UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

MICELAS MISTAS DE SURFATANTES
ZWITERIÔNICOS E CATIÔNICOS:
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E EFEITO NA
CINÉTICA DE REAÇÃO UNIMOLECULAR

Flavio Antonio Maximiano

Tese de Doutorado

Orientadora: Profa. Dra. Iolanda Midea Cuccovia

SÃO PAULO
2003

"Micelas Mistas de Surfatantes Zwiteriônicos e Catiônicos: Propriedades Físico-Químicas e Efeito na Cinética de Reação Unimolecular"

FLAVIO ANTONIO MAXIMIANO

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 Química - Área: Físico-Química.

Aprovado por:

Prof. Dra. IOLANDA MIDEA CUCCOVIA
IQ – USP
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. OMAR ABDEL MONEIM ABOU EL SEOUD
IQ – USP

Prof. Dra. ANA MARIA CARMONA RIBEIRO
IQ – USP

Prof. Dr. WATSON LOH
IQ – UNICAMP

Prof. Dra. ROSÂNGELA ITRI
IF – USP

SÃO PAULO
23 DE MAIO 2003.

Aos meus pais,
Belarmino e Valderes,
e à minha avó, Helena,
pelo apoio, dedicação e carinho.

Agradecimentos,

À Iolanda, pela orientação, compreensão, experiência transmitida ao longo destes anos, e principalmente, pela paciência.

Ao Hernan e ao Pedro pela convivência tão amigável, pelas discussões científicas e boas conversas.

Ao Maurício (Mau) e ao Xuds (Politi), pela amizade, pelas dicas, cervejas etc.

À Profa. Dra. Maria Lúcia Bianconi, da UFRJ, pela imprescindível ajuda com a calorimetria.

Aos colegas dos laboratórios (blocos 10 e 12), verdadeiros companheiros e amigos que tornaram estes anos tão agradáveis. Ao David, Emiliano (Mimi), Guilherme (Peixe), Idécio (Pi), Greg, Décio, Marcão, Chien, Tiago e Paulo, verdadeiros parceiros. À Carla, Dayane e Helena.

Aos que estão, diariamente, mais próximos no laboratório. À Neusa, pela amizade. À Márcia, Teresa, Larissa e Montagna, pela boa convivência. A Joelma pelo sempre bom humor.

Aos que passaram pelo laboratório e deixaram saudades. À Tatiana e a Cléo. Ao pessoal "da antiga" (dos tempos de iniciação científica), Claudinha, Palmira, Virgínia e Wálter.

A Paula e ao Guilherme Marson, pela amizade, conversas e expectativas compartilhadas.

Ao Luís Gustavo, Ivan, Michel e Farah, pelas cervejas no Duetto, tão importantes nos últimos tempos. Em especial ao Luís Gustavo, pelas longas e "angustiantes" conversas sobre ciência, mas principalmente, pela grande amizade.

Ao Marcelo e o Pedro, pela amizade e convivência no apartamento.

Por fim, de maneira especial, a dois grandes amigos que estes anos me proporcionaram, a TC (Cris) e ao Fábio.

À CAPES pela bolsa concedida durante parte deste doutoramento.

ÍNDICE

RESUMO

ABSTRACT

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABELAS

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

1.1- Micelas.....	1
1.2- Micelas zwitteriônicas: ligação iônica.....	4
1.3- Micelas mistas.....	6
1.4- Catálise micelar.....	8
1.5- Reação de descarboxilação.....	11
1.6- Objetivos.....	21

Capítulo 2 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 – Materiais.....	24
2.1.1 – Síntese e purificação do HFC.....	25
2.2 – Métodos.....	28
2.2.1 – Medidas de tensão superficial.....	28
2.2.2. – Medidas de condutividade.....	29

2.2.3 - Medidas da concentração de contra-íons na superfície micelar por captura química.....	33
2.2.4 – Cinética de descarboxilação do NBOC	38
2.2.5 – Titulação calorimétrica isotérmica.....	39

Capítulo 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Caracterização físico-química dos sistemas micelares.....	45
3.1.1 – Resultados	
3.1.1.1 – Medidas de Tensão Superficial.....	45
3.1.1.2 – Medidas de condutividade e determinação da constante de dissociação iônica (α).....	57
3.1.1.3 – Titulação calorimétrica isotérmica.....	72
3.1.1.4 – Concentração de contra-íons na superfície micelar..	84
3.1.2 – Discussão	
3.1.2.1 – Formação da micelas mistas.....	91
3.1.2.2 – Concentração micelar crítica e teoria da solução regular.....	103
3.1.2.3 – Isotermas de tensão superficial.....	113
3.1.2.4 – Constante de dissociação iônica.....	115
3.1.2.5 – Concentração superficial de contra-íons.....	117
3.2 - Influência da adição de sal na termodinâmica de micelização dos surfatantes puros.....	122
3.3 – Cinética de descarboxilação em micelas	
3.3.1 – Resultados	
3.3.1.1- Surfatantes puros.....	125
3.3.1.2- Misturas de surfatantes zwitteriônico/ catiônico.....	130
3.3.2 – Discussão.....	142

Capítulo 4: CONCLUSÕES.....	153
-----------------------------	-----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	156
---------------------------------	-----

ANEXOS.....	169
-------------	-----

Curriculum Vitae

RESUMO

O interesse por sistemas formados por misturas de surfatantes se deve ao fato destas misturas apresentarem propriedades diferentes, e algumas vezes superiores, às dos surfatantes puros. Neste trabalho foram realizadas, em água e em soluções aquosas de sal, medidas de CMC, constantes de dissociação iônica, concentrações superficiais de contra-íons e entalpias de micelização para misturas de surfatantes zwitteriônicos e catiônicos. Os surfactantes catiônicos utilizados foram: brometo e cloreto de N-hexadecil - N,N,N - trimetil amônio, CTAB(C), e brometo de N-dodecil - N,N,N - trimetil amônio, DTAB. Os zwitteriônicos foram: N-hexadecil- N,N-dimetil-3-amônio-1-propanosulfonato, HPS, e N-dodecil- N,N-dimetil-3-amônio-1-propanosulfonato, DPS, e n-hexadecil- fosforil colina, HFC.

Medidas de tensão superficial, condutividade e entalpia molar de diluição em função da concentração da mistura mostraram que, em água, ocorre primeiro a formação de micelas zwitteriônicas, seguida, com o aumento da concentração total de detergente, da incorporação do surfatante catiônico na fase micelar. A adição de sal facilita a formação de micelas mistas, principalmente nas misturas formadas por surfatantes de maior cadeia hidrocarbônica.

Em micelas mistas medidas da concentração superficial de contra-íons por captura química mostraram que a concentração superficial de contra-íons aumenta com a fração molar do detergente catiônico. A concentração superficial de ânions é maior para misturas HPS/CTAB do que para misturas HFC/CTAB, quando a fração molar do detergente zwitteriônico é alta, denotando importância da composição da mistura e do sentido do

momento de dipolo da cabeça polar do surfatante zwitteriônico, na capacidade da interface micelar em ligar ânions.

Com o objetivo de verificar a extensão na qual a catálise de uma reação unimolecular pode ser controlada por propriedades interfaciais de micelas, foi estudada a reação de descarboxilação do íon 6-nitro benzisoxazol-3- carboxilato que é favorecida em micro-ambientes menos hidratados. Os resultados obtidos nos diferentes sistemas mostraram que misturas HFC/CTAB favorecem mais a reação do que micelas constituídas pelos anfifílicos puros, enquanto que nas misturas HPS/CTAB e DPS/DTAB, a velocidade de descarboxilação aumenta linearmente com a fração molar do surfatante zwitteriônico. A variação das constantes de velocidade com a concentração de detergente para misturas com menos de 30% de surfatante catiônico foi analisada usando o formalismo da pseudo fase, enquanto que as demais foram analisadas usando o formalismo da troca-iônica, levando em conta a dependência de α com a concentração.

Este estudo representa a primeira análise integrada de propriedades físico-químicas e cinéticas para um sistema de misturas de detergentes zwitteriônicos e catiônicos. Os dados estruturais, junto com os efeitos cinéticos, fornecem uma descrição detalhada tanto do efeito de interfaces sobre reatividade como da estrutura das micelas mistas.

ABSTRACT

The interest for systems formed by surfactant mixtures is related to the fact that these mixtures exhibit properties that are more interesting, or useful, than those of the isolated components. Some mixtures can, for example, have a lower critical micelle concentration (CMC) or a higher efficiency on the reduction of the surface tension than the components. In this work we determined CMC's, ionic dissociation constants, surface counter-ion concentrations and micellization enthalpies for pure zwitterionic and cationic surfactants and their mixtures, in water and in aqueous salt. For this purpose, we used different alkyl chain sizes and varying structures of the polar head groups of zwitterionic detergents thereby changing the dipole moment orientation. In addition the nature of the cationic surfactant counter-ion was varied. Ammonium quaternary detergents (cationic) and sulphobetaines and phosphocholines derivatives (zwitterionic) were used as surfactants.

Surface tension, conductivity and isothermal titration calorimetry were used as the main analytical methods. The judicious use of these methods allowed a better understanding of mixed micelle formation. The formation of mixed micelles depended upon several conditions such as: salt concentration, molar fraction of the components and hydrocarbon chain length. Measurements of the surface counter-ion concentrations by chemical trapping demonstrated the importance of mixture composition and of dipole moment orientation on the ability of micellar interface to bind anions. In water, zwitterionic micelles form first and, as the total detergent concentration rises, the positively charged detergent increasingly incorporates into the micellar pseudophase. Salt addition assists mixed micelle formation, especially with longer chain surfactants.

Determination of interfacial anion concentration by chemical capture showed that, as expected, the interfacial counterion concentration

increases with the molar fraction of the positively charged detergent. Interfacial anion concentration was larger for mixtures of HPS/CTAB when compared with HFC/CTAB mixtures at high molar ratio of the zwitterionic detergent. These results evidence the importance of mixture composition and dipole orientation on the interfacial properties of mixed micelles.

The kinetic study of the effects of surfactant mixtures on the rate of a unimolecular decarboxylation reaction using 6-nitro benzisoxazole-3-carboxylate (NBOC) also showed important features of the mixed micellar surface. The rate of the unimolecular NBOC decomposition is extremely sensitive to the hydrogen donating capacity of the solvent at the reaction site. HFC/CTAB mixtures increase the reaction rate more than the single detergent micelles. For HPS/CTAB and DPS/DTAB mixtures the reaction rate increases linearly with the mole fraction of the zwitterionic component. Quantitative kinetic analysis was done using the ion exchange formalism above 30 mole % CTAB and the simple pseudophase model at lower positively charged detergent.

This study represents the first integrated analysis of both physico-chemical and kinetic properties of zwitterionic/positively charged micelles. The structural data, together with the kinetic effects furnish a detailed description of both micellar interfacial effects on reactivity and mixed micelle formation and properties.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática de diversos agregados formados por moléculas anfifílicas.

Figura 2: Representação esquemática de uma micela iônica esférica.

Figura 3: Representação esquemática de agregados micelares. A) micela catiônica; B) micela zwitteriônica.

Figura 4: Representação esquemática de uma mistura não ideal formada por dois surfatantes. A composição das micelas e da monocamada não correspondem à composição do sistema.

Figura 5: Reação de descarboxilação do íon 6-nitrobenzisoxazol-3-carboxilato.

Figura 6: Estrutura dos surfatantes estudados neste trabalho.

Figura 7: Gráfico de tensão superficial em função da concentração molar de DTAB em água.

Figura 8: Valores de condutividade em função da concentração para DTAB em água.

Figura 9: Mistura a 50% de DPS/DTAB em água: A) condutividade e B) Constante de dissociação iônica, em função da concentração molar da mistura.

Figura 10: Reação de dediazonização.

Figura 11: Rendimento do produto cloroderivado, para a reação do TMD em água em função da concentração molar de NaCl (curva padrão).

Figura 12: Diagrama das celas e seringa de injeção do aparelho de titulação calorimétrica isotérmica.

Figura 13: Titulação de uma solução 0,04 mol/L de DTAB em 1,47 mL de água: A) Curva calor contra tempo, B) Entalpia de diluição (obtida pela integral dos picos da curva A).

Figura 14: Isotermas de tensão superficial para HPS, CTAB e uma mistura HPS/CTAB (50%:50%), em água.

Figura 15: Isotermas de tensão superficial, para misturas HPS/CTAB (50%:50%), em diferentes concentrações de NaBr.

Figura 16: Isotermas de tensão superficial para DPS, DTAB e uma mistura DPS/DTAB (50%:50%) em água.

Figura 17: Isotermas de tensão superficial, para misturas DPS/DTAB (50%:50%), em diferentes concentrações de NaBr.

Figura 18: Valores de condutividade em função da concentração para misturas HPS/CTAB em água.

Figura 19: Valores de condutividade em função da concentração para misturas DPS/DTAB em água.

Figura 20: Dependência de κ e de α da concentração de detergente catiônico para mistura HPS/CTAB. A) 20% de HPS, B) 90% de HPS.

Figura 21: Dependência de κ e de α da concentração de detergente catiônico para mistura DPS/DTAB. A) 30% de DPS, B) 70% de DPS.

Figura 22: Mistura HPS/CTAB em água. Variação de α em função da concentração. A) concentração total de mistura, B) concentração do surfatante iônico.

Figura 23: Mistura HPS/CTAB em 0,005 mol/L de NaBr. Variação de α em função da concentração. A) concentração total de mistura, B) concentração do surfatante iônico.

Figura 24: Mistura HPS/CTAB. Variação de α em função da fração molar de surfatante catiônico. A) água, B) 0,005 mol/L de NaBr.

Figura 25: Mistura DPS/DTAB. Variação de α em função da fração molar de surfatante catiônico. A) água, B) 0,005 mol/L de NaBr.

Figura 26: Curvas de titulação calorimétrica para surfatante catiônico puro em diferentes concentrações de NaBr. A) DTAB, B) CTAB.

Figura 27: Curvas de titulação calorimétrica para surfatante catiônico puro em diferentes concentrações de NaBr. A) DPS, B) HPS.

Figura 28: Curvas de titulação calorimétrica para misturas DPS/DTAB em água.

Figura 29: Curvas de titulação calorimétrica para misturas DPS/DTAB em NaBr $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Figura 30: Curvas de titulação calorimétrica para misturas DPS/DTAB em NaBr 0.1 mol/L.

Figura 31: Curvas de titulação calorimétrica para misturas HPS/CTAB em água.

Figura 32: Curvas de titulação calorimétrica para misturas HPS/CTAB em NaBr 5×10^{-3} mol/L.

Figura 33: Curvas de titulação calorimétrica para misturas HPS/CTAB em NaBr 0,1 mol/L.

Figura 34: Concentração superficial de contra-íons em função da fração molar de mistura, para mistura HPS/CTAB(C): A) [HPS+CTAB(C)] = 0,01 mol/L e B) [HPS+CTAB(C)] = 1 mol/L.

Figura 35: Concentração superficial de contra-íons em função da fração molar de mistura, para mistura HFC/CTAB(C): A) [HFC+CTAB(C)] = 0,01 mol/L e B) [HFC+CTAB(C)] = 1 mol/L.

Figura 36: Concentração superficial de contra-íons em função da fração molar de mistura a 30°C. Comparação entre as diferentes misturas: A) em água, B) em NaBr 5×10^{-3} mol/L.

Figura 37: Mistura 50% DPS/DTAB em água. Comparação entre os valores obtidos por (●) tensão superficial, (○) condutividade e () titulação calorimétrica.

Figura 38: Mistura 50% HPS/CTAB em água. Comparação entre os valores obtidos por (●) tensão superficial, (○) condutividade e () titulação calorimétrica.

Figura 39: Entalpia de micelização em função da fração molar de surfatante catiônico para misturas DPS/DTAB.

Figura 40: Entalpia de micelização em função da fração molar de surfatante catiônico para misturas HPS/CTAB, em água.

Figura 41: Valores de CMC para mistura DPS/DTAB em NaBr 0,1 mol/L a 30°C. (●) Valores experimentais obtidos por titulação calorimétrica isotérmica, (linha cheia) valores previstos pela teoria da solução regular com $\beta = -0,7$, (linha pontilhada) valores previstos para uma mistura ideal ($\beta = 0$).

Figura 42: Valores de CMC para mistura HPS/CTAB a 30°C. (●) Valores experimentais obtidos por medidas de tensão superficial, (○) Valores experimentais obtidos por titulação calorimétrica isotérmica, (linha cheia)

valores previstos pela teoria da solução regular, (linha pontilhada) valores previstos para uma mistura ideal ($\beta = 0$). A: NaBr 5×10^{-3} mol/L, $\beta = -1,3$ e $-1,9$ para valores obtidos por tensão superficial e por titulação colorimétrica, respectivamente. B: NaBr 0,1 mol/L.

Figura 43: Fração molar micelar do surfatante catiônico (X_2^M) na CMC, em função da fração molar da mistura (X_2). (●) Mistura DPS/DTAB em NaBr 0,1 mol/L, (○) mistura HPS/CTAB em NaBr 5×10^{-3} mol/L.

Figura 44: Representação esquemática da interface de micelas de: A) HFC em solução de CaCl_2 e B) uma mistura HFC/CTAB(C). Tanto a presença de cátions Ca^{2+} quanto a presença do surfatante catiônico promovem uma aproximação dos grupos positivos que compõem a cabeça polar do HFC, levando a uma maior condensação de ânions (Cl^-) na interface micelar.

Figura 45: Constante de velocidade da descarboxilação do NBOC em função da concentração de surfatante, para micelas de detergentes puros.

● HFC em NaBr 0,005 mol/L; ○ HFC em NaCl 0,005 mol/L; ▲ CTAB em NaBr 0,005 mol/L; △ CTAC em NaCl 0,005 mol/L; ■ HPS em NaBr 0,005 mol/L; □ HPS em NaBr 0,005 mol/L. Tampão Tris 0,01 mol/L, 5×10^{-3} mol/L de Br^- ou Cl^- .

Figura 46: Constante de velocidade da descarboxilação do NBOC em função da concentração de surfatante, para micelas de detergentes puros, e, água. ● DTAB; ○ DPS.

Figura 47: Constante de velocidade da descarboxilação do NBOC em função da concentração de surfatante, para misturas HPS/CTAB. Tampão Tris 0,01 mol/L, 5×10^{-3} mol/L de Br^- ou Cl^- .

Figura 48: Constante de velocidade da descarboxilação do NBOC em função da concentração de surfatante, para misturas HFC/CTAB. Tampão Tris 0,01 mol/L, 5×10^{-3} mol/L de Br^- ou Cl^- .

Figura 49: Constante de velocidade da descarboxilação do NBOC em função da concentração de surfatante, para misturas DPS/DTAB, em água.

Figura 50: Constante de velocidade da descarboxilação do NBOC em função da concentração de surfatante, para misturas DPS/DTAB, em água. As linhas se referem aos ajustes aos diferentes modelos teóricos (ver texto).

Figura 51: k_{ψ} em função da concentração de detergentes para a mistura DPS/DTAB com 70% de DTAB. Comparação dos ajustes para os diferentes modelos.

Figura 52: k_m em função da fração molar de surfatante iônico para misturas contendo HFC.

