HSGC	-0,096	0,823	-0,686	0,345	-1,152	2,296	0,979	97,19	16
MLC-SF	0,065	0,762	-0,680	0,447	-1,181	2,134	0,948	54,99	21
MLC-HSGC-SF	-0,029	-0,729	-0,723	0,448	-1,143	2,291	0,966	101,14	24

Tabela 24: Matrizes de correlação por subgrupos para surfactante Tergitol 15-S-15.

	Subgrupo MLC-HSGC				
	A	B	S	E	V
A	1				
B	0,135	1			
S	0,528	0,547	1		
E	0,444	- 0,229	0,630	1	
V	0,162	- 0,294	0,285	0,716	1

	Subgrupo MLC-SF				
	A	B	S	E	V
A	1				
B	0,587	1			
S	0,493	0,600	1		
E	0,245	0,160	0,757	1	
V	0,075	0,132	0,509	0,582	1

	Subgrupo MLC-HSGC-SF				
	A	B	S	E	V
A	1				
B	0,365	1			
S	0,493	0,468	1		
E	0,300	-0,275	0,601	1	
V	0,139	-0,142	0,462	0,660	1

Novamente aqui, a intercorrelação por subgrupos gera uma diminuição da multicolinearidade entre os descritores, em relação à correlação principal. Para Tergitol 15-S-15, em todos os subgrupos verifica-se que as correlações são semelhantes entre si e, dentro do erro, correspondem à correlação principal. Assim, apesar da colinearidade verificada, constata-se que ela não está afetando a validade da equação principal (68).

Na Fig.56 estão plotados os valores para a variável dependente $\log K_S$ obtidas experimentalmente contra os valores calculados. O valor de R-quadrado obtido foi de 0.977, com somatória do quadrado de resíduos de 0.773.

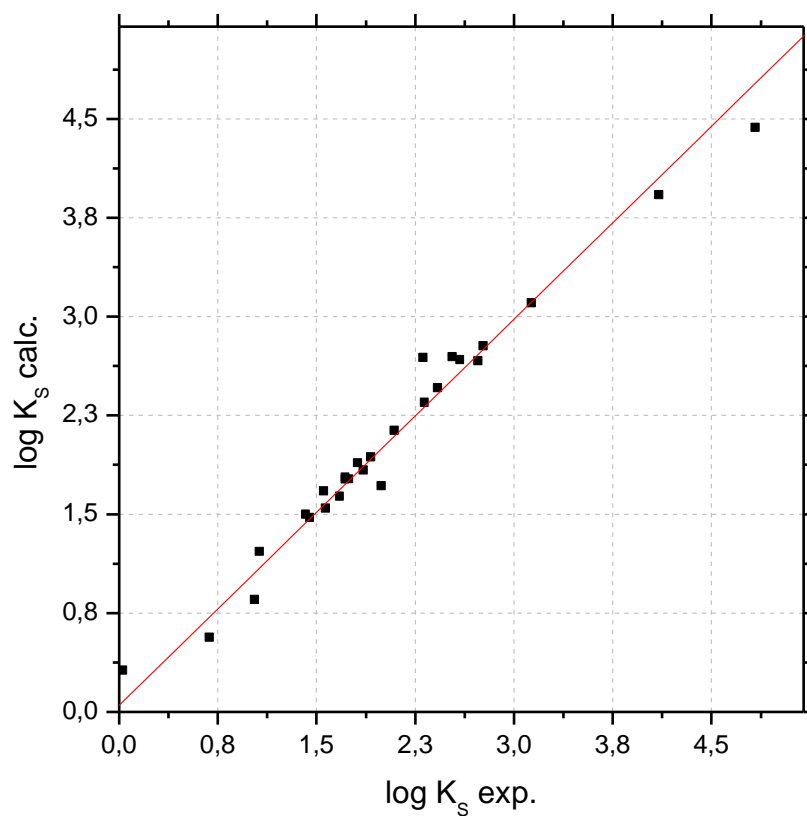


Figura 56: Gráfico de $\log K_S$ experimental vs $\log K_S$ calculado para os valores tabelados para o surfactante Tergitol 15-S-15.

A equação (69) obtida para Tergitol 15-S-30 mostra que o parâmetro S é pouco significativo estatisticamente, o que se verifica pelo valor de F parcial da Tabela 26. A matriz de correlação obtida (Tabela 25) para este surfactante mostra mais uma vez que uma colinearidade marcante entre os parâmetros S e E, S e V e entre E e V são típicas para os sistemas estudados. A validade desta correlação foi analisada e, para tanto, os dados da Tabela 12 para o surfactante Tergitol 15-S-30 foram submetidos, como antes, a uma análise adicional em que foram gerados os coeficientes das equações e as matrizes de correlação ilustrados nas Tabelas 27 e 28. Aqui, como o número e o tipo de solutos estudados são coincidentes com aqueles utilizados para Tergitol 15-S-07, as matrizes geradas também resultaram iguais.

Tabela 25: Matriz de intercorrelação para os parâmetros A, B, S, E e V, incluindo solutos obtidos por SS.

	A	B	S	E	V	Máximo	Mínimo	Média
A	1					0,610	0,000	0,140
B	0,330	1				0,510	0,000	0,260
S	0,126	0,384	1			1,760	0,380	0,820
E	-0,071	0,001	0,871	1		3,260	0,143	0,820
V	-0,146	0,026	0,790	0,892	1	1,930	0,580	0,970

Tabela 26: Valores de F parciais e erros para os coeficientes da equação (69) para surfactante Tergitol 15-S-30.

	Coeficiente	Erro	F parcial
A	0,366	0,127	8,30
B	-1,114	0,285	15,3
S	-0,430	0,259	2,76
E	0,858	0,137	39,2
V	2,310	0,203	129,5
constante	-0,345	0,140	-

Tabela 27: Valores para coeficientes obtidos pelas correlações entre subgrupos para surfactante Tergitol 15-S-30 com os respectivos valores de R, teste F e número de pontos.

Subgrupo	Coeficientes						Parâmetros Regressão		
	c	e	s	a	b	v	R	F	n
MLC-HSGC	-0,300	0,723	-0,270	0,455	-1,219	2,223	0,977	100,80	18
MLC-SF	-0,332	0,723	-0,458	0,377	-1,018	2,415	0,931	45,68	23
MLC-HSGC-SF	-0,340	0,797	-0,511	0,422	-1,087	2,404	0,961	99,69	26

Tabela 28: Matrizes de correlação por subgrupos para surfactante Tergitol 15-S-30.

	Subgrupo MLC-HSGC				
	A	B	S	E	V
A	1				
B	0,096	1			
S	0,508	0,541	1		
E	0,427	-0,226	0,635	1	
V	0,071	-0,229	0,291	0,673	1

	Subgrupo MLC-SF				
	A	B	S	E	V
A	1				
B	0,597	1			
S	0,492	0,604	1		
E	0,184	0,136	0,739	1	
V	-0,015	0,080	0,464	0,594	1

	Subgrupo MLC-HSGC-SF				
	A	B	S	E	V
A	1				
B	0,364	1			
S	0,492	0,470	1		
E	0,276	-0,273	0,599	1	
V	0,063	-0,146	0,436	0,649	1

Como nos casos anteriores analisados, o problema de multicolinearidade entre os descritores em relação à correlação principal é resolvido com a análise de subgrupos. Para Tergitol 15-S-30, verifica-se que em todos os subgrupos as correlações são semelhantes entre si, mesmo havendo número insuficiente para avaliação em um deles, porém, dentro do erro, correspondem à equação principal (69), em que apenas uma variável independente é pouco significativa para este caso.

Na Fig.57 estão plotados os valores para a variável dependente $\log K_S$ obtidas experimentalmente contra os valores calculados, onde se pode visualizar a distribuição dos resíduos em torno da curva. O valor de R-quadrado obtido foi de 0.987, com somatória do quadrado de resíduos de 0.515.

