

# POTENCIALIDADE DA TÉCNICA DE ESPALHAMENTO DE LUZ RESSONANTE PARA A DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE SURFACTANTES EM MEIO AQUOSO

Douglas Gassetta<sup>1</sup>, Adriana Lima<sup>2</sup>, Máira Regina Rodrigues Magini<sup>3</sup>, Hueder Paulo Moisés de Oliveira<sup>3</sup>

1. UniVap/FEAU – Av. Shishima Hifumi, 2911, São José dos Campos, SP
2. UniVap/FCS - Av. Shishima Hifumi, 2911, São José dos Campos, SP
3. UniVap/IP&D - Av. Shishima Hifumi, 2911, São José dos Campos, SP  
hueder@univap.br

**Resumo** – Neste trabalho, está sendo proposta uma metodologia alternativa (espalhamento de luz ressonante) para a determinação da concentração micelar crítica (cmc) de surfactantes com interesse no uso destes e da técnica para aplicações em terapia fotodinâmica. O uso da técnica se mostrou promissor na determinação da cmc do Triton X-100 (surfactante não iônico), mas não foi muito eficiente para o SDS (surfactante aniônico). Entretanto, para ambos, os valores obtidos estão de acordo com valores reportados em trabalhos da literatura. A provável limitação da técnica está na ausência de grupos que absorvem e emitem radiação.

**Palavras-chave:** Surfactantes, Concentração Micelar Crítica, Fluorescência, Espalhamento de Luz Ressonante.

**Área de conhecimento:** Química, Engenharia Biomédica.

## Introdução

Surfactantes são compostos que possuem duas regiões com características distintas: uma polar hidrofílica e outra apolar, hidrofóbica. A região hidrofílica é constituída por grupos não-iônicos polares, iônicos e ainda zwitteriônicos. A região apolar normalmente é constituída por cadeias carbônicas, contendo de oito a dezoito átomos de carbono. Devido a sua dualidade de polaridade, essas moléculas se adsorvem nas interfaces ar/água, ou superfície de sólidos. Elas também podem se auto-associar, formando agregados de diversos tipos, dependendo de seu tamanho e forma. Os surfactantes são classificados de acordo com seu tipo de carga em sua região polar: aniônicos, catiônicos, não-iônicos, e zwitteriônicos. Do ponto de vista econômico, os surfactantes que mais se destacam são os aniônicos e, em menor escala, os não-iônicos e zwitteriônicos, devido ao grande volume de aplicação. Os catiônicos são os menos utilizados (ATKINS, 1990; ANIANSSON; WALL, 1975; SEPULVEDA; LISSI; QUINA, 1986).

Sistemas micelares são utilizados para aumentar a solubilidade de alguns compostos orgânicos de baixa polaridade presentes em meio aquoso, para separar

simultaneamente a espécie iônica da não iônica por meio da cromatografia eletrocínica micelar e para melhorar a sensibilidade nas determinações espectrofotométricas (FENDLER, 1982; NASCIMENTO; MIRANDA; NOME, 1986).

A concentração micelar crítica (cmc) representa uma quantia fundamental para estudar a agregação de moléculas anfifílicas na solução. É provavelmente a maneira mais simples de descrição do comportamento do colóide e da superfície de uma solução de surfactante, sendo um parâmetro importante para o surfactante. O valor da cmc determina sua utilidade para indústrias e a atividade biológica, sendo algumas características interessantes do surfactante, a interação soluto-solvente e soluto-soluto. Portanto a obtenção precisa do valor da cmc é de grande interesse para estudos científicos. Quando a concentração de surfactante excede a cmc, ocorre a formação de micelas, que são agregados moleculares de surfactante. A forma e o tamanho da micela dependem da natureza, da concentração surfactante e da solução em que o mesmo se encontra presente.

Existem diversos métodos para se determinar a cmc tais como tensão superficial, condutividade, coeficiente de osmose, densidade, difusão, viscosidade,

sedimentação por ultracentrifugação, deslocamento de ressonância magnética nuclear, espectrofotometria de absorvância do UV-Visível, espectrofotofluorimetria, cromatografia micelar, etc (Lopez et al., 1992; Moulik et al., 1999; Sarkar et al., 1996; GUHARAY; SENGUPTA, 1994; FAEDER; LADANYI, 2000).

