



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**UTILIZAÇÃO DE UM CORANTE PERICRÔMICO NA DETERMINAÇÃO DE
ALQUILBENZENOSULFONATOS EM DETERGENTES COMERCIAIS**

AMANDA CRISTINA DE JESUS CUNHA

Florianópolis
Fevereiro/2017

Amanda Cristina de Jesus Cunha

**UTILIZAÇÃO DE UM CORANTE PERICRÔMICO NA DETERMINAÇÃO DE
ALQUILBENZENOSSULFONATOS EM DETERGENTES COMERCIAIS**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador: Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Co-orientadora: Dra. Vanderléia Gava Marini

Florianópolis
Fevereiro/2017

Amanda Cristina de Jesus Cunha

**UTILIZAÇÃO DE UM CORANTE PERICRÔMICO NA DETERMINAÇÃO DE
ALQUILBENZENOSSULFONATOS EM DETERGENTES COMERCIAIS**

Prof. Dr. Luciano Vitali

Coordenador de Estágios do Curso de Bacharelado em Química

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado

Orientador

Prof. Dr. Bruno Silveira de Souza

Prof. Dr. Miguel Soriano Balparda Caro

Florianópolis

Fevereiro/2017

*“Captured in this bright sparkling glitter dome
An enlightened shimmering black chamber
Levitating grand massive comets
Into here and then ascend to rise

Broaden, unbundles pursuit of life
In blessed observance combined
Conceive, subsist in gratitude
From each universe echoed”*

(Weltseele – Obscura)

Agradecimentos

A Deus, por me proporcionar uma sorte acima da média.

Ao meu orientador Vanderlei, pela paciência, e principalmente pela oportunidade de desenvolver um projeto cuja aplicação é compatível com o dia-a-dia, algo que inicialmente me motivou a escolher o curso de Química.

Aos atenciosos colegas do Polissol, especialmente ao Carlos e à Vanderléia, por toda a atenção concedida na realização deste trabalho.

À minha querida mãe, por ser o norte da minha vida, pela dedicação excepcional na minha educação e formação, e pelos ensinamentos, exemplos, apoio e amor incondicional que pretendo transmitir para as próximas gerações da nossa família.

Ao meu tio Valdeci, pelos ensinamentos, exemplos positivos e apoio.

À toda minha família materna e paterna, especialmente ao meu pai, às minhas quatro lindas irmãs e aos meus queridos seis (e contando...) sobrinhos.

Ao meu querido amigo de longa data e distância, Eduardo Comys, pela amizade sincera, “desleal” e “100% desinteressada”.

À professora Lúcia, por aquele teste de chama com sais inorgânicos no 1º ano do ensino médio que despertou minha curiosidade e definiu meu futuro.

A todos os professores do departamento de Química que contribuíram para a minha formação acadêmica, especialmente aos professores Marcus Sá, Maria da Graça, Tereza Cristina e ao meu orientador Vanderlei, cujos exemplos de dedicação ao trabalho são inspiradores a todos que desejam ser bons profissionais.

À Universidade Federal de Santa Catarina, *alma mater*, e aos seus servidores e colaboradores, principalmente aos funcionários da limpeza e manutenção do campus, do Restaurante Universitário, e das Bibliotecas Central e Setorial do CFM.

À Capes e CNPq pelo fomento.

E a todos aqueles que contribuíram positivamente na minha caminhada até aqui.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
2.1. Surfactantes.....	16
2.1.1. Alquilbenzenossulfonatos (ABS).....	17
2.1.2. Micelização.....	18
2.2. Pericromismo.....	22
2.2.1. Interação de corantes com surfactantes em meio aquoso	26
3. OBJETIVOS	30
3.1. Objetivos Gerais	30
3.2. Objetivos Específicos	30
4. METODOLOGIA.....	31
4.1. Materiais.....	31
4.2. Método espectrofotométrico do azul de metileno (NBR 10738:1989)....	31
4.2.1. Preparo das soluções.....	31
4.2.2. Construção da curva de calibração.....	32
4.2.3. Testes com amostras de detergentes comerciais	34
4.3. Método Pericrômico	35
4.3.1. Determinação do E_T(corante).....	35
4.3.2. Avaliação do E_T(corante) com a adição de DBS.....	36
4.3.3. Construção da curva de calibração.....	37
4.3.4. Testes com amostras comerciais.....	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1. Método espectrofotométrico do azul de metileno (NBR 10738:1989)....	39
5.1.1. Construção da curva de calibração.....	39
5.1.2. Determinação do teor de DBS nas amostras de detergentes comerciais a partir da metodologia da ABNT	41
5.2. Método Pericrômico	44
5.2.1. Estudo do pericromismo.....	44

5.2.2. Cálculo dos teores de ABS nas amostras	52
5.3. Comparação entre os métodos.....	54
6. CONCLUSÃO.....	57
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação simplificada de uma molécula de surfactante	16
Figura 2. Representação das estruturas moleculares de alguns surfactantes	17
Figura 3. Representação esquemática dos monômeros de surfactante em solução aquosa antes e depois da CMC	18
Figura 4. Ilustração esquemática da solvatação aquosa no monômero de surfactante e na micela	19
Figura 5. Propriedades físicas visualizadas na determinação experimental da CMC	20
Figura 6. Tensão superficial de uma gota de água sem surfactante e com surfactante	22
Figura 7. Ilustração esquemática do comportamento da banda de absorção de um soluto frente ao aumento da polaridade de solventes.....	23
Figura 8. Esquemática da transferência de carga intramolecular na betaína de Reichardt (composto 6).....	25
Figura 9. Representação da estrutura molecular do corante 7	26
Figura 10. Representação do modelo de Gouy-Chapman	27
Figura 11. Representação simplificada das regiões de solubilização em uma micela	27
Figura 12. Esquemática da construção da curva de calibração utilizando o método espectrofotométrico do azul de metileno.....	33
Figura 13. Esquemática da diluição das amostras de detergente para análise pelo método ABNT.....	34
Figura 14. Ilustração esquemática do procedimento de determinação do E_T (corante).....	36

Figura 15. Esquematização da titulação do corante com DBS	37
Figura 16. Ilustração esquemática da preparação das amostras comerciais para leitura em UV-vis.....	38
Figura 17. Representação da estrutura molecular do AM (A) e do DBS (B).	39
Figura 18. Curva de calibração obtida pela metodologia da ABNT	41
Figura 19. Espectros de UV-vis do corante 7 em: água(—), metanol(—), etanol(—), 1-propanol(—), 1-butanol(—), acetona(—), DMF(—), DMA(—), DMSO(—) e acetonitrila(—)	44
Figura 20. Correlação entre $E_T(\text{corante})$ para o composto 7 e $E_T(30)$ nos solventes: (a) acetona, (b) DMA, (c) DMF, (d) DMSO, (e) acetonitrila, (f) 1-butanol, (g) 1-propanol, (h) etanol, (i) metanol, (j) água	46
Figura 21. Representação estrutural de ressonância do corante 7 : (A) forma benzenoide, (B) forma quinonoide	47
Figura 22. Variação do comprimento de onda do corante 7 em função da porcentagem volume/volume de DBS 0,1 mol L ⁻¹ : 0%(—) 2%(—) 4%(—) 6%(—) 8%(—) 10%(—) 20%(—) 30%(—) 40%(—) 50%(—).....	48
Figura 23. Comparação entre o comportamento da banda solvatocrômica do corante com a adição de pequenas alíquotas de (a) DBS e (b) SDS	50
Figura 24. Variação de $E_T(\text{corante})$ com a adição de alíquotas de DBS 4,9 mmol L ⁻¹	51
Figura 25. Curva padrão para a determinação de ABS em amostra de detergente através do método pericrômico	52
Figura 26. Comparação entre os métodos: ABNT (■), Pericrômico (■) e Desvio Médio (■).	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comprimentos de onda máximos de absorção das hemicianinas em diferentes ambientes	27
Tabela 2. Volumes de solução estoque retirados para as soluções padrões	31
Tabela 3. Massa de detergente adicionada à solução diluída 1 e volumes corrigidos transferidos para a solução diluída 2.....	35
Tabela 4. Volumes adicionados de água e DBS para a avaliação do E_T (corante) ...	36
Tabela 5. Absorvâncias das soluções padrões de DBS obtidas através do método espectrométrico do azul de metileno	40
Tabela 6. Dados obtidos nas leituras de UV-vis para as amostras comerciais através do método espectrofotométrico do azul de metileno	42
Tabela 7. Dados encontrados no cálculo do teor de DBS na amostra seguindo a metodologia ABNT	43
Tabela 8. Variações dos comprimentos de onda do corante 7 em solventes polares próticos e apróticos	45
Tabela 9. Energias de transição molares do corante 7 em diversos solventes.....	46
Tabela 10. Variação do comprimento de onda de absorção com o teor de DBS	49
Tabela 11. Dados obtidos nas leituras de UV-vis e resultados para as amostras comerciais utilizando o método pericrômico.....	53
Tabela 12. Comparação entre os limites de detecção e quantificação dos métodos.	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS	Alquilbenzenossulfonato
AM	Azul de Metileno
Anvisa	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
c	Velocidade da luz no vácuo
C_a	Concentração de dodecilbenzenossulfonato de sódio na 2ª diluição da amostra
CMC	Concentração micelar crítica
CTABr	Brometo de cetiltrimetilamônio
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DBS	Dodecilbenzenossulfonato de sódio
DMA	<i>N,N</i> -Dimetilacetamida
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DQO	Demanda Química de Oxigênio
E_T	Energia de transição molar
$E_T(30)$	Energia de transição molar da betaína de Reichardt
$E_T(\text{corante})$	Energia de transição molar do corante 7
FISPQ	Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos
h	Constante de Planck
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
m/m	Razão massa/massa
m_a	Massa de dodecilbenzenossulfonato de sódio na 2ª diluição da amostra
m_{DBS}	Massa de dodecilbenzenossulfonato de sódio na 1ª diluição da amostra
m_i	Massa inicial pesada da amostra
N_A	Constante de Avogadro
N_{ag}	Número de agregação
NBR	Norma Brasileira
R^2	Coefficiente de determinação
S	Coefficiente angular da curva de calibração

s	Coefficiente linear da curva de calibração
SAAM	Substâncias Ativas ao Azul de Metileno
SB3-14	3-(<i>N,N</i> -dimetilmiristilamônio)propanossulfonato
SDS	Dodecilssulfato de sódio
UV-vis	Região do Ultravioleta e Visível
v/v	Razão volume/volume
V ₁	Volume total da 1ª diluição da amostra
V ₂	Volume total da 2ª diluição da amostra
V _a	Volume transferido da 1ª diluição para a 2ª diluição da amostra
V _b	Volume transferido da 2ª diluição para a extração da amostra
$\Delta\lambda$	Variação do deslocamento da banda solvatocrômica
λ_{max}	Comprimento de onda máximo de absorção
μ_e	Momento de dipolo do estado excitado
μ_g	Momento de dipolo do estado fundamental

RESUMO

Os alquilbenzenossulfonatos compõem a matéria ativa dos detergentes comerciais, e são poluentes dos sistemas aquáticos. Uma forma de controlar a liberação destes tensoativos aos rios e lagos é a quantificação destes compostos nos efluentes. O método atualmente empregado para tal é o método espectrofotométrico do azul de metileno (NBR 10738:1989), que possui difícil execução, o que torna necessário propor alternativas simplificadas a este método. A utilização de uma hemicianina catiônica com habilidade de detectar variações de polaridade nas suas vizinhanças, exibindo solvatocromismo positivo em soluções aquosas contendo surfactantes aniônicos, permitiu seu emprego na quantificação de alquilbenzenossulfonatos em amostras de detergentes, que foi realizada através da construção de uma curva de calibração. Os resultados encontrados foram comparados com aqueles obtidos utilizando a norma NBR 10738:1989, e verificou-se que aplicação da metodologia proposta para a quantificação de alquilbenzenossulfonatos em amostras de detergentes comerciais é viável.

Palavras-chave: alquilbenzenossulfonato, pericromismo, método espectrofotométrico do azul de metileno, titulação pericrômica.

1. INTRODUÇÃO

Historicamente, os surfactantes são utilizados pela humanidade há milhares de anos. Por exemplo, existem registros da utilização de sabão encontrados em artefatos de barro datados em cerca de 2800 a.C. na região da Babilônia - onde atualmente está localizado o Iraque.

O desenvolvimento da tecnologia permitiu a produção de vários tipos de surfactantes, entre eles, os alquilbenzenossulfonatos (ABS), que possuem maior poder de limpeza em relação ao sabão. Isso possibilitou uma maior aceitação no mercado, e atualmente são consumidos em larga escala.

Em contrapartida, o tratamento inadequado dos efluentes contendo ABS gera um intenso impacto ambiental, especialmente em razão do uso dos ABS não-lineares, que resultam em danos aos ecossistemas aquáticos e terrestres, dificultam o tratamento da água para consumo humano, aumentam a demanda química de oxigênio (DQO) e a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), além de favorecerem a eutrofização de rios e lagos.