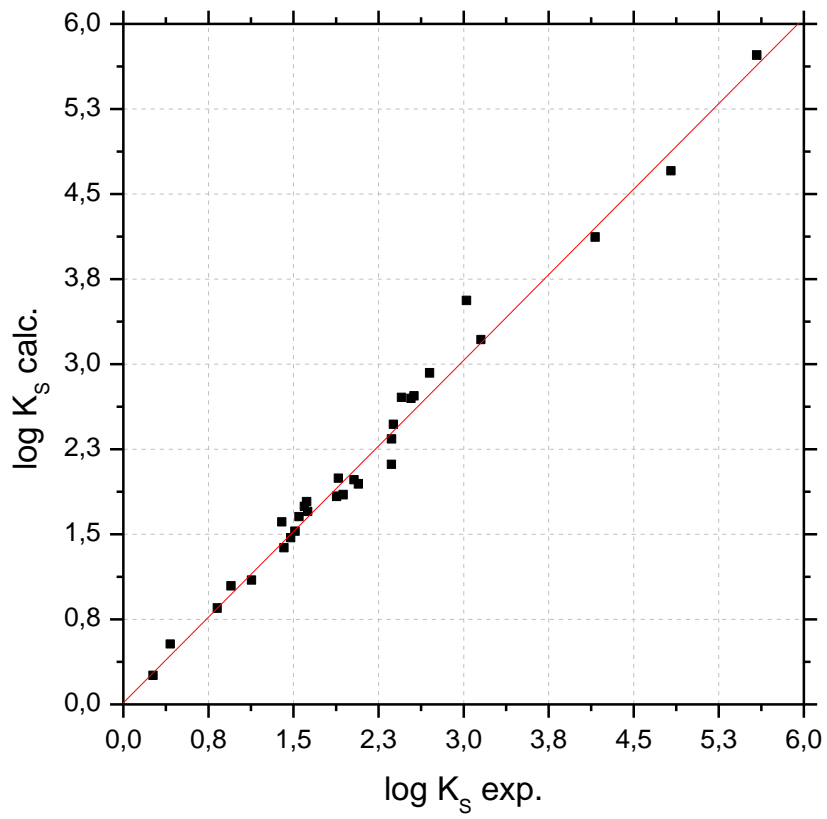


Figura 57: Gráfico de $\log K_S$ experimental vs $\log K_S$ calculado para os valores tabelados para o surfactante Tergitol 15-S-30.

Pela análise das equações (66 a 69), verifica-se que o coeficiente de V é o que apresenta uma contribuição mais alta e positiva para a constante de incorporação micelar K_S , mostrando coerência com a expectativa de que seja mais fácil energeticamente criar uma cavidade no ambiente micelar do que na vizinhança aquosa (MADAN & LEE, 1994). O coeficiente de V , v , que reflete a energia coesiva do solvente, está relacionado com o efeito hidrofóbico, quer dizer, para alcanos, V cresce linearmente com o número de carbonos da cadeia (TANFORD, 1973; ISRAELACHVILI, 1992; BLOKZIJL & ENGBERTS, 1993; KRONBERG et al., 1995). Pode-se verificar que o valor de v é crescente, à medida que o número de cadeias de oxi-etileno aumenta para a família de Tergitóis, demonstrando que nessa ordem é cada vez mais fácil criar uma cavidade na estrutura micelar do surfactante do que na estrutura da água. Há, portanto, uma tendência de maior labilidade para estruturas micelares maiores quanto à acomodação do tamanho dos solutos.

A segunda maior contribuição para as equações provém do coeficiente do parâmetro B , que caracteriza a propensão do meio micelar em agir como doador de pontes de hidrogênio. Em todos os casos b é negativo, indicando que a água é melhor doadora de pontes de hidrogênio. O fato de b ser cada vez menos negativo com o número crescente de cadeias de OE indica que a penetração da água para dentro da micela é cada vez menos obstruída e assim a formação dessas pontes entre a água na superfície da micela e solutos básicos parece ficar mais favorecida. Exceção é feita para Tergitol 15-S-5, provavelmente devido à ação de um aditivo (isopropanol) para solubilizá-lo no meio. O aumento da superfície micelar com o tamanho da micela tenderia então a favorecer uma interação água-micela na superfície, o que estaria de acordo com o aumento de mobilidade da cadeia em direção ao terminal hidroxila (PODO *et al.*, 1973). O fato de haver vários picos com deslocamento de sinais de RMN para os prótons de OE (Fig.59) das micelas indica que há uma gradual hidratação desses grupos ao longo da cadeia em direção às extremidades (PODO et al., 1973). Sabe-se que a conformação da cadeia de OE passa de um perfil planar ou de zigue-

zague mais rígido para uma configuração mais desordenada ou sinuosa ou do tipo helicoidal de acordo com o número crescente de unidades de oxí-etileno que compõem uma micela do tipo C_mE_n (COONEY et al., 1983; ROSCH, 1972), a alteração ocorrendo por volta de 18-20 unidades. Micelas com essa conformação seriam capazes de causar mais perturbações na estrutura da água em sua superfície, favorecendo a doação de pontes de hidrogênio a solutos básicos. Foi ainda proposto que, para esses tamanhos, ocorre a segregação de oxigênios hidrofílicos do éter de um lado da molécula e de unidades de etileno hidrofóbico do outro (HORNE et al., 1971), o que tornaria essas micelas menos simétricas.

As contribuições dos descritores V e B neste estudo confirmam uma expectativa existente quando se trata de sistemas micelares, embora os surfactantes neste caso tenham apresentado valores menos expressivos. Na Tabela 29, um comparativo é feito entre sistemas diferentes, mostrando que os sistemas micelares não-iônicos estudados se comportam como um grupo relativamente distinto dos demais.

Tabela 29: Valores de coeficientes de LSER's para incorporação de solutos neutros em alguns sistemas micelares.

Sistema Micelar	<i>c</i>	<i>e</i>	<i>s</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>v</i>
SDS (a)	-0,62	0,32	-0,57	-0,08	-1,84	3,25
SDS/NaCl 0,1M (b)	-0,51	0,07	-0,61	-0,07	-1,55	3,38
SDS/PEG/NaCl 0,1M (b)	-0,35	1,34	-0,22	0,08	-2,61	1,67
DTAB (c)	-0,13	0,31	-0,14	0,42	-2,71	3,12
CTAB (d)	-0,57	0,57	-0,15	0,85	-3,61	3,36
CTAB/Brij-35 (1:1) (d)	-0,52	0,81	-0,65	0,44	-2,20	3,06
Brij-35 (d)	-0,31	1,63	-0,15	1,06	-3,58	2,83
CDAPS (e)	-0,55	0,99	-0,82	0,36	-0,99	2,73
DDAOH (e)	-0,68	1,30	-0,78	0,67	-1,45	2,29
DDAO (e)	-0,46	0,89	-0,61	0,82	-1,66	2,59
Tergitol 15-S-5	-0,05	0,94	-0,60	-0,23	-1,20	1,85
Tergitol 15-S-7	0,27	1,05	-0,83	0,44	-1,48	1,80
Tergitol 15-S-15	-0,05	0,82	-0,49	0,31	-1,27	2,11
Tergitol 15-S-30	-0,35	0,86	-0,43	0,37	-1,11	2,31

^aQuina et al. (1995), ^bLeiva (1996), ^cVitha & Carr (1998), ^dRodrigues et al. (1999), ^eFreitas (2001).

Os índices de dipolaridade s indicam uma diferença na dipolaridade entre a água e os sítios de solubilização e são moderadamente significativos para os detergentes estudados. Valores negativos indicam que a água solubiliza solutos dipolares melhor que os sítios micelares. Para micelas menores nota-se certa diferença dos dois meios quanto à solubilização desses solutos. Para micelas maiores estes já tenderiam a se solubilizar na interface micela-água, que tem características muito semelhantes a um meio alcoólico (QUINA et al., 1995; SEPULVEDA et al., 1986). Para Tergitol 15-S-5, um valor inesperadamente menos negativo poderia ser explicado pela presença de um aditivo, como mencionado.

Os valores decrescentes de s para valores maiores de OE na cadeia do surfactante indicam que os grupos OE atuam no sentido de conferir maior caráter polar aos sítios de solubilização ao propiciar canais de entrada para moléculas de água no ambiente micelar. Isto é comprovado por meio da relação das intensidades das bandas vibrônicas (I_I/I_{III}) do espectro de fluorescência de pireno nesses sistemas micelares. A relação entre as bandas é proporcional ao grau de contato do estado singlete de pireno com a água dentro das micelas (KALYANASUNDARAM & THOMAS; 1977; KALYANASUNDARAM, 1987), quer dizer, a sonda de pireno atua como indicador da polaridade do ambiente (*efeito de Ham*). Esse efeito, embora suave, pode ser visualizado pelos espectros das Figs. 42, 44, 46 e 48 para Tergitol 15-S-5, 15-S-7, 15-S-15 e 15-S-30, respectivamente (pág. 76 a 79). Os valores de I_I/I_{III} determinados são 1.08, 1.16, 1.21 e 1.27 (Fig.58). Apesar de pireno solubilizar em regiões interiores da micela, geralmente no núcleo líquido hidrofóbico ou em sua interface, a sonda foi capaz de indicar a polaridade do microambiente próximo. Isto está de acordo com o fato de que o primeiro grupo OE apresenta as primeiras interações de hidratação que seguem gradualmente crescentes para os demais grupos, o que é indicado pela diferença relativa entre deslocamentos químicos de RMN-¹H entre o primeiro grupo OE (Fig.59A-

α) e os demais (Fig.59A- β e γ) (PODO et al., 1973). Nas Figs.59A e B-D percebe-se que não apenas diferenças nominais de deslocamentos como também alterações nas intensidades de acoplamento em virtude de maior grau de hidratação ocorrem devido ao grau crescente de etoxilação, o que seria indicado pela sonda em termos de polaridade.