Espalhamento de Luz Ressonante (RLS) é uma técnica recentemente criada e utilizada como um novo método analítico, que pode fornecer informações novas a respeito da estrutura molecular, forma, tamanho, distribuição da carga, estado de combinação, dentre outras. Esta técnica foi aplicada com sucesso em estudos de agregação de cromóforos em macromoléculas biológicas e, aplicada para determinação de macromoléculas como: ácidos nucleicos, proteínas, entre outras. Além disso, este método foi utilizado para determinação de quantidade de traços dos íons orgânicos e surfactantes catiônicos por meio das reações da associação de íons com algumas tintas. Pode também ser aplicado para determinação de  $\beta$ -ciclodextrinas (NIANBING; HONGQUN; SHAOPU, 2004).

Neste trabalho, baseado em um artigo recente da literatura, a potencialidade da técnica de RLS foi avaliada para a determinação da cmc do SDS (dodecil sulfato de sódio), surfactante aniônico e, Triton X-100, um surfactante não iônico, em meio aquoso. Este objetivo será expandido futuramente para a aplicação da técnica de RLS em outras determinações úteis, visando aplicações biomédicas.

## Materiais e Métodos

Espectrofluorímetro Jobin-Yvon Spex, usando fendas com abertura de 1.0 mm tanto para a excitação quanto para a emissão; com varredura de 200nm até 700 nm; Triton X-100 obtido da Acros Organics, cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm e água mili-Q.

Preparou-se uma solução estoque de SDS ( $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e Triton X-100 ( $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) em água. Colocou-se 3mL da água Milli-Q na cubeta e efetuou-se a varredura espectral. Após obter o espectro de RLS (varredura da excitação e emissão ao mesmo tempo) da água, foram acrescentadas alíquotas de  $10 \mu\text{L}$  da

solução estoque, sob agitação para a homogeneização e novamente fez-se a varredura. Este procedimento foi repetido 14 vezes até completar um volume acrescentado de  $150 \mu\text{L}$  de solução estoque na cubeta com água.

## Resultados e Discussão

As medidas indicaram que ocorre um aumento da intensidade do sinal de RLS em função do aumento da concentração de surfactante, como pode ser verificado nas figuras 1 e 2. Entretanto, este aumento não é uniforme, como também pode ser notado. Abaixo da cmc, ocorre um incremento maior da intensidade do sinal em função de que a medida que se aumenta a concentração de surfactante, mais moléculas começam a agregar para formar a micela correspondente. No caso do triton X-100 (figura 1) este aumento inicial é significativo indicando que o tamanho do agregado em formação é elevado. A própria molécula de triton exibe uma absorção na região do UV (ultravioleta), facilitando a coleta do sinal. O valor de cmc obtido está de acordo com a literatura ( $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) (NIANBING; HONGQUN; SHAOPU, 2004).

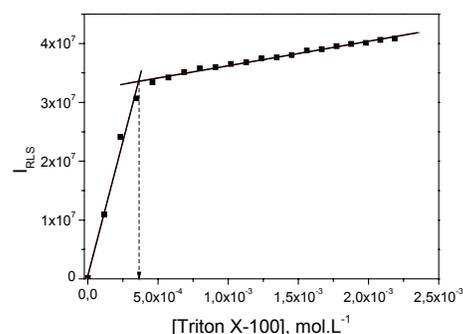


Figura 1 – Gráfico de intensidade de RLS em função da concentração de Triton X-100.

No caso do SDS (Figura 2), não ocorrem mudanças significativas no sinal, sendo que somente é perceptível uma inflexão na reta correspondente ao valor da cmc do mesmo ( $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) sendo este valor bem próximo ao valor encontrado na literatura (DE OLIVEIRA; GEHLEN, 2002). Neste caso, este comportamento pode ser atribuído ao fato de que o SDS não possui um grupo em sua cadeia que absorva em alguma região do espectro de UV-Vis

tradicional (200-800 nm) o que dificulta as medidas. O ponto de inflexão corresponde ao valor de cmc, mas a visualização deste não é muito clara.

