**Universidade de São Paulo
Instituto de Química**

***Síntese e Propriedades de Soluções de
Tensoativos Catiônicos Derivados de
(3-Dimetilaminopropil)amidas de Ácidos
Carboxílicos.***

Paulo Augusto Rodrigues Pires
Tese de Doutorado

Prof.Dr. Omar A. El Seoud
Orientador

**São Paulo
16 de agosto de 2002**

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

P667s Pires, Paulo Augusto Rodrigues
Síntese e propriedades de soluções de tensoativos
catiônicos derivados de (3-Dimetilaminopropil) amidas de
ácidos carboxílicos / Paulo Augusto Rodrigues Pires. --
São Paulo, 2002.
163p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Seoud, Omar Abdel Monein Abou El

1. Físico-química : Orgânica 2. Solução coloidal :
Físico-química 3. Detergente : Físico-química : Orgânica
4. Micela : Físico-química : Orgânica I. T. II. Seoud,
Omar Abdel Monein Abou El, orientador.

547.13 CDD

**"Síntese e Propriedades de Soluções de
Tensoativos Catiônicos Derivados de (3-
Dimetilaminopropil)amidas de Ácidos
Carboxílicos"**

**PAULO AUGUSTO RODRIGUES
PIRES**

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: Química Orgânica.

Aprovada por:

Prof. Dr. OMAR ABDEL MONEIN ABOU EL SEOUD
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. ELIZABETH PINHEIRO GOMES ARÊAS
IQ – USP

Prof. Dr. MAURÍCIO DA SILVA BAPTISTA
IQ – USP

Prof. Dr. MARCELO HENRIQUE GEHLEN
IQ – SC – USP

Prof. Dr. ELISABETE FROLLINI
IQ – SC – USP

SÃO PAULO
06 DE DEZEMBRO 2002.

Agradeço:

Ao Prof. Omar A. El Seoud, por sua orientação e pelos caminhos abertos;

ao Prof. Watson Loh e à Priscilla (IQ-UNICAMP), pelo auxílio nas medidas de calorimetria;

à minha família, pelo amor, incentivo e apoio constantes;

à Katia, por todo o apoio dado nestes últimos anos;

aos colegas: Reinaldo, Susana, Cesar, Érika, Naiara, Ricardo, Paula, Priscilla, Shirley, Márcia, Guilherme, Ana Luiza, Euzita e Miriam; com quem trabalhei e/ou trabalho nestes muitos anos de IQ, pela amizade, compreensão e apoio;

à Olga pelo auxílio com o português;

aos meus amigos Metil, Jair, Harrauld e Gesivaldo;

a todos os funcionários do IQ-USP e da Biblioteca que durante todos estes anos me deram o suporte necessário para que esta tese pudesse ter sido elaborada;

e ao CNPq, Capes, Finep e Fapesp, pelo auxílio financeiro proporcionado ao nosso laboratório e ao IQ-USP, sem o que seria impossível a realização deste trabalho.

LEMBRETE

(Carlos Drummond de Andrade)

*Se procurar bem, você acaba encontrando
não a explicação (duvidosa) da vida,
mas a poesia (inexplicável) da vida.*

Dedico esta Tese a três
pessoas muito especiais em minha
vida: minha esposa Olga e meus
filhos Samuel e Lis; as maiores
fontes de felicidade nessa minha
passagem pela Terra...