Recentemente, nos Jogos Olímpicos Rio-2016, esse impasse foi evidenciado pela repercussão negativa da poluição das águas da baía de Guanabara - um dos maiores cartões-postais da cidade-sede e também local de provas aquáticas. Uma das fontes de poluição é a liberação de esgotos sanitários não tratados contendo diversos contaminantes, entre eles, os ABS.

Partilhando das preocupações com a qualidade e disponibilidade da água, foram estabelecidas leis infraconstitucionais como a Política Nacional de Recursos Hídricos e o Código Florestal. Inclusive, em alguns estados, existem leis específicas para o destino dos efluentes, como no Espírito Santo, onde a lei nº 9.439/2010 prevê o reaproveitamento da água usada por empresas de lavagens de carros. Deste modo, faz-se indispensável a aplicação de métodos que possam identificar e quantificar a presença deste contaminante na água.

Atualmente, emprega-se a norma da ABNT NBR 10738:1989 para a detecção de surfactantes aniônicos através do método espectrofotométrico do azul de metileno, o qual pode ser aplicado em amostras de água, efluentes domésticos e industriais. Este ensaio é vastamente utilizado para o fornecimento de laudos técnicos com resultados confiáveis. Entretanto, para ser executado, exige

capacitação técnica, ao mesmo tempo em que há necessidade de uma considerável instrumentação, além de ser moroso e de fazer uso de solventes orgânicos clorados, que são poluentes e nocivos à saúde. Além disso, como os ABS encontram-se presentes nos detergentes utilizados no nosso cotidiano, tornam-se importantes os estudos de metodologias simples e confiáveis que permitam o controle de qualidade dos produtos comercializados e dos efluentes gerados.

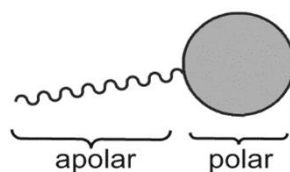
Deste modo, o presente trabalho visa descrever a aplicação de um novo método, de fácil aplicação, seguro, que permite uma estimativa da concentração de ABS em amostras de detergentes comerciais.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Surfactantes

Surfactantes, de modo simplificado, são moléculas orgânicas que apresentam uma cabeça polar, formada geralmente por grupos iônicos ou não-iônicos, e uma cauda apolar, alifática, podendo apresentar insaturações, ramificações e grupos aromáticos (**Figura 1**). Portanto, são compostos anfifílicos, ou seja, possuem afinidade tanto por compostos hidrofóbicos quanto pelos hidrofílicos, possibilitando a solubilização em óleos e gorduras, como também em água (FENDLER, 1982). Isto permite que essas moléculas formem diversos tipos de soluções coloidais, como emulsões e espumas, permitindo sua aplicação como sabões, detergentes, umectantes, dispersantes, entre outros, uma vez que essas moléculas são capazes de residir em interfaces (FENDLER e FENDLER, 1975).

Figura 1. Representação simplificada de uma molécula de surfactante.

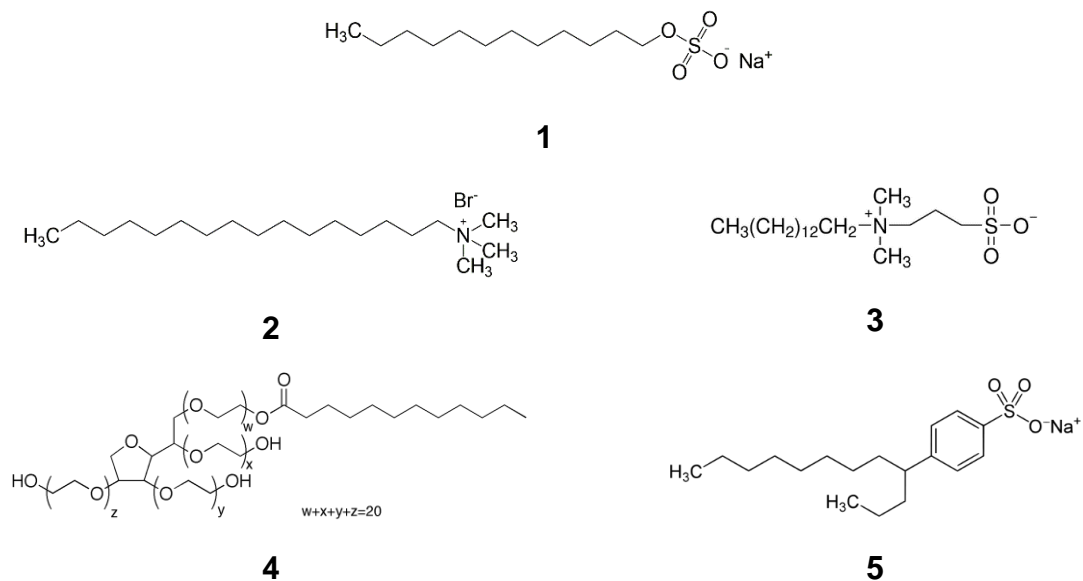


Fonte: Elaborada pela autora.

Os surfactantes podem ser classificados segundo diversas propriedades físicas, como por exemplo, o grau de solubilidade em água e óleo, ou ainda, conforme o átomo que une a cabeça polar à cauda apolar. Entretanto, é mais comum a classificação de acordo com a natureza do grupo presente na cabeça polar. A **Figura 2** exibe representações das estruturas moleculares de alguns surfactantes. Quando a carga no grupo hidrofílico é negativa, como no dodecilssulfato de sódio (SDS) (**1**), o surfactante é classificado como *aniônico*. Já o brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) (**2**) e outros surfactantes cuja cabeça polar apresenta carga positiva, são classificados como *catiônicos*. Surfactantes *dipolares iônicos* ou *zwitteriônicos*, como o 3-(*N,N*-dimetilmiristilamônio)propanosulfonato

(SB3-14) **(3)**, possuem dois grupos de cargas opostas. Por fim, os surfactantes *não iônicos* não apresentam carga em sua estrutura, como no caso do polissorbato-20 (Tween-20) **(4)** (ROSEN e KUNJAPPU, 2012).

Figura 2. Representação das estruturas moleculares de alguns surfactantes.



Fonte: Elaborada pela autora.

2.1.1. Alquilbenzenossulfonatos (ABS)

Os alquilbenzenossulfonatos (ABS), como o dodecilbenzenossulfonato de sódio (DBS) **(5)**, são os surfactantes aniônicos mais utilizados nos últimos 40 anos, sendo vastamente encontrados em detergentes, cosméticos, tintas e pesticidas, entre outros (HAUTHAL, 2004). Eles compreendem 26 isômeros e homólogos com estrutura $[R'C_6H_4SO_3^-]Na^+$, onde R' corresponde a uma cadeia alquílica contendo de 10 a 14 carbonos ao longo do seu comprimento (VERGE, BRAVO e BERNA, 2001).

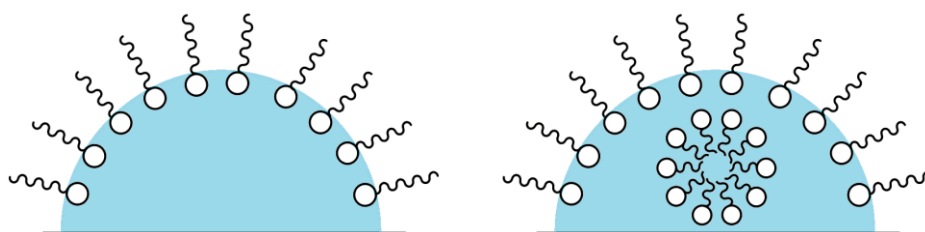
O estudo desta classe de surfactantes é de especial interesse devido principalmente ao impacto ambiental causado por estes compostos, desde a produção até o seu descarte (MUNGRAY e KUMAR, 2009). Além de serem um empecilho a algumas etapas do tratamento dos efluentes nas estações de

tratamento de esgoto, visto que criam vultosas camadas de espuma, eles favorecem o transporte de poluentes e bactérias por longas distâncias (PENTEADO, EL SEOUD e CARVALHO, 2006).

2.1.2. Micelização

Em soluções aquosas e em baixas concentrações, os surfactantes encontram-se na forma de monômeros. Os grupos polares estão solvatados pela água, enquanto observa-se uma descontinuidade dessas interações na fração apolar, proporcionando um aumento na energia livre no sistema (ISOBE *et al.*, 2005; MANIASSO, 2001). O acréscimo da concentração de surfactante produz um estado metaestável no qual os monômeros se agrupam gradativamente até uma determinada concentração, conhecida como *concentração micelar crítica* (CMC) (DIAMANT, 2016; TANFORD, 1980). Neste ponto, os agregados monoméricos de surfactantes estão associados fisicamente em unidades esféricas conhecidas como *micelas*. Assim sendo, as cadeias alifáticas se transferem tanto para fora do meio aquoso quanto para o interior da micela, ao mesmo tempo em que as repulsões eletrostáticas entre os grupos polares fazem com que eles ocupem a superfície da micela (**Figura 3**), promovendo um estado mínimo de energia livre (EVANS, 1988; TANFORD, 1974).

Figura 3. Representação esquemática dos monômeros de surfactante em solução aquosa antes e depois da CMC.

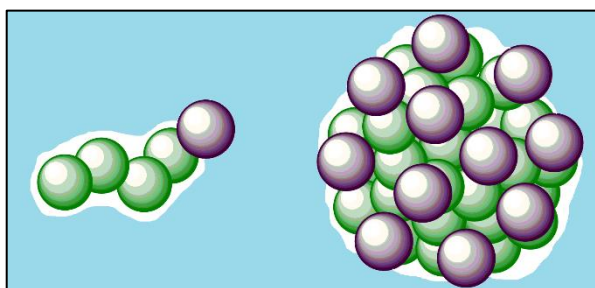


Fonte: Elaborada pela autora.

Essa redução deve-se ao fato de que a energia livre necessária para solvatar moléculas hidrofóbicas aumenta linearmente com o volume do soluto, enquanto a energia livre para solvatar agregados hidrofóbicos aumenta linearmente

com o aumento da área superficial. Portanto, a partir de uma determinada concentração de monômeros, o sistema passa a favorecer a formação de agregados em detrimento da existência do monômero isolado (**Figura 4**) (MAIBAUM, DINNER e CHANDLER, 2004).

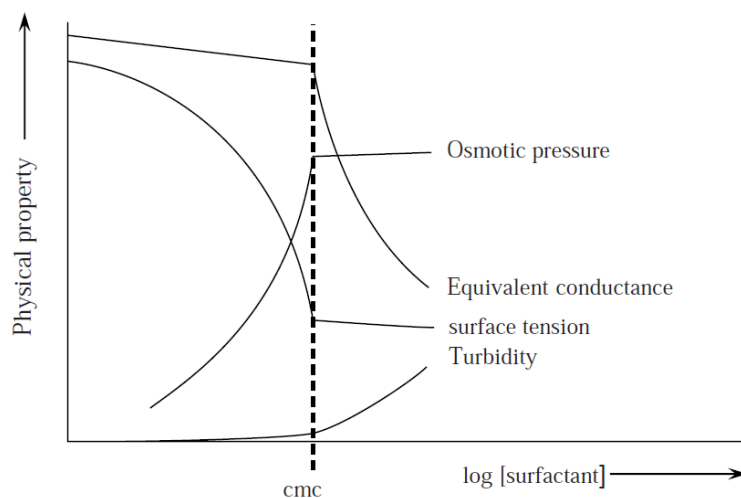
Figura 4. Ilustração esquemática da solvatação aquosa no monômero de surfactante e na micela.



Fonte: Elaborada pela autora.

Com a adição contínua de surfactante à solução, novos agregados se formam, enquanto a concentração de monômeros permanece aproximadamente igual à CMC - determinada experimentalmente através de variações abruptas nas propriedades físicas em uma solução, como por exemplo, tensão superficial, viscosidade, espalhamento de luz, condutividade, pressão osmótica e capacidade de solubilização de solutos (**Figura 5**) (GARCIA, 1986; ROSEN, 2012).

Figura 5. Propriedades físicas visualizadas na determinação experimental da CMC.

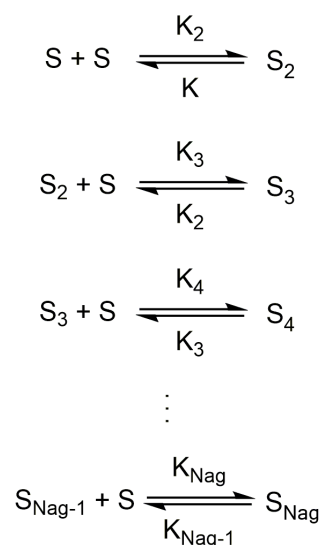


Fonte: Goodwin (2009).