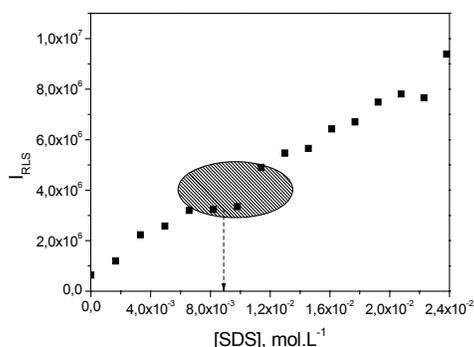


Figura 2 - Gráfico de intensidade de RLS em função da concentração de SDS.

### Conclusão

A utilização da espectroscopia de fluorescência é um método válido para determinação da cmc de surfactantes. A eficácia do método reside na presença de grupos que absorvam e emitam radiação na região do UV-Vis do espectro. Os valores obtidos estão de acordo com o esperado. Para o SDS, o valor não foi muito preciso por causa da ausência destes grupos.

### Agradecimentos

Agradecemos ao suporte financeiro fornecido pela FAPESP e também ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica fornecida.

### Referências

- Aniansson, E. A. G.; Wall, S. Kinetics of Step-wise Micelle Association. **J. Phys. Chem.** V.78, n.10, p.1024-1030, 1975.
- Atkins, P.W. Physical Chemistry, 4. ed. Great Britain: Oxford University Press, 1990. 980 p.
- de Oliveira, H. P. M.; Gehlen, M. H., Caracterization of Mixed Micelles of Sodium Dodecyl Sulfate and Tetraoxyethylene Dodecyl Ether in Aqueous Solution. **Langmuir.** V. 18, n. 10, p. 3792-3796, 2002
- Faeder, J.; Ladanyi, B. M., Molecular dynamics simulations of the interior of aqueous reverse micelles, **J. Phys. Chem.** B. V. 104, n. 5, p. 1033-1046, 2000.

- Fendler, J. H. "Membrane Mimetic Chemistry". EUA: John Wiley & Sons, 1982. 522 p.
- Lopez, P.; Rodriguez, A.; Gomezherra, C.; Sanchez, F.; Moya, M. L., Oxidation of Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> by S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> in AOT Oil-Water Microemulsions, **J. Chem. Soc. Faraday Trans. V.** 88, n. 18, p. 2701-2704, 1992.
- Moulik, S. P.; De, G. C.; Panda, A. K.; Bhowmik, B. B.; Das, A. R., Dispersed Molecular Aggregates. 1. Synthesis and Characterization of Nanoparticles of Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] in H<sub>2</sub>O/AOT/n-heptane Water in Oil Microemulsion Media, **Langmuir.** V. 15, n. 24, p. 83618367, 1999.
- Nascimento, M. D.; Miranda, S. A. F.; Nome, F., Use of reactive Counterion type Micelles for the Determination of Selectivity Coefficients, **J. Phys. Chem.** V. 90, n. 15, p. 3366-3368, 1986.
- Nianbing, L.; Hongqun, L.; Shaopu, L., A new method for the determination of the critical micelle concentration of Triton X-100 in the absence and presence of  $\beta$ -cyclodextrin by resonance Rayleigh scattering technology; **Spectrochim. Acta, Part A.** V. 60, n. 8-9, p. 1811-1815, 2004.
- Sarkar, N.; Das, K.; Datta, A., Das, S.; Bhattacharyya, K., Solvation dynamics of coumarin 480 in reverse micelles. Slow relaxation of water molecules, **J. Phys. Chem.** V. 100, n. 25, p. 10523-10527, 1996.
- Sepulveda, L.; Lissi, E.; Quina, F. H. Interactions of Neutral Molecules with Ionic Micelles, **Adv. Colloid Interface Sci.** V.25, n. 1, p.1-57, 1986.
- Ray, J. G.; Sengupta, P. K.; Luminescence Behavior of 7-Azaindole in AOT reverse Micelles, **Chem. Phys. Lett.** V. 230, n. 1-2, p. 75-81, 1994.