ÍNDICE GERAL

1 Introdução	1
1.1 Estrutura e classificação dos tensoativos.	1
1.2 Principais aplicações comerciais dos tensoativos.	3
1.3 Agregação de tensoativos em solução aquosa.	5
1.3.1 Propriedades dos agregados em meio aquoso.	11
1.3.1.1 Relação entre os parâmetros micelares e estrutura do tensoativo.	12
1.3.1.1.a Natureza do grupo hidrofóbico.	12
1.3.1.1.b Natureza do grupo hidrofílico.	12
1.3.1.1.c Natureza do contra-íon.	13
1.3.2 Modelos termodinâmicos para o processo de micelização	13
1.4 Métodos experimentais de caracterização dos agregados de tensoativos em solução aquosa	16
1.4.1 Tensiometria.	16
1.4.2 Condutometria.	19
1.4.3 Potenciometria.	20
1.4.4 Calorimetria.	22
1.4.5 Ressonância magnética nuclear.	23
1.4.6 Espalhamento estático de luz	25
1.4.7 Espalhamento dinâmico de luz.	26
1.4.8. Polaridade microscópica da região interfacial das micelas aquosas	28
1.5 Tensoativos derivados de (3-dimetilaminopropil)amidas de ácidos carboxílicos	30
2 Objetivos.	32
3 Materiais e Métodos:	33
3.1 Solventes e reagentes.	33
3.2 Equipamentos.	34
3.3 Troca iônica.	36
3.4 Sínteses.	37
3.4.1 Síntese das (3-Dimetilaminopropil)amidas de ácidos carboxílicos – amidoaminas, $RCONH(CH_2)_3-N(CH_3)_2$	37
3.4.1.1 (3-Dimetilaminopropil)amida do ácido decanóico ($C_{10}AME_2$)	39
3.4.1.2 (3-Dimetilaminopropil)amida do ácido dodecanóico ($C_{12}AME_2$)	39
3.4.1.3 (3-Dimetilaminopropil)amida do ácido tetradecanóico ($C_{14}AME_2$)	40
3.4.1.4 (3-Dimetilaminopropil)amida do ácido hexadecanóico ($C_{16}AME_2$)	40
3.4.2 Síntese de $RCONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5\ Cl^-$	42
3.4.2.1 Cloreto de benzil-(3-decanoilaminopropil)-dimetilamônio ($C_{10}ABzMe_2Cl$).	43
3.4.2.2 Cloreto de benzil-(3-dodecanoilaminopropil)-dimetilamônio. ($C_{12}ABzMe_2Cl$).	44

3.4.2.3 Cloreto de benzil-(3-tetradecanoilaminopropil)-dimetilamônio. (C ₁₄ ABzMe ₂ Cl).	45
3.4.2.4 Cloreto de benzil-(3-hexadecanoilaminopropil)-dimetilamônio. (C ₁₆ ABzMe ₂ Cl).	46
3.4.3 Síntese de $RCONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_3 Cl$	48
3.4.3.1 Cloreto de (3-decanoilaminopropil)-trimetilamônio (C ₁₀ AME ₃ Cl)	50
3.4.3.2 Cloreto de (3-dodecanoilaminopropil)-trimetilamônio (C ₁₂ AME ₃ Cl)	50
3.4.3.3 Cloreto de (3-tetradecanoilaminopropil)-trimetilamônio (C ₁₄ AME ₃ Cl)	51
3.4.3.4 Cloreto de (3-hexadecanoilaminopropil)-trimetilamônio (C ₁₆ AME ₃ Cl)	52
3.5 Técnicas utilizadas para o estudo da adsorção e agregação dos tensoativos sintetizados	54
3.5.1 Determinação da c.m.c. e da área mínima por molécula na interface solução/ar por tensão superficial.	54
3.5.2 Determinação da c.m.c. e do grau de dissociação da micela, por condutância:	56
3.5.3 Determinação da c.m.c. e da entalpia do processo de micelização ΔH_{Mic} por calorimetria:	57
3.5.4 Determinação da c.m.c. e do grau de dissociação da micela, α , por potenciometria:	59
3.5.5 Estudo da agregação por IV:	61
3.5.6 Medidas de RMN:	61
3.5.7 Volume molar aparente dos tensoativos	62
3.5.8 Medidas de Espalhamento de Luz:	62
3.5.8.1 Espalhamento Estático de Luz:	63
3.5.8.2 Espalhamento Dinâmico de Luz:	64
3.5.9 Polaridade Microscópica da Região Interfacial das Micelas Aquosas	65
4 Resultados e Discussão	69
4.1 Síntese e Caracterização Físico-Química e Espectroscópica dos Compostos Sintetizados	69
4.1.1 Síntese das (3-dimetilaminopropil)amidas de ácidos carboxílicos (amidoaminas)..	69
4.1.1.1 (3-Dimetilaminopropil)amida do ácido decanóico (C ₁₀ AME ₂).	69
4.1.2 Síntese dos tensoativos contendo íon benzildimetilamônio no grupo hidrofílico.	70
4.1.3 Síntese dos tensoativos contendo o íon trimetilamônio no grupo hidrofílico.	72
4.2 Estudos Físico-Químicos das soluções aquosas dos tensoativos sintetizados	73
4.2.1 Introdução:	73
4.2.2 Adsorção estudada pela tensão superficial	75
4.2.3 Estudo do processo de micelização.	81
4.2.3.1 A relação entre a c.m.c. e a estrutura do tensoativo	81
4.2.3.1.a Efeito do comprimento do grupo hidrofóbico	85