Existem dois modelos termodinâmicos que teorizam o processo de formação de micelas: o modelo das pseudofases, que considera a formação dos agregados como a formação de uma nova fase, e o modelo de ação das massas, onde as micelas e os monômeros estão em equilíbrio químico (EVANS, 1988; MAIBAUM, 2004). No primeiro modelo, a energia livre de micelização (ΔG_{mic}^0) é a diferença entre os potenciais químicos do surfactante na forma micelar e monomérica (**Equação 1**).

$$\Delta G_{mic}^0 = \mu_{micela}^0 - \mu_{monômero}^0 = RT \ln(cmc) \quad (\text{Equação 1})$$

No modelo de ação das massas, à medida em que os monômeros se agrupam, criam-se múltiplos equilíbrios químicos até alcançar o número de agregação (N_{ag}) - o número de monômeros que compõem as micelas de um determinado surfactante, decidindo sua forma e tamanho (**Equação 2**) (MUKERJEE e MYSELS, 1971).

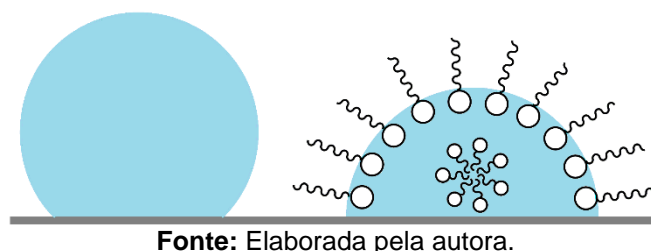


$$K_{Nag} = \frac{[S_{Nag}]}{[S]^{Nag}} \quad \text{(Equação 2)}$$

Ademais, a micelização é um fenômeno entrópico. A força motriz para o aumento da entropia é a tendência da cadeia hidrocarbônica de se transferir para o interior da micela em meio aquoso. Isso ocorre devido à formação de novas interações hidrofóbicas, como também pelo aumento dos graus de liberdade das cadeias apolares no interior da micela comparado ao meio aquoso. Como o fator entrópico é dominante, quando um sistema apresenta entalpia negativa (em geral, para sistemas micelares é positiva) a energia livre do sistema permanece negativa (ROSEN e KUNJAPPU, 2012).

Por fim, a inserção de moléculas de surfactante no meio aquoso e a formação de micelas resultam na redução da tensão superficial da água, visto que as caudas apolares promovem o afastamento das moléculas de água na superfície, que inicialmente estão próximas de forma a minimizar a área da interface água-ar (**Figura 6**). A atenuação da tensão superficial auxilia no aumento da molhabilidade, permitindo o incremento da área de contato da água com uma determinada superfície, facilitando o processo de limpeza (DALTIM, 2011).

Figura 6. Tensão superficial de uma gota de água sem surfactante e com surfactante.



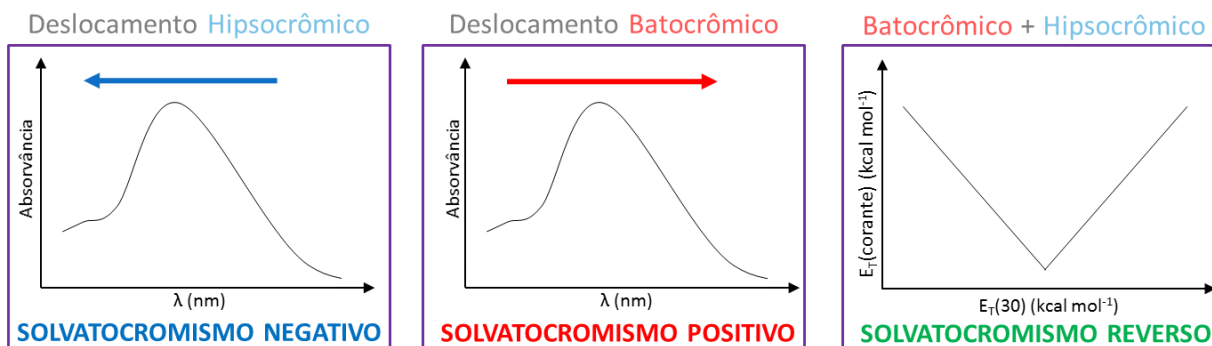
Fonte: Elaborada pela autora.

2.2. Pericromismo

O *pericromismo* é o fenômeno inerente às moléculas com capacidade de absorverem radiação eletromagnética de exibirem mudanças na posição, forma e intensidade das bandas de absorção de acordo com a sua vizinhança. Isso acontece quando, por exemplo, o espectro de absorção é medido em solventes de diferentes polaridades, ocorrendo então um fenômeno classicamente conhecido como solvatocromismo (REICHARDT e WELTON, 2011).

Assim como esquematizado na **Figura 7**, no espectro de absorção de um soluto solvatocrômico, o deslocamento *hipsocrômico* (para comprimentos de onda menores) de uma banda ocasionado pelo aumento da polaridade do solvente é denominado como *solvatocromismo negativo*. Do mesmo modo, o *solvatocromismo positivo* é visualizado através do deslocamento *batocrômico* (para comprimentos de onda maiores) da banda de absorção quando a polaridade do solvente é aumentada (BUNCEL e RAJAGOPAL, 1990). Alguns corantes podem apresentar comportamento diferenciado, mostrando *solvatocromismo reverso*. Nestes casos, nos espectros de absorção é possível identificar um deslocamento batocrômico seguido de um deslocamento hipsocrômico. Em solventes de maior polaridade ocorre solvatocromismo negativo enquanto uma reversão no solvatocromismo é observada em meios de polaridade menor (BUNCEL e RAJAGOPAL, 1990).

Figura 7. Ilustração esquemática do comportamento da banda de absorção de um soluto frente ao aumento da polaridade de solventes.



Fonte: Elaborada pela autora.

Essas mudanças são decorrentes de interações intermoleculares solvente-soluto, tais como: íon-dipolo, dipolo-dipolo, ligação de hidrogênio, ou qualquer outro tipo de interação com a capacidade de alterar a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado das moléculas contendo cromóforos, como corantes (JAUQUET e LASZLO, 1975). Se o estado fundamental, em detrimento ao primeiro estado excitado de uma molécula, possuir maior estabilização pela solvatação com o aumento da polaridade do solvente, o resultado é um solvatocromismo negativo. Se o primeiro estado excitado da molécula for mais estabilizado com o aumento da polaridade do solvente, ocorre solvatocromismo positivo (REICHARDT, 1994).

Outro fator determinante na visualização do comportamento solvatocrômico de um determinado soluto é o *momento de dipolo*. Geralmente, corantes que exibem intenso solvatocromismo são aqueles que proporcionam uma elevada variação no momento de dipolo sob excitação. Solutos em que o momento de dipolo aumenta durante a transição eletrônica ($\mu_g < \mu_e$) apresentam solvatocromismo positivo. Quando o momento de dipolo diminui sob excitação ($\mu_g > \mu_e$), o solvatocromismo negativo é observado (MATAGA e KUBOTA, 1970; REICHARDT, 1994).

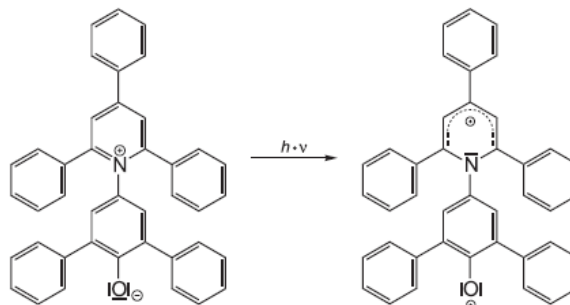
Moléculas com habilidade de realizarem transferências de carga intramoleculares sob excitação eletrônica também podem determinar a direção do deslocamento no espectro de absorção. Quando o primeiro estado excitado é muito mais dipolar em relação ao estado fundamental, normalmente observa-se solvatocromismo positivo. Em sondas pericrômicas zwitteriônicas, o estado

fundamental é altamente dipolar, enquanto que o primeiro estado excitado é relativamente menos dipolar, o que resulta em solvatocromismo negativo (REICHARDT e WELTON, 2011).

O estudo do efeito do solvente no espectro de absorção de uma sonda pericrômica é de suma importância. As variações observadas são fundamentalmente resultantes de transições eletrônicas e dependem da natureza do cromóforo, como também da natureza da transição, que pode ser $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$. As absorções de transferência de carga e as transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ possuem maior destaque (REICHARDT e WELTON, 2011).

Estudos mostraram que moléculas contendo elétrons π para as quais a distribuição de carga no estado fundamental é apreciavelmente diferente daquela no estado excitado exibem intenso solvatocromismo. Moléculas apolares, como o fulereno (C_{60}), foram estudadas por Gallaguer *et al.* (1995). Elas possuem uma extraordinária rede tridimensional de elétrons π , no entanto, a banda de absorção desloca-se suavemente com a troca de polaridade do solvente. Já as moléculas polares, como a betaína de Reichardt [2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenilpiridínio)fenolato] (composto **6**; **Figura 8**), oferecem uma intensa variação do deslocamento da banda - decorrente da mudança no momento de dipolo na transição eletrônica, que é resultante de uma transferência de carga de natureza intramolecular do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Soluções dessa betaína abrangem todo o espectro eletrônico na região do visível: são avermelhadas em metanol, violáceas em etanol, azuladas em álcool isoamílico, esverdeadas em acetona e amareladas em anisol (CATALÁN e HOPF, 2004; REICHARDT, 1994).

Figura 8. Esquematização da transferência de carga intramolecular na betaína de Reichardt (composto 6).



Fonte: Reichardt e Welton (2011)

Essa robusta alteração nos comprimentos de onda no espectro de absorção foi essencial para a introdução de um parâmetro empírico de polaridade de solvente chamado $E_T(30)$. Este parâmetro é definido como a energia de transição molar (E_T) de uma sonda pericrômica em um determinado solvente, medido em quilocalorias por mol ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), em temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$) e pressão de 1 bar, como descrito na **Equação 3**:

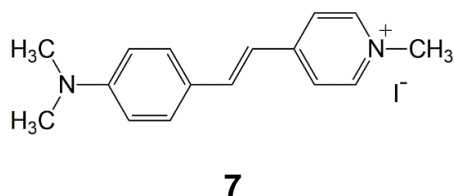
$$E_T(30)(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}) = \frac{hcN_A}{\lambda_{\text{max}}} = \frac{28591}{\lambda_{\text{max}}} \quad \text{(Equação 3)}$$

sendo que λ_{max} corresponde ao comprimento de onda de absorção máxima da banda de transição envolvida na excitação eletrônica, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo e N_A é a constante de Avogadro (BUNCEL e RAJAGOPAL, 1990; REICHARDT, 1994).

Em meio às diversas sondas pericrômicas frequentemente estudadas, as hemicianinas são de especial interesse. Esta classe de compostos é caracterizada pela presença do grupo cromóforo aminoestirilpiridínio em sua estrutura; e suas propriedades ópticas permitem diversas aplicações, como por exemplo, sensores na indústria fotográfica e estudo dos fenômenos de transporte em membranas celulares, entre outros (MOYANO, 2008; SHIRAIISHI, 2008). O iodeto de 4-[4-(dimetilamino)estiril]-*N*-metilpiridínio (7), representado na **Figura 9**, é uma hemicianina catiônica cujo solvatocromismo foi amplamente estudado por diversos

grupos de pesquisa (BEVILAQUA, 2006; SHAH, 1998; TESTONI, 2009). Esta sonda pericrômica faz parte de um conjunto de hemicianinas que exibem solvatocromismo reverso, comportamento este que vai de encontro ao solvatocromismo negativo comumente visualizado para esta classe de compostos (PANIGRAHI, SUKALYAN, *et al.*, 2007). As correlações entre sua estrutura e o solvatocromismo exibido são úteis para relatar mudanças de polaridade em solventes e em sistemas microheterogêneos, abrindo espaço para diversas aplicações dependentes destas propriedades.

Figura 9. Representação da estrutura molecular do corante **7**.



Fonte: Elaborada pela autora.

2.2.1. Interação de corantes com surfactantes em meio aquoso

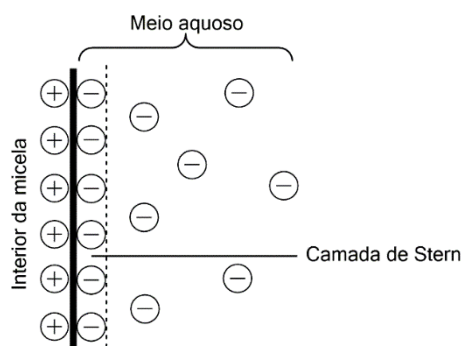
Assim como descrito anteriormente, o fenômeno do pericromismo é verificado em soluções aquosas contendo corantes nas quais surfactantes são adicionados. Os primeiros trabalhos sobre esse tópico foram conduzidos por Hartley (1934), que estudou as mudanças de coloração das soluções contendo indicadores sulfonaftaléinicos com a adição de tensoativos de carga oposta (HARTLEY, 1934). Esse comportamento foi posteriormente confirmado com outros tipos de corantes (COLICHMAN, 1951; MINCH e SADIQ-SHAH, 1979).

Em concentrações de surfactante abaixo da CMC, o corante forma um sal insolúvel com o monômero de surfactante, encontrando-se em suspensão no meio aquoso. Quando a concentração se aproxima à CMC, a suspensão é solubilizada e o corante se incorpora à micela (GARCIA e SANZ-MEDEL, 1986).