Figura 53: k_m em função da fração molar de surfatante iônico para misturas contendo HPS e DPS.

Figura 54: Representação esquemática da interface de micelas de: A) HPS, B) CTAB e C) HFC, mostrando possíveis sítios de ligação para o NBOC.

Figura 55: Representação esquemática da interface de micelas de: A) HPS e B) mistura HPS/CTAB, mostrando possíveis sítios de ligação para o NBOC.

Figura 56: Representação esquemática da interface de micelas de: A) HFC e B) mistura HFC/CTAB, mostrando possíveis sítios de ligação para o NBOC.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Valores de CMC para os surfatantes puros, obtidos por medidas de tensão superficial.

Tabela 2: Valores de CMC_1 e CMC_2 para misturas HPS/CTAB em água, obtidos por medidas de tensão superficial.

Tabela 3: Efeito da concentração de NaBr nos valores de CMC para misturas HPS/CTAB.

Tabela 4: Valores de tensão superficial na CMC para misturas HPS/CTAB.

Tabela 5: Valores de CMC para misturas HPS/CTAC e HFC/CTAB em água obtidos por medidas de tensão superficial.

Tabela 6: Valores de CMC, $C_{\gamma=cte}$ e da concentração de cada constituinte presente na mistura DPS/DTAB em água.

Tabela 7: Valores de CMC, $C_{\gamma=cte}$ e da concentração de cada constituinte presente na mistura DPS/DTAB em NaBr 0,1 mol/L.

Tabela 8: Valores de tensão superficial na CMC, γ_{CMC} , tensão superficial a altas concentrações (γ_{cte}) e a diferença entre estes dois valores para as misturas DPS/DTAB em água.

Tabela 9: Valores de tensão superficial na CMC, γ_{CMC} , tensão superficial a altas concentrações (γ_{cte}) e a diferença entre estes dois valores para as misturas DPS/DTAB em NaBr 0,1 mol/L.

Tabela 10: Valores de CMC e α obtidos para os surfatantes iônicos puros por medida de condutividade em função da concentração, em diferentes condições de meio.

Tabela 11: Valores de S_1 para micelas catiônicas puras, obtidos através do gráfico κ versus concentração molar.

Tabela 12: Valores de α obtidos por medidas de condutividade para misturas HPS/CTAB em água.

Tabela 13: Valores de α obtidos obtidos por medidas de condutividade para misturas HPS/CTAC em água.

Tabela 14: Valores de α obtidos obtidos por medidas de condutividade para misturas HPS/CTAB em NaBr 0,005 mol/L.

Tabela 15: Valores de α obtidos obtidos por medidas de condutividade para misturas HPS/CTAC em NaCl 0,005 mol/L.

Tabela 16: Valores de α obtidos obtidos por medidas de condutividade para misturas DPS/DTAB em água. 30°C.

Tabela 17: Valores de α obtidos obtidos por medidas de condutividade para misturas DPS/DTAB em NaBr 5 mmol/L. 30°C.

Tabela 18: Valores de CMC e ΔH_m obtidos por titulação calorimétrica isotérmica para os surfatantes puros.

Tabela 19: Valores de CMC e ΔH_m obtidos por titulação calorimétrica isotérmica para a mistura DPS/DTAB.

Tabela 20: Valores de CMC e ΔH_m obtidos por titulação calorimétrica isotérmica para a mistura HPS/CTAB.

Tabela 21: Valores de α calculados a partir dos valores de $[X]_b$ para as diferentes misturas. 2×10^{-4} mol/L de HBr(Cl), [mistura] = 0,1 mol/L.

Tabela 22: Valores de α calculados a partir dos valores de $[X]_b$ para as diferentes misturas. 2×10^{-4} mol/L de HBr(Cl), 0,005 mol/L de NaBr(Cl), [mistura] = 0,1 mol/L.

Tabela 23: Comparação entre os valores de CMC obtidos por tensão superficial e titulação calorimétrica, e a concentração onde a condutividade deixa de ser linear para misturas DPS/DTAB em água.

Tabela 24: Comparação entre os valores de CMC obtidos por tensão superficial e titulação calorimétrica, e da concentração onde a condutividade deixa de crescer linearmente para misturas HPS/CTAB em água.

Tabela 25: Valores de CMC, X_2^M e do parâmetro de interação β , obtidos por tensão superficial e calorimetria para mistura DPS/DTAB em NaBr 0,1 mol/L.

Tabela 26: Valores de CMC, X_2^M e do parâmetro de interação β , obtidos por tensão superficial e calorimetria para mistura HPS/CTAB em NaBr 0,005 mol/L.

Tabela 27: Valores de CMC, X_2^M e do parâmetro de interação β , obtidos por tensão superficial e calorimetria para mistura HPS/CTAB em NaBr 0,1 mol/L.

Tabela 28: Parâmetros termodinâmicos de micelização dos detergentes puros em função da concentração de sal.

Tabela 29: Parâmetros cinéticos obtidos obtidos pelo ajuste dos dados experimentais às equações 10 ou 36 para os detergentes puros.

Tabela 30: Parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste dos dados experimentais as equações 10 ou 36 para a misturas DPS:DTAB.

Tabela 31: Parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste dos dados experimentais às equações 10 ou 36, para as misturas HPS:CTAB e HPS:CTAC.

Tabela 32: Parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste dos dados experimentais às equações 10 ou 36, para as misturas HFC/CTAB e HFC/CTAC.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$[X]_b$	Concentração superficial de contra-íons
C_D	Concentração molar de detergente micelizado ($C_D = C_T - CMC$)
CMC	Concentração micelar crítica
CMC_1	Concentração micelar crítica do surfatante catiônico
CMC_2	Concentração micelar crítica do surfatante zwitteriônico
C_T	Concentração molar total da mistura de detergente
CTAB	brometo de N-hexadecil-N,N,N-trimetil amônio
CTAC	cloreto de N-hexadecil-N,N,N-trimetil amônio
$C_{\gamma_{cte}}$	Concentração da mistura de detergentes, a partir da qual a tensão superficial é constante.
DPS	N-dodecil-N,N-dimetil-propanosulfonato
DTAB	brometo de N-dodecil-N,N,N-trimetil amônio
HDBr	1-Bromo-4-hexadecil-2,6-dimetilbenzeno
HDCI	1- Cloro-4-hexadecil-2,6-dimetilbenzeno
HDD	4-hexadecil-2,6-dimetilfenildiazônio
HDOH	1-Hidroxi-4-hexadecil-2,6-dimetilbenzeno
HFC	Hexadecil-fosforil colina
HPS	N-hexadecil-N,N-dimetil-propanosulfonato
K	Constante de equilíbrio de partição mensurável ($K = K_s/N_{ag}$)
K_s	Constante de equilíbrio de partição
$K_{S/Y}$	Constante de equilíbrio de troca iônica na superfície micelar
k_w	Constante de velocidade na fase aquosa
k_m	Constante de velocidade na pseudo-fase micelar
N_{ag}	Número de agregação
NBOC	6-nitrobenzisoaxazol-3-carboxilato
PF	Modelo da pseudo-fase
TIPF	Modelo da troca iônica em pseudo-fase
Tris	Tampão tris-hidroximetil-aminometano
X_1	Fração molar analítica do surfatante catiônico

X_1	Fração molar analítica do surfatante zwitteriônico
X_1^M	Fração molar micelar do surfatante catiônico
X_2^M	Fração molar micelar do surfatante zwitteriônico
ΔG_m	Energia livre de Gibbs de micelização
ΔH_m	Entalpia de micelização
ΔS_m	Entropia de micelização
α	Constante de dissociação iônica
β	Parâmetro de interação entre os surfatantes obtido da teoria da solução regular
γ	Tensão superficial
γ_{CMC}	Valor de tensão superficial na CMC
γ_{cte}	Valor de tensão superficial acima da CMC
κ	Condutividade

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1- Micelas

Moléculas anfífilas com regiões hidrofóbicas e hidrofílicas, podem associar-se formando uma variedade de agregados como: micelas esféricas, cilíndricas e discoidais, vesículas, lipossomas, microtúbulos, bicamadas, micelas reversas e microemulsões (Fendler, 1982; Evans e Ninham, 1986 e Bunton et al, 1989). A arquitetura dos agregados depende da estrutura do monômero, da concentração do anfílico e da composição do solvente (Fendler, 1982; Evans e Ninham, 1986, Israelachvili, 1985). Anfílicos que apresentam a propriedade de, quando em solução, reduzir a tensão superficial do solvente, são chamados de surfatantes.

A concentração a partir da qual ocorre a formação dos agregados micelares é definida como concentração micelar crítica (CMC), e geralmente é determinada a partir de uma variação brusca de uma propriedade do sistema em função da concentração (Mukerjee e Mysels, 1971). As propriedades mais utilizadas na determinação da CMC são: tensão superficial, condutividade, espalhamento de luz, solubilização de uma determinada sonda e entalpia molar de diluição. Os valores de CMC obtidos com técnicas diferentes podem fornecer concentrações ligeiramente distintas.

Figura 1: Representação esquemática de diversos agregados formados por moléculas anfifílicas.

O número de monômeros que forma a micela, definido como número de agregação (N_{ag}), também pode depender da metodologia utilizada em sua determinação. Uma vez que a massa molar do surfatante é conhecida, a princípio, qualquer método capaz de determinar a massa molar média do agregado permite a determinação do número de agregação. Dentre os métodos mais utilizados para determinar N_{ag} se destacam: espalhamento de luz estático, medidas de decaimento de sondas fluorescentes e osmometria.

Micelas iônicas são esferoidais quando em baixas concentrações de anfifílico e sal. Podem ser consideradas como um agregado formado por um número de monômeros dado por N_{ag} , mais um certo número de contra-íons hidrofílicos ligados aos grupos polares dos anfifílicos, impedindo a repulsão eletrostática entre estes. Considerando uma micela iônica em água, sem a adição de sal, a razão entre o número de

contra-íons livres em solução e o número total de contra-íons (ligados mais livres) é definida como a constante (ou grau) de dissociação micelar (α), que também pode ser definida por:

$$\alpha = \frac{[\text{contra-íons livres em solução}] - \text{CMC}}{[\text{surfatante}] - \text{CMC}} \quad (1)$$

Apesar de não existir consenso sobre a estrutura detalhada para micelas, os dados experimentais são compatíveis com um modelo estrutural aproximadamente esférico, com as seguintes características:

- a) um núcleo formado pelas cadeias hidrocarbônicas do anfifílico;
- b) uma região com espessura aproximada do diâmetro do grupo polar do surfatante contendo, além dos grupos polares, uma alta concentração local de contra-íons e água de hidratação (camada de Stern);
- c) uma dupla camada elétrica difusa, que contém os contra-íons restantes e se estende pela fase aquosa (camada de Gouy- Chapman) (Bunton et al, 1989).

Figura 2: Representação esquemática de uma micela iônica esférica.

1.2- Micelas zwiteriônicas: ligação iônica

Surfatantes que possuem em sua região polar um grupo positivo e outro negativo são chamados de zwiteriônicos. Estas cargas opostas levam à formação de um momento de dipolo elevado na região polar, que confere a estas moléculas hidrofilicidade intermediária entre a dos anfifílicos iônicos e não-iônicos (Weers et al, 1991).

Os agregados formados por estas moléculas anfifílicas são esféricos ou de forma muito próxima a esferas (Kamenka et al, 1995a) e apresentam uma notável estabilidade quanto a mudanças das condições do meio, em especial com relação a alterações na força iônica e da temperatura (Bluestein e Hilton, 1982). Ao contrário de surfatante iônicos, a CMC e o N_{ag} destes anfifílicos praticamente não são alterados com o aumento da concentração de sal, e não precipitam em água dura (Kamenka et al, 1995a e Chorro et al, 1996). Também não apresentam separação de fase com o aumento da temperatura, o que ocorre com surfatantes não-iônicos do tipo polioxietilênicos (Weers et al, 1991).

Desta forma, as propriedades das soluções formadas por surfatantes zwiteriônicos dependem basicamente dos parâmetros estruturais destas moléculas anfifílicas (Chevalier et al, 1991). Por exemplo, a hidrofilicidade do grupo polar depende do tipo do grupo aniônico e segue a ordem: $SO_4^- < SO_3^- \ll CO_2^-$ (Weers et al, 1991).

Para compostos do tipo carboxibetaína como o N-dodecil-N,N-dimetilamônio-álquil- ω -carboxilato, $(C_{12}H_{25}-^+N(CH_3)_2-(CH_2)_n-CO_2^-)$ ou fenilfosfinobetaína $(C_{12}H_{25}-^+N(CH_3)_2-(CH_2)_n-PO_2^- -C_6H_5)$ a CMC aumenta com o aumento do número de grupos metilenos (n) que separam as cargas opostas até atingir um máximo quando n é igual a 3 e 4 respectivamente, e então, diminui com o aumento da distância entre os grupos carregados (Chevalier et al, 1991 e 1988). Este comportamento foi explicado considerando que a adição de grupos metilênicos promove, ao mesmo tempo, a alteração de duas propriedades que atuam em sentidos opostos: o aumento da hidrofobicidade que tende a uma diminuição do valor de CMC, e o aumento do momento de dipolo do grupo zwiteriônico que deve levar a

um aumento da CMC, uma vez que, quando estes dipolos estão orientados perpendicularmente à superfície da micela, produzem interações repulsivas entre as moléculas anfifílicas do tipo dipolo-dipolo (Chevalier et al, 1998). Também é de se esperar que o aumento do momento de dipolo leve a um aumento da hidrofilicidade do grupo polar (Weers et al, 1991). Assim, o aumento da CMC quando n vai de 1 a 3 ou 4 grupos metilênicos deve-se ao aumento do momento de dipolo do grupo zwitteriônico. No entanto, o aumento da distância efetiva entre as cargas da molécula, e conseqüentemente do momento de dipolo, não é linear com a adição de grupos metilênicos, já que com o aumento de n há também um aumento da flexibilidade da cadeia. Além do mais, as interações repulsivas podem ser minimizadas se este aumento de flexibilidade permitir que os dipolos se orientem de forma não tão perpendicular à superfície do agregado. Desta forma, quando o número de grupos metilênicos é superior a 4, o aumento da hidrofobicidade passa a ser preponderante e a CMC começa a diminuir.

Apesar destas interfaces zwitteriônicas serem formalmente neutras, podem especificamente adsorver íons (Bunton et al, 1989; Brochsztain et al, 1990; Correia et al, 1992; Baptista et al, 1991; Cipiciani e Primieri, 1991 e Lukac, 1983). Micelas de N-hexadecil-N,N-dimetil amônio propanosulfonato (HPS) ($C_{16}H_{33}^{+}N(CH_3)_2-(CH_2)_3-SO_3^{-}$) ligam ânions com a seguinte ordem de afinidade : $Br^{-} > Cl^{-} > F^{-} > OH^{-}$. A ligação de íons a micelas zwitteriônicas depende, entre outros parâmetros, da distância entre as cargas. Em micelas de N-dodecil-N,N-dimetilamônio-álquil- ω -carboxilato (DNC_nC), com o número de grupos metilenos (n) igual a 1,2,3,5 e 10, o grau de ligação iônica é sempre maior para Cl^{-} e cresce com o aumento da distância entre as cargas, tanto para Na^{+} como para Cl^{-} (Kamenka et al, 1995b). O fato de micelas de HPS e DNC_nC ligarem preferencialmente ânions a cátions é, provavelmente, devido aos dois surfatantes possuírem dipolos semelhantes, com a carga positiva mais próxima da cadeia hidrocarbônica, mostrando assim, que a ligação iônica depende fortemente da estrutura interfacial.

Uma excelente revisão sobre surfatantes zwitteriônicos pode ser encontrada em Bluestein e Hilton, 1982.

Figura 3: Representação esquemática de agregados micelares.: A) micela catiônica; B) micela zwitteriônica.

1.3- Micelas mistas

Surfatantes com estruturas semelhantes misturam-se idealmente, e suas propriedades podem ser determinadas a partir das propriedades dos surfatantes puros. Este comportamento ideal é devido ao fato do microambiente nas micelas mistas serem semelhantes aqueles das micelas formadas por um único surfatante (Ikeda, 1994 e Shinoda, 1954). Parâmetros como a CMC podem ser previstos com o uso de equações simples conhecendo-se apenas as CMC's de cada surfatante (CMC_1 e CMC_2) e a fração de cada um deles na mistura (Scaemhorn, 1986).

$$\frac{1}{CMC} = \frac{X_1}{CMC_1} + \frac{X_2}{CMC_2} \quad (2)$$

Desvios da idealidade ocorrem em misturas de surfatantes com grupos hidrofílicos diferentes como: surfatantes de cargas opostas,

surfatantes iônicos e aniônicos, ou, ainda, com misturas de surfatantes de cadeia hidrocarbônica com surfatantes de cadeia fluorocarbônica (Funasaki, 1983). Nestes casos a relação entre a CMC de uma mistura de surfatantes com os valores de CMC dos componentes puros depende do grau e do tipo de interação entre os detergentes, se atrativa ou repulsiva, na CMC, e é dada por (Holland e Rubingh, 1983):

$$\frac{1}{\text{CMC}} = \frac{X_1}{f_1 \cdot \text{CMC}_1} + \frac{X_2}{f_2 \cdot \text{CMC}_2} \quad (3)$$

onde CMC_1 , CMC_2 , X_1 , X_2 , f_1 e f_2 , são respectivamente as concentrações micelares críticas, as frações molares dos monômeros e os coeficientes de atividade dos surfatantes 1 e 2, e se relacionam com as frações micelares dos surfatantes da seguinte forma:

$$f_1 = \exp \left[\beta (1 - X_1^M)^2 \right] \quad (4)$$

$$f_2 = \exp \left[\beta (X_1^M)^2 \right] \quad (5)$$

onde X_1^M é a fração molar micelar do surfatante 1, e β é um parâmetro que indica o grau de interação entre os dois surfatantes. Um valor positivo de β , ou seja, um desvio positivo da idealidade, implica em interações repulsivas, enquanto que um valor negativo implica em interações atrativas.

A fração micelar de um surfatante, X_1^M , na CMC, em uma mistura não ideal, pode ser obtida através da resolução iterativa da relação:

$$(X_1^M)^2 \cdot \ln \left[\frac{X_1 \cdot \text{CMC}}{X_1^M \cdot \text{CMC}_1} \right] = (1 - X_1^M)^2 \cdot \ln \left[\frac{(1 - X_1) \cdot \text{CMC}}{(1 - X_1^M) \cdot \text{CMC}_2} \right] \quad (6)$$

Com o valor de X_1 assim obtido, pode-se determinar o valor do parâmetro de interação, β :

$$\beta = \frac{\ln[X_1 \cdot \text{CMC} / (X_1^M \cdot \text{CMC}_1)]}{(1 - X_1^M)^2} \quad (7)$$

Figura 4: Representação esquemática de uma mistura não ideal formada por dois surfatantes. A composição das micelas e da monocamada não corresponde à composição do sistema.

1.4- Catálise micelar

Micelas têm sido utilizadas como sistema modelo para estudo de reações de interesse biológico e industrial, permitindo o estudo de um número muito grande de reações. Devido a capacidade de concentrar seletivamente substratos, algumas reações são catalisadas por fatores que chegam a 1×10^6 com relação a reação em fase aquosa (Chaimovich et al, 1984). Outras reações são inibidas por micelas por fatores igualmente relevantes (Fendler, 1982).