4.2.3.1.b Efeito da inserção do grupo 3-amidopropila entre a cadeia hidrofóbica e o grupo iônico.	86
4.2.3.1.c Efeito da substituição de um dos grupos metila interfaciais pelo grupo benzila.	88
4.2.3.2 Número de Agregação micelar (N_{ag}).	89
4.2.3.2.a Cálculo teórico.	89
4.2.3.2.b Valores de N_{ag} calculados a partir das medidas de FEM.	92
4.2.3.2.c Valores de N_{ag} medidos por espalhamento estático de luz	95
4.2.3.3 O grau de dissociação.	99
4.2.3.3.a Valores obtidos do grau de dissociação.	99
4.2.3.3.b Efeito do comprimento da cadeia hidrofóbica	103
4.2.3.3.c Efeito da inserção do grupo 3-amidopropila entre a cadeia hidrofóbica e o grupo iônico.	104
4.2.3.3.d Substituição de um dos grupos metila interfaciais pelo grupo benzila.	104
4.2.3.4 Termodinâmica da micelização. A. Energia livre de Gibbs do processo de micelização (ΔG_{Mic}).	105
4.2.3.4.a Valores obtidos de ΔG_{Mic}	105
4.2.3.4.b Efeito do comprimento da cadeia hidrofóbica.	108
4.2.3.4.c Efeito da inserção do grupo 3-amidopropila entre a cadeia hidrofóbica e o grupo iônico.	111
4.2.3.4.d Efeito da substituição de um dos grupos metila interfaciais pelo grupo benzila.	112
4.2.3.4.e Efeito da temperatura sobre ΔG_{Mic}	113
4.2.3.5 Termodinâmica da micelização. B. Entalpia de micelização (ΔH_{Mic}).	114
4.2.3.5.a Introdução.	114
4.2.3.5.b A variação da c.m.c. com a temperatura.	115
4.2.3.5.c A variação do grau de dissociação com a temperatura	118
4.2.3.5.d Entalpias de micelização calculadas pelas equações de van't Hoff e por medidas calorimétricas.	119
4.2.3.6 Termodinâmica da micelização. C. Entropia do processo de micelização (ΔS_{Mic}).	121
4.2.3.7 Análises da entalpia e da entropia do processo de micelização.	122
4.2.3.7.a Efeito do comprimento da cadeia hidrofóbica	122
4.2.4 Propriedades dos Agregados Micelares	124
4.2.4.1 Estudo da agregação por IV	124
4.2.4.2 Estrutura micelar: medidas de RMN	127
4.2.4.3 Estrutura micelar: a forma das micelas determinada por medidas de espalhamento dinâmico de Luz	133
4.2.4.3.a Volumes molares aparentes dos tensoativos	133
4.2.4.3.b Viscosidades das soluções dos tensoativos na c.m.c.	135