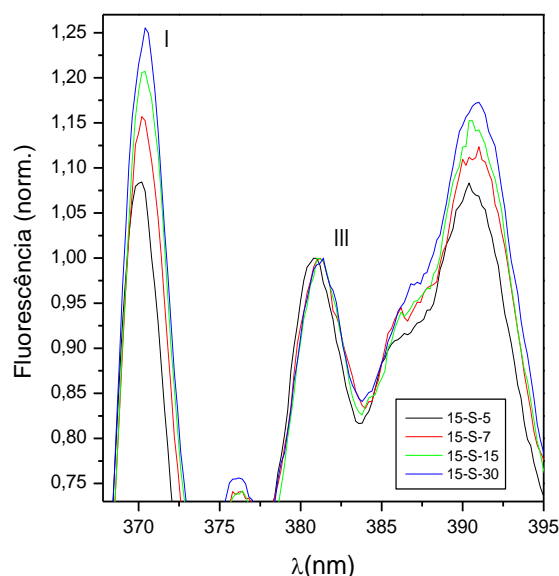


Figura 58: Relação das intensidades de bandas vibrônicas (I_I/I_{III}) do espectro de fluorescência de pireno com valores respectivos para a legenda de 1.08, 1.16, 1.21 e 1.27.

Os valores médios de e indicam que os sítios de solubilização destes sistemas micelares são ambientes moderadamente polarizáveis e, em grandeza, se aproximam de PEG ou Brij-35 quanto aos seus efeitos gerados em micelas originalmente menos polares como SDS e CTAB, respectivamente (Tabela 29). PEG e Brij-35 têm estruturas não iônicas semelhantes aos surfactantes estudados.

O coeficiente do parâmetro A , que caracteriza as pontes de hidrogênio recebidas pelo meio micelar, apresenta valor modesto para essas micelas e pouca significância estatística, o que revela que a acidez do soluto contribui fracamente na solubilização na fase micelar. Os meios parecem ser semelhantes para acomodar solutos doadores de hidrogênio, dependendo pouco do tamanho da estrutura da micela. Um comportamento esperado seria a de que a mudança de acidez pudesse acompanhar inversamente as mudanças de resposta de basicidade em função de grupos oxietilenos dos Tergitóis devido à presença maior de águas de hidratação.

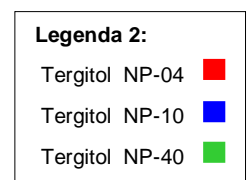
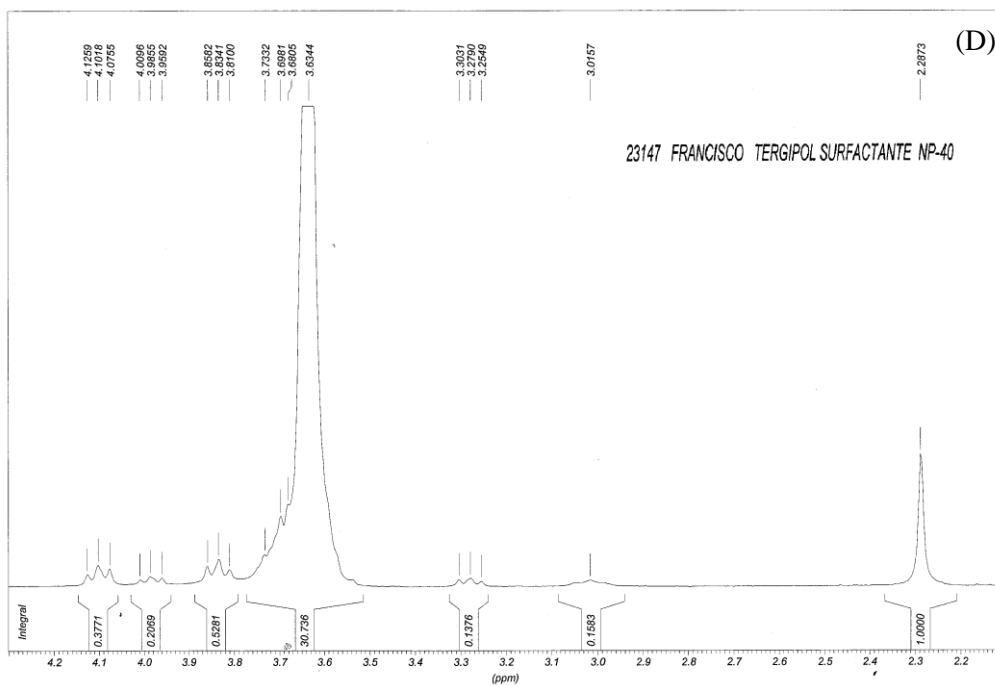
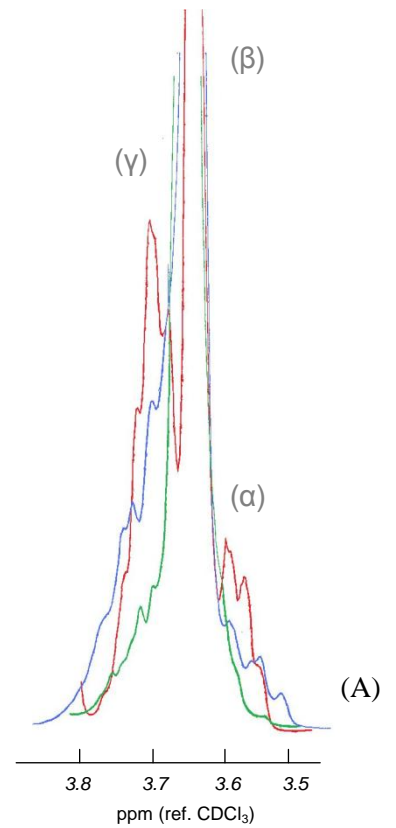
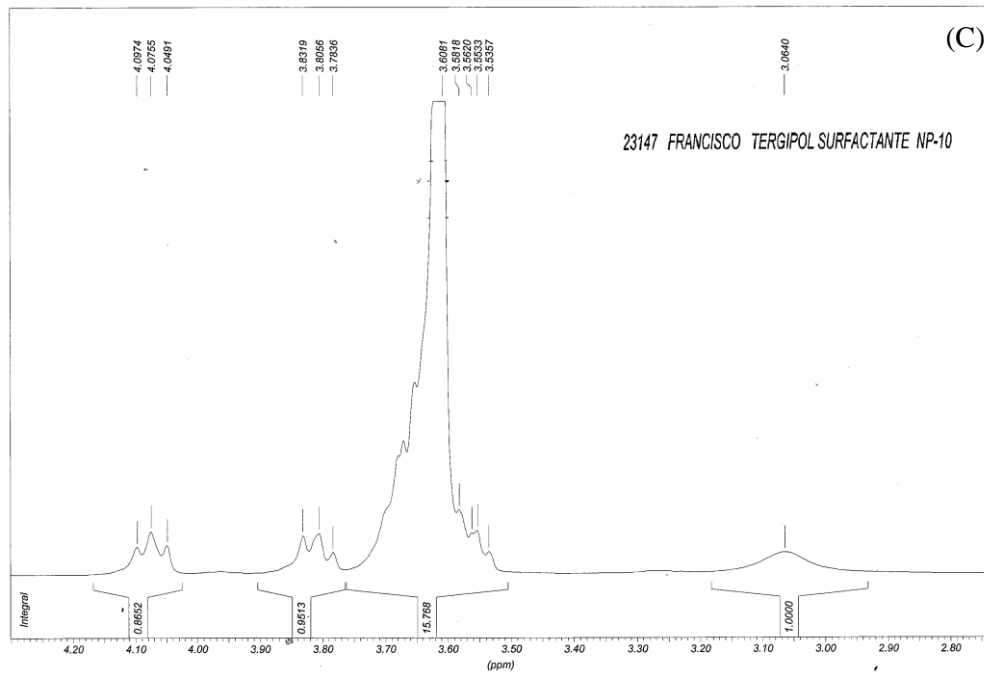
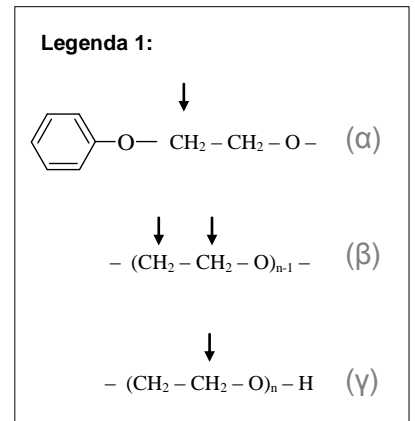
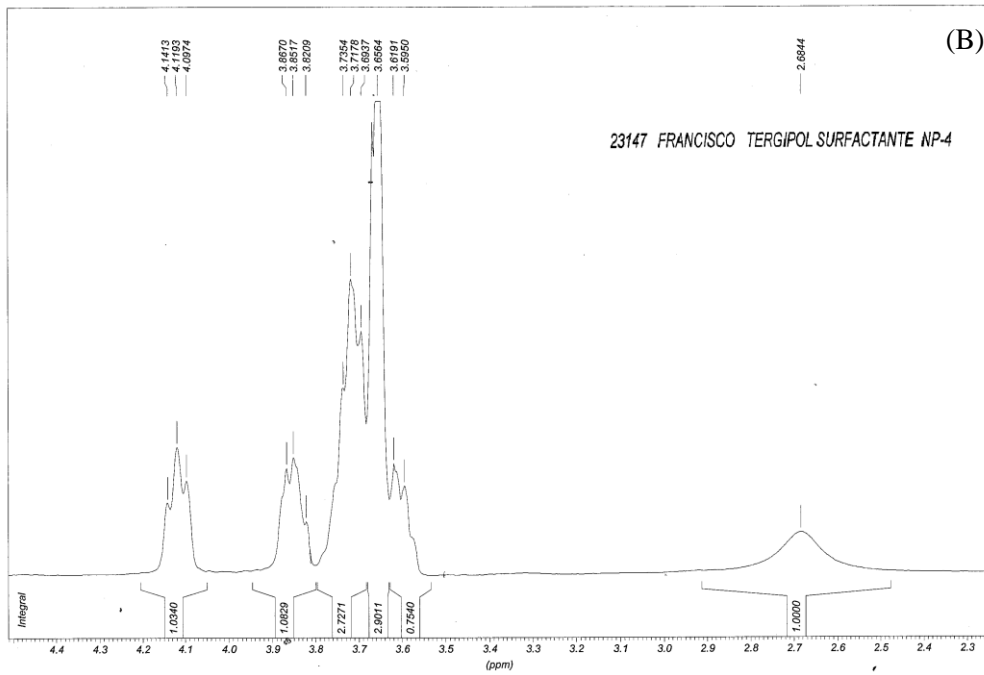