Para explicar como solutos em geral interagem eletrostaticamente com a micela, inicialmente Gouy e Chapman propuseram um modelo que logo após foi aprimorado por Stern (**Figura 10**). Nesse modelo, a superfície da micela é equivalente a um plano carregado. As cargas de sinal oposto presentes na solução

aquosa se fixam sobre o plano, mais especificamente na interface micela-água - região conhecida como *camada de Stern*. À medida em que se distancia dessa região, as cargas permanecem cada vez mais difusas na solução (ROSEN e KUNJAPPU, 2012).

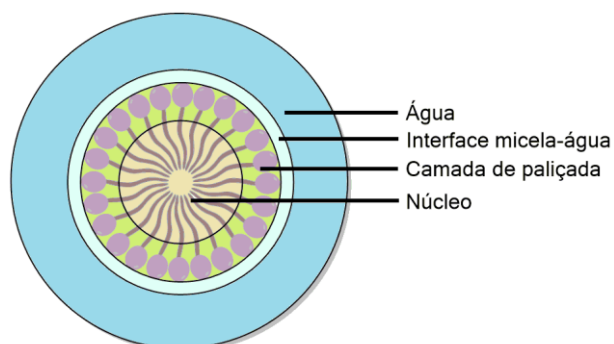
Figura 10. Representação do modelo Gouy-Chapman.



Fonte: Elaborada pela autora.

Além da camada de Stern, o agregado micelar possui outras regiões que possibilitam interações com os corantes, como esquematizado na **Figura 11**: o *núcleo da micela*, que usualmente se comporta como um solvente apolar; a *camada de paliçada*, que compreende entre a superfície da micela e as primeiras unidades de metileno da cauda apolar (moléculas polares volumosas tendem a se solubilizar nessa região); e entre os grupos polares (TANFORD, 1980).

Figura 11. Representação simplificada das regiões de solubilização em uma micela.



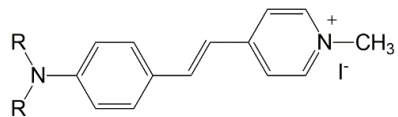
Fonte: Elaborada pela autora.

Assim como as interações eletrostáticas são essenciais para a incorporação de uma sonda pericrômica, o efeito hidrofóbico, ligações de hidrogênio e forças de van der Waals entre o corante e o surfactante são também de suma importância. (KARUKSTIS, LITZ, *et al.*, 2010) Ademais, são reforçadas pela dependência da estrutura da micela (natureza da cabeça polar, comprimento da cauda apolar, tamanho) e da estrutura do corante (extensão da natureza apolar, grupos polares e grupos substituintes (GARCIA e SANZ-MEDEL, 1986).

Para haver variação do deslocamento da banda solvatocrômica de um corante ao interagir com o meio micelar, apenas o pareamento iônico entre eles não é suficiente. Por exemplo, compostos aromáticos contendo grupo sulfonato interagem com micelas de CTABr por pareamento iônico, no entanto, o que ocasiona o deslocamento da banda de absorção é a mudança do micro-ambiente do cromóforo, causado pela incorporação do corante na camada de Stern, solvatando o grupo sulfonato. Além disso, ocorrem interações de van der Waals entre o anel aromático e os grupos polares adjacentes do surfactante catiônico – outro fator que contribui para a alteração observável experimentalmente (BUNTON e MINCH, 1974).

Por fim, as sondas pericrômicas têm sido vastamente utilizadas para relatar mudanças na polaridade do microambiente que as cercam. A variação do deslocamento da banda de absorção de hemicianinas catiônicas foi estudada por Shah *et al.* (1998) nos solventes água e DMSO e nas soluções aquosas micelares de SDS e CTABr. Foi observado que os comprimentos de onda dos corantes nas soluções do surfactante catiônico foram semelhantes aos encontrados em água, indicando que houve interação inexpressiva entre as micelas e os corantes, que são incapazes de adentrá-las. Entretanto, ao se comparar as sondas em DMSO e SDS, notou-se que os comprimentos de onda de absorção foram semelhantes entre si, mas díspares ao se confrontar com a água (**Tabela 1**). Portanto, infere-se que as sondas pericrômicas interagiram com o interior da micela, sendo úteis para detectar o decréscimo de polaridade das vizinhanças.

Tabela 1. Comprimentos de onda máximos de absorção das hemicianinas em diferentes ambientes.



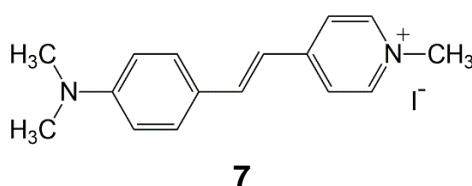
R	Água (nm)	DMSO (nm)	SDS (nm)	CTABr (nm)
CH ₃	450,1	472,8	478,3	451,1
C ₂ H ₅	471,0	484,7	487,3	472,8
C ₃ H ₇	476,2	490,0	490,0	476,9
C ₄ H ₉	477,4	489,3	491,1	478,1

Fonte: Shah, Ahmad, *et al.* (1998)

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos Gerais

O presente trabalho visa descrever a utilização do corante **7** no desenvolvimento de uma metodologia para a determinação de alquilbenzenossulfonatos em amostras de detergentes comerciais.



3.2. Objetivos Específicos

- Realizar estudos de UV-vis do corante **7** em 10 solventes de diferentes polaridades;
- Titular o corante em solução aquosa com o surfactante aniônico dodecilbenzenossulfonato de sódio;
- Testar a nova metodologia em detergentes comerciais;
- Comparar a metodologia estudada com o ensaio de determinação de surfactantes aniônicos pelo método ABNT NBR 10738:1989.

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais

As análises espectrofotométricas foram realizadas no laboratório 205 do Departamento de Química – UFSC, utilizando um espectrofotômetro UV-vis modelo HP 8452. O dodecilbenzenossulfonato de sódio foi utilizado como padrão para os ensaios com surfactantes. Os detergentes comerciais foram adquiridos em supermercados da Grande Florianópolis. Os solventes empregados neste trabalho foram adquiridos comercialmente. O corante **7** foi previamente sintetizado por Dra. Vanderléia Gava Marini, e foi escolhido entre vários outros após experimentos anteriormente realizados que definiram que este corante possui melhor atividade frente à variação de DBS em água (NAEEM, 2000; TESTONI, 2009).

4.2. Método espectrofotométrico do azul de metileno (NBR 10738:1989)

Para a execução desta etapa, foi aplicada a metodologia descrita no procedimento A – Determinação de surfactantes aniônicos pelo método espectrofotométrico do azul de metileno com extração simples (ABNT, 1989).

4.2.1. Preparo das soluções

a) Solução estoque

Uma quantidade igual a 10 mg de DBS foi pesada e dissolvida em água utilizando um balão volumétrico de 1000 mL, a fim de se obter uma concentração final de 10 mg/L.

b) Azul de metileno

Em um béquer foram dissolvidos, com uma quantidade mínima de água destilada, 3 mg de azul de metileno e 5 g de di-hidrogenofosfato de sódio monohidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Essa solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL, onde foram adicionados 0,68 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). O volume foi completado com água destilada.

c) Solução de lavagem

Foram dissolvidos 50 g de di-hidrogenofosfato de sódio monohidratado em um béquer utilizando uma quantidade mínima de água. Essa solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e foram adicionados 6,8 mL de ácido sulfúrico concentrado. Após a dissolução, o volume do balão volumétrico foi completado com água destilada.

4.2.2. Construção da curva de calibração

A partir da solução estoque de DBS, foram preparadas soluções de concentrações variando de 0,1 a 2 mg L⁻¹. Os volumes necessários para preparar cada solução estão descritos na **Tabela 2**. Posteriormente, foram transferidas alíquotas de 20 mL de cada solução diluída de DBS para diferentes provetas e em cada uma delas foram adicionados 5 mL da solução de azul de metileno e 10 mL de clorofórmio. Após a agitação e a devida separação de fases, foi descartada a fase aquosa (sobrenadante), e foram adicionados 20 mL da solução de lavagem. Depois de uma nova agitação, o sobrenadante foi descartado. Esse procedimento foi repetido 3 vezes para cada concentração de surfactante. Para a preparação do branco, o procedimento foi semelhante, substituindo-se a adição de DBS pela adição de 20 mL de água. Em seguida, foram realizadas leituras de absorvância utilizando a espectroscopia UV-vis em 655 nm. Foi construído um gráfico de concentração de DBS *versus* absorvância, e a partir dele, obteve-se a equação e os parâmetros da reta a partir de regressão linear utilizando o software gráfico Origin 9.0. A equação

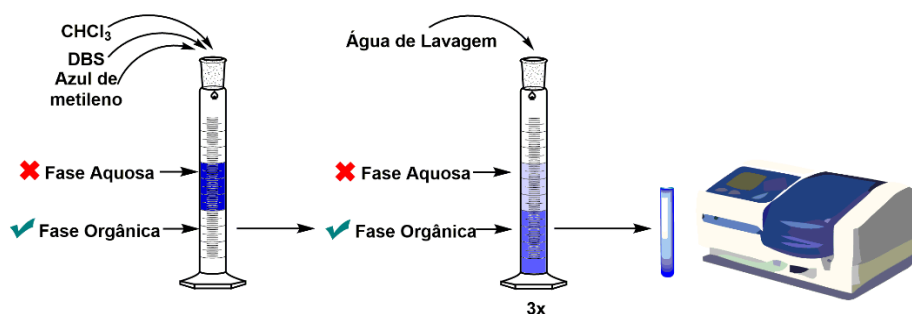
foi empregada para calcular as concentrações de DBS nas amostras comerciais. Este procedimento está esquematizado na **Figura 12**.

Tabela 2. Volumes de solução estoque retirados para as soluções padrões.

Alíquota transferida (mL)	[DBS] (mg L ⁻¹)
0,0	0,00
1,0	0,10
3,0	0,30
5,0	0,50
7,0	0,70
9,0	0,90
11,0	1,10
13,0	1,30
15,0	1,50
20,0	2,00

Fonte: ABNT (1989).

Figura 12. Esquematização da construção da curva de calibração utilizando o método espectrofotométrico do azul de metileno.

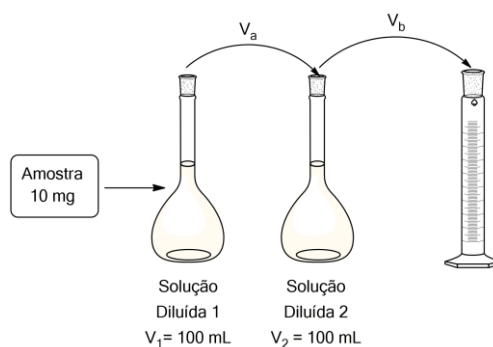


Fonte: Elaborada pela autora.

4.2.3. Testes com amostras de detergentes comerciais

Foram testadas quatro diferentes marcas de detergentes adquiridos em um estabelecimento comercial da Grande Florianópolis: Ypê Neutro (1), Ypê Clear (2), Girando Sol Natural (3), Limpol Cristal (4), e Zavaski Glicerinado (5). Foi pesada uma massa de aproximadamente 10 mg de amostra de detergente (m_i), que em seguida foi diluída em um balão volumétrico de 100 mL (V_1). Uma alíquota de aproximadamente 20 mL (V_a) de cada solução foi diluída em um balão volumétrico de 100 mL (V_2), de forma que todas as soluções possuísem a mesma concentração. Estes volumes podem ser verificados na **Tabela 3**. Posteriormente, foram transferidas alíquotas de 20 mL de cada amostra diluída de detergente para diferentes provetas, e em cada uma delas foram adicionados 5 mL da solução de azul de metileno e 10 mL de clorofórmio. Após a agitação e a devida separação de fases, foi descartada a fase aquosa (sobrenadante), e foram adicionados 20 mL da solução de lavagem. Depois de uma nova agitação, o sobrenadante foi descartado. Esse procedimento foi repetido 3 vezes para cada amostra. Em seguida, foram realizadas leituras de absorvância utilizando espectrofotômetro de UV-vis em 655 nm. Após repetir esse procedimento em triplicata, as médias das absorvâncias obtidas foram utilizadas para calcular a concentração de DBS em cada detergente comercial. Este procedimento está esquematizado na **Figura 13**.

Figura 13. Esquematização da diluição das amostras de detergente para análise pelo método ABNT.



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 3. Massa de detergente adicionada à solução diluída 1 e volumes corrigidos transferidos para a solução diluída 2.

Amostra	Massa Inicial (mg)	V _a (mL)
1	9,7	18,7
2	13,5	14,2
3	11,5	16,7
4	9,6	20,0
5	10,3	18,7

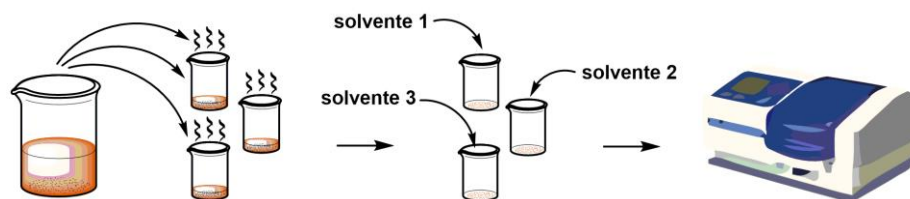
Fonte: Elaborada pela autora.