4.2.4.3.c Resultados das medidas de Espalhamento Dinâmico de Luz.	135
4.2.4.3.d A área ocupada na superfície micelar por grupo hidrofílico	137
4.2.4.4 Polaridade microscópica da região interfacial	138
5 Conclusões.	145
6 Apêndices.	147
6.1 Obtenção do grau de dissociação micelar a partir de medidas de FEM (GAILLON et al., 1999).	147
6.2 O cálculo do número de agregação a partir das medidas potenciométricas.	149
6.3 O cálculo dos deslocamentos químicos do monômero e da micela por medidas de RMN de ¹ H.	151
7 Referências Bibliográficas.	154

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Efeito da adsorção de tensoativos na interface de uma gota de água sobre a superfície de uma substância lipofílica: (a) na ausência de tensoativo e (b) após a adição do mesmo (ATWOOD et al., 1983)	6
Figura 1.2 Representação esquemática de uma micela aquosa de um tensoativo catiônico (TANFORD, 1991).	7
Figura 1.3 Variação das diversas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do tensoativo (ELWORTHY et al., 1968).	9
Figura 1.4 Modelo de uma micela esférica de dodecil-sulfato de sódio (SDS) (GRUEN, 1985). Para simplificar o esquema, os contra-íons (Na^+) não estão mostrados.	10
Figura 1.5 Alguns modos de organização das moléculas de tensoativos para a redução das energias superficial e interfacial (MYERS, 1999).	11
Figura 1.6. Fórmula estrutural de algumas sondas de polaridade.	29
Figura 1.7. Fórmulas estruturais das duas séries homólogas estudadas na presente Tese. $n = 8, 10, 12$ e 14 .	30
Figura 3.1 : Espectro de IV da $\text{C}_{16}\text{AMe}_2$, em KBr.	41
Figura 3.2 : Espectro de RMN de ^1H da $\text{C}_{16}\text{AMe}_2$, em CDCl_3 .	42
Figura 3.3 : Espectro de RMN de ^{13}C da $\text{C}_{16}\text{AMe}_2$, em CDCl_3 .	42
Figura 3.4 : Espectro de IV de $\text{C}_{14}\text{ABzMe}_2\text{ClO}_4$, em KBr.	47
Figura 3.5 : Espectro de RMN de ^1H de $\text{C}_{14}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$, CDCl_3 .	48
Figura 3.6 : Espectro de RMN de ^{13}C de $\text{C}_{14}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$, CDCl_3 .	48
Figura 3.7 : Espectro de IV de $\text{C}_{16}\text{AMe}_3\text{I}$, KBr.	53
Figura 3.8 : Espectro de RMN de ^1H de $\text{C}_{14}\text{AMe}_3\text{Cl}$, CDCl_3 .	53
Figura 3.9 : Espectro de RMN de ^{13}C de $\text{C}_{14}\text{AMe}_3\text{Cl}$, CDCl_3 .	54
Figura 3.10 Gráfico da variação da tensão superficial em função do $\log$ [tensoativo] para $\text{C}_{16}\text{AMe}_3\text{Cl}$.	55
Figura 3.11 Gráfico típico da variação da tensão da condutividade específica em função da concentração molar do tensoativo ($\text{C}_{14}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$).	57
Figura 3.12 Gráfico típico da variação da tensão da condutividade equivalente em função da raiz quadrada da concentração molar do tensoativo ($\text{C}_{12}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$).	57
Figura 3.13 Traço calorimétrico (fluxo de calor em função do tempo) do tensoativo $\text{C}_{12}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$.	58
Figura 3.14. Variação da entalpia em função da concentração do tensoativo (entalpograma) $\text{C}_{14}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$.	59
Figura 3.15. Exemplo da variação da força eletromotriz (FEM) em função do logaritmo da concentração do tensoativo, para $\text{C}_{12}\text{AMe}_3\text{Cl}$.	60
Figura 3.16. Exemplo da variação da concentração de íon cloreto, $[\text{Cl}^-]$, em função da concentração total do tensoativo, para $\text{C}_{12}\text{AMe}_3\text{Cl}$.	61
Figura 3.17. Exemplo da variação da intensidade de luz espalhada em função da concentração de tensoativo, para $\text{C}_{10}\text{AMe}_3\text{Cl}$.	63
Figura 3.18. Exemplo de gráfico de Debye, para $\text{C}_{16}\text{AMe}_3\text{Cl}$.	64