Figura 59:
 Variação de deslocamentos químicos para prótons do grupo OE de micelas (A) de acordo com o grau de etoxilação (B-D) obtido em aparelho Gemini Varian 200MHz.

Deve-se observar que há pouca incidência de solutos ácidos sobre a amostragem geral de solutos, porém as contribuições de A e B nas equações devem-se, principalmente, ao efeito mais ácido da água (maiores B) do que ao efeito mais básico do ambiente micelar (maiores A) na solubilização, como é o caso geral (Tabela 29). De qualquer modo, pode se observar que, para solutos que apresentam alguma acidez A, o comportamento de $\log K_S$ comporta-se de maneira razoavelmente proporcional ao tamanho da cabeça hidrofílica da micela (N° OE), porém com inclinação em geral baixa (Fig.60 e 61). Isto poderia revelar que, nesses casos, a solubilização ocorreria no sítio localizado na camada hidrofílica (ROSEN, 2004; PRAK, 2007), embora nesse estudo se perceba que esta contribuição seja apenas parcial.

De fato, embora o tamanho da cadeia de OE tenha algum efeito no *modo* como a solubilização ocorre para solutos ácidos, a *extensão* de solubilização para uma gama geral de solutos (polares ou não) – refletida nos valores obtidos para a constante de incorporação K_S – não são afetados de uma maneira linear com o tamanho da micela, como observado nas figuras a seguir (Fig.62 a 64). Em recente estudo, Argenton (2009) encontrou baixos valores de coeficiente linear entre $\log K_S$ e grau de etoxilação para os Tergitóis 15-S estudados. Isso poderia corroborar o fato de que a solubilização ocorre, de uma maneira geral, preferencialmente no núcleo (*core*) da micela, sem influência da camada (*shell*) hidrofílica e polar. Outros estudos reportam que, para solutos neutros, a solubilização ocorre no núcleo da micela e para solutos dipolares, a incorporação pode ocorrer tanto no núcleo quanto em regiões mais polares (PENNELL et al., 1997; ROSEN, 2004; PRAK, 2007).

Comprovou-se neste estudo que há uma forte correspondência entre a capacidade de incorporação expressa por $\log K_S$ em resposta ao volume molar V para solutos de uma série homóloga. Porém, a correspondência de $\log K_S$ não é semelhante variando-se o tamanho da cadeia de OE, como pode ser visto nas páginas 115 e 116.

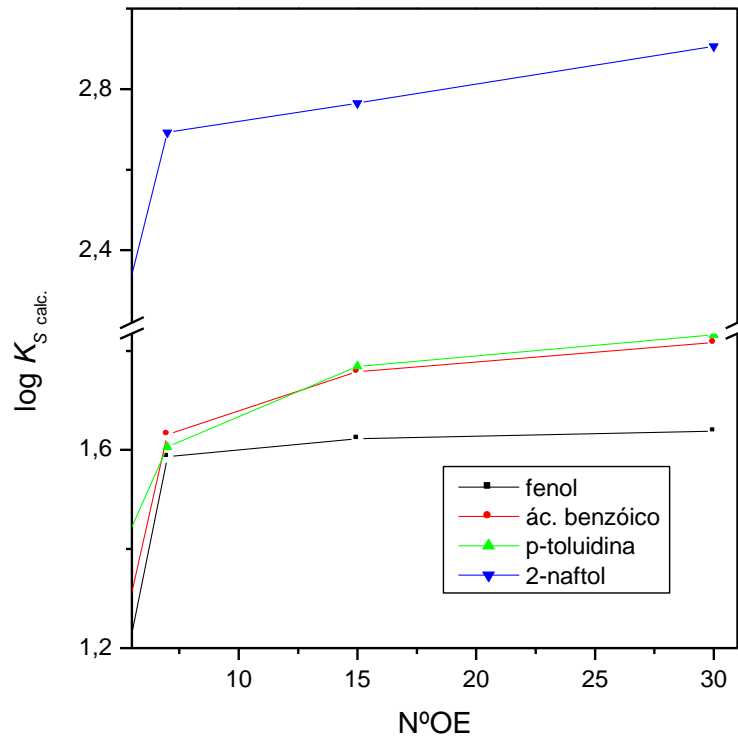


Figura 60: Variação da constante de incorporação micelar $\log K_S$ de Tergitol em função do grau de etoxilação OE para alguns solutos com acidez A diferente de zero.

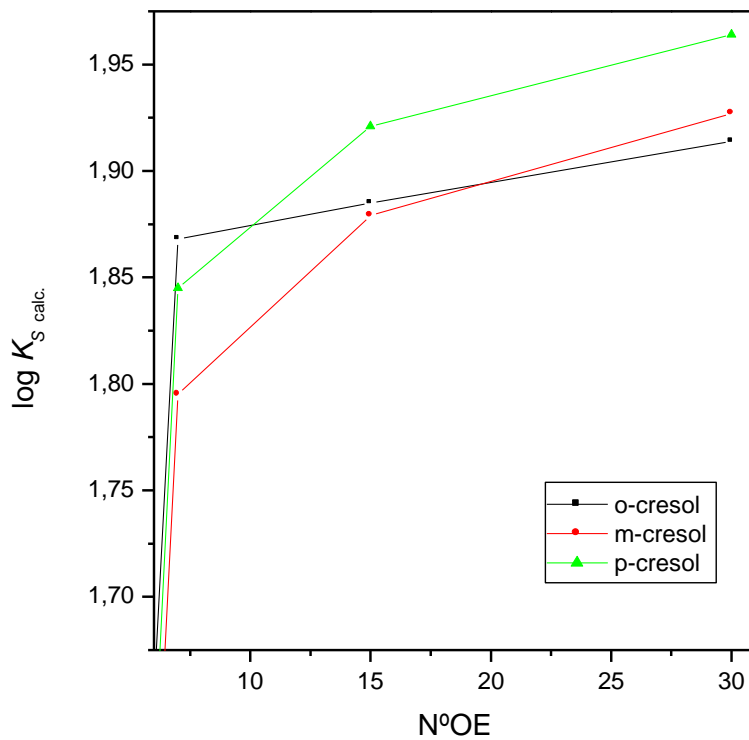


Figura 61: Variação da constante de incorporação micelar $\log K_S$ de Tergitol em função do grau de etoxilação OE para isômeros de cresol com acidez A diferente de zero.

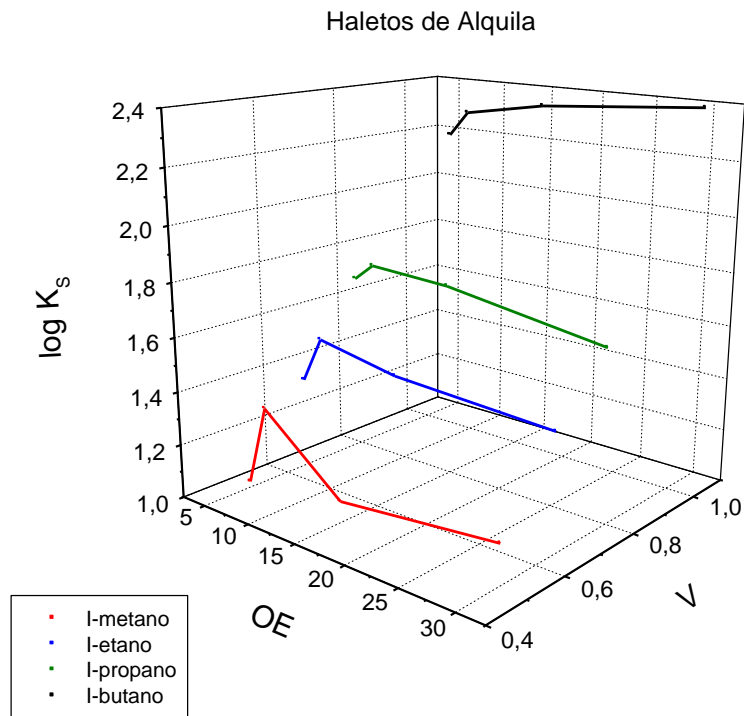


Figura 62: Variação da constante de incorporação micelar $\log K_s$ de Tergitol em função do grau de etoxilação OE e do volume molar do soluto V para os homólogos de iodeto de alquila.