Vários modelos foram desenvolvidos para analisar quantitativamente o efeito catalítico ou inibitório de micelas para reações

que ocorrem entre reagentes no estado fundamental a velocidades menores que a da difusão. Todos eles partem do princípio de que existe uma partição entre os reagentes na fase aquosa e numa pseudo fase micelar. Assim, por exemplo, no caso de uma reação unimolecular, a constante de velocidade observada é dada pela contribuição das constantes de velocidade para a reação na fase aquosa e na pseudo fase micelar:

$$k_{\psi} \cdot [S] = k_w \cdot [S]_w + k_m \cdot [S]_m \quad (8)$$

onde: k_{ψ} é a constante de velocidade observada, k_w e k_m são as constantes de velocidade nas fases aquosa e micelar, respectivamente e $[S]_w$ e $[S]_m$ são as concentrações do substrato reagente, respectivamente na fase aquosa e na fase micelar.

Considerando que a distribuição do substrato é governada por um equilíbrio de partição simples dado pela constante de partição K_s (Menger e Portnoy, 1967; Martinek et al, 1977), pode-se demonstrar que a constante de velocidade é dada por:

$$k_{\psi} = \frac{k_w + k_m \cdot K \cdot (C_T - CMC)}{1 + K(C_T - CMC)} \quad (10)$$

onde C_T é a concentração molar total do surfatante e $K = K_s/N_{ag}$ é o único parâmetro de distribuição mensurável, quando não se conhece N_{ag} .

O modelo descrito pela equação acima é conhecido como modelo “enzimático” ou simplesmente como modelo da pseudo fase (PF) e é aplicável quando o substrato ou a micela não apresentam carga líquida.

Nos casos em que o substrato e a micela apresentam cargas opostas, o modelo da troca iônica em pseudo fase (TIPF) tem-se mostrado adequado ao tratamento de vários tipos de reações químicas (Romsted, 1975 e Quina e Chaimovich, 1979).

Este modelo também considera que a reação ocorre em duas fases distintas, uma fase micelar e outra fase aquosa, com diferentes constantes de velocidade, que o substrato, quando apresenta carga oposta à micela, se liga como um contra-íon, e que α é constante. Desta forma, é necessário, no caso de uma reação monomolecular onde o substrato é um íon de carga oposta a da micela, que haja uma troca iônica entre este e o contra-íon ligado a mesma para manter a carga (ou a dissociação iônica) da micela. Neste caso, o sistema pode ser descrito de acordo com o seguinte esquema:

onde S é a concentração de substrato de carga oposta a da micela, Y é o contra-íon da micela e P é o produto da reação. Os sub-índices b e f se referem aos íons ligados às micelas e livres na fase aquosa, k_w e k_m são as constantes de primeira ordem nas fases aquosa e micelar respectivamente. $K_{s/y}$ é a constante de troca do substrato e do contra-íon da micela. A equação que descreve o efeito de micelas na velocidade desta reação é:

$$k_\psi = \frac{k_m \cdot K_{s/y} \cdot (Y_b/Y_f) + k_w}{1 + K_{s/y} \cdot (Y_b/Y_f)} \quad (14)$$

$$\text{onde } Y_b = (1-\alpha) C_D - S_b \cong (1-\alpha) C_D \quad (15)$$

$$\text{e } Y_f = \alpha C_D + \text{CMC} + BY + S_b \quad (16)$$

k_ψ é a constante de velocidade observada, S_b pode ser aproximado pela concentração de substrato adicionado e, BY é a concentração total de sal adicionado, por exemplo um tampão, cujo contra-íon é igual ao contra-íon do surfatante.

Os modelos de análise quantitativa de reações em micelas foram desenvolvidos para micelas iônicas e só mais tarde a atenção de alguns pesquisadores voltou-se para o estudo de reações em micelas formadas por surfatantes zwitteriônicos. Esta atenção ocorreu tardiamente porque os efeitos catalíticos observados para algumas das reações estudadas nestas micelas eram pequenos quando comparados com as micelas iônicas.

O interesse foi despertado quando se observou que algumas reações, como por exemplo a hidrólise alcalina de N-dodecil-4 cianopiridínio (Politi e Chaimovich, 1991), eram fortemente aceleradas neste tipo de micelas. Esta reação é acelerada por um fator de aproximadamente 25 vezes por micelas de N - dodecil - N,N - dimetil amônio propano sulfonato (DPS) e inibida pela adição de sal no meio micelar. Isto implica em que há uma substancial ligação de íons a estas micelas e que deve haver seletividade na ligação e troca entre íons diferentes.

1.5- Reação de descarboxilação

A reação de descarboxilação do íon 6-nitrobenzisoaxazol-3-carboxilato, NBOC, (figura 1) é extremamente sensível ao solvente (Kemp, 1970 e 1975a). Sua constante de velocidade varia por 8 ordens de grandeza quando se compara a reação em água ($7,3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) com um solvente dipolar aprótico como a hexametilfosforamida ($[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO} - 700 \text{ s}^{-1}$). O mecanismo desta decomposição espontânea apresenta um estado de transição com carga muito mais deslocalizada quando comparada com o estado inicial (Bunton e Minch, 1970), e a grande dependência da velocidade com o meio está relacionada principalmente a diferenças de solvatação do grupo carboxilato (Grate et al, 1993).

Esta forte dependência do meio despertou o interesse do estudo desta reação em sistemas micro-heterogêneos tais como micelas (Bunton et al, 1973 e 1975 e Di Profio et al, 1996), micelas reversas (Sunamoto et al, 1983 e Germani et al, 1990), vesículas (Kunitake et al, 1980

e Patel et al, 1994), polímeros (Suh et al, 1976 e Shah e Smid, 1978) e microemulsões (Bunton e Buzzaccarini, 1981). Valores da constante de velocidade de primeira ordem, k_{ψ} , obtidas nestes sistemas tem sido comparados às propriedades do micro-ambiente onde ocorre a reação, como a micropolaridade e potencial de superfície micelar (Nusselder e Engberts, 1991), concentração iônica local (Rupert e Engberts, 1982), a hidratação da interface (Germani et al, 1989) ou alterações na morfologia dos agregados micelares formados por surfatantes geminados, decorrentes do aumento da concentração do surfatante (Brinchi et al, 2002).

Figura 5: Reação de descarboxilação do íon 6-nitrobenzisoxazol-3-carboxilato.

Kemp e colaboradores estudaram a descarboxilação do NBOC em diversos solventes (Kemp et al, 1970, 1975a e 1975b). Em água o NBOC apresentou um pK_a de 1,6 e sua constante de velocidade de primeira ordem, k_{ψ} , atingiu um valor constante a partir de pH 3 (Kemp e Paul, 1970). A fim de garantir que o ânion NBOC estivesse totalmente desprotonado em solventes não aquosos, foi adicionado ao meio reacional, como base forte, tetrametilguanidina ($[(CH_3)_2N]_2CNH$ - TMG), em uma concentração dez vezes superior ao do NBOC (Kemp e Paul, 1975a). Valores de k_{ψ} obtidos nos diferentes solventes mostraram claramente que a reação é muito lenta

em solventes polares próticos, como água e álcoois, capazes de fazer ligação de hidrogênio com o grupo carboxilato do ânion reativo diminuindo a energia do estado inicial. A velocidade da reação aumentou significativamente em solventes apolares e principalmente em solventes polares apróticos e a importância da estabilização do estado inicial por ligação de hidrogênio foi comprovada pela observação de que o derivado 4-hidroxibenzisoxazol-3-carboxilato, que apresenta uma ligação de hidrogênio intramolecular, sofre uma descarboxilação lenta e independente do solvente (Kemp et al, 1975b). No entanto, valores intermediários de velocidade foram obtidos para solventes que apresentam propriedades significativamente diferentes. Tetracloreto de carbono ($k_{\psi} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), etanol ($k_{\psi} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) e formamida ($k_{\psi} = 7,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), apresentaram constantes de velocidade semelhantes, embora estes solventes difiram muito quanto a polaridade e capacidade em doar ou receber prótons em uma ligação de hidrogênio (Grate et al, 1993).

Em dimetilsulfóxido, ($k_{\psi} = 10 \text{ s}^{-1}$) a velocidade da reação não mostra dependência com a concentração de sal, mesmo quando esta chega a ser mil vezes maior que a concentração de substrato. De maneira semelhante, em água, os efeitos provocados pela adição de diferentes tipos de sais são pequenos. Isto indica que nestes solventes o ânion NBOC está completamente dissociado. Já em acetonitrila ($k_{\psi} = 2,9 \text{ s}^{-1}$), a velocidade da reação diminuiu sensivelmente na presença de 0,05 mol/L de NaClO_4 ($k_{\psi} = 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) e 0,1 mol/L de LiClO_4 ($k_{\psi} = 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), o que sugere que há a formação de um par iônico entre o NBOC e os cátions Na^+ e Li^+ (Kemp e Paul, 1970 e 1975a). A comparação dos resultados obtidos para efeito de sal nestes diferentes solventes mostra a importância do equilíbrio de formação do par iônico, e da capacidade dos solventes apróticos em deslocar este equilíbrio, uma vez que a formação do par iônico deve estabilizar o estado inicial, cuja carga negativa é mais localizada, diminuindo a velocidade da reação (Kemp e Paul, 1975a).

Com base nos trabalhos acima apresentados, Kemp et al (1975b) especulou que, em solventes apróticos, interações de dispersão deveriam estabilizar a carga polarizável do estado de transição. No entanto,

os valores de k_{ψ} observados são contrários ao esperado para este tipo de efeito, uma vez que a reação deveria ser mais lenta em um solvente mais polar, pois a carga mais localizada do estado inicial, e não a carga mais deslocalizada do estado de transição, deve ser melhor estabilizada por dipolos vizinhos (Grate et al, 1993).

Smid et al (1979) observou que a velocidade da reação em benzeno era mil vezes maior quando o contra-íon do NBOC era K^+ ao invés do $TMGH^+$, formado da reação da base (TMG) com o NBOC na forma ácida. Da mesma forma a reação em éteres era inibida pela adição de ácido p-toluenossulfônico, indicando que a reação ocorre somente com o ânion carboxilato livre. O grupo de Smid propôs então, que, nos resultados obtidos por Kemp em solventes apróticos, a formação ou não de um par iônico entre o NBOC e o $TMGH^+$ é mais importante do que efeitos de interações de dispersão (Shirai e Smid, 1980). Na verdade, Kemp e Paul (1975a) já havia notado que em benzeno, por exemplo, o NBOC deveria formar um par iônico com o $TMGH^+$ (Grate et al, 1993).

Uma vez que os efeitos pareciam depender de uma combinação de propriedades dos solventes, em 1993, Grate et al trataram as constantes de velocidade obtidas por Kemp, na presença de $TMGH^+$, através do método multiparamétrico desenvolvido por Kamlet, Abraham, Abboud e Taft (KAAT), chamado de Relações Lineares de Energia de Solvatação (Taft et al, 1985 e Abraham et al, 1986). Este método se baseia na regressão linear múltipla da seguinte série de propriedades do solvente: capacidade em doar e receber prótons em ligações de hidrogênio, polaridade e energia coesiva do solvente. Esta análise mostrou que (Grate et al 1993):

- 1) Em solventes próticos (como a água), o fator de maior relevância para a inibição da reação é a capacidade deste tipo de solvente em atuar como doador de prótons, promovendo uma ligação de hidrogênio com o grupo carboxilato, o que provoca uma estabilização do estado inicial.

- 2) Em solventes apróticos a velocidade da reação será maior quanto mais dissociados estiverem os íons, uma vez que, formado o par iônico, o cátion $TMGH^+$ estabiliza o estado inicial através de uma ligação de

hidrogênio com o grupo carboxilato. A polaridade e a polarizabilidade do solvente têm portanto, um papel maior no equilíbrio do par iônico do que no processo de descarboxilação e a velocidade da reação é maior em solventes com maior polaridade.

3) Se a faixa de k_{ψ} observada em solventes dipolares apróticos (10^{-1} s^{-1} para dimetilsulfóxido e 700 s^{-1} para hexametil-fosforamida) não é devida a variações da dissociação do par iônico, outro fator então deve operar e a estabilização do estado de transição, através de interações de dispersão entre este e o solvente proposta por Kemp et al (1975b), representa uma possível influência. No entanto, a análise por regressão linear não separa efeitos nos estados de transição e inicial. O termo devido à polaridade do solvente se anula quando solventes apolares (incapazes de separar o par iônico) são retirados da regressão, apesar de permanecerem solventes com um grande espectro de polaridade. Este resultado sugeriu que qualquer influência da polaridade do solvente no estado de transição deve ser similar no estado inicial, não havendo um efeito líquido no valor da energia de ativação.

A fim de compreender melhor os efeitos de polaridade do solvente, par iônico e ligação de hidrogênio na descarboxilação do NBOC em diferentes solventes, Ferris e Drago (1994) analisaram os dados obtidos por Kemp através do modelo de solvatação unificada. Este modelo considera as medidas fisico-químicas na ausência de solvatação e usa parâmetros independentes a fim de obter as contribuições individuais de energia que influenciam a velocidade da reação, tais como: polaridade do solvente, susceptibilidade da sonda à solvatação, capacidade como doador e aceitor de elétrons, tendências do solvente em formar ligação eletrostática e covalente. Agrupando os solventes com características semelhantes observou-se que:

1) A formação de ligação de hidrogênio entre o carboxilato e o solvente é determinante para a reação em solventes próticos, causando significativa diminuição da velocidade de descarboxilação. Assim, solventes próticos com polaridade semelhante a de solventes apróticos, apresentam constantes de velocidade bem menores que nestes últimos.

2) Solventes polares apróticos e doadores de elétrons competem com o grupo carboxilato do NBOC, pela formação de ligação de hidrogênio com o cátion TMGH^+ , aumentando a dissociação do par iônico e consequentemente aumentando a velocidade da reação. Quanto maior o caráter básico destes solventes, maior a velocidade da descarboxilação.

3) Solventes polares que solvatam o grupo carboxilato na forma de ânion totalmente livre de maneira não específica, tendem a estabilizar o estado inicial através de interações dipolares. Nestes casos o aumento da polaridade leva, portanto, a uma diminuição da velocidade da reação, o que está de acordo com a regra de Hughes-Ingold para efeitos de meio em reações onde o estado de transição apresenta uma carga mais deslocalizada que o estado inicial (Isaacs, 1996).

4) A influência da polaridade, em solventes polares que solvatam inespecificamente o grupo carboxilato, é menor do que a extensão da dissociação do par iônico. Assim, em solventes fracos, onde a dissociação do par iônico não é completa, o aumento da polaridade do solvente leva a uma contribuição líquida positiva para a ocorrência da reação, uma vez que, a contribuição positiva devido a um aumento do grau de dissociação do par iônico é bem maior do que a contribuição desfavorável devido a solvatação não específica do estado inicial.

O primeiro trabalho a utilizar a reação de descarboxilação do NBOC como sonda em sistemas supramoleculares, foi realizado por Bunton e Minch em 1970. Neste trabalho, a reação foi estudada em micelas esféricas formadas pelos surfatantes: brometo de N-hexadecil-N,N,N-trimetilamônio (CTAB), dodecil sulfato de sódio (SDS), polioxietileno(2,4)-nonilfenol (Igepal) e uma mistura de CTAB/Igepal (1:1, mol:mol). O NBOC era adicionado à solução micelar na forma do ácido correspondente. Micelas do surfatante aniônico NaLS não apresentaram nenhum efeito na constante de velocidade, enquanto que em micelas positivas de CTAB, k_{ψ} , apresentou um aumento de cerca de 100 vezes quando comparado com água pura. A incorporação do substrato em micelas não iônicas de Igepal foi muito baixa, uma vez que k_{ψ} não atingiu um valor constante mesmo quando a concentração do detergente chegou a 0,1 mol/L. Entretanto, estas micelas

não iônicas também apresentaram um efeito catalítico, embora menor do que o obtido para CTAB. Um efeito interessante foi observado na mistura CTAB/ Igepal, onde a incorporação do NBOC é maior do que para o CTAB puro e a constante de velocidade é maior do que para os dois surfactantes puros (120 vezes maior do que em água pura). O fato da mistura apresentar-se como um melhor catalisador, foi compreendido como um efeito provocado pela diminuição da densidade de carga na interface micelar. Vale lembrar que o trabalho de Kemp de 1970 já apontava a diminuição da velocidade da reação com a presença de sal em certos solventes, como sendo devida à interação do cátion com o ânion carboxilato. Assim, a diminuição da densidade de carga positiva na interface micelar poderia estar desestabilizando o estado inicial. Mudanças de pH não apresentaram um efeito considerável na catálise micelar e a reação de descarboxilação do NBOC mostrou-se um exemplo importante onde a alteração de velocidade de reação é devida a mudanças do microambiente reacional. O fato de se tratar de uma reação unimolecular tornou a reação ainda mais importante, já que neste caso, não existe o efeito de concentração dos reagentes na micela, como ocorre em reações bimoleculares (Romsted et al, 1997).

Bunton também estudou o efeito da adição de diferentes sais na velocidade da reação em presença de micelas de CTAB (Bunton et al, 1971), do surfatante catiônico brometo de N-cetilpiridínio, dicatiônico ($C_{16}H_{33}(CH_3)_2N^+(CH_2)_nN^+(CH_3)_2C_{16}H_{33}$ com $n = 2$ ou 4) (Bunton et al, 1973), e em surfatantes zwitteriônicos, N,N-dimetil-N-dodeciliglicina e lisolecitina, (Bunton et al, 1975). Verificou que a adição de uma larga variedade de aditivos leva a mudanças na estrutura do agregado que resultam em uma larga variação do efeito catalítico (Bunton et al, 1973).

Em CTAB (Bunton et al, 1972 e 1973) o efeito do sal na reação do NBOC depende da natureza do ânion, mas a constante de velocidade não varia se o cátion é Me_4N^+ , Na^+ ou Li^+ . A adição de sais hidrofílicos provoca um aumento de k_{ψ} , quando a concentração de sal varia até 0,8 mol/L. Para uma mesma concentração de sal a velocidade de descarboxilação segue a seguinte ordem: água < $CH_3CO_2^-$ $\approx$ F^- < Cl^- < Br^- <

SO_4^{2-} . Estes resultados mostraram que a competição entre estes sais hidrofílicos e o substrato aniônico não é importante em micelas positivas e o aumento da constante de velocidade com a adição de sal foi interpretado como sendo causada por mudanças na estrutura do agregado (sal aumenta o número de agregação da micela) ou pela redução da densidade de carga da micela, semelhante à observada para a reação na mistura CTAB/Igepal. Ânions menos hidrofílicos (aril sulfatos, fosfatos e aril carboxilatos) aumentam k_{ψ} atingindo um valor máximo quando a $[\text{ânion}] \approx [\text{CTAB}]$. Este ponto onde k_{ψ} é máximo coincide com um máximo em medidas de viscosidade e sugere que a adição deste tipo de ânions provoca uma alteração na morfologia do agregado, que passa de uma micela esférica para uma micela cilíndrica. Um aumento da concentração do ânion leva à formação de uma micela com carga líquida negativa, que repele o substrato, diminuindo o efeito catalítico (Bunton et al, 1973). De uma maneira geral, pode-se dizer que o efeito de eletrólito em estudos cinéticos em micelas depende da habilidade do contra-íon em excluir o substrato iônico da pseudo-fase micelar e modificar a estrutura da micela. Estes efeitos podem se somar ou se opor um ao outro (Bunton et al, 1972).