Figura 3.19. Gráfico típico da variação do índice de refração versus [Tensoativo], para C ₁₄ AME ₃ Cl.	64
Figura 3.20. Espectros de absorção da sonda WB em várias concentrações de tensoativo [C ₁₄ ABzMe ₂ Cl].	66
Figura 3.21. E _T ^{Obs} versus concentração de tensoativo (C ₁₂ ABzMe ₂ Cl), para a sonda WB.	67
Figura 3.22. Variação de E _T ^{Obs} em função da fração da sonda associada à micela, f _{mic} , [C ₁₄ ABzMe ₂ Cl]	68
Figura 3.23. Variação da absorbância em função da concentração de tensoativo. A curva representa os valores calculados segundo a Equação 3.4. Gráfico A = C ₁₄ ABzMe ₂ Cl a 390,9 nm. Gráfico B = C ₁₂ ABzMe ₂ Cl a 480,0 nm.	68
Figura 4.1. Espectro de correlação heteronuclear (HETCOR) de C ₁₆ AME ₂ em CDCl ₃ .	70
Figura 4.2. Expansão da região alifática do espectro de correlação heteronuclear (HETCOR) de C ₁₄ ABzMe ₂ Cl em CDCl ₃	71
Figura 4.3. Expansão da região aromática do espectro de correlação heteronuclear (HETCOR) de C ₁₄ ABzMe ₂ Cl em CDCl ₃ .	71
Figura 4.4. Espectro COSY (CORrelation Spectroscopy) de C ₁₀ ABzMe ₂ Cl em D ₂ O.	72
Figura 4.5. Espectro HETCOR de C ₁₆ AME ₃ Cl em CDCl ₃ .	73
Figura 4.6. Relação entre DGads e o número de unidades CH ₂ da cadeia hidrofóbica dos tensoativos (N _{CH₂}). Série Bz = série contendo o íon benzildimetilamônio no grupo hidrofílico e Série TM, o íon trimetilamônio no grupo hidrofílico.	80
Figura 4.7. Variação do log (cmc _{Espec}) em função do número de carbonos (nC) na cadeia apolar, para as duas séries de tensoativos estudadas. Série Bz = série homóloga contendo o íon benzildimetilamônio no grupo hidrofílico e Série TM, o trimetilamônio.	85
Figura 4.8. Prováveis localizações médias da interface micelar e extensões dos raios dos grupos hidrofóbicos advindos destas localizações. Essas propostas são válidas para as duas séries de tensoativos aqui estudados.	90
Figura 4.9. Identificação dos núcleos de ¹ H dos tensoativos da série C _n AME ₃ Cl.	91
Figura 4.10. Relação entre [Cl ⁻] livre e [tensoativo]. Os pontos são experimentais e a linha foi calculada. A = C ₁₂ ABzMe ₂ Cl, B = C ₁₄ ABzMe ₂ Cl e C = C ₁₆ ABzMe ₂ Cl.	93
Figura 4.11. Concentrações calculadas das espécies químicas presentes nas soluções aquosas dos tensoativos da série C _n ABzMe ₂ Cl. A = C ₁₂ ABzMe ₂ Cl, B = C ₁₄ ABzMe ₂ Cl e C = C ₁₆ ABzMe ₂ Cl. ● = contra-íon; ■ = Tens ⁺ e ▲ = micelas.	94
Figura 4.12. Relação entre [Cl ⁻] livre e [tensoativo]. Os pontos são experimentais e a linha foi calculada. A = C ₁₂ AME ₃ Cl, B = C ₁₄ AME ₃ Cl e C = C ₁₆ AME ₃ Cl.	94
Figura 4.13. Concentrações calculadas de todas as espécies químicas presentes nas soluções aquosas dos tensoativos da série	