4.3. Método Pericrômico

4.3.1. Determinação do $E_T(\text{corante})$

Inicialmente, foi preparada uma solução estoque de aproximadamente 10 mmol L⁻¹ do corante **7** em metanol. Alíquotas de 10 µL dessa solução foram transferidas para frascos de 5 mL e após a evaporação total do solvente (realizada em estufa), foram adicionados 4 mL dos solventes desejados (acetona, DMA, DMF, DMSO, acetonitrila, 1-butanol, 1-propanol, etanol, metanol, água) em frascos para a realização das leituras, a fim de fornecer soluções do corante igual a 25 µmol L⁻¹ (**Figura 14**). A partir dos espectros de UV-vis, foram extraídos os comprimentos de onda máximos de absorção do corante em cada solvente, e com isso, foram calculados os valores de $E_T(\text{corante})$ utilizando a **Equação 3**. Os dados obtidos foram utilizados para a construção de um gráfico comparativo com os correspondentes valores de $E_T(30)$ em cada solvente.

Figura 14. Ilustração esquemática do procedimento de determinação do $E_T(\text{corante})$.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.3.2. Avaliação do $E_T(\text{corante})$ com a adição de DBS

Inicialmente, foi preparada uma solução estoque de 10 mmol L^{-1} do corante **7** em metanol. Alíquotas de $10 \mu\text{L}$ dessa solução foram transferidas para frascos de 5 mL , e após a evaporação total do solvente (realizada em estufa), adicionaram-se aos frascos as proporções descritas na **Tabela 4** de DBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e água. Após as leituras em UV-vis foram extraídos os comprimentos de onda máximos do corante em cada concentração a partir dos espectros, e com isso, foram calculados os valores de $E_T(\text{corante})$ utilizando a **Equação 3**. Posteriormente, foi construído um gráfico da alteração do $E_T(\text{corante})$ *versus* a concentração de DBS.

Tabela 4. Volumes adicionados de água e DBS para a avaliação do $E_T(\text{corante})$.

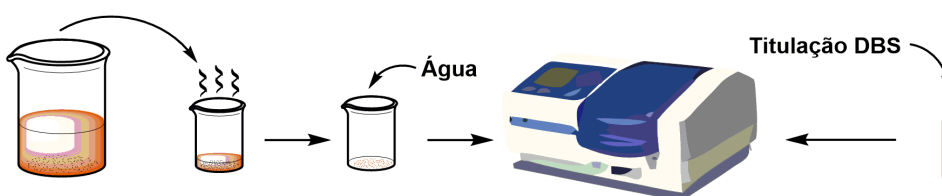
%DBS	Água (mL)	DBS (mL)
0	4,00	0,00
2	3,90	0,08
4	3,85	0,16
6	3,75	0,24
8	3,70	0,32
10	3,60	0,40
20	3,20	0,80
30	2,80	1,20
40	2,40	1,60
50	2,00	2,00

Fonte: Elaborada pela autora.

4.3.3. Construção da curva de calibração

Conforme esquematizado na **Figura 15**, foi preparada uma solução estoque de 10 mmol L^{-1} do corante **7** em metanol. Uma alíquota de $10 \text{ }\mu\text{L}$ dessa solução foi transferida para um frasco de 5 mL e após a evaporação total do solvente (realizada em estufa) foram adicionados 4 mL de água para fornecer uma solução aquosa do corante igual a $25 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$. Foi transferida uma alíquota de $2,0 \text{ mL}$ dessa solução para uma cubeta. Imediatamente após a leitura em UV-vis desta alíquota, a solução de corante foi titulada com uma solução DBS $4,9 \text{ mmol L}^{-1}$ ($1,71 \text{ g L}^{-1}$) contendo corante na concentração de $25 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$. Foram adicionados incrementos de 5 a $50 \text{ }\mu\text{L}$, variando a concentração de 0 até aproximadamente 600 mg L^{-1} . Os comprimentos de onda máximo de absorção foram extraídos em cada concentração, e estes valores foram utilizados para a construção do gráfico da variação de $E_{\lambda}(\text{corante})$ no sistema água-detergente em função da concentração do detergente. Este gráfico serviu como curva de calibração para a análise quantitativa do surfactante em amostras de detergentes comerciais.

Figura 15. Esquematização da titulação do corante com DBS.



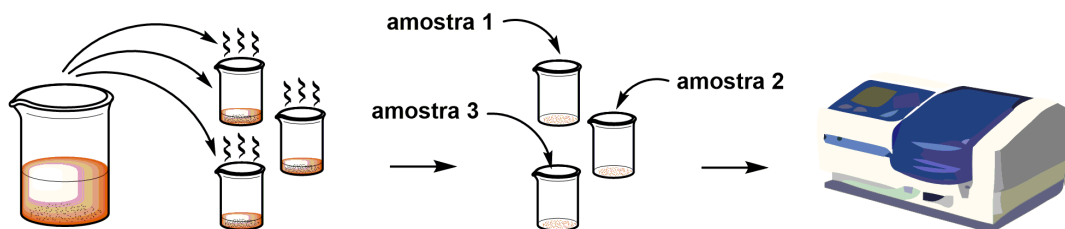
Fonte: Elaborada pela autora.

4.3.4. Testes com amostras comerciais

Foram testadas quatro diferentes marcas de detergentes adquiridos em um estabelecimento comercial da Grande Florianópolis: Ypê Neutro (1), Ypê Clear (2), Girando Sol Natural (3), Limpol Cristal (4), e Zavaski Glicerinado (5). De cada amostra foi retirada uma massa de $1,5 \text{ g}$, que foi diluída com água em um balão volumétrico de 5 mL . Foi preparada uma solução estoque de 10 mmol L^{-1} do corante **7** em metanol, e alíquotas de $10 \text{ }\mu\text{L}$ dessa solução foram transferidas para frascos

adequados. Após a evaporação total do solvente (realizada em estufa), foram adicionados 80 μL das soluções dos detergentes comerciais de interesse, seguida da adição de 3,90 mL de água, realizando as leituras em seguida (**Figura 16**). A partir dos espectros de UV-vis foram extraídos os comprimentos de onda máximos de absorção do corante em cada solução, e utilizando a **Equação 3** e a obtida através do gráfico construído no item anterior, foi calculado o teor de DBS em cada detergente comercial.

Figura 16. Ilustração esquemática da preparação das amostras comerciais para leitura em UV-vis.



Fonte: Elaborada pela autora.

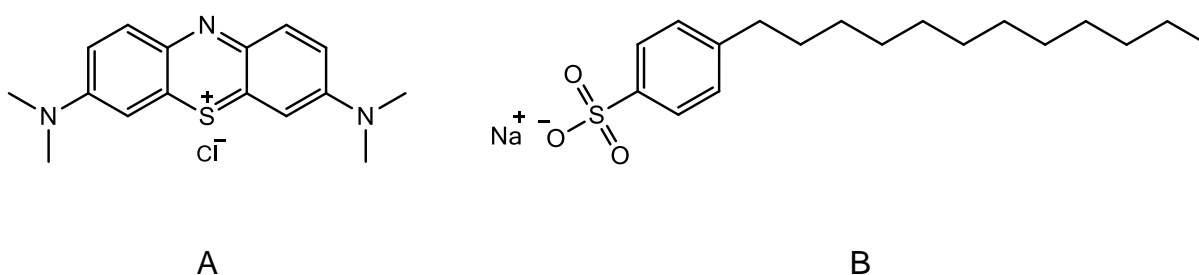
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Método espectrofotométrico do azul de metileno (NBR 10738:1989)

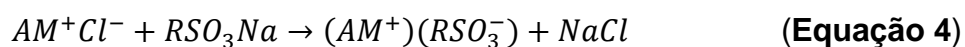
5.1.1. Construção da curva de calibração

O método ABNT utiliza extração líquido-líquido, cuja técnica fundamenta-se na distribuição do analito entre dois solventes imiscíveis entre si, sendo neste caso, água e clorofórmio. Como o surfactante aniônico em estudo não absorve na região do visível, para a detecção espectrofotométrica faz-se necessário a utilização de um indicador colorimétrico, neste caso, o azul de metileno (AM), representado na **Figura 17**. Tanto o corante quanto o DBS (**Figura 17**) possuem altíssima afinidade pela água em detrimento do clorofórmio. Contudo, a extração resulta em uma transferência de ambos para a fase orgânica. Isso ocorre devido à formação de um par iônico entre o corante catiônico azul de metileno e o surfactante aniônico, como mostrado na **Equação 4**, reduzindo consideravelmente a solubilidade destes componentes em água. Isso foi observado experimentalmente durante a confecção da curva de calibração: quanto maior a concentração de surfactante, mais intensa era a coloração da fase orgânica.

Figura 17. Representação da estrutura molecular do AM (A) e do DBS (B).



Fonte: Elaborada pela autora.



Os dados obtidos experimentalmente seguindo a norma NBR 10738/1989 para a construção da curva de calibração para a determinação indireta de

substâncias ativas ao azul de metileno (SAAM) em amostras de detergentes comerciais estão descritos na **Tabela 5**. Apesar de a curva de calibração ser baseada na concentração de DBS, ela é útil para determinar o teor de qualquer substância ativa ao azul de metileno em uma amostra.

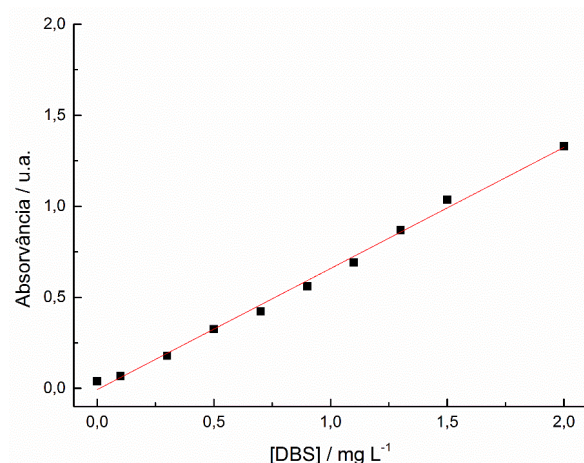
Tabela 5. Absorvâncias das soluções padrões de DBS obtidas através do método espectrométrico do azul de metileno.

Concentração DBS (mg L ⁻¹)	Absorvância (u.a.)
0	0,0382
0,10	0,0674
0,30	0,1791
0,50	0,3247
0,70	0,4224
0,90	0,5610
1,10	0,6908
1,30	0,8686
1,50	1,0362
2,00	1,3303

Fonte: Elaborada pela autora.

A partir dos dados da **Tabela 5** foi construído um gráfico de absorvância *versus* concentração de DBS (mg L⁻¹) (**Figura 18**). Através da regressão linear calculada pelo software gráfico Origin 9.0, obteve-se a **Equação 5**, que foi utilizada para calcular o teor de SAAM nas amostras de detergentes comerciais. O coeficiente de determinação (R^2) obtido para esta reta foi igual a 0,99, indicando que há uma relação linear entre a concentração de DBS e a absorvância.

Figura 18. Curva de calibração obtida pela metodologia da ABNT.



Fonte: Elaborada pela autora.

$$y = -7,13 \times 10^{-3} + 0,665x \quad \text{(Equação 5)}$$

Em geral, os surfactantes aniônicos mais reativos ao método são aqueles que possuem forte ionização em solução aquosa, uma vez que isso resulta em uma maior formação do par iônico com o azul de metileno, portanto, esse método é útil para determinar o teor de surfactante contendo o grupo sulfonato em sua estrutura, enquanto que é deficiente para a detecção de sabões contendo grupo carboxilato. (APHA, 1999)

5.1.2. Determinação do teor de DBS nas amostras de detergentes comerciais a partir da metodologia da ABNT

Os dados obtidos a partir das leituras de UV-vis das soluções diluídas das amostras de detergentes comerciais estão descritos na **Tabela 6**.

Tabela 6. Dados obtidos nas leituras de UV-vis para as amostras comerciais através do método espectrofotométrico do azul de metileno.

Amostra	Absorvância
1	0,7737
2	0,6088
3	0,4465
4	0,5442
5	0,8722

Fonte: Elaborada pela autora.