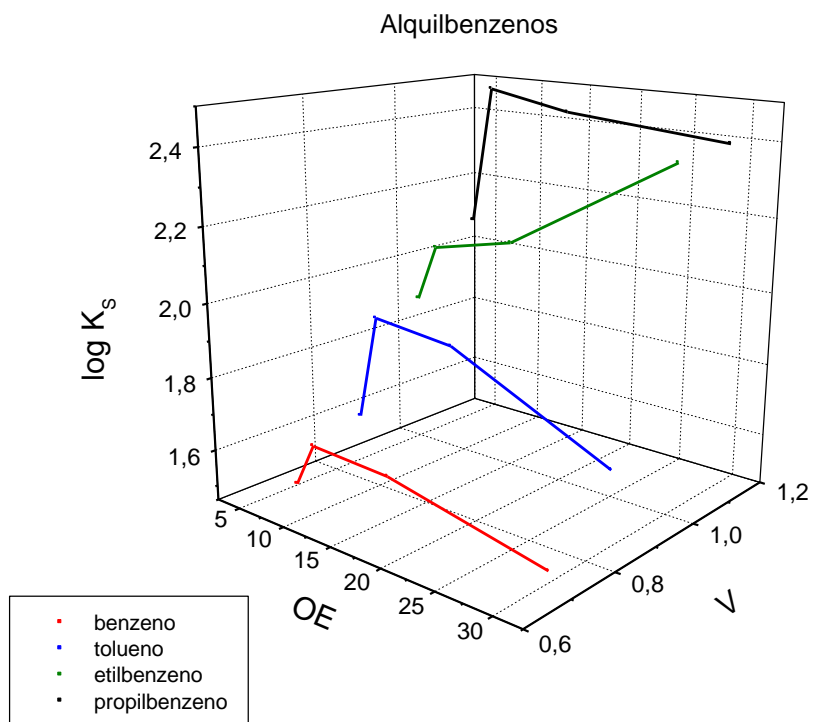


Figura 63: Variação da constante de incorporação micelar $\log K_s$ de Tergitol em função do grau de etoxilação OE e do volume molar do soluto V para os homólogos de alquilbenzenos.

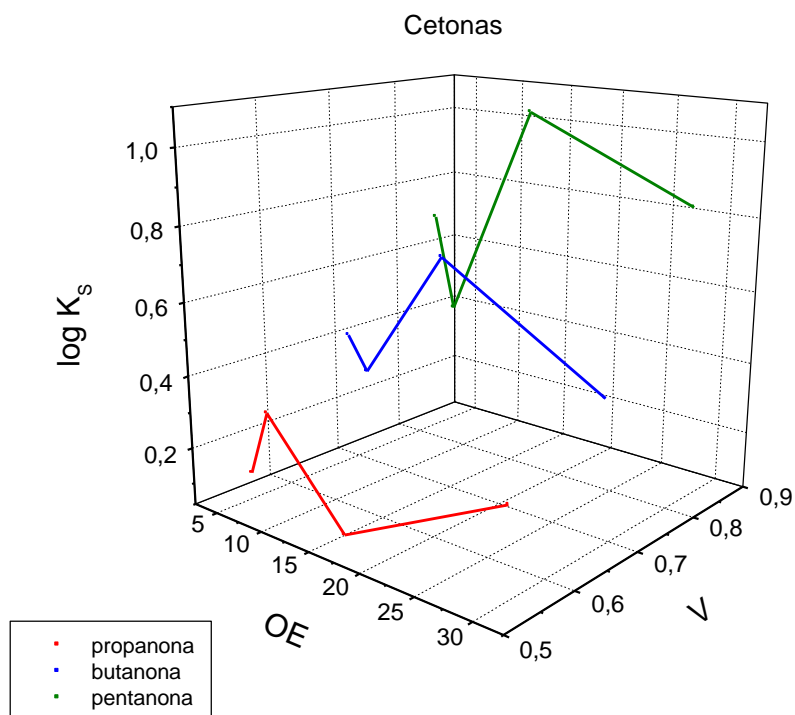


Figura 64: Variação da constante de incorporação micelar $\log K_s$ de Tergitol em função do grau de etoxilação OE e do volume molar do soluto V para os homólogos de cetonas.

Essa relativa inconsistência na variação de $\log K_s$ parece corroborar a existência de um ou mais sítios de solubilização nas micelas, porém preferencialmente ocorrendo naquele localizado no núcleo hidrofóbico. Já foi mencionado que há um crescimento de mobilidade tanto da cabeça hidrofílica em direção às unidades terminais quanto da cauda hidrofóbica para o centro, em micelas maiores (RIBEIRO & DENNIS, 1977). Embora a cabeça hidrofílica se altere em tamanho em micelas maiores, promovendo alterações de formato, o núcleo hidrofóbico permanece massivamente constante. Apesar de constante em massa, constata-se que o sítio nuclear tem mobilidade suficiente para acomodar volumes cada vez maiores de soluto em resposta às forças de coesão crescentes da água, onde estes são repelidos. Portanto, resumidamente, é possível dizer que o efeito hidrofóbico da água (observado nos coeficientes de V) parece prioritariamente explicar a *extensão* da solubilização (ao lado da basicidade B na superfície micelar). As demais interações no interior da camada hidrofílica, como acidez A e polarizabilidade E ,

secundariamente refletiriam *modos* diferentes de solubilização para solutos mais ácidos e polares, com contribuição modesta de OE para estes últimos.

5. CONCLUSÃO

Com base nas LSERs determinadas para os sistemas micelares compostos de tensoativos não-iônicos de alcoóis etoxilados, do tipo Tergitol 15-S, pode-se observar que o grupo estudado apresenta um perfil distinto dos demais sistemas até o momento. Como é típico para sistemas micelares, constatou-se que a maior contribuição para o processo de partição de solutos neutros em agregados micelares em fase aquosa são controlados pelas propriedades de volume e basicidade do soluto. O coeficiente de V revela que o sítio de solubilização desses detergentes passa a ter um menor grau de coesão e uma interação modificada com a água à medida que a cadeia de OE torna-se maior na estrutura do surfactante. Os valores de v são, no conjunto, menores do que para outros sistemas já estudados, indicando que a coesão ou fenômenos de interação água-micela ocorrem em menor grau.

Os valores para B são também discretos em valores absolutos e correspondem ao crescimento observado para V (embora a correlação entre estas variáveis do soluto sejam insignificantes). O aumento do tamanho da micela favorece a formação de pontes de hidrogênio doadas pela água ao soluto na superfície micelar como resultado da perturbação na estrutura da água numa região cada vez mais irregular da micela. Os valores mais expressivos decorrentes de um processo inverso giram em torno de -1.44 para surfactantes que formam micelas relativamente menores, como Tergitol 15-S-5 ou 15-S-7.

A diferença de dipolaridade entre a água e os sítios de solubilização expressa por s apresenta alguma alteração partindo-se de surfactantes de cadeia curta, como Tergitol 15-S-5, para mais longas, como 15-S-30, como um reflexo também modesto das demais variáveis discutidas acima. As alterações estão relacionadas à penetração da água do entorno. Os espectros de fluorescência de pireno apresentam relação das bandas

vibrônicas (I_I/I_{III}) compatíveis com essa sutil permeabilidade, bem como com resultados de RMN- 1H .

De maneira geral, o sistema apresenta ambiente moderadamente suscetível à polarizabilidade.