Em micelas zwitteriônicas a velocidade de descarboxilação do NBOC mostrou-se dependente da estrutura do surfatante (Bunton et al, 1975). k_{ψ} foi maior para surfatantes com a carga positiva mais próxima da região hidrofóbica da micela e menor em micelas de lisolecitina, que apresenta o grupo amônio quaternário mais próximo à fase aquosa. A adição de ânions hidrofóbicos provoca uma inibição da reação em micelas de N,N- dimetil-N- dodeciliglicina (DDgly), uma vez que estes ânions ao serem incorporados à micela devem introduzir nesta uma carga líquida negativa. Sais inorgânicos também apresentam efeitos interessantes, dependentes apenas do ânion, na reação em presença de DDgly. Cloreto e nitrato não provocam nenhuma alteração. Ânions com alta densidade de carga produzem um grande aumento em k_{ψ} , embora, para isso, a concentração destes ânions deve ser superior a 2 mol/L. Estes ânions apresentam a capacidade de organizar moléculas de água ao seu redor e portanto, sua presença na interface em altas concentrações deve modificar

a estrutura da micela, já que diminui a quantidade de água disponível para interagir com o carboxilato do surfatante. Este efeito também deve diminuir a habilidade da água presente na interface em interagir com o grupo carboxilato da sonda por ligação de hidrogênio desestabilizando o estado inicial.

Todos estes trabalhos foram realizados antes das análises por regressão linear multiparamétrica realizadas por Grate et al (1993) e Ferris e Drago (1994). Embora o fato do estado inicial ser estabilizado em solventes próticos capazes de interagir por ligação de hidrogênio tenha sido observado por Kemp e Paul (1970), as análises dos efeitos observados nestes sistemas foram influenciadas pelas idéias iniciais deste autor de que, em solventes dipolares apróticos, a velocidade da descarboxilação é maior devido a uma estabilização do estado de transição cuja carga está mais deslocalizada (Kemp et al, 1975b). Dessa maneira, os resultados obtidos por Bunton e colaboradores em micelas positivas, bem como os efeitos de adição de sal observados, eram explicados levando em conta que ao ser incorporado na interface micelar, de menor polaridade que o meio aquoso, a estabilização do estado de transição deveria ser um efeito predominante (Bunton et al, 1970, 1972 e 1973).

A partir dos trabalhos de análise por regressão multiparamétrica acima citados, principalmente o de Ferris e Drago (1994), os estudos subsequentes desta reação em interfaces passaram a considerar como o principal efeito que rege a cinética da reação de descarboxilação, a estabilização do estado inicial através de ligação de hidrogênio entre o grupo carboxilato do substrato e a água presente na interface do agregado (Patel et al, 1994). O estudo da velocidade da decomposição do NBOC em interfaces pode, então, servir como indicação da hidratação da interface, ou da hidrofobicidade do sítio de ligação do substrato.

É razoável pensar que este seja realmente o efeito mais importante, uma vez que o NBOC é transferido da fase aquosa para a micela na forma aniônica e não de par iônico. Assim, os efeitos envolvidos na separação do par iônico não se aplicam nestes casos, embora, em

micelas positivas, possa ocorrer uma estabilização do estado inicial devido a uma interação deste com o surfatante catiônico, ou a estabilização do estado de transição devido a adição de ânions hidratados à interface, conforme proposto por Bunton et al (1973). No entanto, considerando que a interface de uma micela é hidratada, estes efeitos devem ser pequenos e esta reação de descarboxilação pode ser utilizada como uma sonda capaz de verificar a capacidade de uma interface em promover ligações de hidrogênio.

Um estudo da variação de diversas propriedades tais como: CMC, α , hidrofobicidade do grupo polar, micropolaridade da camada de Stern e potencial de superfície, junto com a reação do NBOC, foi realizado por Nusselder e Engberts (1991) em micelas esféricas formadas por surfatantes catiônicos de estruturas diferentes. Os resultados mostraram que k_m aumenta com o aumento da hidrofobicidade do grupo polar (volume da cabeça hidrofílica). Medidas diretas de micropolaridade mostram que esta é igual para todos os surfatantes, o que sugere que as diferenças em k_m se devem a diferenças na hidratação do NBOC.

Kunitake et al (1980) estudaram a descarboxilação do NBOC na presença de anfifílicos de amônio quaternário formados por cadeia alquílica, simples (brometo de N-hexadecil-N,N,N-trimetilamônio), dupla (brometo de N,N-dioctil-N,N,-dimetilamônio) e tripla (brometo de N,N,N-trioctil-N-metilamônio), que formam respectivamente, micela simples fluída, bicamada e um agregado pequeno. A velocidade da reação foi maior na ordem: agregado pequeno > bicamada > micela, mostrando a sensibilidade da sonda frente a diferentes agregados, que apresentam sítios mais ou menos hidrofóbicos. Nas diferentes bicamadas estudadas a reação foi favorecida a temperaturas acima da transição de fase, onde a bicamada apresenta-se mais fluída (fase gel), e desfavorecida nas temperaturas onde se apresenta mais rígida (fase líquido cristalina). O gráfico de Arrhenius mostra uma inflexão justamente na temperatura de transição e a energia de ativação é menor acima desta temperatura.

Em micelas catiônicas de brometo de N-hexadecil-N,N,N-trialquil amônio (CTRABr, com R = metil, etil, n-propil, n-butil) a velocidade

da reação aumenta com o aumento de volume do grupo polar, sendo 28 vezes maior para o grupo tri-n-butil amônio do que para o grupo tri-metil amônio (Germani et al, 1989). O mesmo efeito tem sido verificado em micelas de surfatantes zwitteriônicos de N-tetradecil-N,N-dialquil-3-amônio-1-propanosulfonato (TPS's) e N-tetradecil-N,N-aminóxido (TAO), com grupos metila e propila ligados ao grupo amônio quaternário (Di Profio et al, 1996). Estes resultados indicam novamente que a reação é favorecida em interfaces mais hidrofóbicas.

1.6- Objetivos

O objetivo deste trabalho é verificar a extensão na qual a catálise de uma reação unimolecular pode ser controlada por propriedades interfaciais de micelas.

Assim, investigamos a reação de descarboxilação do NBOC em micelas zwitteriônicas de N-hexadecil- fosforil colina (HFC), N-hexadecil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propanosulfonato (HPS) e N-dodecil- N,N- dimetil-3-amônio-1-propanosulfonato (DPS) e em micelas positivas de brometo e cloreto de N- hexadecil - N,N,N - trimetil amônio (CTAB(C)) e brometo de N-dodecil - N,N,N - trimetil amônio (DTAB) (figura 6).

Adicionalmente estudamos a reação em misturas dos detergentes zwitteriônicos/catiônicos acima mencionados, uma vez que variando a composição e a natureza dos anfífilicos presentes nestas misturas podem ocorrer mudanças nas propriedades da interface da micela mista tais como: densidade de carga elétrica e grau de hidratação.

Para entender os efeitos catalíticos dos sistemas micelares acima mencionados, e analisar quantitativamente os dados cinéticos através dos modelos de troca iônica e pseudo fase, determinamos diversas propriedades destes sistemas tais como: a constante de dissociação iônica, α , a CMC e a concentração superficial de contra-íons das misturas.

Assim, o presente trabalho está dividido em duas partes. Na primeira são apresentados os resultados obtidos para medidas de

parâmetros físico-químicos com o objetivo de caracterizar as soluções formadas pelas misturas de detergentes. Especial ênfase é dada na capacidade dos agregados formados em ligar ânions (determinação de α e da concentração superficial de ânions), e no processo de formação das micelas mistas, bem como na influência da concentração de sal neste processo. Para isto foram efetuados estudos que procuram avaliar as propriedades de diferentes partes que compõem os sistemas em estudo, como: a interface ar/água através de medidas de tensão superficial; o interior da solução através de medidas de condutividade, e da variação de entalpia envolvida no processo de formação das micelas através da técnica de titulação calorimétrica isotérmica. Na segunda parte da tese, são apresentados os estudos cinéticos efetuados nestes sistemas mistos, com o objetivo de compreender a natureza da interface destes agregados. Também é apresentado um estudo da validade dos modelos de catálise micelar, pseudo-fase e troca iônica em pseudo-fase, em função da composição das misturas.

Figura 6: Estrutura dos surfatantes estudados neste trabalho.

CAPÍTULO 2

2.- MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - Materiais

Todos os surfatantes: brometo de N-hexadecil-N,N,N-trimetil amônio - CTAB (Merck); cloreto de N-hexadecil-N,N,N-trimetil amônio - CTAC (Kodak e ACROS); brometo de N-dodecil-N,N,N-trimetil amônio - DTAB (Aldrich); N-hexadecil-N,N-dimetil-propanosulfonato - HPS (Aldrich e Sigma) e N-dodecil-N,N-dimetil-propanosulfonato - DPS (Sigma), foram recristalizados por três vezes em acetona/ metanol (9:1 v/v). Após a recristalização, a CMC de cada detergente foi determinada pela medida de tensão superficial e seus valores comparados com os da literatura (Mukerjee, 1971).

O N-hexadecil-fosforil colina (HFC) foi sintetizado a partir de cloreto de 2-hidroxietil-trimetilamônio (Sigma), oxicloreto de fósforo (Aldrich) e dodecanol (Merck), conforme exposto a seguir, baseando-se no método descrito por Brockerhoff e Ayengar (1978) para a síntese de 1-palmitil-2-oleil-fosfatidilcolina.

Cloreto de sódio (Merck), brometo de sódio (Labsynth) e tris(hidroximetil)aminometano, TRIZMA[®] Base (Sigma), foram utilizados sem purificação prévia.

O 6-nitrobenzisoxazol-3-carboxilato de sódio (NBOC) foi cedido pelo Dr. C. Bunton da Universidade de Sta Barbara, Califórnia.

Todas as soluções foram preparadas em água bidestilada e deionizada (deionizador Milli-Q).

2.1.1 - Síntese e Purificação do HFC

O clorofórmio (Merck) utilizado foi agitado com igual volume de água, por pelo menos seis vezes, para remover o etanol presente (estabilizador), seco com CaCl_2 por cerca de 24 horas, destilado e armazenado em frasco escuro a fim de se evitar a formação de fosgênio. Trietilamina (Merck) foi destilada sobre pastilhas de KOH e armazenada sobre KOH. Oxicloreto de fósforo (POCl_3) foi destilado duas vezes sobre óleo de rícino na proporção POCl_3 / óleo de rícino 10:1 (v/v) e armazenado em dessecador sob P_2O_5 . A piridina (Merck) utilizada foi mantida em refluxo sobre KOH durante uma hora, sendo a seguir destilada com cuidadosa exclusão de umidade, descartando o hidrato formado cujo ponto de ebulição é $94,5^\circ\text{C}$, e armazenada sobre pastilhas de KOH.

Os demais reagentes: cloreto de colina (Sigma), ácido p-toluenosulfônico (Aldrich) e n-hexadecanol (Aldrich, 96%) foram usados como recebidos.

O intermediário p-toluenosulfonato de colina foi preparado misturando-se cloreto de colina e ácido p-toluenosulfônico, na proporção em mol 1:1, no menor volume possível de água. A seguir, a mistura foi submetida a roto-evaporação, seguida da adição de clorofórmio, por repetidas vezes, até que se extraísse o máximo de água possível. O produto foi submetido a vácuo (em dessecador contendo P_2O_5) por vários dias, trocando o secante diariamente. Os cristais obtidos, ainda úmidos, foram dissolvidos em acetona quente, filtrados, a fim de se extrair o NaCl formado e, em seguida, recristalizados por resfriamento da solução. Como sal obtido é muito higroscópico, foi mantido em dessecador a vácuo sobre P_2O_5 .

3,8 mL de oxicloreto de fósforo foram adicionados em um balão de três bocas de 500 mL, previamente seco sobre uma chama, equipado com condensador de refluxo, tubo secante e funil de adição. Sob um fluxo de nitrogênio seco foram adicionados 7,8 g de n-hexadecanol e 5,6 mL de trietilamina dissolvidos em 100 mL de clorofórmio sob agitação, durante 5 minutos. A agitação foi mantida e a temperatura foi elevada a 45°C por 30 minutos. A seguir, foram adicionados 20 mL de piridina e 19,3 g de p-toluenosulfonato de colina. Para facilitar a liberação de HCl as adições sempre foram efetuadas sob fluxo de nitrogênio.

Após cinco horas de agitação à temperatura ambiente foram adicionados 6 mL de água e a agitação prosseguiu por mais trinta minutos. Ao término da reação, seguiu-se uma lavagem do produto final com soluções aquosas de Na₂CO₃ 3% e HCl 5% por três vezes. Fez-se necessária a adição de metanol à mistura a fim de se quebrar a emulsão formada. A fase clorofórmica foi então separada e roto-evaporada. A análise do produto final por cromatografia em camada delgada (fase móvel: clorofórmio/ metanol/ hidróxido de amônio 65:35:5 v/v/v) confirmou a presença do HFC e impurezas. Obteve-se uma massa final de produto impuro igual a 4,4 g.

A purificação do HFC foi realizada através de uma coluna cromatográfica preparada com 120 g de sílica (Merck, tamanho de partícula entre 0,063-0,200 mm). 2 g do material impuro foram eluídos com uma mistura clorofórmio/metanol, na forma de gradiente de solvente, com a fração em volume de metanol variando em 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 (375 mL de cada mistura) e 70% (2 L). O produto começa a sair da coluna após a eluição de 600 mL de clorofórmio/metanol (30%:70%) e foi colhido em várias frações deste solvente que totalizaram um volume de 1,4 L. Todas as frações foram secas em roto-evaporador e apresentaram-se puras na análise por cromatografia em camada delgada (fase móvel igual a anterior). A massa total do produto obtido foi de 1 g.

A análise por ¹H RMN em CDCl₃, usando TMS como referência, apresentou um pico estranho em 3,9 ppm (anexo A). A medida de

condutividade elétrica para uma solução 0,1 M forneceu o valor de $256 \mu\text{S cm}^{-1}$, muito elevado para um detergente zwitteriônico, indicando uma provável contaminação por um sub-produto iônico. Dessa forma, optou-se por passar todo o produto (cerca de 4g, resultado de várias sínteses e purificações) dissolvido em 100 mL de metanol em uma coluna de resina catiônica/aniônica (Bio-Rad: AG 501-XB, 20-50 mesh). Após a evaporação do solvente uma solução aquosa 0,1mol/L do sólido obtido apresentou uma condutividade elétrica de $20 \mu\text{S cm}^{-1}$. O procedimento foi repetido e a condutividade chegou a $1,64 \mu\text{S cm}^{-1}$, valor próximo ao da água deionizada, indicando assim que o HFC estava livre de impurezas iônicas.

A análise por RMN de ^1H em CDCl_3 usando TMS como referência (espectrômetro Bruker AC 200, operando em 200 MHz), apresentou os seguintes valores de deslocamento químico e integração de picos (anexo B): δ 0,88 ppm, triplete, 3 H, hexadecil metila; δ 1,25 ppm, singlete largo, 26 H, hexadecil metilenos; δ 1,56 ppm, multiplete, 2 H, hexadecil β -metileno; δ 3,37 ppm, singlete, 9 H, metilas do grupo colina; δ 3,74 ppm, δ 3,76 ppm e δ 3,80 ppm, triplete, 4 H, colina β -metileno e hexadecil α -metileno; δ 4,26 ppm, triplete largo, 2 H, colina α -metileno. Estes resultados são coincidentes com o descrito na literatura (MacDonald et al, 1991). O rendimento final do processo, incluindo síntese e purificação, ficou em torno de 23%.

A composição do produto foi obtida por micro-análise (aparelho Perkin-Elmer, modelo 2400 CHN) e apresentou: 59,07% de carbono, 10,78% de hidrogênio e 3,29% de nitrogênio, que é razoável uma vez que o hexadecanol usado na síntese era composto por 96% de álcool de cadeia alquílica de dezesseis carbonos (os valores esperados eram: 61,9% de C, 11,4% de H e 3,4% de N).

2.2 - Métodos

Devido a alta temperatura de Kraft (temperatura a partir da qual a solubilidade do surfatante é maior que a CMC) do CTAB que é de 23°C, todos os experimentos relatados nesta tese foram efetuados à temperatura de 30°C.

Como o HFC é higroscópico, a concentração de HFC foi estimada medindo fosfato após a digestão com ácido perclórico (Rouser et al, 1970).

2. 2.1 - Medidas de Tensão Superficial

Alíquotas de soluções de concentração conhecida de anfifílico puro ou da mistura de anfifílicos foram adicionadas, com o uso de micro-seringas, a um volume de 15 mL de água, ou solução salina, contido em um copo termostatizado. A cada adição o valor da tensão superficial foi medido através de um tensiômetro da marca Fisher Scientific, modelo Tensiomat 21, que utiliza o método do destacamento do anel de du Nouy. Este método está baseado na medida da força necessária para o destacamento de um anel de platina/irídio da superfície da solução. Os valores de tensão superficial assim obtidos são chamados de tensão superficial aparente (γ_{ap}) e precisam ser corrigidos através da multiplicação por um fator de correção, definido em função das dimensões do anel, a fim de se obter o valor de tensão superficial absoluta (γ), expressa em mN/m. Para o anel utilizado, com circunferência igual a 5,930 cm e razão entre os raios interno e externo iguais a 0,01882465, o fator de correção é dado por:

$$F = 0,7250 + (4,152 \cdot 10^{-4} \cdot \gamma_{ap} + 0,01373)^{1/2} \quad (17)$$

O gráfico da tensão superficial absoluta em função do logaritmo da concentração molar de detergente, ou da mistura de detergentes (C_T),

reflete à isoterma de tensão superficial. Os valores de CMC foram obtidos através da intersecção das duas retas obtidas nesta isoterma, que correspondem respectivamente à variação de γ em concentrações abaixo e acima da CMC (figura 7).

Figura 7: Gráfico de tensão superficial em função da concentração molar de DTAB em água.

2.2.2 - Medidas de Condutividade

Medidas de condutividade (κ) foram efetuadas em soluções preparadas pela adição de uma solução de detergente em um volume de água (ou solução salina) conhecido. Para isso foi utilizado um condutivímetro

Orion modelo 160, ligado a uma cela de condutividade de platina de constante igual a $1,115 \text{ cm}^{-1}$. A temperatura foi mantida a 30°C .

A constante de dissociação iônica (α) para micelas iônicas pode ser determinada a partir da curva de condutividade em função da concentração, (Frahm, 1980). Este método considera que abaixo da CMC a condutividade de uma solução de um detergente iônico é dada por (Lianos e Lang, 1983):

$$\kappa = C(\Lambda_{\text{ion}} + \Lambda_{\text{S}}) \quad (18)$$

onde C é a concentração, Λ_{ion} e Λ_{S} são as condutividades molares do contra-íon e do surfatante.