Exemplificando os cálculos para a Amostra 4 e tendo como base a **Equação 5**, foi determinada a concentração de DBS presente na solução diluída 2 (C_a) utilizando o valor de absorvância encontrado para a amostra:

$$C_a = \frac{-7,13 \times 10^{-3} + 0,5442}{0,665} = 0,828 \text{ mg L}^{-1}$$

Com o valor de C_a foi calculada a massa de DBS (m_a) presente nos 100 mL (V_2) da solução diluída 2:

$$m_a = C_a \times V_2 = (0,828 \text{ mg L}^{-1}) \times (0,1\text{L}) = 0,083 \text{ mg}$$

Considerando-se que toda a massa de DBS presente na solução diluída 2 é originária da transferência de um volume V_a da solução diluída 1, então foi possível calcular a massa total de DBS (m_{DBS}) presente na solução diluída 1 (V_1):

$$m_{DBS} = \frac{m_a \times V_1}{V_a} = \frac{0,083 \text{ mg} \times 0,1 \text{ L}}{0,02 \text{ L}} = 0,414 \text{ mg}$$

Como a massa de DBS encontrada na solução diluída 1 teve como origem a amostra em questão, foi possível calcular o teor de DBS (m/m) ao comparar com a massa inicial (m_i) da amostra:

$$Teor = \frac{m_{DBS}}{m_i} \times 100 = \frac{0,414 \text{ mg}}{9,6 \text{ mg}} \times 100 = 4,3\%$$

O mesmo cálculo foi realizado para todas as amostras, e os resultados estão descritos na **Tabela 7**.

Tabela 7. Dados encontrados no cálculo do teor de DBS na amostra seguindo a metodologia da ABNT.

Amostra	mDBS (mg)	Teor (% m/m)
1	0,627	6,4
2	0,574	4,2
3	0,383	3,3
4	0,414	4,3
5	0,691	6,7

Fonte: Elaborada pela autora.

Apesar de as amostras 1 e 2 serem da mesma marca, houve uma diferença significativa entre os resultados encontrados. Como a coloração da matriz da amostra 1 era amarela e a amostra 2 era incolor, existe a possibilidade de ter ocorrido interferência positiva colorimétrica. Podem existir outros interferentes positivos na matriz, como por exemplo: sulfonatos, sulfatos, carboxilatos, cianatos, tiocianatos, nitratos e cloretos; estes íons possuem também habilidade de formar pares iônicos com o azul de metileno. Para que haja a transferência destes íons para a fase orgânica, o par iônico deve ser satisfatoriamente solúvel em clorofórmio, caso contrário, a etapa de lavagem é suficiente para extrair esse material para a fase aquosa. Esta etapa elimina os interferentes positivos através da dissolução dos

pares iônicos menos estáveis destas substâncias, transferindo-as da fase orgânica para a aquosa (SOUZA, 2006).

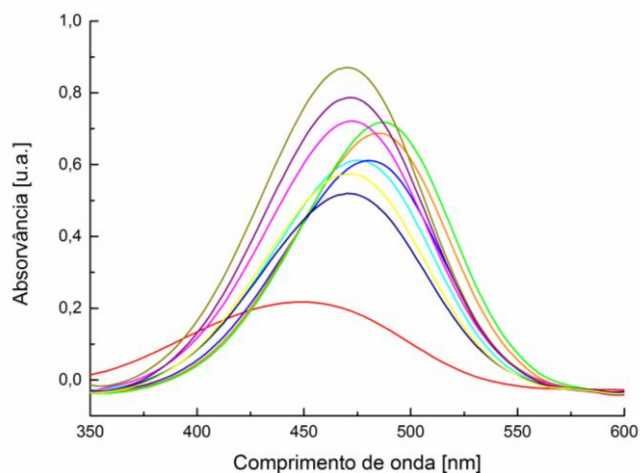
Além da presença dos interferentes positivos, deve-se considerar a presença de materiais de natureza catiônica que podem competir com o azul de metileno na formação do par iônico, diminuindo os valores de SAAM em relação ao valor exato.

5.2. Método Pericrômico

5.2.1. Estudo do pericromismo

O corante **7** apresenta estruturalmente grupos com capacidade doadora e aceitadora de elétrons. Isso produz um comportamento diferenciado dependendo do tipo de solvente empregado, resultando em soluções coloridas que variam entre o laranja-avermelhado até o amarelo. É possível observar na **Figura 19** que com o aumento da polaridade do solvente, a banda de absorção desloca-se hipsocromicamente em solventes polares doadores de ligação de hidrogênio, ao mesmo tempo em que ocorre deslocamento batocrômico em solventes polares não doadores de ligação de hidrogênio. Os comprimentos de onda máximos de absorção podem ser verificados na **Tabela 8**.

Figura 19. Espectros de UV-vis do corante **7** em: água (—), metanol (—), etanol (—), 1-propanol (—), 1-butanol (—), acetona (—), DMF (—), DMA (—), DMSO (—) e acetonitrila (—).



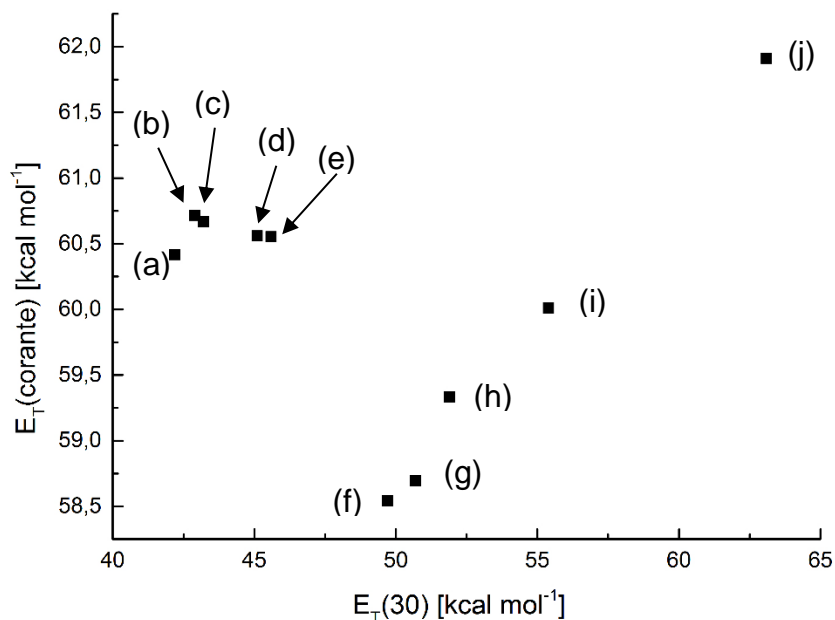
Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 8. Variações dos comprimentos de onda do corante **7** em solventes polares doadores e não doadores de ligação de hidrogênio.

Solvente	λ_{\max} (nm)	Solvente	λ_{\max} (nm)
1-Butanol	488,1	DMF	470,2
1-Propanol	486,0	DMA	470,4
Etanol	480,7	DMSO	472,0
Metanol	476,3	Acetonitrila	472,3
Água	470,8	Acetona	472,6

Através da **Equação 3** foram calculados os valores de $E_T(\text{corante})$, os quais foram utilizados para a construção do gráfico de $E_T(\text{corante})$ em função de $E_T(30)$ (**Figura 20**). Este gráfico evidenciou o comportamento visualizado no espectro de absorção. Com a análise dos dados descritos na **Tabela 9** nota-se que o aumento da polaridade do solvente proporcionou um aumento expressivo na energia de transição do corante frente aos solventes polares doadores de ligação de hidrogênio, enquanto que em solventes polares não doadores de ligação de hidrogênio ocorre uma discreta redução (exceto para a acetona). Esse comportamento será explanado adiante.

Figura 20. Correlação entre $E_T(\text{corante})$ para o composto 7 e $E_T(30)$ nos solventes: (a) acetona, (b) DMA, (c) DMF, (d) DMSO, (e) acetonitrila, (f) 1-butanol, (g) 1-propanol, (h) etanol, (i) metanol, (j) água.



Fonte: Elaborada pela autora.

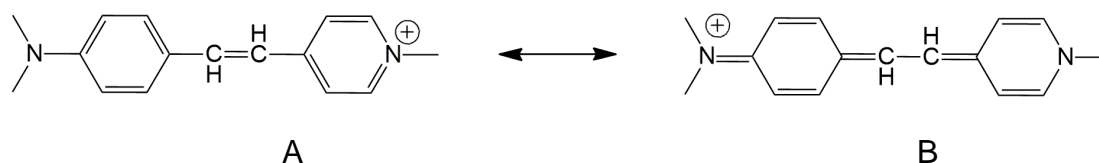
Tabela 9. Energias de transição molares do corante 7 em diversos solventes.

Solvente	$E_T(30)$ (kcal mol ⁻¹)	$E_T(\text{corante})$ (kcal mol ⁻¹)
Acetona	42,20	60,42
DMA	42,90	60,71
DMF	43,20	60,66
DMSO	45,10	60,56
Acetonitrila	45,60	60,55
1-Butanol	49,70	58,54
1-Propanol	50,70	58,69
Etanol	51,90	59,33
Metanol	55,40	60,01
Água	63,10	61,91

Fonte: Elaborada pela autora.

O corante **7** possui duas estruturas de ressonância: as formas benzenoide e quinonoide, representadas na **Figura 21** por A e B, respectivamente. Foi demonstrado por cálculos teóricos que a forma benzenoide possui maior momento de dipolo em comparação à quinonoide (ZHAI, HUANG, *et al.*, 1999). Na presença de solventes polares apróticos, o solvatocromismo positivo visualizado é decorrente de a forma quinoide possuir maior estabilização pela solvatação no estado fundamental, a qual ocorre através de interações íon-dipolo. No caso dos solventes próticos, no estado fundamental ocorre uma estabilização da forma benzenoide através de ligações de hidrogênio e interações íon-dipolo, produzindo o solvatocromismo negativo observado. Com a absorção de energia, ocorre uma transferência intramolecular de carga negativa e o corante tende a assumir a forma quinonoide (EPHARDT, 1989; JEDRZEJEWSKA, 2003). Como as transições eletrônicas ocorrem muito rapidamente, a princípio não ocorre uma mudança significativa da posição do cromóforo, portanto, a solvatação do estado excitado ocorre semelhantemente ao estado fundamental. Desta forma, as interações que antes estabilizavam a molécula, passam a desestabilizá-la, aumentando a energia de transição do sistema. Quanto maior a capacidade de um solvente realizar ligações de hidrogênio, mais acentuada será a desestabilização, produzindo a relação aproximadamente linear para solventes doadores de ligação de hidrogênio visualizada na **Figura 19** (BINNEMANS, BEX, *et al.*, 1999).

Figura 21. Representação estrutural de ressonância do corante 7: (A) forma benzenoide, (B) forma quinonoide.



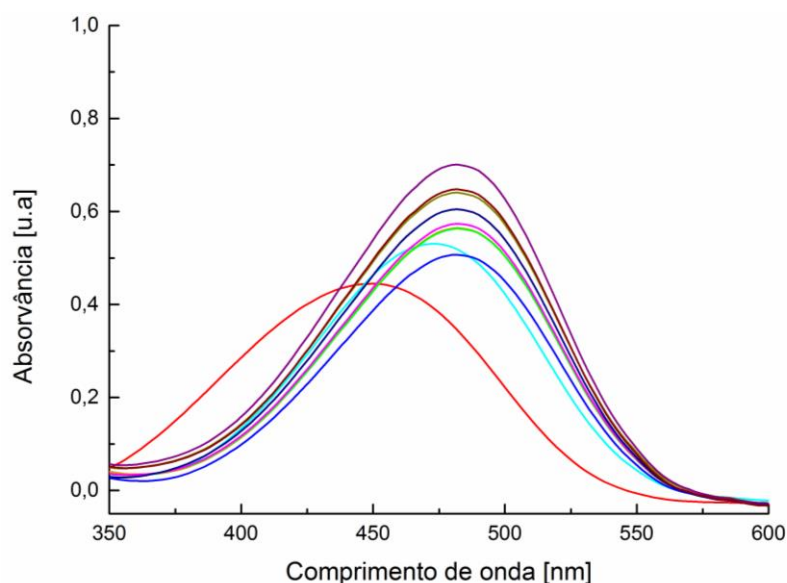
Fonte: Elaborada pela autora.

A possibilidade de formação de pares iônicos entre as moléculas do corante - que poderiam alterar o deslocamento da banda de absorção - assim como a possibilidade do íon iodeto alterar o espectro de absorção do corante foi excluída

após alguns experimentos por Bevilaqua *et. al* (2006), o que reforça que as variações dos comprimentos de onda observadas são provenientes da capacidade pericrômica do corante.

Ao se analisar o comportamento da sonda frente à presença de surfactante, observa-se que a banda solvatocrômica se desloca batocromicamente com o aumento da concentração de DBS, indicando a passagem do corante para um microambiente mais apolar. Além disso, através da análise dos dados presentes na **Tabela 10**, verifica-se que ocorre uma considerável variação do deslocamento ($\Delta\lambda \approx 33$ nm). Na **Figura 22** é possível observar que ocorre deslocamento significativo da banda solvatocrômica entre 0-4% da concentração de DBS, sendo que após essa concentração, a variação do deslocamento da banda de absorção foi desprezível.

Figura 22. Variação do comprimento de onda do corante **7** em função da porcentagem volume/volume de DBS 0,1 mol L⁻¹: 0%(-) 2%(—) 4%(—) 6%(—) 8%(—) 10%(—) 20%(—) 30%(—) 40%(—) 50%(—)



Fonte: Elaborada pela autora.