Percebe-se, portanto, que o tamanho da cadeia de OE e da micela responde melhor ao *modo* do que à *extensão* de solubilização dos solutos analisados, uma vez que a variável preditora da capacidade de incorporação micelar K_S não responde de maneira linear ao grau de etoxilação do sistema de micelas estudado.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAHAM, M. H.; MCGOWAN, J. C. The Use of Characteristic Volumes to Measure Cavity Terms in Reversed Phase Liquid Chromatography, **Chromatographia**, v. 23, p. 243-246, 1987.
- ABRAHAM, M. H.; GRELIER, P. L.; MCGILL, R. A. Determination of Olive Oil-Gas and Hexadecane-Gas Partition Coefficients, and Calculation of the Corresponding Olive Oil- Water and Hexadecane-Water Partition Coefficients, **Journal of the Chemical Society Perkin Trans. 2: Physical Organic Chemistry**, p. 797-803, 1987.
- ABRAHAM, M. H.; GRELIER, P. L.; ABBOUD, J.-L. M.; DOHERTY, TAFT, R. W. Solvent effects in organic chemistry – recent developments, **Canadian Journal of Chemistry**, v. 66, p. 2673-2686, 1988.
- ABRAHAM, M. H.; FUCHS, R. Correlation and prediction of gas-liquid partition coefficients in hexadecane and olive oil, **Journal of the Chemical Society Perkin Trans. 2: Physical Organic Chemistry**, p. 523, 1988.
- ABRAHAM, M. H.; WHITING, G. S.; DOHERTY, SHUELY, W. J. Hydrogen bonding. Part 13. A new method for the characterisation of GLC stationary phases—the laffort data set, **Journal of Chemical Society Perkin Transaction 2: Physical Organic Chemistry**, p. 1451-1459, 1990.
- ABRAHAM, M. H. Scales of Solute Hydrogen-bonding: Their Construction and Application to Physicochemical and Biochemical Process, **Chemical Society Review**, v. 22, p. 73-83, 1993.
- ABRAHAM, M. H.; CHADHAM, H. S.; WHITING, G. S.; MICHELL, R. C. Hydrogen bonding. 32. An analysis of water-octanol and water-alkane partitioning and the delta log P parameter of seiler, **Journal of Pharmaceutical Science**, v. 83, p. 1085-1100, 1994.
- ABRAHAM, M. H.; CHADHAM, H. S.; DIXON, J. P.; RAFOLS, C.; TREINER, C. Hydrogen bonding. Part 41. Factors that influence the distribution of solutes between water and hexadecylpyridinium choride micelles, **Journal of Chemical Society, Perkin Transaction 2**, p. 19-24, 1997.

- ABRAHAM, M. H.; IBRAHIM, A.; ZISSIMOS, A. M. Determination of sets of solute descriptors from chromatographic measurements, **Journal of Chromatography A**, v. 1037, 29-47, 2004.
- ALFORD, P. C.; CURETON, C. G.; LAMPERT, R. A.; PHILLIPS, D. Fluorescence Quenching of Tertiary Amines by Halocarbons, **Chemical Physics**, v. 76, p. 103-109, 1983.
- ALMGREN, M.; GRIESER, F.T.; THOMAS, J.K. Dynamic and static aspects of solubilization of neutral arenes in ionic micellar solutions, **Journal of the American Chemical Society**, v. 101, p. 279-291, 1979.
- ARGENTON, A. B. (2009) **Influência do Grau de Etoxilação no Comportamento de Álcoois Secundários Etoxilados** 2009. 130f. Tese (Doutoramento em Físico-Química), Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- ARMSTRONG, D. W.; NOME, F. Partitioning Behavior of Solutes Eluted with Micellar Mobile Phases in Liquid Chromatography, **Analytical Chemistry**, v. 53, p. 1662-1666, 1981.
- ARUNYANART, M.; CLINE LOVE, L. J. Model for Micellar Effects on Liquid Chromatography Capacity Factors and for Determination of Micelle-Solute Equilibrium Constants, **Analytical Chemistry**, v. 56, p. 1557-1561, 1984.
- ATTWOOD, D. Light-scattering study of the effect of temperature on the micellar size and shape of a nonionic detergent in aqueous solution, **Journal of Physical Chemistry**, v. 72, p. 339-345, 1968.
- BASOVA, E. M.; IVANOV, V. M.; SHPIGUN, O. A. Micellar Liquid Chromatography, **Russian Chemical Reviews**, v. 68, p. 983-1000, 1999.
- BLOKZIJL, W.; ENGBERTS, N.F.B. Hydrophobic Effects. Opinions and Facts, **Angewandte Chemie**, v. 32, p. 1545-1579, 1993.
- BUNTON, C. A.; NOME, F. J.; QUINA, F. H.; ROMSTED, L. S. Ion binding and reactivity at charged aqueous interfaces, **Accounts of Chemical Research**, v. 24, p. 357-364, 1991.
- COONEY, R. P.; BARRACLOUGH, C. G.; HEALY, T. W. Nonionic Surfactant Structure in the Liquid and Micelle States: A Raman Spectroscopy Study, **Journal of Physical Chemistry**, v. 87, p. 1868-1873, 1983.

- CORKILL, J. M.; GOODMAN, J. F.; TATE, J. R. Calorimetric determination of the heats of micelle formation of some non-ionic detergents, **Transactions of the Faraday Society**, v. 60, p. 996-1002, 1964.
- CORTI, M.; DEGIORGIO, J. Light-Scattering Study on the Micellar Properties of a Non-ionic Surfactant, **Optics Communications**, v. 14, p. 358-362, 1975.
- DALLAS, A. J.; CARR, P. W. Critical Evaluation of Predicted and Measured Gas-Liquid Partition Coefficients in n-Hexadecane, **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p. 4927-4939, 1994.
- DORRANCE, R. C.; HUNTER, T. F. Absorption and Emission Studies of Solubilization in Micelles, **Journal of the Chemical Society Faraday I**, v. 73, p. 1891-1898, 1977.
- DRAPER, N. R., & SMITH, H. **Applied Regression Analysis**, 3rd Ed., J. Wiley & Sons.: New York, 1998.
- EFTINK, M. R.; GHIRON, C. EFTINK, M. R.; GHIRON, C. Fluorescence quenching study with proteins, **Analytical Biochemistry**, v. 114, p. 199-227, 1981.
- EFTINK, M. R.; SELVIGE, L. A. Fluorescence Quenching of Liver Alcohol Dehydrogenase y Acrylamide, **Biochemistry**, v. 21, p. 117-125, 1982.
- ENCINAS, M. V.; LISSI, E. Evaluation of partition constants in compartmentalised systems from fluorescence quenching data, **Chemical Physics Letters.**, v. 91, p. 55-57, 1982.
- FARAH, J. P. S.; LIMA, G. A. R.; QUINA, F. H. Using quantum chemistry to predict solubilization in detergent micelles, **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 394, p. 267-270, 1997.
- FENDLER, J. H. **Membrane Mimetic Chemistry**, Wiley: New York, 1982.
- FENDLER, J. H.; FENDLER, E. J. **Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems**, Academic Press, New York, 1975.
- FENDLER, J. H.; FENDLER, E. J.; INFANTE, G. A.; SHIH, P. S.; PATTERSON, L. K. Absorption and proton magnetic resonance spectroscopic investigation of the environment of acetophenone and benzophenone in aqueous micellar solutions, **Journal of the American Chemical Society**, v. 97, p. 89-95, 1975.

- FOLEY, J. P. Critical compilation of solute-micelle binding constants and related parameters from micellar liquid chromatographic measurements, **Analytica Chimica Acta**, v. 231, p. 237-247, 1990.
- FOLEY, J. P.; MAY, W. E. Optimization of Secondary Chemical Equilibria in Liquid Chromatography: Theory and Verification, **Analytical Chemistry**, v. 59, p. 102-109, 1987a.
- FOLEY, J. P.; MAY, W. E. Optimization of secondary chemical equilibria in liquid chromatography: variables influencing the self-selectivity, retention, and efficiency in acid-base systems, **Analytical Chemistry**, v. 59, p. 110-115, 1987b.
- FRANK, H. S.; EVANS, M. W. Free Volume and Entropy in Condensed Systems III, **Journal of Chemical Physics**, v. 13, 507-532, 1945.
- FREITAS, A. A. **Estudos de Incorporação de Solutos Não-Iônicos em Micelas de Detergentes Zwitteriônicos**. 2001. 88f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- FREUND, R. J.; WILSON, W. J. **Regression Analysis: Statistical Modeling of a Response Variable**, Academic Press, San Diego, 1998.
- HILDEBRAND, J. H.; PRAUSNITZ, J. M.; SCOTT, R. L. **Regular and Related Solutions**, Prentice Hall, New York, 1962.
- HILDEBRAND, J. H. A History of Solution Theory, **Annual Reviews - Physical Chemistry**, v. 32, p. 1-24, 1981.
- HINZE, W. L.; ARMSTRONG, D. W. Ordered Media in Chemical Separations, **American Chemical Society Symposium Series**, v. 342, 1987.
- HORNE, R. A.; ALMEIDA, J. P.; DAY, A. F.; YU, N.-T. Macromolecule hydration and the effect of solutes on the cloud point of aqueous solutions of polyvinyl methyl ether: A possible model for protein denaturation and temperature control in homeothermic animals, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 35, p. 77-84, 1971.
- HORVÁTH, C.; MELANDER, W.; MOLNÁR, I. Solvophobic Interactions in Liquid Chromatography with Nonpolar Stationary Phases, **Journal of Chromatography**, v. 125, p. 129-156, 1976.