Em concentrações acima da CMC a condutividade é dada por:

$$\kappa = \text{CMC}(\Lambda_{\text{ion}} + \Lambda_{\text{S}}) + (C - \text{CMC}) \alpha (\Lambda_{\text{ion}} + \Lambda_{\text{M}}) \quad (19)$$

onde α é a constante de dissociação micelar e Λ_{M} é a condutividade molar do surfatante micelizado.

Derivando as equações (17) e (18) com relação à concentração, temos:

$$(d\kappa/dC)_{C < \text{CMC}} = \Lambda_{\text{ion}} + \Lambda_{\text{S}} = S_1 \quad (20)$$

$$(d\kappa/dC)_{C > \text{CMC}} = \alpha(\Lambda_{\text{ion}} + \Lambda_{\text{M}}) = S_2 \quad (21)$$

onde S_1 e S_2 correspondem aos coeficientes angulares das retas obtidas do gráfico κ vs. C , antes e após a CMC. Assumindo que $\Lambda_{\text{S}} = \Lambda_{\text{M}}$, α é obtido pela relação S_2/S_1 (figura 8).

Na tentativa de determinar α para as misturas, procurou-se utilizar o método acima descrito, a partir do gráfico de κ em função da concentração apenas do surfatante iônico. No entanto, nas misturas estudadas κ não aumenta linearmente com o aumento da concentração em

concentrações acima da CMC (figura 9). Nestes casos, a curva κ vs. C_T apresenta uma transição mais suave, sendo para algumas misturas impossível a definição de uma reta após a CMC.

Como mudanças na inclinação da curva devem indicar mudanças no valor de α para concentrações acima da CMC, optou-se por, ao invés de ajustar uma reta para estas concentrações, fazer a derivada ponto a ponto da curva obtida para κ em função da concentração do surfatante iônico, que pode ser aproximada por:

$$\frac{\partial \kappa}{\partial [\text{DTAB}]} = \frac{\kappa_j - \kappa_{j-1}}{[\text{DTAB}]_j - [\text{DTAB}]_{j-1}} = S_2 \quad (22)$$

onde os índices j e $j-1$ se referem a dois pontos consecutivos.

Têm-se, assim, valores de S_2 que podem ser colocados em função da concentração do detergente positivo. Tendo-se S_1 como a inclinação da reta obtida para concentrações abaixo da CMC pode-se calcular α pela relação S_2/S_1 e assim obter esta constante em função da concentração total de detergentes ou somente do detergente iônico. Nos casos onde só é possível medir um incremento de κ a uma concentração maior do que a CMC, observados em misturas com alta fração molar de detergente zwitteriônico, admite-se que o valor de S_1 é igual ao valor obtido para o detergente catiônico puro, uma vez que antes da CMC, somente a adição deste detergente contribui para a condutividade da solução. Na figura 9 observa-se que α assim obtido é igual a 1, quando a concentração é igual a CMC, decrescendo com o aumento do detergente iônico até chegar a um valor constante. Este efeito em α reflete a variação não linear de κ com a concentração de detergente iônico. O fato de em concentrações menores do que a CMC o valor de α ser ligeiramente superior a 1 (figura 9) não é significativo considerando que o erro experimental está em torno de 10%.

Figura 8: Valores de condutividade em função da concentração para DTAB em água.

Figura 9: Mistura DPS/DTAB 50% em água: (A) Condutividade e (B) Constante de dissociação iônica, em função da concentração molar de DTAB.

2.2.3 - Medidas da Concentração de Contra-íons na Interface Micelar por Captura Química

A concentração de íons ligados a interface micelar foi determinada através da quantificação dos produtos da reação do tetrafluorborato de 4-hexadecil-2,6-dimetilfenildiazônio, HDD, com Cl^- , Br^- e H_2O (Chaudhuri et al, 1993; Cuccovia et al, 1997b). Como o HDD possui uma cadeia alquílica longa, este íon é incorporado à micela e, em meio ácido, sofre uma reação de decomposição, gerando um cátion aril intermediário que rapidamente reage com as moléculas de H_2O ou ânions (cloreto ou brometo no caso) presentes na superfície micelar, formando respectivamente o fenol, HDOH, e o cloro, HDCI ou bromo, HDBr, derivado (Loughlin e Romsted, 1990) (figura 10).

Tomou-se 0,5 ml de cada amostra contendo a mistura de surfatantes a ser estudada em $\text{HCl } 2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ e adicionou-se 10 μL de uma solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ de HDD em metanol. As amostras foram mantidas a 30°C por 24 horas e, após este período, foram adicionados 0,5 mL de n-propanol. Para a determinação da relação de produtos formados foi utilizado um HPLC Shimadzu equipado com um detector UV/Vis SPD-10A, um integrador C-R6A, uma bomba LC-6 AD, loop de 20 μL e uma coluna de fase reversa Microsorb C 18 (Rainin) (4,6 mm de diâmetro interno x 25 cm de comprimento e partículas de 5 μm). As amostras foram eluídas com metanol/ isopropanol (82/18 v/v), a um fluxo de 1 mL por minuto e a uma pressão de 70 kgf/ cm^2 . A detecção dos produtos foi feita a 225 nm. O tempo de retenção do HDF foi de 7 min, do HDCI 14,5 min e do HDBr 15,7 min.

Para determinar a concentração de HDF e HDX (onde X pode ser Cl^- ou Br^-), a partir das áreas dos picos obtidos no cromatograma, foram utilizadas equações obtidas a partir de curvas padrões feitas com os derivados de diazônio puros:

$$\text{Área HDF } (\mu\text{V}) = 1,77 \times 10^{10} (\mu\text{V mol}^{-1} \text{ L}) \times [\text{HDF}] \quad (23)$$

$$\text{Área HDCI } (\mu\text{V}) = 2,19 \times 10^{10} (\mu\text{V mol}^{-1} \text{ L}) \times [\text{HDCI}] \quad (24)$$

$$\text{Área HDBr } (\mu\text{V}) = 2,53 \times 10^{10} (\mu\text{V mol}^{-1} \text{ L}) \times [\text{HDBr}] \quad (25)$$

onde [HDF], [HDCI] e [HDBr] são as concentrações (mol/L) do fenol, do cloro e do bromo derivados de diazônio.

Quando a reação de dediazonização do HDD foi realizada em presença de micelas de HPS ou HFC puros notou-se que o rendimento de HDD obtido era de 85 a 95% do esperado. Os produtos da reação de HPS e HFC com HDD foram caracterizados por espectroscopia de massa a partir da mistura de reação. Os produtos correspondem a reação do HDD com o grupo fosfato do HFC formando um triéster (HDFC), e ao produto de reação com o HPS formando o éster do ácido sulfônico (HDPS). Estes produtos são catiônicos e eluem no volume morto da coluna do HPLC.

Figura 10: Reação de dediazonização.

Os produtos foram sintetizados da seguinte maneira:

Adicionaram-se 0.0043g de HDD a 1 mL de uma solução contendo 0,0201g de HPS em HCl 2×10^{-4} mol/L. A relação mol/mol de HPS/HDD nessa solução é 5,7:1. A solução foi mantida por 12 horas a temperatura ambiente, após o que diluiu-se a amostra 1/10 com metanol. A solução diluída foi injetada no espectrômetro de massa e obteve-se um pico molecular com relação massa/carga (m/z) igual a 736,35 que corresponde a massa do produto do HDD com o HPS.

Adicionaram-se 0,003g de HDD a 1 mL de uma solução contendo 0.02035 g de HFC em HCl 2×10^{-4} mol/L. A solução foi mantida por 12 horas a temperatura ambiente, após o que diluiu-se a amostra 1/10 com metanol. A razão molar HFC:HDD é 10:1. A solução diluída foi injetada no espectrômetro de massa e obteve-se um pico molecular com m/z igual a 736,35 o que corresponde a massa do produto do HDD com o HFC.

O espectro de massa dos produtos foi registrado em um espectrômetro de massa Micromass, platt Form II equipado com ionização por electrospray, no modo positivo. As amostras foram injetadas por infusão a 70 °C.

Para determinar a fração de HFC e HPS que reagiram com o HDD foram efetuadas a reação dos dois detergentes com HDD usando uma concentração de 0.01mol/L de detergente e $1,45 \times 10^{-4}$ mol/L de HDD, em HCl 2×10^{-4} mol/L. O padrão para comparação de 100% foi uma solução de CTACl, 0,01 mol/L em HCl 2×10^{-4} mol/L. Em CTACl os produtos são apenas o HDF e HDCl que somados dão a concentração total de HDD. Nas reações com os detergentes o único produto detectado no HPLC é o HDF. A partir da concentração de HDF formada em presença de HFC e HPS e, tomando-se como 100% a concentração de HDF formada em CTACl, calculou-se que a porcentagem de HDPS e HDFC formados corresponde a 15 e 5% respectivamente do total de HDD.

A porcentagem de cloro ou bromo derivados foi calculada em relação ao total do fenol, do haloderivado e do produto da reação do surfatante zwitteriônico com o HDD obtidos em cada experimento. Para as

misturas de detergentes a porcentagem de produto formada com os detergentes zwitteriônicos (HDZ) deve ser uma fração diretamente proporcional a fração molar do surfatante zwitteriônico na mistura. Assim, para o cálculo da porcentagem de Cl e Br formados nas misturas levou-se em conta a porcentagem de produto formado com os detergentes zwitteriônico calculando-se esta fração a cada proporção usada, da seguinte maneira:

$$\%HDX = \frac{[HDX]}{([HDX] + [HDF]) \frac{100}{(100 - (\%HDZ \times X_{zwit}))}} \times 100 \quad (26)$$

onde: X_{zwit} é a fração molar de surfatante zwitteriônico presente na mistura e %HDZ é igual a porcentagem de produto obtido da reação do HDD com o surfatante zwitteriônico puro (5% e 15% respectivamente para as misturas com HFC e HPS)

A partir das %HDX obtidas é possível calcular a concentração de íons presente na superfície micelar. Para isto deveria ser feita uma curva padrão que relacionasse a %HDX formada em uma concentração conhecida de NaCl ou NaBr. Isto não é possível porque o HDD é insolúvel em água. Dessa forma, a curva padrão foi feita utilizando-se um outro sal de diazônio solúvel, o tetrafluorborato de 2,4,6 trimetil fenildiazônio (TMD).

A figura 11 mostra a variação do rendimento do cloro-derivado (%TMCl) para a reação do TMD em soluções de NaCl. O mesmo experimento foi repetido para soluções de NaBr em várias concentrações. Os dados podem ser ajustados pela equação (Cuccovia, 2001):

$$\%TMX = \frac{100[NaX]^n}{K_{eq} + [NaX]^n} \quad (27)$$

onde:

para TMBr	quando %TMBr
$K_{eq} = 3,82$ e $n = 0,84$	0 a 31,8%
$K_{eq} = 4,72$ e $n = 1,98$	acima de 31,8
para TMCI	quando %TMCI
$K_{eq} = 7,3$ e $n = 0,80$	0 a 11,5%
$K_{eq} = 7,3$ e $n = 0,95$	11,5 a 15,9%

Utilizam-se estas equações para calcular a concentração de cloreto na superfície micelar supondo-se que o HDD tem a mesma reatividade na micela que o TMD em água.

Figura 11: Rendimento do produto cloroderivado, para a reação do TMD em água em função da concentração molar de NaCl (curva padrão). As linhas correspondem aos ajustes obtidos para a equação 25 quando % TMCI é menor (linha cheia) e maior (linha pontilhada) do que 11,5% (ver texto).

2.2.4 – Cinética de Descarboxilação do NBOC

Para misturas HPS:CTAB(C) e HFC:CTAB(C) foram preparadas soluções estoque, 0,10 mol/L de detergentes, puros ou em misturas, variando a fração molar de cada componente, em tampão Tris 0,01 mol/L. O valor de pH foi ajustado a 8,1 com HCl para soluções contendo CTAC, ou HBr para soluções com CTAB. As concentrações finais de cloreto ou brometo nos tampões foram determinadas por titulação com HgCl_2 usando difenilcarbazona como indicador (Schales e Schales, 1941) e, no pH ajustado, eram em torno de 0,005 mol/L.

Cinéticas nas misturas DPS:DTAB foram estudadas em água pura a fim de eliminar a concentração do contra-íon micelar adicionado como um dos parâmetros no ajuste dos modelos de catálise micelar, diminuindo-se assim um deste parâmetros.

Diluições das misturas de detergentes foram preparadas nas próprias cubetas. Obteve-se assim, soluções com diferentes concentrações, mantendo-se a proporção molar de detergentes da solução estoque original. O substrato (NBOC), em solução estoque 0,001 mol/L, foi então adicionado a estas soluções de maneira a se obter uma concentração final de 2×10^{-5} mol/L. A cinética de descarboxilação do NBOC foi seguida medindo-se a formação do produto a 410 nm, em um espectrofotômetro Beckman modelo DU-7 ou Varian modelo Cary 3E, a 30°C. Valores de absorbância em função do tempo foram adquiridos por um micro computador do tipo IBM-PC. Os valores da constante de primeira ordem observada, k_{ψ} , foram calculados através de um programa de regressão não linear de maneira a obter a melhor correlação entre os dados experimentais e uma equação de velocidade para uma reação de primeira ordem. Para estas correlações, foi atribuído peso igual a todos os pontos experimentais, e utilizados os valores medidos até pelo menos 5 meias vidas da reação.

2.2.5 – Titulação Calorimétrica Isotérmica

Para os experimentos de titulação calorimétrica isotérmica (ITC- Isothermal Titration Calorimetry) foi utilizado um micro-calorímetro da marca Microcal (modelo VP-ITC), que mede diretamente o calor absorvido ou liberado em amostras líquidas como resultado da injeção automática de reagentes.

O aparelho é constituído por dois compartimentos adiabáticos isolados, um situado dentro do outro, e um par de celas idêntica (amostra e referência), situadas dentro do compartimento interno, com forma de “moeda”, acessíveis e com um volume de 1,4509 mL (figura 12). A cela de referência é preenchida com água enquanto que a cela de amostra é preenchida com o meio onde se deseja estudar o processo de micelização (nos casos estudados, água ou solução de NaBr). Seguidas alíquotas de uma solução contendo detergente puro ou uma mistura, acima da CMC, são injetadas na cela de amostra, sob constante agitação, através de uma micro-seringa (250 μ L). Todo o sistema é monitorado por um computador que permite controlar os volumes injetados, o tempo de cada injeção, além de realizar a aquisição dos dados.

Um dispositivo termoeletrônico mede a diferença de temperatura entre as duas celas, enquanto um outro mede a diferença de temperatura entre estas celas (média entre as temperaturas da cela de amostra e referência) e o compartimento adiabático interno. O sistema opera isotermicamente na temperatura escolhida, usando um mecanismo de aquecimento resistivo interno que aplica uma potência elétrica necessária para que a diferença de temperatura entre as celas e o compartimento adiabático seja igual a zero. Durante o experimento, é monitorada a diferença da temperatura entre a cela de referência e a cela de amostra, calibrada em unidades de potência (μ Watts ou μ cal/s). Portanto, o sinal medido pelo aparelho é a diferença de potência (DP) entre as duas celas. A calibração prévia deste sinal é obtida eletricamente através da administração

de uma quantidade conhecida de potência elétrica através de um elemento de aquecimento resistivo localizado nas celas (Brandts et al, 1990).

O princípio de operação do aparelho consiste em manter constante este valor de DP, escolhido pelo usuário no início do experimento. Valores positivos de DP significam que a cela de referência é mais quente que a cela de amostra, enquanto que um valor negativo significa o oposto. Uma injeção que resulte em uma liberação de calor (exotérmica) causa um desvio negativo no valor do sinal, uma vez que o calor envolvido na reação fornece uma quantidade de calor que não é necessária ser fornecida pelo aparelho para manter a diferença de potência entre as duas celas. O oposto ocorre em uma reação endotérmica que provoca um desvio positivo no sinal. Uma vez que DP é dado em unidade de potência, a integral em relação ao tempo de cada pico obtido fornece a medida do calor envolvido em cada injeção (Brandts et al, 1990). Como o calor envolvido é da ordem de 10^{-3} cal e diferença de temperatura entre as celas é da ordem de 10^{-3} K, pode-se considerar que o aparelho opera em condições isotérmicas (Blandamer et al, 1998).

Na figura 13 é apresentado o resultado obtido na titulação de uma solução de micelas zwitteriônicas (no caso DPS) em água. Na figura 13A são mostrados os valores do sinal medido (em μ cal/s) em função do tempo do experimento. Cada pico corresponde a uma injeção de 8 μ L de uma solução 0,04 mol/L. A integração de cada pico fornece o valor de sua área que é igual ao calor envolvido em cada injeção. Dividindo pela quantidade de matéria (em mols) da substância injetada, tem-se a variação de calor normalizado (em cal/mol) que, por se tratar de um processo à pressão constante, é igual à variação de entalpia (ΔH) do sistema a cada injeção. A partir destes dados, pode-se construir gráfico de ΔH (cal/mol) em função da concentração de detergente adicionado (figura 13B).

Figura 12: Diagrama das celas e seringa de injeção do aparelho de titulação calorimétrica isotérmica. A seringa realiza um movimento de rotação durante o experimento, proporcionando uma rápida mistura entre a solução presente na cela e a solução injetada. A injeção de volumes precisos é controlada por um computador (adaptado de <http://www.microcalorimetry.com>, acessado em fevereiro de 2003).

Como o calor medido a cada injeção é referente apenas ao volume da cela de amostra, mantido constante durante o experimento, há um excesso de volume a cada adição. Este excesso foi levado em consideração para o cálculo da concentração de surfatante durante o experimento.

Durante as primeiras injeções, quando o volume injetado na cela de amostra leva a concentrações abaixo da CMC, ocorre o processo de desmicelização, que envolve a destruição das micelas presentes na solução inicial e conseqüente diluição dos monômeros. No caso do DPS este processo é exotérmico (figura 13). O aumento brusco no valor da entalpia, observado entre as concentrações 0,003 e 0,004 mol/L é sinal de que a CMC está sendo alcançada. A partir desta concentração, as micelas adicionadas na cela de amostra não são mais desmicelizadas e o calor observado se deve somente à diluição das mesmas (Paula et al, 1995). A concentração correspondente à inflexão desta curva é a CMC e pode ser obtida pelo ponto de máximo observado na primeira derivada da curva mostrada na figura 13B. A entalpia de micelização, ΔH_m , é dada pela diferença entre os valores de ΔH obtidos a concentrações acima e abaixo da CMC (Pinaki et al, 1998 e Lah et al, 2000).