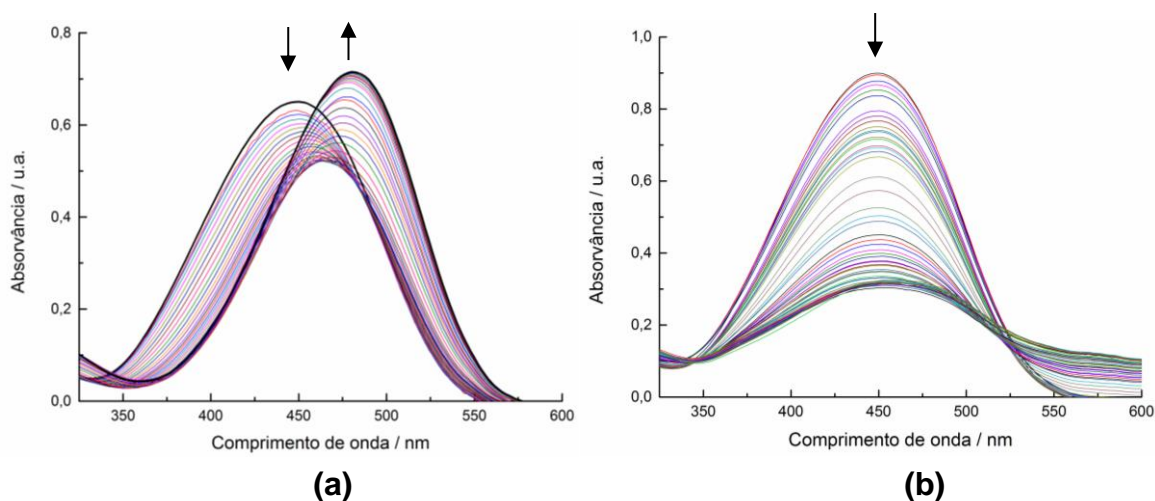
Tabela 10. Variação do comprimento de onda de absorção com o teor de DBS.

% DBS (v/v)	λ_{\max} (nm)
0	450,2
2	474,1
4	482,6
6	482,8
8	482,0
10	482,9
20	482,7
30	482,5
40	482,6
50	482,7

Fonte: Elaborada pela autora.

A **Figura 23** exibe os espectros de absorção do corante com a adição de pequenas alíquotas de DBS (a) e SDS (b). Nos dois casos, o comprimento de onda máximo de absorção do corante na ausência de surfactante é de 450 nm. O acréscimo da concentração de DBS resulta em um deslocamento batocrômico com a formação de um ponto isosbético em aproximadamente 460 nm, indicando a presença de duas espécies do corante que são espectroscopicamente distintas, sendo que uma possui maior afinidade por um meio polar (forma benzenoide), e outra por um microambiente mais apolar (forma quinonoide). Este ponto não é observado quando a mesma titulação é realizada com SDS. Isso ocorre uma vez que o grupo piridínio do corante produz um complexo altamente estável com o grupo aromático do DBS, enquanto que a interação do corante com SDS, que não possui grupo aromático, é essencialmente eletrostática (SHAH, NAEEM, *et al.*, 2008). Este fato é reforçado pelos experimentos realizados por Behera *et al.* (2005), que mostraram que a constante de ligação entre hemicianinas catiônicas e o surfactante aniônico é reduzida pelo aumento do caráter apolar das interações entre eles.

Figura 23. Comparação entre o comportamento da banda solvatocrômica do corante com a adição de pequenas alíquotas de (a) DBS e (b) SDS.

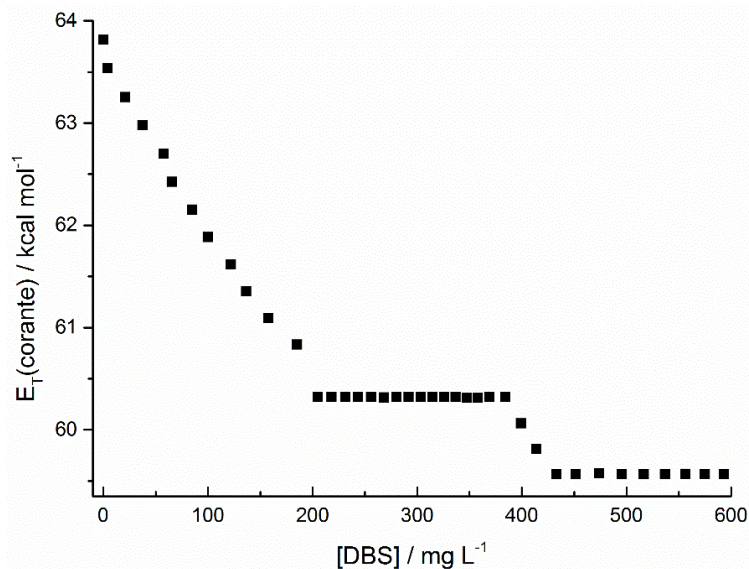


Fonte: Elaborada pela autora.

Após o ponto isobéptico, a banda solvatocrômica se desloca até 480 nm, sendo este o comprimento de onda com maior absorvância. Neste ponto ocorre uma estabilização do deslocamento da banda com a adição de DBS, indicando uma saturação da solubilização do corante na micela.

Ao realizar uma titulação do corante com uma solução de DBS e extrair os máximos de absorção obtidos, seguida da aplicação da **Equação 3** para encontrar a energia de transição molar do corante com a variação da concentração de DBS, foi construído o gráfico apresentado na **Figura 24**, que mostra que o parâmetro $E_T(\text{corante})$ decresce abruptamente com o aumento da concentração de DBS entre 0 e 200 mg L⁻¹, mantendo-se aproximadamente constante a partir deste ponto, revelando que esta sonda é sensível a pequenas variações de polaridade nas vizinhanças.

Figura 24. Variação de $E_T(\text{corante})$ com a adição de DBS 4,9 mmol L⁻¹.



Fonte: Elaborada pela autora.

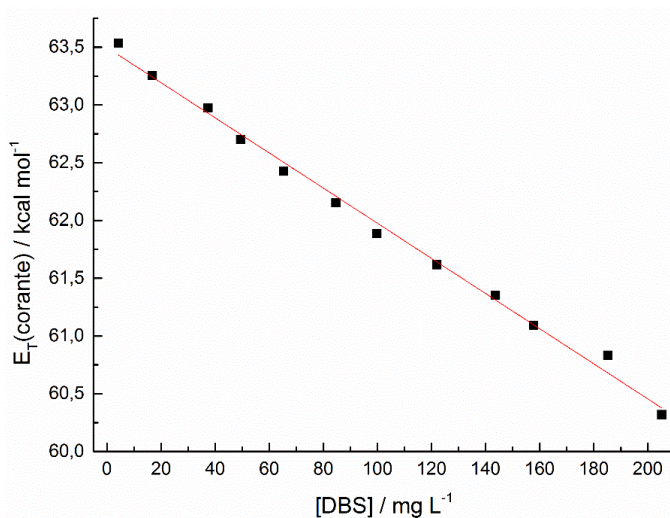
Utilizando a variação abrupta observada na **Figura 24** como indicativo da ocorrência da CMC, inferiu-se que foi atingida aos 200 mg L⁻¹ de DBS. Ao confrontar esse dado com as medidas de condutividade, que forneceram uma cmc igual a 223 mg L⁻¹ (SHAH, NAEEM, *et al.*, 2000), percebe-se que o método pericrômico é útil para estimar a região onde ocorre a CMC.

Acerca dos aspectos estruturais e interações entre a sonda pericrômica e o surfactante, é necessário observar a solvatação em dois estágios: antes e depois da CMC. Inicialmente, o corante forma um par iônico com o grupo polar do monômero de surfactante na proporção de 1:1, indicado pelo decréscimo inicial de $E_T(\text{corante})$ visualizado na **Figura 24**. Com o aumento da concentração de DBS, ocorre a auto-organização do surfactante em agregados micelares, e o par iônico previamente formado adere-se à superfície micelar. Este comportamento pode ser observado no primeiro platô na **Figura 24**. Com a adição contínua de surfactante, ocorre a passagem do corante para o interior da micela, sendo que a porção hidrofóbica do corante interage com o núcleo e o cromóforo com a camada de paliçada (SHAH, 1998; SHAH, 2008).

É possível visualizar que a **Figura 24** possui uma região onde há uma correlação linear entre a concentração de DBS e a energia de transição molar do corante, possibilitando construir uma curva de calibração para a determinação indireta da concentração de ABS em amostras de detergentes. Utilizando o software

gráfico Origin 9.0 para calcular a regressão linear dos dados adquiridos na faixa linear da **Figura 25**, obteve-se a **Equação 6**, que foi empregada para calcular o teor de ABS nas amostras de detergentes comerciais. O coeficiente de determinação (R^2) alcançado para esta reta foi igual a 0,99 - indicando que há uma correlação linear entre a concentração de DBS e a energia de transição molar do corante.

Figura 25. Curva padrão para a determinação de ABS em amostra de detergente através do método pericrômico.



Fonte: Elaborada pela autora.

$$y = 63,5 - 0,0152x \quad \text{(Equação 6)}$$

5.2.2. Cálculo dos teores de ABS nas amostras

A partir da **Equação 6**, foi encontrado o teor de DBS nas amostras comerciais. Foram realizados os seguintes cálculos (exemplificando para a amostra 5):

Inicialmente, foi determinada a concentração de DBS presente na solução diluída 2 (C_a) utilizando o valor de $E_T(\text{corante})$ encontrado para a amostra 5 (**Tabela 11**):

Com a $E_T(\text{corante})$ obtida na leitura da amostra 5, foi encontrada a concentração de DBS presente na amostra diluída (C_a):

$$C_a = \frac{62,29 - 63,50}{-0,0152} = 0,080 \text{ g L}^{-1}$$

A partir desta concentração, foi possível calcular a concentração da solução concentrada da amostra (C_b):

$$C_b = \frac{C_a \times V_1}{V_a} = \frac{0,080 \text{ g L}^{-1} \times 3,98 \text{ mL}}{80 \mu\text{L}} = 3,959 \text{ g L}^{-1}$$

Portanto, a massa de DBS presente nesta solução da amostra é:

$$m_{DBS} = C_b \times V_2 = (3,959 \text{ g L}^{-1}) \times (25 \times 10^{-3} \text{ L})$$

$$m_{DBS} = 0,099 \text{ g}$$

Como a massa de DBS nesta solução teve como origem a amostra em questão, foi possível calcular o teor de DBS (m/m) ao comparar com a massa inicial (m_i) da amostra:

$$Teor = \frac{m_{DBS}}{m_i} \times 100 = \frac{0,099 \text{ g}}{1,507 \text{ g}} \times 100 = 6,6\%$$

O mesmo cálculo foi realizado para todas as amostras, e os resultados estão descritos na **Tabela 11**.

Tabela 11. Dados obtidos nas leituras de UV-vis e resultados para as amostras comerciais utilizando o método pericrômico.

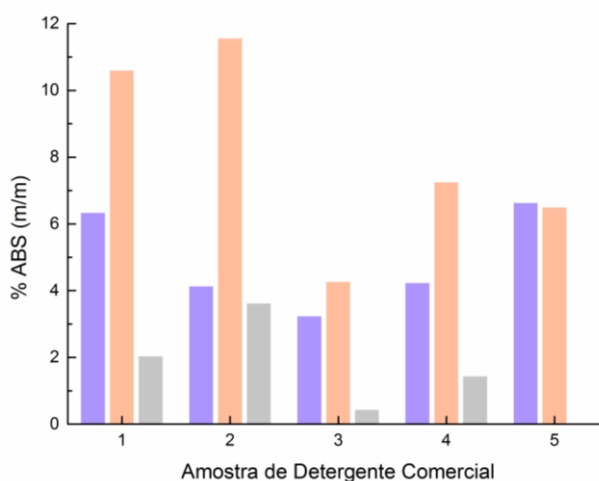
Amostra	λ_{\max} (nm)	$E\tau(\text{corante})$ (kcal mol ⁻¹)	Massa inicial (g)	Massa calculada (g)	Teor (%m/m)
1	464,7	61,53	1,510	0,161	10,7
2	466,0	61,35	1,510	0,175	11,6
3	456,0	62,70	1,508	0,065	4,3
4	460,0	62,15	1,504	0,110	7,3
5	456,7	62,29	1,507	0,099	6,6

Fonte: Elaborada pela autora.

5.3. Comparação entre os métodos

Os dois métodos estudados neste trabalho se baseiam na determinação espectrofotométrica indireta de ABS utilizando indicadores colorimétricos, visto que o surfactante em estudo não absorve na região do UV-vis. Os teores de ABS obtidos foram comparados na **Figura 26**, onde é possível verificar que algumas amostras apresentaram valores muito próximos entre si, com baixos desvios médios.

Figura 26. Comparação entre os métodos: ABNT (■), Pericrômico (■) e Desvio Médio (■).



Fonte: Elaborada pela autora.