- ISRAELACHVILI, J. N.; MITCHELL, D. J.; NINHAM, B. W. Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers, **Journal of Chemical Society Faraday II**, v. 72, p. 1525-1567, 1976.
- ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular & Surfaces Forces**, Ed. Academic Press; Vol. 2, New York, 1992.
- IUPAC - **Compendium of Chemical Terminology**, 2nd Ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
- KALYANASUNDARAM, K.; THOMAS, J. K. On the Conformational State of Surfactants in the Solid State and in Micellar Form. A Laser-Excited Raman Scattering Study, **Journal of Physical Chemistry**, v. 80, 1462-1472, 1976.
- 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 the American Chemical Society**, v. 99, p. 2039-2044, 1977.
- KALYANASUNDARAM, K. **Photochemistry in Microheterogeneous Systems**, Academic Press, Orlando, 1987.
- KAMLET, M. J.; ABBOUD, L. M.; ABRAHAM, M. H.; TAFT, R. W. Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, π^* , α , and β , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation, **Journal of Organic Chemistry**, v. 48, p. 2877-2887, 1983.
- KAMLET, M. J.; CARR, P. W.; TAFT, R. W.; ABRAHAM, M. H. Linear Solvation Energy Relationships. 13. Relationship between Hildebrand Solubility Parameter, δ_H , and the Solvatochromic Parameter, π^* , **Journal of the American Chemical Society**, v. 103, p. 6062-6066, 1984.
- KAMLET, M. J.; TAFT, R. W. The Solvatochromic Comparison Method. I. The β -Scale of Solvent Hydrogen-Bond Acceptor (HBA) Basicities, **Journal of the American Chemical Society**, v. 98, p. 377-383, 1976.
- KAMLET, M. J.; TAFT, R. W.; Carr, P. W.; Abraham, M. H. Linear solvation energy relationships. Part 9. – Correlations of gas/liquid partition coefficients with the solvatochromic parameters, π^* , α and β , **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1**, v. 78, p. 1689-1704, 1982.

- KARCHER, W.; FORDHAM, R.J.; DUBOIS, J.J.; GLAUDE, P.G.J.M. & Ligthart, J.A.M, **Spectral Atlas of Polycyclic Aromatic Compounds**, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, Boston, Lancaster, 1985.
- KASHA, M. Collisional Perturbation of Spin-Orbital Coupling and the Mechanism of Fluorescence Quenching. A Visual Demonstration of the Perturbation, **Journal of Chemical Physics**, v. 20, p. 71-74, 1952.
- KOLB, B.; ETTRE, L. S. **Static Headspace-Gas Chromatography: Theory and Practice**, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.
- KRONBERG, B.; COSTAS, M.; SILVESTON, R. Thermodynamics of the hydrophobic effect in surfactant solutions: Micellization and adsorption, **Pure & Applied Chemistry**, v. 67, p. 897, 1995.
- KUWAMURA, T. **ACS Symposium Series**, **253**, 27, 1984.
- LAKOVICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1999.
- LEIVA, O. L. W. **Solubilização em Agregados Detergente-Polímero**. 1996. 71f. Tese (Doutoramento em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.
- LI, J.-L.; CHEN, B.-H. Solubilization of model polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants, **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 2825-2835, 2002.
- MADAN, B.; LEE, B. Role of hydrogen bonds in hydrophobicity: the free energy of cavity formation in water models with and without the hydrogen bonds, **Biophysical Chemistry**, v. 51, p. 279-289, 1994.
- MALLIARIS, A. Static fluorescence quenching in the study of micellar systems, **Progress in Colloid and Polymer Science**, v. 73, p. 161-166, 1987.
- McINTIRE, G. L.; DORSEY, J. G. Micelles in Analytical Chemistry, **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 21, p. 257-278, 1990.
- MUKERJEE, P.; CARDINAL, J. R. Benzene Derivatives and Naphthalene Solubilized in Micelles. Polarity of Microenvironment, Location and Distribution in Micelles, and Correlation with Surface Activity in Hydrocarbon-Water Systems, **Journal of Physical Chemistry**, v. 82, p. 1620-1626, 1978.

- MULLER, N.; SIMSOHN, H. Investigation of micelle structure by fluorine magnetic resonance. V. Sodium perfluorooctanoate, **Journal of Physical Chemistry**, v. 75, p. 942-945, 1971.
- MUTELET, F.; GUERMOUCHE, M. H.; ROGALSKI, M. New Method to Determine LSER Parameters, **Chromatographia**, v. 57, p. 729-733, 2003.
- NEFF, R. O.; McQUARRIE, D. A. Statistical mechanical theory of solubility, **Journal Physical Chemistry**, v. 77, p. 413-418, 1973.
- NILSSON, P. G.; LINDMAN, B. Water self-diffusion in nonionic surfactant solutions. Hydration and obstruction effects, **Journal of Physical Chemistry**, v. 87, p. 4756-4761, 1983.
- O'BRIEN, R. M. A Caution Regarding Rules of Thumb for Variance Inflation Factors, **Quality and Quantity**, v. 41, p. 673-690, 2007.
- PALATINUS, J. A.; CARROLL, F. A.; ARGENTON, A. B.; QUINA, F. H. An improved characteristic molecular volume parameter for linear salvation energy relationships os acyclic alkanes, **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 19, 725-730, 2006a.
- PALATINUS, J. A., SAMS, C. M.; BEESTON, C. M.; CARROLL, F. A.; ARGENTON, A. B.; QUINA, F. H. Kinney Revisited: An Improved Group Contribution Method for the Prediction of Boiling Points of Acyclic Alkanes, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 6860-6863, 2006b.
- PARK, J. H.; CARR, P. W.; ABRAHAM, M. H.; TAFT, R. W.; DOHERTY, R. M.; KAMLET, M. J. Some observations regarding different retention properties of HPLC stationary phases, **Chromatographia**, v. 25, p. 373-381, 1988.
- PAWLISZYN, J. Theory of solid-phase microextraction **Journal of the Chromatographic Science**, v. 38, p. 270-278, 2000.
- PENNELL, K. D.; ADINOLFI, A. M.; ABRIOLA, L. M.; DIALLO, M. S. Solubilization of Dodecane, Tetrachloroethylene and 1,2-Dihchlorobenzene in Micellar Solutions of Etoxylated Nonionic Surfactants, **Environmental Science & Technology**, v. 31, p. 1382-1389, 1997.
- PIEROTTI, R. A. A scaled particle theory of aqueous and nonaqueous solutions **Chemical Reviews**, v. 76, p. 717-726, 1976.

- PODO, F.; RAY, A.; NEMETHY, C. Structure and hydration of nonionic detergent micelles. High resolution nuclear magnetic resonance study, **Journal of the American Chemical Society**, v. 95, p. 6164-6171, 1973.
- PRAK, D. J. L. Solubilization of nitrotoluenes in micellar nonionic surfactant solutions, **Chemosphere**, v. 68, p.1961-1967, 2007.
- PRAMAURO, E.; PELIZZETTI, E. **Surfactants in Analytical Chemistry - Applications of Organized Amphiphilic Media**, Elsevier: Amsterdam, 1996, p. 323-392.
- QUINA, F. H.; LISSI, E. A. Photoprocesses in Microaggregates, **Accounts of Chemical Research**, v. 37, p. 703-710, 2004.
- QUINA, F. H.; ALONSO, E. O.; FARAH, J. P. S. Incorporation of Nonionic Solutes into Aqueous Micelles: A Linear Solvation Free Energy Relationship Analysis, **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 11708-11714, 1995.
- RAMOS, J. M. M.; REISSE, J.; ABRAHAM, M. H. Thermodynamic studies in solution. Part IV. Solvent effect on the solvolysis of *tert*-butyl chloride. A new treatment of the experimental data, **Canadian Journal of Chemistry**, v. 57, p. 500-502, 1979.
- RAVEY, J. C. Lower consolute curve related to micellar structure of nonionic surfactants, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 94, p. 289-291, 1983.
- REISS, H.; FRISCH, H. L.; LEBOWITZ, J. L. Statistical Mechanics of Rigid Spheres, **Journal of Chemical Physics**, v. 31, p. 369-380, 1959.
- RIBEIRO, A. A.; DENNIS, E. A. Proton magnetic resonance relaxation studies on the structure of mixed micelles of Triton X-100 and dimyristoylphosphatidylcholine, **Biochemistry**, v. 14, p. 3746-3755, 1975.
- RIBEIRO, A. A.; DENNIS, E. A. A Carbon-13 and Proton Nuclear Magnetic Resonance Study on the Structure and Mobility of Nonionic Alkyl Polyoxyethylene Ether Micelles, **Journal of Physical Chemistry**, v. 81, p. 957-963, 1977.
- RIEGLEMAN, S.; ALLAWALA, N. A.; HRENOFF, M. K.; STRAIT, L. A. The ultraviolet absorption spectrum as a criterion of the type of solubilization, **Journal of Colloid Science**, v. 13, p. 208-217, 1958.
- RODRIGUES, M. A.; ALONSO, E. O.; YIHWA, C.; FARAH, J. P. S.; QUINA, F. H. Linear Solvation Free Energy Relationship Analysis of Solubilization in Mixed Cationic-Nonionic Micelles, **Langmuir**, v. 15, p. 6770-6774, 1999.