Para os experimentos de titulação calorimétrica isotérmica foram preparadas soluções de detergentes puros e suas misturas, em várias proporções, em água ou em NaBr (0,005 ou 0,1 mol/L). As concentrações das soluções de detergentes puros foram de: 0,003 mol/L para HPS em água; 0,04, 0,01 e 0,001 mol/L para CTAB em água, em NaBr 0,005 e 0,1 mol/L, respectivamente; 0,04 mol/L para soluções de DPS; 0,25 mol/L para DTAB em água e em NaBr 0,005 mol/L e 0,07 mol/L de DTAB em NaBr 0,1 mol/L. Os volumes das injeções foram de: 1 a 10 μ L para HPS; 3 μ L para CTAB; 8 μ L para DPS e 5 μ L para DTAB. Para misturas HPS/CTAB foram preparadas soluções nas seguintes concentrações: 0,005 mol/L em água e 0,001 mol/L em NaBr. Os volumes das injeções variavam de 1 a 10 μ L, respectivamente para concentrações finais abaixo e acima da CMC. Para misturas DPS/DTAB as soluções utilizadas eram de 0,2 mol/L da mistura em

água e 0,005 mol/L de NaBr e 0,2 mol/L da misturarem NaBr 0,1 mol/L. Nestas misturas os volumes injetados variaram de 2 a 20 μ L. Em todos os casos o número de injeções variava de 30 a 50 (até que se atingisse concentrações bem acima da CMC), o tempo entre cada injeção foi de 5 minutos e a velocidade de agitação foi de 270 rpm.

Após o preparo as soluções foram colocadas sob agitação e pressão reduzida, com o auxílio de uma bomba de vácuo, por dez minutos a fim de se extrair o ar dissolvido, já que bolhas de ar podem ocasionar erros nas medidas de calor.

A análise dos dados foi efetuada através do programa MicroCal ORIGIN®.

Figura 13: Titulação de uma solução 0,04 mol/L de DPS em 1,47 mL de água: A) Curva de diferença de potência contra o tempo. B) Entalpia de diluição obtida pela integral normalizada dos picos da curva A (ver texto).

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Caracterização físico-química das micelas mistas

3.1.1 – Resultados

3.1.1.1 – Medidas de tensão superficial

A fim de determinar a concentração micelar crítica das diferentes misturas, curvas de tensão superficial (γ) em função da concentração total de detergentes foram obtidas para as seguintes misturas: HPS/CTAB em água, 0,005 e 0,1 mol/L de NaBr; DPS/DTAB em água e em 0,1 mol/L de NaBr e misturas HPS/CTAC e HFC/CTAB em água. Resultados obtidos em triplicata mostraram que os erro experimental na determinação da CMC é inferior a 15%.

Os valores de CMC obtidos para os diferentes surfatantes puros, são apresentados na tabela 1. Como observado para outros anfífilicos (Mukerjee, 1967), a CMC dos surfatantes iônicos diminui sensivelmente com a adição de sal, chegando a atingir um valor próximo ao dos surfatantes zwitteriônicos quando a concentração de NaBr é de 0,1 mol/L. Já para os surfatantes zwitteriônicos a CMC praticamente não muda mesmo em altas concentrações de sal.

Na figura 14 são apresentadas as isotermas de tensão superficial para HPS, CTAB e uma mistura com 50% de cada um dos dois detergentes em água. Para os surfatantes puros observa-se apenas uma quebra na curva de tensão superficial em função da concentração de detergente. Para a mistura a curva apresenta duas quebras distintas, a primeira a uma concentração próxima à CMC do HPS puro, quando γ atinge um patamar, e a segunda a uma concentração próxima à CMC do CTAB, quando γ volta a diminuir com o aumento do logarítmo da concentração total dos surfatantes. A primeira quebra certamente corresponde à concentração micelar crítica e será designada por CMC_1 . A segunda quebra (CMC_2) ocorre nas misturas com fração molar de CTAB entre 0,3 e 0,7.

Tabela 1: Valores de CMC para os surfatantes puros obtidos por medidas de tensão superficial.

Surfatante	CMC, mol/L			
	Água	NaBr	NaBr	NaBr
		0,005 mol/L	0,05 mol/L	0,1 mol/L
HPS	$(2,3 \pm 0,3) \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$
HFC	$1,1 \times 10^{-5}$	---	---	---
DPS	$2,1 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-3}$
CTAB	$8,7 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-5}$
CTAC	$1,2 \times 10^{-3}$	---	---	---
DTAB	$(1,3 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-2}$	$3,5 \times 10^{-3}$

Na tabela 2 são apresentados os valores de CMC_1 e CMC_2 obtidos para as diferentes misturas HPS/CTAB em água. Também são apresentados os valores da concentração de cada componente nas duas concentrações críticas, que é calculada segundo as equações:

$$[HPS] = (1 - X_{CTAB}) CMC_{1(2)} \quad \text{e} \quad [CTAB] = X_{CTAB} CMC_{1(2)} \quad (28)$$

Pode-se observar que com até 70% de CTAB a CMC_1 é da ordem da CMC do HPS puro ($2,4 \times 10^{-5}$ mol/L), sendo que a concentração de HPS na CMC_1 vai de $2,8$ a $1,2 \times 10^{-5}$ mol/L (quando X_{CTAB} vai de 0,05 a 0,95). Na CMC_2 a concentração de CTAB está em torno de 1 a 2×10^{-4} mol/L, que é cerca de 5 a 10 vezes menor do que a CMC do CTAB puro. É importante notar que a determinação da CMC_2 é menos exata do que a CMC_1 , já que a diferença entre as inclinações das retas definidas antes e após esta concentração crítica é muito pequena. Assim, é mais correto pensar na CMC_2 como uma faixa de concentração e não como um valor preciso.

Na figura 15 são apresentadas as isotermas obtidas para a mistura HPS/CTAB com 50% de cada um dos surfatantes em soluções com diferentes concentrações de NaBr. Observa-se que com apenas $0,005$ mol/L de sal não aparece mais a segunda quebra correspondente à CMC_2 .

Os valores de CMC para as misturas HPS/CTAB em diferentes concentrações de NaBr são mostrados na tabela 3. Na presença de $0,1$ mol/L de NaBr os valores de CMC são praticamente iguais (cerca de 2×10^{-5} mol/L) qualquer que seja a composição da mistura.

A adição de sal não afeta os valores de tensão superficial na CMC (γ_{CMC}) para HPS puro, enquanto que para CTAB γ_{CMC} diminui significativamente (tabela 4). Isto é esperado uma vez que a adição de sal deve diminuir a repulsão entre as cabeças polares (positivamente carregadas) das moléculas de CTAB presentes na interface ar/solução, diminuindo a área ocupada por cada monômero e aumentando a concentração superficial dos mesmos, o que provoca um aumento na eficiência do surfatante em diminuir a tensão superficial da água (Rosen,

1989). Como para nenhuma mistura γ_{CMC} é menor do que para os detergentes puros, não há neste sistema um efeito sinérgico na eficácia da redução da tensão superficial da água (Hua e Rosen, 1982, Rosen, 1976 e 1989).

Misturas HPS/CTAC e HFC/CTAB em água apresentaram um comportamento semelhante ao do sistema HPS/CTAB. Os valores de CMC_1 e CMC_2 obtidos para estas misturas são mostrados na tabela 5.

Figura 14: Isotermas de tensão superficial para HPS, CTAB e uma mistura HPS/CTAB (50%:50%) em água.

Figura 15: Isotermas de tensão superficial para misturas HPS/CTAB (50%:50%) em diferentes concentrações de NaBr.

Tabela 2: Valores de CMC_1 e CMC_2 para misturas HPS/CTAB em água, obtidos por medidas de tensão superficial.

X_{CTAB}	CMC_1 , 10^5 mol/L	$[HPS]_{CMC1}^a$, 10^5 mol/L	$[CTAB]_{CMC1}^b$, 10^5 mol/L	CMC_2 , 10^4 mol/L	$[HPS]_{CMC2}$, 10^4 mol/L	$[CTAB]_{CMC2}$, 10^4 mol/L
0,0	2,3±0,3	---	---	---	---	---
0,05	2,9	2,8	0,1	---	---	---
0,10	2,9±0,4	2,6	0,3	---	---	---
0,30	3,0	2,1	0,9	3,1	2,17	0,93
0,40	3,5	2,1	1,4	6,8	4,08	2,72
0,50	3,0±0,8	1,5	1,5	5,8±1,6	2,9	2,9
0,70	3,9±0,4	1,2	2,7	3,9	1,17	2,73
0,80	7,1	1,4	5,7	---	---	---
0,90	13±1	1,3	12	---	---	---
0,95	23±5	1,2	22	---	---	---
1,00	87	---	---	---	---	---

Obs.: a) $[HPS] = (1 - X_{CTAB}) CMC_{1(2)}$; b) $[CTAB] = X_{CTAB} CMC_{1(2)}$.

Tabela 3: Efeito da concentração de NaBr nos valores de CMC para misturas HPS/CTAB.

X_{CTAB}	CMC, 10^5 mol/L		
	água	NaBr 0,005 mol/L	NaBr 0,1 mol/L
0,0	2,3±0,3	2,4	1,8
0,05	2,9	2,3	2,2
0,10	2,9±0,4	2,7	2,2
0,30	3,0	2,2	2,2
0,50	3,0±0,8	3,6	2,1
0,70	3,9±0,4	4,5	2,9
0,90	13±1	8,4	2,8
0,95	23±5	14	3,7
1,0	87	20	2,5

Tabela 4: Valores de tensão superficial na CMC para misturas HPS/CTAB.

X_{CTAB}	$\gamma_{\text{CMC}}, \text{ mN/m}$		
	Água	NaBr 0,005 mol/L	NaBr 0,1 mol/L
0,0	38,2	36,5	37,9
0,05	37,0	36,0	37,0
0,10	37,4 $\pm$ 1,0	36,5	37,7
0,30	39,2	36,0	36,5
0,50	40,0 $\pm$ 1,0	36,8	36,0
0,70	39,3	36,5	34,1
0,90	41,6 $\pm$ 1,3	36,5	33,9
0,95	40,7	35,7	33,1
1,0	39,0	36,3	33,9

Tabela 5: Valores de CMC para misturas HPS/CTAC e HFC/CTAB em água obtidos por medidas de tensão superficial.

X_{CTAX}	HPS/CTAC		HFC/CTAB	
	CMC ₁ , 10 ⁵ mol/L	CMC ₂ , 10 ⁴ mol/L	CMC ₁ , 10 ⁵ mol/L	CMC ₂ , 10 ⁴ mol/L
0,0	2,1	---	1,0	---
0,1	2,3	---	---	---
0,20	---	---	1,2	---
0,30	2,4	4,7	---	---
0,50	3,2	7,0	1,8	2,5
0,70	4,5	---	---	---
0,90	13	24	5,8	9,9
0,95	---	---	10	15
1,0	130	---	87	---

Na figura 16 são apresentadas as isotermas de tensão superficial para o sistema DPS/DTAB em água. O efeito de 0,1 mol/L de NaBr em uma mistura contendo a mesma proporção dos dois surfatantes, pode ser observado na figura 17.

Observa-se que misturas DPS/DTAB apresentam um mínimo no valor de γ , na região da CMC, não observado para os detergentes puros (figura 17). Este mínimo, é mais pronunciado para uma mistura com cerca de 50% de cada detergente, chegando a provocar uma diminuição de 2,4 mN/m com relação ao valor obtido para altas concentrações. Assim, estas misturas apresentam, numa dada concentração, um valor de tensão superficial um pouco menor que dos surfatantes puros. A adição de 0,1 mol/L de NaBr diminui em muito o efeito de mínimo de γ na CMC, já que a presença de sal reduz a repulsão entre as moléculas presentes na superfície, diminuindo ainda mais o valor de tensão superficial acima da CMC (figura 17).

A observação deste tipo de mínimo em soluções de vários surfatantes tem sido reportada na literatura (Miles e Shedlovsky, 1944 e Addison e Hutchinson, 1948), e é largamente aceito que sua causa é devido a presença de uma impureza com alta atividade superficial (Elworthy e Mysels, 1966). Nestes casos, existem duas propostas para a determinação da CMC por tensão superficial (Shi-Yow et al 1999). A primeira, que corresponde à definição de CMC proposta por Phillips (1955), considera como CMC o ponto de máxima curvatura ou o ponto onde a terceira derivada da propriedade medida (neste caso, γ) é igual a zero (Moroi, 1992). A segunda proposta admite como CMC o ponto de intersecção entre duas retas extrapoladas antes e após a formação das micelas (Lyons et al, 1993 e Baade e Mueller-Goymann, 1994). Neste trabalho, será considerada a primeira proposta, que corresponde ao ponto de mínimo apresentado na curva de γ versus a concentração, apesar da dificuldade de se estabelecer com precisão este ponto.

Os resultados de CMC e da concentração a partir da qual a tensão superficial passa a ser constante ($C_{\gamma=cte}$) para as várias misturas estudadas, em água e em 0,1 mol/L de NaBr, são respectivamente

apresentadas nas tabelas 6 e 7. Em água, a CMC das misturas aumenta com o aumento da fração molar de DTAB, principalmente a partir de 70%. Os valores de [DTAB] para $C_{\gamma=cte}$ são sempre menores do que a CMC do DTAB puro. A adição de 0,1 mol/L de sal faz com que a CMC do DTAB, e de todas as misturas, se tornem muito próxima à do DPS e a diferença entre $C_{\gamma=cte}$ e a CMC diminui consideravelmente.

Nas tabelas 8 e 9 são apresentados os valores da tensão superficial para concentrações acima da CMC, no ponto de mínimo (CMC) e a diferença entre estes dois valores.

Tabela 6: Valores de CMC, $C_{\gamma=cte}$ e da concentração de cada constituinte presente na mistura DPS/DTAB em água.

X_{DTAB}	CMC, 10 ³ mol/L	[DPS] _{CMC} ^a , 10 ³ mol/L	[DTAB] _{CMC} ^b , 10 ³ mol/L	$C_{\gamma=cte}$, 10 ³ mol/L	[DPS] _{$C_{\gamma=cte}$} ^c , 10 ³ mol/L	[DTAB] _{$C_{\gamma=cte}$} ^d , 10 ³ mol/L
0,0	2,1	---	---	---	---	---
0,05	2,0	1,9	0,1	---	---	---
0,10	2,2	2,0	0,2	4,4	4,0	0,4
0,30	2,7±0,1	2,0	0,7	4,4±0,6	3,0	1,4
0,45	3,2	1,8	1,4	5,9	3,2	2,7
0,50	3,4	1,8	1,8	5,9	2,9	3,0
0,55	4,0	1,2	2,8	5,1	2,3	2,8
0,70	5,0	1,5	3,5	6,7	2,0	4,7
0,90	7,6	7,6	6,8	10,1	1,0	9,1
0,95	10	0,5	9,5	13,7	0,7	13
1,00	13±2	---	---			

Obs.: a) $[DPS]_{CMC} = (1-X_{DTAB}) CMC$; b) $[DTAB]_{CMC} = X_{DTAB} CMC$; $[DPS]_{C_{\gamma=cte}} = (1-X_{DTAB}) C_{\gamma=cte}$ e d) $[DTAB]_{C_{\gamma=cte}} = X_{DTAB} C_{\gamma=cte}$.

Figura 16: Isotermas de tensão superficial para DPS, DTAB e uma mistura DPS/DTAB (50%:50%) em água.

Figura 17: Isotermas de tensão superficial, para misturas DPS/DTAB (50%:50%) na ausência e na presença de NaBr 0,1 mol/L.

Tabela 7: Valores de CMC, $C_{\gamma=cte}$ e da concentração de cada constituinte presente na mistura DPS/DTAB em NaBr 0,1 mol/L.

X_{DTAB}	CMC, 10^3 mol/L	$[DPS]_{CMC}^a$, 10^3 mol/L	$[DTAB]_{CMC}^b$, 10^3 mol/L	$C_{\gamma=cte}$, 10^3 mol/L	$[DPS]_{C_{\gamma=cte}}^c$, 10^3 mol/L	$[DTAB]_{C_{\gamma=cte}}^d$, 10^3 mol/L
0,0	$1,4 \pm 0,2$	---	---	---	---	---
0,10	1,5	1,35	0,15	---	---	---
0,30	1,6	1,1	0,5	---	---	---
0,45	2,4	1,3	1,1	3,6	2,0	1,6
0,50	$2,0 \pm 0,1$	1,0	1,0	$2,8 \pm 0,1$	1,4	1,4
0,55	2,4	1,1	1,3	4,5	2,0	2,4
0,70	2,1	0,6	1,5	3,5	1,1	2,4
0,90	3,4	0,3	3,1	5,1	0,5	4,6
0,95	3,1	0,2	2,9	---	---	---
1,00	3,5	---	---	---	---	---

Obs.: a) $[DPS]_{CMC} = (1 - X_{DTAB}) \text{ CMC}$; b) $[DTAB]_{CMC} = X_{DTAB} \text{ CMC}$; $[DPS]_{C_{\gamma=cte}} = (1 - X_{DTAB}) C_{\gamma=cte}$ e d) $[DTAB]_{C_{\gamma=cte}} = X_{DTAB} C_{\gamma=cte}$.

Tabela 8: Valores de tensão superficial na CMC, γ_{CMC} , tensão superficial a altas concentrações de mistura (γ_{cte}) e a diferença entre estes dois valores para as misturas DPS/ DTAB em água.

X_{DTAB}	γ_{CMC} , mN/m	γ_{cte} , mN/m	$(\gamma_{cte}-\gamma_{CMC})$, mN/m
0,0	39,7	---	---
0,05	39,2	39,2	0,0
0,10	38,1	39,3	1,2
0,30	37,7	39,5	1,8
0,45	37,7	39,3	1,6
0,50	37,3	38,5	2,4
0,55	36,3	39,0	1,9
0,70	37,9	39,1	1,1
0,90	38,8	38,6	0,3
0,95	38,2	38,2	0,4
1,0	39,2	---	---

Tabela 9: Valores de tensão superficial na CMC, γ_{CMC} , tensão superficial a altas concentrações de mistura (γ_{cte}) e a diferença entre estes dois valores para as misturas DPS/ DTAB em NaBr 0,1 mol/L.

X_{DTAB}	γ_{CMC} , mN/m	γ_{cte} , mN/m	$(\gamma_{cte}-\gamma_{CMC})$, mN/m
0,0	39,7	---	---
0,10	38,1	38,7	0,6
0,30	37,9	38,0	0,1
0,45	37,0	37,8	0,3
0,50	36,9 $\pm$ 0,4	37,7 $\pm$ 0,2	0,6
0,55	36,3	37,7	1,0
0,70	37,1	37,3	0,2
0,90	35,7	36,7	1,0
0,95	36,7	---	---
1,0	36,5	---	---

3.1.1.2 – Medidas de condutividade e determinação da constante de dissociação iônica (α)

Medidas de condutividade em função das concentrações molares de surfactantes foram realizadas em várias misturas de DPS/DTAB e HPS/CTAB(C), bem como para os detergentes iônicos puros, em água e em solução de NaBr ou NaCl (0,005 mol/L).

Na tabela 10 são apresentados os valores de CMC e α obtidos para os detergentes catiônicos puros. Como é esperado a CMC diminui com a adição de sal (Rosen, 1989). Já a variação de α não é significativa, com exceção do CTAC, que apresenta valores de 0,37 e 0,32 respectivamente para água e 0,005 mol/L de NaCl.

É interessante notar que os valores de CMC e α para o CTAC não diferem significativamente quando medidos em tampão (TRIS e TRIS/HCl) e na solução de NaCl. Nos três casos a concentração de Cl^- está em torno de 0,005 mol/L, o que indica que o íon tris(hidroximetil)aminometano que compõe o tampão não deve interferir na composição interfacial, já que seu efeito é o mesmo que o de uma solução de NaCl de força iônica idêntica. Quina (1980) verificou que o tampão Tris/HBr também não interage com micelas de CTAB.