Em média, os métodos forneceram teores de ABS em torno de 6,5% (m/m). A Anvisa não estabelece um valor mínimo, normatizando apenas que este não deve ser superior a 10% (m/m) em detergentes líquidos para limpeza geral (ANVISA, 1978). Deste modo, as amostras estão em conformidade com a Resolução Normativa. Contudo, ao comparar os resultados encontrados no método da ABNT com as Fichas de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) fornecidas pelas fabricantes das amostras 1, 2 e 4 apenas a amostra 1 estava de acordo com o que foi informado. Os desvios negativos encontrados podem ser explicados pela perda de analito nas diversas etapas de extração e lavagem inerentes ao método.

Ao comparar estes resultados com aqueles obtidos no método pericrômico, percebe-se que os teores encontrados apresentaram valores muito próximos entre si

para a maior parte das amostras. Os desvios positivos encontrados neste método podem ser atribuídos a alguns fatores, tais como: presença de tensoativos aniônicos e zwitteriônicos diversos ao DBS, que podem variar a direção do deslocamento da banda de absorção do corante, presença de branqueadores ópticos que absorvem na mesma região do corante, como também a presença de glicerina na formulação.

Na **Tabela 12** encontram-se os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), calculados através das **Equações 7 e 8**, respectivamente. Foram utilizados os desvios padrões dos coeficientes lineares (s) e os coeficientes angulares das curvas de calibração (S), ambos fornecidos pelo software Origin 9.0. Com a análise destes dados infere-se que o método pericrômico permite a detecção de ABS em concentrações menores comparado ao método ABNT.

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S} \quad \text{(Equação 7)}$$

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S} \quad \text{(Equação 8)}$$

Tabela 12. Comparação entre os limites de detecção e quantificação dos métodos.

	s	S	LD (mg L⁻¹)	LQ (mg L⁻¹)
ABNT	0,0169	0,665	0,084	0,254
Pericrômico	0,0419	0,0152	9,097	27,566

Fonte: Elaborada pela autora.

O método da ABNT é validado e seletivo para SAAM, que em geral compreendem aos ABS e outros surfactantes aniônicos. Apresenta baixo LD, LQ e interferentes conhecidos. Entretanto, é um método muito trabalhoso, realizado em diversas etapas que necessitam de elevadas quantidades de materiais, entre eles solventes nocivos e poluentes que necessitam de descarte especial, bem como EPI adequado. Além disso, devido à alta solubilidade dos ABS em água, ocorre extração parcial na fase aquosa, acarretando em perda de analito durante as etapas de extração e lavagem. Também pode ocorrer formação de emulsão, principalmente em amostras mais concentradas, tornando a análise ainda mais morosa.

O método pericrômico é muito rápido e útil para estimar a concentração em amostras contendo pequenas quantidades de ABS devido ao baixo LD e LQ, além de requerer pouca quantidade de solvente, materiais e instrumentação, sendo mais benéfico ao meio ambiente. Entretanto, pode ser pouco seletivo, uma vez que a presença de contaminantes que podem interagir com a sonda pericrômica, bem como matrizes coloridas podem alterar os resultados.

6. CONCLUSÃO

A hemicianina catiônica iodeto de 4-[4-(dimetilamino)estiril]-*N*-metilpiridínio possui solvatocromismo reverso em solventes polares devido às transferências de carga intramoleculares inerentes à sua estrutura, ocasionada pelas porções doadora e aceptora de elétrons, bem como pela presença de duas estruturas de ressonância - benzenoide e quinonoide - proporcionando solvatocromismo negativo em solventes doadores de ligação de hidrogênio, e solvatocromismo positivo em solventes não doadores de ligação de hidrogênio.

Através da titulação desta sonda pericrômica com soluções de surfactantes aniônicos, registrou-se solvatocromismo positivo com o aumento da concentração de surfactante. A presença de uma faixa linear no gráfico resultante desta titulação permitiu seu emprego como uma curva de calibração para a quantificação de alquilbenzenossulfonatos em amostras de detergentes comerciais, sendo que a maior parte das amostras testadas apresentou resultados semelhantes aos encontrados utilizando a norma NBR 10738:1989.

O método desenvolvido neste trabalho pode ser considerado uma alternativa viável para a determinação de alquilbenzenossulfonatos em amostras de detergentes comerciais, uma vez que forneceu resultados semelhantes ao método tradicionalmente utilizado, rapidez e simplicidade adequada para aplicação neste tipo de amostra, além de utilizar reagentes menos nocivos à saúde e ao meio ambiente.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. NBR 10738: Água - Determinação de surfactantes pelo método espectrofotométrico do azul-de-metileno. Rio de Janeiro: ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1989. p. 7.

ANVISA. **Resolução Normativa nº 1/78**, 1978. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/anvisalegis/resol/01_78.htm>. Acesso em: 19 dez. 2016.

APHA. In: ASSOCIATION, A. P. H. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20. ed. New York: [s.n.], 1999. Cap. 5540 C. Anionic Surfactants as MBAS.

BEHERA, P. K. et al. Dye–surfactant interaction: solubilization of styryl pyridinium dyes of varying alkyl chain in alfa-olefinic sulfonate and linear alkyl benzene sulfonate solutions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 169, p. 253–260, 2005.

BEVILAQUA, T. et al. Solute–solvent and solvent–solvent interactions in the preferential solvation of 4-[4-(dimethylamino)styryl]-1-methylpyridinium iodide in 24 binary solvent mixtures. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 65, p. 535–542, 2006.

BINNEMANS, K. et al. SOLVATOCHROMISM OF LANTHANIDE COMPLEXES CONTAINING THE HEMICYANINE CHROMOPHORE. **Journal of Molecular Liquids**, v. 83, p. 283-294, 1999.

BOMBRIL. **FISPO LIMPOL**, 2015. Disponível em: <<http://www.bombril.com.br/trade/fispq/visualizar/detergente-limpol>>. Acesso em: 19 dez. 2016.

BUNCEL, E.; RAJAGOPAL, S. Solvatochromism and Solvent Polarity Scales. **Accounts of Chemical Research**, v. 23, p. 226-231, 1990.

BUNTON, C. A.; MINCH, M. J. Micellar effects on the ionization of carboxylic acids and interactions between quaternary ammonium ions and aromatic compounds. **Journal of Physical Chemistry**, v. 78 (15), p. 1490–1498, 1974.

CATALÁN, J.; HOPF, H. Empirical Treatment of the Inductive and Dispersive Components of Solute–Solvent Interactions: The Solvent Polarizability (SP) Scale. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 22, p. 4694–4702, 2004.

COLICHMAN, E. Spectral Study of Long Chain Quaternary Ammonium Salts in Brom Phenol Blue Solutions. **Journal of American Chemical Society**, v. 73, p. 3385–3388, 1951.

DALTIN, D. **Tensoativos: Química, Propriedades e Aplicações**. 1ª. ed. São Paulo: Blücher, 2011.

DIAMANT, H.; ANDELMAN, D. Free Energy Approach to Micellization and Aggregation: Equilibrium, Metastability, and Kinetics. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 22, p. 94-98, 2016.

EPHARDT, H.; FROMHERZ, P. Fluorescence and photoisomerization of an amphiphilic aminostilbazolium dye as controlled by the sensitivity of radiationless deactivation to polarity and viscosity. **Journal of Physical Chemistry**, v. 93, p. 7717–7725, 1989.

EVANS, F. Self Organization of Amphiphiles. **Langmuir**, 4, 1988. 3-12.

FENDLER, E. J.; FENDLER, J. H. **Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems**. New York: Academic Press, 1975.

FENDLER, J. H. **Membrane Mimetic Chemistry**. New York: C & EM, 1982.

GALLAGER, S. H. et al. Solvent Effects on the Electronic Spectrum of C60. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99(16), p. 5817–5825, 1995.

GARCIA, M. E.; SANZ-MEDEL, A. Dye-Surfactant Interactions: A Review. **Talanta**, 33, n. 3, 1986. 255-264.

GOODWIN, J. W. **Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers**. 2nd. ed. Cornwall: John Wiley & Sons, 2009.

HARTLEY, G. S. The effect of long-chain salts on indicators: the valence-type of indicators and the protein error. **Transactions of the Faraday Society**, v. 30, p. 444-450, 1934.

HAUTHAL, H. G. CESIO 2004 - Dynamic surfactants and nanostructured surfaces for an innovative industry. **SOFW-Journal**, v. 130, p.3-17, 2004.

ISOBE, H. et al. Measurements of critical micelle concentration (CMC) using optical fiber covered with porous sol-gel cladding. **Applied Surface Science**, v. 244, p. 199-202, 2005.

JAUQUET, M.; LASZLO, P. **Influence of Solvents on Spectroscopy**. New York: Wiley Interscience, 1975.

JEDRZEJEWSKA, B. et al. Hemicyanine dyes: syntheses, structure and photophysical properties. **Dyes and Pigments**, v. 58, p. 47-58, 2003.

KARUKSTIS, K. K. et al. A spectral approach to determine location and orientation of azo dyes within surfactante aggregates. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 15, p. 1354–1361, 2010.

MAIBAUM, L.; DINNER, A. R.; CHANDLER, D. Micelle Formation and the Hydrophobic Effect. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 6778-6781, 2004.

MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. **Química Nova**, v. 24, p. 87-93, 2001.

MATAGA, N.; KUBOTA, T. **Micelar Interactions and Electronic Spectra**. New York: Dekker, 1970.

MINCH, M. J.; SADIQ-SHAH, S. Spectroscopic studies of hydrophobic association. Merocyanine dyes in cationic and anionic micelles. **Journal of Organic Chemistry**, v. 44, p. 3252–3255, 1979.

MOYANO, F.; SILBER, J. J.; CORREA, N. M. On the investigation of the bilayer functionalities of 1,2-di-oleoyl-sn-glycero-3-phosphatidylcholine (DOPC) large unilamellar vesicles using cationic hemicyanines as optical probes: A wavelength-selective fluorescence approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 317, p. 332–345, 2008.

MUKERJEE, P.; MYSELS, K. J. Critical Micelles Concentration of Aqueous Surfactant Systems. **U.S. Gov. Printing Office, Superintendent of Documents**, Washington, 1971.

MUNGRAY, A. K.; KUMAR, P. Fate of linear alkylbenzene sulfonates in the environment: A review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 63, p. 981-987, 2009.

NAEEM, K. et al. Solubilization of Cationic Hemicyanine Dyes in Anionic Surfactant Micelles: A Partitioning Study. **Monatshefte für Chemie**, v. 131, p. 761-767, 2000.

PANIGRAHI, M. et al. Reversal in solvatochromism in some novel styrylpyridinium dyes having a hydrophobic cleft. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 68, p. 757-762, 2007.

PENTEADO, J. C. P.; EL SEOUD, O. A.; CARVALHO, L. R. F. Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica. **Química Nova**, v. 29, p. 1038-1046, 2006.

REICHARDT, C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. **Chemical Reviews**, v. 94, p. 231S2358, 1994.

REICHARDT, C.; WELTON, T. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. 4th. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2011.

ROSEN, M. J.; KUNJAPPU, J. T. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 4th. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.

SHAH, S. S. et al. Synthesis of cationic hemicyanine dyes and their interactions with ionic surfactants. **Colloids and Surfaces A**, v. 137, p. 301-305, 1998.

SHAH, S. S. et al. Differential absorbance measurements of amphiphilic hemicyanine dyes, solubilization study in anionic surfactant. **Colloids and Surfaces A**, v. 168, p. 77-85, 2000.

SHAH, S. W. H. et al. Complex formation study of hemicyanine dyes with sodium dodecyl sulfate by differential spectroscopy. **Colloids and Surfaces A**, v. 331, p. 227-231, 2008.

SHIRAISHI, Y.; MIYAMOTO, R.; HIRAI, T. A Hemicyanine-Conjugated Copolymer as a Highly Sensitive Fluorescent Thermometer. **Langmuir**, v. 24, p. 4273-4279, 2008.

SOUZA, A. G. **Ensaio de Biodegradação de Surfactantes em Resíduos Industriais**. Universidade Federal de São João Del-Rei. São João Del-Rei, p. 94. 2006.

TANFORD, C. Theory of Micelle Formation in Aqueous Solutions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 78, p. 2469-2479, 1974.

TANFORD, C. **The hydrophobic effect: Formation of micelles and biological membranes**. New York: Wiley, 1980.

TESTONI, F. M. et al. Merocyanine solvatochromic dyes in the study of synergistic effects in mixtures of chloroform with hydrogen-bond accepting solvents. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 71, p. 1704-1711, 2009.

VERGE, C. M.; BRAVO, A.; BERNA, J. L. Influence of water hardness on the bioavailability and toxicity of linear alkylbenzene sulphonate (LAS). **Chemosphere**, v. 44, p. 1749-1757, 2001.

ZHAI, J. et al. The second harmonic generation and the photoelectric property studies on a new dye, (E)-N-octadecyl-4-[2-(4-dimethylaminophenyl) enamine] pyridinium iodide. **Solid State Communications**, v. 109, p. 733-738, 1999.