- ROSCH, M. (1972) *Tenside*, **9**, 23-28.
- ROSEN, J. M. **Surfactants and Interfacial Phenomena**, 3rd Ed., Wiley, New York, 2004.
- SADEK, P. C.; CARR, P. W.; DOHERTY, R. M.; KAMLET, M. J.; TAFT, R. W.; ABRAHAM, M. H. Study of retention processes in reversed-phase high-performance liquid chromatography by the use of the solvatochromic comparison method, **Analytical Chemistry**, v. 57, p. 2971-2978, 1985.
- SCHICK, M. J. **Nonionic Surfactants – Physical Chemistry**, Marcel Dekker Inc., New York, 1987.
- SCHOTT, H. Hydration of micellar nonionic detergents **Journal of Colloid and Interfacial Science**, v. 24, p. 193, 1967.
- SCHOTT, H. Surface and Micellar Properties of a Long Chain Nonionic Surfactant, **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 58, p. 1521-1524, 1969.
- SCHOTT, H. Hydrophile-lipophile balance and cloud points of nonionic surfactants, **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 58, p. 1443-1449, 1969.
- SEPULVEDA, L.; LISSI, E.; QUINA, F. H. Interaction of Neutral Molecules With Ionic Micelles, **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 25, p. 1-57, 1986.
- SHINODA, K.; NAKAGAWA, T.; TAMAMUSHI, B-I.; ISEMURA, T. **Colloidal Surfactants: Some Physicochemical Properties**, Academic, New York, 1963.
- SHINODA, K. The correlation between the dissolution state of nonionic surfactant and the type of dispersion stabilized with the surfactant, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 24, p. 4-9, 1967.
- SONTAG, B.; REBOUD, A.-M.; DIVITA, G.; DI PIETRO, A.; GUILLOT, D.; REBOUD, J. P. Intrinsic tryptophan fluorescence of rat liver elongation factor eEF-2 to monitor the interaction with guanylic and adenylic nucleotides and related conformational changes, **Biochemistry**, v. 32, p. 1976-1980, 1993.
- SVENS, S.; ROSENHOLM, B. An Investigation of the Size and Structure of the Micelles in Sodium Octanoate Solutions by Small-Angle X-Ray Scattering, **Journal of Colloid and Interfacial Science**, v. 44, p. 495-504, 1973.
- TAFT, R. W.; ABRAHAM, M. H.; DOHERTY, R. M.; KAMLET, M. J. Linear Solvation Energy Relationships. 29. Solution Properties of Some Tetraalkylammonium Halide

- Ions Pairs and Dissociated Ions, **Journal of the American Chemical Society**, v. 107, p. 3105-3110, 1985.
- TAFT, R. W.; KAMLET, M. J. The Solvatochromic Comparison Method. 2. The α -Scale of Solvent Hydrogen-Bond Donor (HBD) Acidities, **Journal of the American Chemical Society**, v. 98, p. 2886-2894, 1976.
- TANG, K. E. S.; BLOOMFIELD, V. A. Excluded volume in solvation: sensitivity of scaled-particle theory to solvent size and density, **Biophysical Journal**, v. 79, p. 2222-2234, 2000.
- TANFORD, C. **The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes**, John Wiley, New York, 1973.
- TRONE, M. D.; KHALEDI, G.; Statistical evaluation of linear solvation energy relationship models used to characterize chemical selectivity in micellar electrokinetic chromatography, **Journal of Chromatography A**, v. 886, p. 245-257, 2000.
- VITHA, M. F.; CARR, P. W. Study of the Polarity and Hydrogen-Bond Ability of Dodecyltrimethylammonium Bromide Micelles by the Kamlet-Taft Solvatochromic Comparison Method, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 1888-1895, 1998.
- VITHA, M. F.; CARR, P. W. The Chemical Meaning of the Standard Free Energy of Transfer: Use of van der Waals' Equation of State To Unravel the Interplay between Free Volume, Volume Entropy, and the Role of Standard States, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 5343-5349, 2000.
- VITHA, M. F.; CARR, P. W. The Chemical Interpretation and Practice of Linear Solvation Energy Relationships in Chromatography, **Journal of Chromatography A**, v. 1126, p. 143-194, 2006.
- VITHA, M. F.; DALLAS, A. J.; CARR, P. W. Study of Water-Sodium Dodecyl Sulfate Micellar Solubilization Thermodynamics for Several Solute Homolog Series by Headspace Gas Chromatography, **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 5050-5062, 1996a.
- VITHA, M. F.; WECKWERTH, J. D.; ODLAND, K.; DEMA, V.; CARR, P. W. Study of the Polarity and Hydrogen Bond Ability of Sodium Dodecyl Sulfate Micelles by the Kamlet-Taft Solvatochromic Comparison Method, **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 18823-18828, 1996b.

- VITHA, M. F.; DALLAS, A. J.; CARR, P. W. A Comparison of Water-Sodium Dodecyl Sulfate Phase Transfer Linear Solvation Energy Relationships and Database, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 187, p. 179-183, 1997.
- WAGGONER, A. S.; KEITH, A. D.; GRIFFITH, O. H. Electron spin resonance of solubilized long-chain nitroxides, **Journal of Physical Chemistry**, v. 72, p. 4129-4132, 1968.
- WARE, W. R.; LEE, S. K.; BRANT, G. J.; CHOW, P. P. Nanosecond Time-Resolved Emission Spectroscopy: Spectral Shifts due to Solvent-Excited Solute Relaxation, **Journal of Chemical Physics**, v. 54, p. 4729-4737, 1971.
- WITTINK, D. R. **The Application of Regression Analysis**, Allyn & Bacon: Boston, 1988.
- XING, D.; DORR, R.; CUNNINGHAM, R. P.; SCHOLE, C. P. Endonuclease III Interactions with DNA Substrates. 2. The DNA Repair Enzyme Endonuclease III Binds Differently to Intact DNA and to Apyrimidinic/Apurinic DNA Substrates as Shown by Tryptophan Fluorescence Quenching, **Biochemistry**, v. 34, p. 2537-2544, 1995.
- YOKOYAMA, T.; TAFT, R.W.; KAMLET, M. J. The solvatochromic comparison method. 3. Hydrogen bonding by some 2-nitroaniline derivatives, **Journal of American Chemical Society**, v. 98, p. 3233-3237, 1976.
- ZHANG, Y.; DALLAS, A. J.; CARR, P. W. Critical comparison of gas-hexadecane partition coefficients as measured with packed and open tubular capillary columns **Journal of Chromatography**, v. 638, p. 43-56, 1993.

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Francisco Nascimento Lopes
São Bernardo do Campo, São Paulo, 25/05/1975.

2. EDUCAÇÃO

Liceu de Humanidades de Campos, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, 1993.
Ensino Médio.

Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
Graduação: Bacharel em Química.

Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
Mestrado em Físico-Química.

3. OCUPAÇÃO

Analista Químico (Resp. Téc.), Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM, 2008 até o presente.

4. PUBLICAÇÕES (Artigos Completos e Resumos em Congressos)

Resumos em Congressos:

- Lopes, F. N.; Quina, F. Q.; de Jesus, V. R.; *Fluorometric Determination of Solubilization in Tergitol 15-S Molecules*. In: XXIV ICP, International Conference on Photochemistry, Espanha, 2009.
- De Faria D.L.A.; Edwards, H.G.M. ; Lima, S. C. ; Lopes, F. N.; *Raman Spectroscopy of Ethnographic Resins*. In: International Conference on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology, 2003, Ghent, 2003.
- De Faria D.L.A.; Lopes, F. N.; *Natural Hematite or Heated Goethite: Can Raman Microscopy Differentiate Them?*. In: XVIIIth. International Conference on Raman Spectroscopy, 2002, Budapeste, 2002..
- De Faria D.L.A.; Souza, L. A. C.; Branco, H. D. O. C. ; Lopes, F. N.; *Brazilian Rock Art: a Raman Microscopy Investigation*. In: 12th. Euroanalysis - European Conference on Analytical Chemistry, 2002, Dortmund, 2002.
- XXVIª. Reunião da SBQ, sob coord. do LEM (USP), 2003.
- XIº ENQA, Encontro Nacional de Química Analítica - 2001.

Artigos Completos:

- de FÁRIA, D.L.A.; LOPES, F. N. Heated Goethite and Natural Hematite: Can Raman Spectroscopy Be Used to Differentiate Them?, *Vibrational Spectroscopy*, 45, p. 117, 2007.
- de FÁRIA, D. L. A.; LOPES, F. N.; CRUZ SOUZA, L. A.; CASTELLO BRANCO, H. D. O. Análise de Pinturas Rupestres do Abrigo do Janelão (Minas Gerais) por Microscopia Raman, *Química Nova*, v. 34 (8), 2011.