Nas figuras 18 e 19 são apresentadas as medidas de condutividade, κ , em função da concentração de anfílicos para misturas HPS/CTAB e DPS/DTAB, respectivamente, em água. Observa-se que a transição entre as duas retas que definem as regiões de concentração acima e abaixo da CMC é cada vez mais suave com o aumento da fração molar do detergente zwitteriônico e, conseqüentemente, fica cada vez mais difícil determinar o ponto correspondente a CMC. Observa-se que para uma misturas DPS/DTAB com 30% de DPS já não é possível estabelecer um ponto de quebra na curva κ vs. concentração. As curvas obtidas para as demais misturas apresentaram o mesmo comportamento, quer seja em água ou em 0,005 mol/L de sal.

Tabela 10: Valores de CMC e α obtidos para os surfatantes iônicos puros por medida de condutividade em função da concentração, em diferentes condições de meio.

Surfatante	Condição	CMC, mol/L	α
DTAB	água	$1,6 \times 10^{-2}$	0,26
	NaBr 0,005 mol/L	$1,3 \times 10^{-2}$	0,28
CTAB	água	$1,0 \times 10^{-3}$	0,23
	NaBr 0,005 mol/L	$(3,0 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	$0,24 \pm 0,1$
CTAC	água	$1,5 \times 10^{-3}$	0,37
	NaCl 0,005 mol/L	$6,6 \times 10^{-4}$	0,32
	TRIS/HCl 0,005 mol/L	$6,6 \times 10^{-4}$	0,31
	TRIS 0,01 mol/L pH 8,1	$8,3 \times 10^{-4}$	0,30
	ajustado com HCl		

Tabela 11: Valores de S_1 para micelas catiônicas puras, obtidos através do gráfico κ versus concentração molar.

surfatante	condição	S_1 , $\mu S L mol^{-1}$
CTAC	água	98842
	NaCl (0,005 mol/L)	99402
CTAB	água	83124
	NaBr (0,005 mol/L)	89101
DTAB	água	81913
	NaBr (0,005 mol/L)	78373

Figura 18: A) Valores de condutividade em função da concentração para misturas HPS/CTAB em água. B) Ampliação da região próxima à CMC.

Figura 19: Valores de condutividade em função da concentração para misturas DPS/DTAB em água.

Para todas as misturas, os valores de α (em função da concentração de surfatantes) foram determinados através da razão entre a primeira derivada da curva κ versus a concentração do surfatante catiônico (S_2) e o coeficiente angular da reta obtida (S_1) a concentrações abaixo da CMC (ver materiais e métodos página 31). Em misturas DPS/DTAB ricas em surfatante zwitteriônico e nas misturas HPS/CTAB(C), foi utilizado como valor de S_1 o coeficiente angular da reta obtida para o detergente catiônico

puro, uma vez que nestes casos só foi possível medir um incremento de κ a uma concentração maior do que a CMC. O fato de alguns valores de α serem maiores do que 1 pode ser devido à escolha do valor de S_1 usado no cálculo, por exemplo, no caso de DTAB em água S_1 é um pouco menor ($81913 \mu\text{S L mol}^{-1}$) do que o coeficiente angular obtido para a mistura com 50% de cada surfatante ($83124 \mu\text{S L mol}^{-1}$). De qualquer forma, como já foi discutido na parte referente a materiais e métodos (ver página 32), esta diferença é inferior ao erro experimental. Na tabela 11 são apresentados os valores de S_1 para os surfatantes iônicos nas diferentes condições experimentais.

Na figura 20 é apresentada a variação de κ e α em função da concentração de surfatante catiônico para misturas de HPS/CTAB, com 20 e 90% de detergente zwitteriônico. Observa-se que, para a mistura rica em CTAB, existe uma mudança abrupta na taxa de variação de κ em função da concentração. Esta mudança ocorre em torno de 1 a $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ de detergente positivo, que está próximo ao valor da CMC do CTAB. A partir desta faixa de concentração, α diminui rapidamente com a concentração tendendo a um valor constante. No caso da mistura rica em HPS, a taxa de variação de κ muda de maneira mais suave e não chega a atingir um valor constante nas concentrações estudadas. Um comportamento semelhante pode ser observado no sistema DPS/DTAB (figura 21).

A dependência de α em função da concentração total de detergentes e de detergente catiônico para outras misturas de HPS/CTAB em água, é mostrada na figura 22. Na figura 23 são apresentados os valores obtidos para misturas de HPS/CTAB na presença de $0,005 \text{ mol/L}$ de NaBr. Observa-se que em misturas ricas em HPS α é sempre maior. A adição de sal diminui os valores de α , principalmente das misturas ricas em surfatante zwitteriônico, minimizando sua variação com a concentração total de anfífilos. Misturas HPS/CTAC apresentaram o mesmo comportamento, assim como as misturas DPS/DTAB.

Figura 20: Dependência de κ e de α com a concentração de detergente catiônico para mistura HPS/CTAB. A) 20% de HPS, B) 90% de HPS.

Figura 21: Dependência de κ e de α com a concentração de detergente catiônico para mistura DPS/DTAB. A) 30% de DPS, B) 70% de DPS.

Figura 22: Mistura HPS/CTAB em água. Variação de α em função da concentração de detergente. A) concentração total de mistura, B) concentração do surfatante iônico.

Figura 23: Mistura HPS/CTAB em 0,005 mol/L de NaBr. Variação de α em função da concentração de detergente. A) concentração total de mistura, B) concentração do surfatante iônico.

Os valores de α obtidos para as várias misturas estudadas são apresentados nas tabelas 12 a 17.

Algumas medidas foram repetidas (três vezes) a fim de verificar sua reprodutibilidade. A diferença entre os valores obtidos chega, no máximo, a 13% no caso das misturas ricas em detergente zwitteriônico e em mais baixa concentração. Em todos os casos pode-se verificar que α diminui com o aumento da concentração de detergente e com o aumento da fração molar de detergente positivo em solução. A variação com a concentração é mais crítica para misturas ricas em detergente zwitteriônico, uma vez que, para misturas ricas em detergente iônico α já atinge um valor constante em baixas concentrações (cerca de 10^{-3} mol/L para misturas HPS/CTAB(C) e, cerca de 0,02 mol/L para uma mistura DPS/DTAB com 10% de surfatante zwitteriônico).

Nas figuras 24 e 25 são apresentados valores de α em função da fração molar de surfatante catiônico para misturas HPS/CTAB e DPS/DTAB, respectivamente. Observa-se que a adição de 0,005 mol/L de sal diminui o valor de α para misturas ricas em surfatante zwitteriônico, aproximando-o dos valores obtidos para as misturas ricas em surfatantes iônicos e diminuindo portanto, a dependência deste parâmetro com a composição da mistura.

Leiva (1989) também determinou valores de α para misturas HPS/CTAB em água através de medidas de condutividade, utilizando a aproximação proposta por Lianos e Lang (1983). No trabalho de Leiva (1989), os valores de condutividade em função da concentração bem acima da CMC foram aproximados por uma equação de reta, obtendo-se, portanto, um único valor de α que coincide, com os que aqui são apresentados para concentrações de mistura acima de 0,01 mol/L.

Tabela 12: Valores de α obtidos por medidas de condutividade para misturas HPS/CTAB em água.

[HPS+CTAB], mol/L				
X_{CTAB}	0,01	0,02	0,04	0,06
0,05	0,89	0,71	0,51	0,45
0,10	0,66±0,02	0,54±0,05	0,41±0,02	0,32
0,20	0,56	0,46	0,40	-
0,30	0,44±0,02	0,39±0,02	0,34±0,01	0,31±0,01
0,40	0,40	0,37	0,34	0,30
0,50	0,37±0,03	0,34±0,03	0,30±0,02	0,27
0,60	0,34	0,31	0,28	0,25
0,70	0,30	0,30	0,29	0,28
0,80	0,26	0,25	0,26	0,24
0,85	0,25	0,25	0,25	0,25
0,90	0,25	0,24	0,24	0,24
0,95	0,23	0,23	0,24	0,25
1,00	0,23	0,23	0,23	0,23

Tabela 13: Valores de α obtidos por medidas de condutividade para misturas HPS/CTAC em água.

[HPS+CTAC], mol/L				
X_{CTAC}	0,01	0,02	0,04	0,06
0,05	0,77	0,69	0,61	0,55
0,10	0,67±0,06	0,60±0,05	0,51±0,07	0,49±0,07
0,20	0,60	0,53	0,46	0,43
0,30	0,51±0,05	0,47±0,04	0,42±0,03	0,39±0,03
0,40	0,48	0,45	0,41	0,40
0,50	0,40±0,02	0,39±0,02	0,37±0,02	0,37±0,02
0,60	0,34	0,33	0,32	0,32
0,70	0,33	0,33	0,33	0,33
0,80	0,32	0,31	0,30	0,31
0,90	0,32±0,01	0,30	0,28±0,01	0,29±0,02
0,95	0,19	0,19	0,20	0,20
1,00	0,37	0,37	0,37	0,37

Tabela 14: Valores de α obtidos obtidos por medidas de condutividade para misturas HPS/CTAB em NaBr 0,005 mol/L.

[HPS+CTAB], mol/L				
X_{CTAB}	0,01	0,02	0,04	0,06
0,10	0,34	0,32	0,27	0,22
0,15	0,40	0,33	0,28	0,24
0,20	0,37	0,35	0,29	0,23
0,30	0,29	0,28	0,25	0,23
0,40	0,27	0,26	0,24	0,22
0,50	0,24	0,24	0,22	0,21
0,60	0,23	0,23	0,22	0,21
0,70	0,22	0,21	0,21	0,21
0,80	0,25	0,25	0,25	0,25
0,85	0,24	0,23	0,24	0,24
0,90	0,24	0,24	0,25	0,26
0,95	0,24	0,23	0,24	0,24
1,00	0,21	0,21	0,21	0,21

Tabela 15: Valores de α obtidos obtidos por medidas de condutividade para misturas HPS/CTAC em NaCl 0,005 mol/L.

[HPS+CTAC], mol/L				
X_{CTAC}	0,01	0,02	0,04	0,06
0,05	0,41	0,39	0,35	0,31
0,10	0,46	0,43	0,39	0,35
0,15	0,55	0,50	0,44	0,41
0,20	0,68	0,54	0,34	0,29
0,25	0,50	0,48	0,44	0,41
0,30	0,41	0,39	0,36	0,33
0,40	0,43	0,43	0,40	0,48
0,50	0,34	0,33	0,33	0,32
0,60	0,32	0,31	0,31	0,31
0,70	0,22	0,22	0,22	0,23
0,80	0,30	0,30	0,30	0,31
0,85	0,33	0,33	0,34	0,35
0,90	0,24	0,25	0,25	0,26
0,95	0,24	0,24	0,25	0,26
1,00	0,32	0,32	0,32	0,32

Tabela 16: Valores de α obtidos obtidos por medidas de condutividade para misturas DPS/DTAB em água.

X_{DTAB}	[DPS+DTAB], mol/L				
	0,01	0,02	0,03	0,05	0,08
0,05	0,76	0,61	0,56	0,48	0,39
0,10	0,82±0,06	0,68±0,04	0,56±0,03	0,46±0,03	0,39±0,02
0,30	0,71±0,01	0,53±0,01	0,45±0,04	0,37±0,02	0,30±0,01
0,50	0,73±0,04	0,50±0,02	0,40±0,02	0,33±0,01	0,3
0,70	0,73	0,45	0,36	0,23	0,23
0,90	0,80	0,36	0,29	0,26	0,27
0,95	-	0,33	0,27	0,25	0,25
1,00	-	0,26	0,26	0,26	0,26

Tabela 17: Valores de α obtidos obtidos por medidas de condutividade para misturas DPS/DTAB em NaBr 5 mmol/L.

X_{DTAB}	[DPS+DTAB], mol/L				
	0,01	0,02	0,03	0,05	0,08
0,10	0,54	0,46	0,42	0,36	0,29
0,30	0,64	0,49	0,41	0,36	0,31
0,50	0,64	0,45	0,35	0,33	0,31
0,70	0,63	0,43	0,35	0,31	0,30
0,90	0,63	0,42	0,34	0,31	0,29
0,95	0,92	0,30	0,27	0,26	0,28
1,00	-	0,28	0,28	0,28	0,28

Figura 24: Mistura HPS/CTAB. Variação de α em função da fração molar de surfatante catiônico para diferentes concentrações de detergentes em cada mistura. A) água, B) 0,005 mol/L de NaBr.

Figura 25: Mistura DPS/DTAB. Variação de α em função da fração molar de surfatante catiônico para diferentes concentrações de detergentes em cada mistura.. A) água, B) 0,005 mol/L de NaBr.

3.1.1.3 – Titulação calorimétrica isotérmica

As figuras 26 e 27 apresentam as curvas de titulação calorimétrica (ver Materiais e Métodos, página 40) para os surfatantes puros em diferentes concentrações de NaBr. Os valores de CMC e de entalpia de micelização (ΔH_m) são apresentados na tabela 18.

Como já verificado nas medidas de tensão superficial, a CMC dos detergentes zwitteriônicos determinada por calorimetria praticamente não se altera com a adição de sal, enquanto que para os detergentes catiônicos diminui consideravelmente e, conforme esperado (Rosen, 1989), de maneira mais pronunciada para o surfatante de maior cauda hidrofóbica (CTAB).

A variação de entalpia de micelização praticamente não muda com a adição de sal para os surfatantes catiônicos e é mais negativa para CTAB do que para DTAB. Para o HPS ΔH_m parece aumentar com sal, embora para este detergente, devido o baixo valor de sua CMC, o erro na determinação seja relativamente elevado (cerca de 10%).

Um comportamento interessante é observado para o DPS com a adição de sal (figura 27). Ao contrário dos demais detergentes, ΔH_m para o DPS em água é positivo, indicando que a formação de micelas nesta temperatura (30°C) é um processo endotérmico, e portanto, dirigido apenas pelo aumento de entropia do sistema. Com a adição de sal o calor absorvido na micelização vai diminuindo e o processo passa a ser exotérmico, quando a concentração molar de NaBr é maior do que 0,06 mol/L.

As curvas de titulação calorimétrica para misturas DPS/DTAB em água são apresentadas na figura 28. A adição de 10% do surfatante zwitteriônico diminui o valor de ΔH_m e aumenta a faixa de concentração onde ocorre a transição entre a desmicelização e a simples diluição de micelas. A partir de 30% de DPS começa a ocorrer uma transição endotérmica a concentrações mais baixas, indicada por um aumento brusco de ΔH até atingir um máximo, após o qual a variação de entalpia começa a cair com o aumento da concentração da mistura de surfatantes, tendendo a zero.

Figura 26: Curvas de titulação calorimétrica para surfatante catiônico puro em diferentes concentrações de NaBr. A) DTAB, B) CTAB.

Figura 27: Curvas de titulação calorimétrica para surfatante zwitteriônico puro em diferentes concentrações de NaBr. A: DPS, B: HPS.

Tabela 18: Valores de CMC e ΔH_m obtidos por titulação calorimétrica isotérmica para os surfatantes puros.

Surfatante	água		NaBr 0,005 mol/L		NaBr 0,1 mol/L	
	CMC, mol/L	ΔH_m , kcal/mol	CMC, mol/L	ΔH_m , kcal/mol	CMC, mol/L	ΔH_m , kcal/mol
DTAB	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$-0,97 \pm 0,09$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$-1,00 \pm 0,03$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	-1,1
CTAB	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$-2,7 \pm 0,3$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$-3,0 \pm 0,1$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	-2,5
DPS	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$+0,25 \pm 0,01$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	+0,20	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$-0,048 \pm 0,003$
HPS	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$-1,4 \pm 0,2$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$-1,5 \pm 0,1$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$-1,9 \pm 0,2$

Obs.: Os erros experimentais correspondem ao desvio padrão obtido para três medidas.

Conforme aumenta a fração molar de DTAB, esta transição endotérmica também aumenta e a curva se aproxima em forma da curva calorimétrica do DPS puro. Em resumo, uma mistura contendo até 10% de um dos surfatantes, a curva de titulação calorimétrica é parecida com a curva obtida para o detergente de maior fração molar quando puro, enquanto que misturas de composição intermediária apresentam uma transição endotérmica acentuada, correspondente a CMC. Acima da CMC, a adição da solução mais concentrada contendo a mistura promove uma diminuição suave no valor da entalpia de diluição das micelas mistas.

Nas figuras 29 e 30 são apresentadas as curvas de titulação calorimétrica, obtidas para misturas DPS/DTAB, em 0,005 e 0,1 mol/L de NaBr, respectivamente. Em 0,005 mol/L de sal as curvas são parecidas com as obtidas em água a não ser pelo fato de que a transição endotérmica não ocorre para misturas com mais de 30% de DTAB. Já com 0,1 mol/L de NaBr é observada apenas uma única transição exotérmica, qualquer que seja a composição da mistura.

Figura 28: Curvas de titulação calorimétrica para misturas DPS/DTAB em água.

Figura 29: Curvas de titulação calorimétrica para misturas DPS/DTAB em NaBr 0,005 mol/L.

Figura 30: Curvas de titulação calorimétrica para misturas DPS/DTAB em NaBr 0.1 mol/L.

Os valores de CMC e ΔH_m para misturas DPS/DTAB, obtidos em água e em diferentes concentrações de NaBr, são mostrados na tabela 19.

As curvas de titulação calorimétrica para as misturas HPS/CTAB são apresentadas nas figuras 31 a 32. Misturas ricas em CTAB apresentam curvas complexas, com mais de uma transição, enquanto as com mais de 90% de HPS apresentam uma única transição. É importante ressaltar que para micelas ricas em HPS, não foram realizadas titulações a concentrações mais altas, não sendo possível confirmar a existência ou não de uma segunda transição.

Tabela 19: Valores de CMC e ΔH_m obtidos por titulação calorimétrica isotérmica para a mistura DPS/DTAB.

X_{DTAB}	Água		NaBr 0,005 mol/L		NaBr 0,1 mol/L	
	CMC, 10 ³ mol/L	ΔH_m , kcal/mol	CMC, 10 ³ mol/L	ΔH_m , kcal/mol	CMC, 10 ³ mol/L	ΔH_m , kcal/mol
0,0	3,4	0,25±0,01	3,2	0,20	2,8±0,1	-0,048±0,003
0,05	3,2	0,27	3,2	0,22	2,7	-0,11
0,10	3,5	0,25	3,2	0,19	2,7	-0,16
0,20	3,5	0,25				
0,30	3,8	0,24	3,4	0,13	2,7	-0,35
0,45	4,6	0,15	---	---	2,9	-0,51
0,50	4,5	0,14±0,02	4,5	0,077	2,8	-0,60±0,01
0,55	5,4	0,13	4,6	0,055	2,9	-0,62
0,70	6,6	0,044	8,0	-0,50	3,4	-0,79
0,90	11,6	-0,68±0,04	9,9	-0,76	3,9	-1,0
0,95	13,5	-0,82±0,05	11	-0,87	4,2	-1,1
1,0	16,0	-0,97±0,09	14	-1,00±0,03	4,7	-1,1

Obs.: Os erros experimentais correspondem ao desvio padrão obtido para três medidas.

Misturas contendo 5 ou 10% de HPS, apresentam uma diminuição de ΔH na região da CMC, indicando que a micelização é um processo exotérmico. No entanto, a uma determinada concentração ΔH volta a subir e após atingir um máximo volta novamente a diminuir. Não foi possível acompanhar,

em um mesmo experimento, a diminuição de ΔH até que este atinja um patamar final. O aumento da fração molar de HPS faz com que a diferença entre as concentrações onde ocorrem estas transições seja maior.

O efeito de adição de sal neste sistema é mostrado nas figuras 32 e 33. Tanto em 0,005 quanto em 0,1 mol/L, as curvas de titulação apresentam uma única transição, que é mais larga à medida que se aumenta a fração molar de CTAB.

Na tabela 20, são apresentados os valores de CMC e ΔH_m obtidos para o sistema HPS/CTAB. Nas medidas realizadas em água, foi considerado como CMC a concentração aonde ocorre a primeira transição, e como ΔH_m tomou-se a diferença entre as duas transições observadas. Em solução de NaBr, foi tomado como valor de CMC o ponto onde ΔH começa a diminuir, ou seja, o ponto de início da transição. A razão para isto é que os valores de CMC assim obtidos são mais próximos daqueles obtidos pelas isotermas de tensão superficial (tabela 3) do que os valores obtidos das inflexões da curva uma vez que, nestas condições, a transição ocorre em uma faixa larga de concentração.

Figura 31: Curvas de titulação calorimétrica para misturas HPS/CTAB em água.

Figura 32: Curvas de titulação calorimétrica para misturas HPS/CTAB em NaBr 0,005 mol/L.

Figura 33: Curvas de titulação calorimétrica para misturas HPS/CTAB em NaBr 0,1 mol/L.

Tabela 20: Valores de CMC e ΔH_m obtidos por titulação calorimétrica isotérmica para a mistura HPS/CTAB.

X_{CTAB}	Água		NaBr 0,005 mol/L		NaBr 0,1 mol/L	
	CMC, 10^5 mol/L	ΔH_m , kcal/mol	CMC, 10^5 mol/L	ΔH_m , kcal/mol	CMC, 10^5 mol/L	ΔH_m , kcal/mol
0,0	2,4	-1,4 $\pm$ 0,2	2,5	-1,5 $\pm$ 0,1	2,1	-1,9 $\pm$ 0,2
0,05	4,0	---	---	---	2,4	-1,7
0,10	3,5	-1,3	3,3	-1,5	2,4	-1,6
0,30	3,6	-0,85	3,3	-1,6 $\pm$ 0,1	2,8	-2,0
0,50	3,5	-0,62	3,4	-2,1	4,2	-2,2
0,70	4,1	-0,39	4,2	-2,7	3,9	-2,6
0,90	12	-0,48	9,4	-3,0	2,5	-2,9
0,95	26	-0,33	13	-3,1	4,5	-2,9
1,0	110	-2,7 $\pm$ 0,3	25	-3,0 $\pm$ 0,1	4,5	-2,5

Obs.: Os erros experimentais correspondem ao desvio padrão obtido para três medidas.

3.1.1.4 – Concentração de contra-íons na superfície micelar

A concentração molar interfacial de contra-íons, $[X^-]_b$ (expressa em moles de contra-íon por litro de interface), foi determinada para os detergentes puros e para misturas de HPS/CTAB(C) e HFC/CTAB(C), em várias frações molares e em concentrações da mistura de detergente variando entre 0,01 e 0,1 mol/L. Para cada mistura $[X^-]_b$ foi determinada em água e em 0,005 mol/L de NaBr(Cl). Em todos os casos foi adicionado HBr ou HCl (2×10^{-4} mol/L), uma vez que a reação de dediazonização em meio ácido fornece exclusivamente o produto de substituição (Chaudhuri et al, 1993).

Nos anexos C a J são apresentados os resultados obtidos. Em todos os casos $[X^-]_b$ tende a aumentar como aumento da concentração molar total de anfifílicos sendo este aumento maior para misturas onde a fração molar de detergente catiônico é maior. Esta variação se mostrou mais pronunciada nas soluções em que a força iônica é menor, ou seja, nas soluções em que não houve adição de sal.

Nas figuras 34 e 35 é mostrada a variação de $[X^-]_b$ para misturas de HPS e HFC a 0,01 e 0,1 mol/L em função da fração molar de CTAB(C). Em todos os casos $[X^-]_b$ aumenta com a adição do surfatante positivo e tende a ser maior para Br^- , do que para Cl^- , quando comparadas as soluções com a mesma força iônica. O fato do íon brometo se ligar de maneira mais efetiva em surfatantes positivamente carregados do que Cl^- é bem conhecido na literatura (Abuin et al, 1983 e Cuccovia et al, 1993). Observa-se que nas misturas com HFC (figura 35) a ligação de contra-íons é mais acentuada acima de 20% de detergente positivo. Estas curvas têm um formato próximo ao de uma sigmoide, mostrando que os ânions não se ligam muito bem em micelas ricas deste detergente. Já as curvas das misturas com HPS (figura 34), este efeito é menos pronunciado, e o aumento de $[X^-]_b$ é praticamente linear a partir de 10% de CTAB(C).

Comparando as curvas para as misturas com os dois detergentes zwitteriônicos (figura 36), duas observações são dignas de nota:

1ª) Considerando o mesmo ânion, $[X^-]_b$ é maior para misturas de HFC do que para misturas de HPS quando a fração molar de anfifílico positivo é alta. Para soluções com a fração molar de CTAX menor que 0,5, $[X^-]_b$ passa a ser maior nas misturas contendo HPS. Abaixo de 50% de monômeros positivamente carregados, $[X^-]_b$ é menor para misturas de HFC. Este efeito é mais pronunciado nas soluções com 0,005 mol/L de sal e quando o contra íon é Cl^- .

2ª) As diferenças entre os valores de $[Br^-]_b$ e $[Cl^-]_b$ aumentam com (o aumento da) a fração molar de CTAX, ou seja, com o aumento da carga líquida da micela sugerindo que para micelas ricas em detergente zwitteriônico a seletividade entre os íons Br^- e Cl^- é menor do que em micelas ricas em detergente catiônicos. Pode-se observar também que a queda de seletividade é menos pronunciada para micelas ricas em HPS, surfatante que apresenta sua carga positiva mais próxima a região hidrofóbica.

Para se obter o valor da constante de dissociação, α , a partir dos valores de $[X^-]_b$, nas diferentes misturas, partiu-se do fato que para micelas iônicas, α é constante com relação à concentração (Romsted, 1975). Assim, conhecendo-se o valor de $[X^-]_b$ em diversas concentrações para CTABr(Cl) puro, pode-se calcular a concentração superficial de contra-íons ideal, $[X^-]_b^{ideal}$, em uma dada mistura, através da relação:

$$[X^-]_b^{ideal} = \frac{C_{CTAX}^{mix}}{C_{CTAX}^{puro}} \times [X^-]_b^{CTAX} \quad (29)$$

onde; C_{CTAX}^{puro} é a concentração molar de CTAX puro;

C_{CTAX}^{mix} é a concentração molar de CTAX presente na micela mista com uma dada fração molar de detergente catiônico;

$[X^-]_b^{CTAX}$ é a concentração molar de ânions na superfície da micela de CTAX puro.

O valor de $[X^-]_b^{ideal}$ assim obtido representa uma concentração superficial hipotética, onde a adição de surfatante zwitteriônico não altera a condensação iônica. Seria o caso em que os diferentes surfatantes não

formassem co-micelas, e as micelas de anfifílico zwitteriônico não condensassem ânions presentes em solução, ou ainda, o caso em que na co-micela a interação eletrônica entre os diferentes co-monômeros não altera a condensação iônica promovida pelo surfatante catiônico.

Para uma micela iônica define-se a constante de associação iônica, β , que é dada por:

$$\beta = \frac{\text{Concentração de contra-íons ligados} - \text{CMC}}{\text{Concentração total de contra-íons em solução} - \text{CMC}} \quad (30)$$

ou ainda:

$$\beta = 1 - \alpha \quad (31)$$

Uma vez conhecido o valor de β para CTAX puro, β_{CTAX} , pode-se obter o valor de β para as misturas pela relação:

$$\beta_{\text{mix}} = \frac{[X^-]_b}{[X^-]_b^{\text{ideal}}} \times \beta_{\text{CTAX}} \quad (32)$$

Finalmente, através da equação 14, calcula-se o valor de α .

Os valores de α , e consequentemente β , para CTAB(C) puros foram determinados através do gráfico de condutividade em função da concentração de detergente, em água e solução de NaCl 0,005 mol/L, para serem usados respectivamente nas determinações de α em HCl 2×10^{-4} mol/L com NaCl 0,005 mol/L.

As tabelas 21 e 22 apresentam os valores de α obtidos para as diferentes misturas. Em todos os casos, como é esperado, α diminui com o aumento da fração molar de detergente catiônico, atingindo um valor próximo ao da constante de dissociação para o surfatante catiônico puro quando a fração molar deste está em torno de 70%. Ao se comparar valores para um mesmo contraíon, observa-se que misturas com HPS apresentam uma constante de dissociação menor do que misturas com HFC,

principalmente quando ricas no detergente zwitteriônico. A adição de sal leva a uma diminuição de α .

Tabela 21: Valores de α calculados a partir dos valores de $[X]_b$ para as diferentes misturas. 2×10^{-4} mol/L de HBr(Cl), [mistura] = 0,1 mol/L.

X_{CTA}	HPS/CTAB	HPS/CTAC	HFC/CTAB	HFC/CTAC
0,1	0,46	0,72	1,0	1,0
0,2	0,49	0,65	0,74	0,88
0,3	0,38	0,52	0,57	0,73
0,4	0,36	0,49	0,40	0,62
0,5	0,30	0,43	0,30	0,51
0,6	0,30	0,41	--	0,43
0,7	0,27	0,38	0,23	0,40
0,8	0,25	0,37	0,26	0,38
0,9	0,24	0,37	0,25	0,39
1,0	0,23	0,37	0,23	0,37

Tabela 22: Valores de α calculados a partir dos valores de $[X]_b$ para as diferentes misturas. 2×10^{-4} mol/L de HBr(Cl), 0,005 mol/L de NaBr(Cl), [mistura] = 0,1 mol/L.

X_{CTA}	HPS/CTAB	HPS/CTAC	HFC/CTAB	HFC/CTAC
0,1	0,34	0,54	0,80	0,93
0,2	0,31	0,46	0,62	0,74
0,3	0,33	0,51	0,50	0,61
0,4	0,28	0,42	0,40	0,44
0,5	0,23	0,46	0,29	0,33
0,6	0,21	0,34	0,27	0,29
0,7	0,23	0,35	0,25	0,29
0,8	0,20	0,35	0,23	0,28
0,9	0,25	0,35	0,22	0,30
1	0,21	0,32	0,21	0,32

Figura 34: Concentração superficial de contra-íons em função da fração molar de mistura, para mistura HPS/CTAB(C): A) $[\text{HPS}+\text{CTAB}(\text{C})] = 0,01 \text{ mol/L}$ e B) $[\text{HPS}+\text{CTAB}(\text{C})] = 0,1 \text{ mol/L}$.

Figura 35: Concentração superficial de contra-íons em função da fração molar de mistura, para mistura HFC/CTAB(C): A) [HFC+CTAB(C)] = 0,01 mol/L e B) [HFC+CTAB(C)] = 0,1 mol/L.

Figura 36: Concentração superficial de contra-íons em função da fração molar de mistura. Comparação entre as diferentes misturas: A) em água, B) em NaBr $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. [mistura] = $0,1 \text{ mol/L}$.

3.1.2 – Discussão

3.1.2.1 – Formação das micelas mistas

A análise dos resultados obtidos por condutividade, tensão superficial e titulação calorimétrica isotérmica, fornece informações a respeito do processo de formação das micelas mistas em água e na presença de sal.

Medidas de tensão superficial consistem na observação de uma propriedade da interface líquido-ar da solução micelar, que depende da concentração de monômeros nesta interface e, no caso de misturas, da composição da mesma. Já uma medida de condutividade se refere a uma propriedade relacionada à composição no seio da solução, uma vez que o que determina a condutividade é a presença de espécies eletricamente carregadas em solução, quer sejam íons hidrofílicos (como Br^- e Cl^-), íons anfifílicos (como os monômeros catiônicos) ou micelas carregadas. A titulação calorimétrica ao medir o calor envolvido em cada incremento de concentração da mistura indica qualquer transição (formação de agregado, mudança de estrutura ou de composição etc) e fornece a variação de entalpia envolvida nesta transição. Trata-se, portanto, de uma medida da energia envolvida em qualquer interação ocorrida no sistema. Assim, o estudo de uma mistura de surfatantes pelas três metodologias, visa compreender o processo de formação das micelas mistas de uma maneira mais completa, observando possíveis alterações na interface ar-líquido e na composição dos constituintes presentes em solução, em função da concentração total da mistura ou da composição da mesma.

Observando as figuras 37 e 38, vê-se que as transições observadas nas três metodologias são coincidentes dentro de uma determinada faixa de concentração. Quando γ atinge o ponto de mínimo na mistura DPS/DTAB, ou a primeira CMC na mistura HPS/CTAB, κ ainda cresce linearmente com a concentração. Estes pontos coincidem com a primeira transição observada na curva de titulação calorimétrica. Próximo à

concentração em que a curva de condutividade começa a mudar sua inclinação, γ atinge um patamar na mistura DPS/DTAB e muda de inclinação na mistura HPS/CTAB. Nesta região ΔH começa a diminuir nas duas misturas.

Nas tabelas 23 e 24 são apresentados os valores de CMC obtidos por tensão superficial e calorimetria, e a concentração onde a condutividade deixa de ser linear (C_{κ}) para as misturas DPS/DTAB e HPS/CTAB, em água. Também são mostrados os valores de concentração onde γ atinge um patamar ($C_{\gamma=cte}$) e onde ΔH é máximo ($C_{\Delta Hmax}$) para misturas DPS/DTAB.

As CMC's obtidas pelos dois métodos coincidem, embora os valores obtidos por calorimetria são geralmente um pouco maiores. Nestas concentrações κ é sempre linear com a concentração, o que indica que o surfatante catiônico deve estar em solução na forma de monômeros livres. As exceções são as misturas ricas em um dos surfatantes para misturas HPS/CTAB e ricas no surfatante zwitteriônico para o sistema DPS/DTAB, pois nestes casos κ já deixa de ser linear nas proximidades da CMC.

Medidas de tensão superficial e condutividade, efetuadas em misturas de surfatante aniônico, dodecil sulfato de sódio (SDS), e não-iônico do tipo polioxietileno mostram o mesmo comportamento que misturas de DPS/DTAB (Shi-Yow et al, 1999), ou seja, uma quebra na curva de condutividade em função da concentração, que não coincide com o mínimo obtido na curva de tensão superficial, mas que coincide com o ponto onde γ atinge o valor esperado para o SDS puro.

Para misturas HPS/CTAB, com a fração molar de CTAB entre 0,3 e 0,7, e para misturas DPS/DTAB com pelo menos 30% de DPS, a concentração onde a condutividade começa a mudar a inclinação é da ordem da concentração onde ocorre a segunda quebra na isoterma de tensão superficial (CMC_2) nas misturas HPS/CTAB, e coincide com a faixa de concentração onde γ passa a ser constante nas misturas DPS/DTAB.

Figura 37: Mistura 50% DPS/DTAB em água. Comparação entre os valores obtidos por (●) tensão superficial, (○) condutividade e (▲) titulação calorimétrica.

Figura 38: Mistura 50% HPS/CTAB em água. Comparação entre os valores obtidos por (●) tensão superficial, (○) condutividade e (▲) titulação calorimétrica.

Para estas últimas misturas este ponto também é próximo da concentração onde ΔH atinge um valor máximo. Vale observar que estes valores não são tão precisos já que para determinar um ponto de descontinuidade tão suave, como o que é observado na segunda transição nas curvas de tensão superficial ou de condutividade, seria necessário um grande número de medidas experimentais.

Para uma mistura de surfatantes, a tensão superficial depende da concentração e também da composição da monocamada presente na interface líquido-ar. Portanto, as duas inflexões e o mínimo apresentados, respectivamente pelas misturas HPS/CTAB e DPS/DTAB, em suas isotermas de tensão superficial em água indicam que acima da CMC ocorre uma importante modificação na concentração ou na composição da interface. Levando em consideração o equilíbrio existente entre as moléculas surfatantes presentes em solução na forma monomérica, com as moléculas na forma de agregado micelar e com as presentes na monocamada superficial, deve-se considerar portanto, que a brusca mudança observada no comportamento de γ após a CMC, também deve refletir uma mudança de composição, e talvez até de forma, no agregado micelar.

Todas estas observações levam à conclusão de que para misturas HPS/CTAB, com a fração molar de CTAB entre 0,3 e 0,7, e para misturas DPS/DTAB com pelo menos 30% de DPS, ocorre, na CMC, a formação de micelas zwitteriônicas puras, ou ao menos, tão ricas no detergente zwitteriônico que a fração de detergente catiônico transferido para a fase micelar não é capaz de alterar a taxa de crescimento da condutividade com o aumento da concentração da mistura. A uma determinada concentração acima da CMC, começa ocorrer a micelização do surfatante catiônico, que é o mais solúvel, uma vez que a taxa de variação da condutividade em função da concentração começa a cair, indicando que os íons surfatantes e seus contra-ions estão sendo retirados da fase aquosa. Assim, as mudanças observadas nas isotermas de tensão superficial a concentrações acima da CMC correspondem a micelização do surfatante catiônico.

Um dado importante que corrobora esta hipótese é que, na CMC, a concentração molar de DPS ou HPS é muito próxima a CMC destes detergentes puros (tabelas 2 e 6).

Nas misturas DPS/DTAB em 0,1 mol/L de NaBr e nas misturas HPS/CTAB, mesmo a uma baixa concentração de sal (0,005 mol/L), as curvas calorimétricas apresentam uma única transição (figuras 30, 32 e 33). Aliado ao fato de que nestas condições só é observada uma concentração crítica nas isotermas de tensão superficial, pode-se concluir que, na CMC determinada, ocorre a formação de micelas mistas (Blandamer et al, 1996 e 2000).

Tabela 23: Valores de CMC obtidos por tensão superficial e titulação calorimétrica e a concentração onde a condutividade deixa de ser linear para misturas DPS/DTAB em água, C_K .

X_{DTAB}	CMC_γ 10^3 mol/L	CMC_{cal} 10^3 mol/L	$C_{\gamma=cte}$ 10^3 mol/L	$C_{\Delta H_{max}}$ 10^3 mol/L	C_K 10^3 mol/L
0,0	2,1	3,4	---	4,9	---
0,05	2,0	3,2	---	5,0	10
0,10	2,2	3,5	4,4	6,4	7,0
0,30	2,7	3,5	4,4	7,2	7,0
0,45	3,2	3,8	5,9	7,2	---
0,50	3,4	4,6	5,9	7,0	5,2
0,55	4,0	4,5	5,1	6,3	---
0,70	5,0	5,4	6,7	6,3	5,0
0,90	7,6	9,4	10,1	9,4	6,7
0,95	10	11,6	13,7	11,6	8,0
1,00	13	13,5	13	---	15