$C_n\text{AME}_3\text{Cl}$. A = $C_{12}\text{AME}_3\text{Cl}$, B = $C_{14}\text{AME}_3\text{Cl}$ e C = $C_{16}\text{AME}_3\text{Cl}$. ● = contra-íon; ■ = Tens^+ e ▲ = micelas.	95
Figura 4.14. Relação entre ΔG_{Mic} e (N_{CH_2}) , o número de unidades $-\text{CH}_2-$ da cadeia hidrofóbica dos tensoativos, para os tensoativos da série $C_n\text{ABzMe}_2\text{Cl}$.	109
Figura 4.15. Relação entre ΔG_{Mic} e (N_{CH_2}) , o número de unidades $-\text{CH}_2-$ da cadeia hidrofóbica dos tensoativos, para os tensoativos da série $C_n\text{AME}_3\text{Cl}$.	109
Figura 4.16. Variação da c.m.c. ($\text{cmc}_{\text{Espec}}$) em função da temperatura para os tensoativos da série $C_n\text{ABzMe}_2\text{Cl}$. A = $C_{10}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$, B = $C_{12}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$, C = $C_{14}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$ e D = $C_{16}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$.	116
Figura 4.17. Variação da c.m.c. ($\text{cmc}_{\text{Espec}}$) em função da temperatura para os tensoativos da série $C_n\text{AME}_3\text{Cl}$. A = $C_{10}\text{AME}_3\text{Cl}$, B = $C_{12}\text{AME}_3\text{Cl}$, C = $C_{14}\text{AME}_3\text{Cl}$ e D = $C_{16}\text{AME}_3\text{Cl}$.	117
Figura 4.18. Relação entre ΔH_{Mic} e o número de CH_2 da cadeia hidrofóbica dos tensoativos (N_{CH_2}). Série Bz = $C_n\text{ABzMe}_2\text{Cl}$ e Série TM = $C_n\text{AME}_3\text{Cl}$.	123
Figura 4.19. Relação entre ΔS_{Mic} e o número de CH_2 da cadeia hidrofóbica dos tensoativos (N_{CH_2}). Série Bz = $C_n\text{ABzMe}_2\text{Cl}$ e Série TM = $C_n\text{AME}_3\text{Cl}$.	123
Figura 4.20. Espectros de IV (por HATR) para soluções dos tensoativos $C_{10}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$ (gráfico A) e $C_{10}\text{AME}_3\text{Cl}$ (gráfico B).	125
Figura 4.21. Espectros de RMN de ^1H de soluções do tensoativo $C_{10}\text{AME}_3\text{Cl}$ em concentração menor (A) e maior (B) que a c.m.c. Soluções em D_2O , a 303K e usando Dioxano como referência interna, em 3,53 ppm.	128
Figura 4.22. Variação de $\Delta\delta$ em função do núcleo de ^1H dos tensoativos da série contendo o grupo hidrofílico trimetilamônio (esquerda) e benzildimetilamônio (direita, a' = núcleos de ^1H ligados ao grupo CH_2 benzílico, demais núcleos seguem a mesma numeração da Tabela 4.32).	130
Figura 4.23. Atribuições dos picos da região aromática dos espectros de RMN de ^1H de $C_{12}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$, em concentração menor (A) e maior (B) que a c.m.c.. A relação entre as letras e a localização dos núcleos de ^1H está na estrutura acima da Tabela 4.32.	132
Figura 4.24. Possível estrutura do tensoativo cloreto de benzildimetildodecilamônio micelizado (RÓZYCKA-ROSZAK et al, 1999).	132
Figura 4.25. Gráficos de Coeficiente de difusão (D) versus fração de volume (ϕ) para os tensoativos em estudo. Medidas feitas a 25°C. Solvente: Solução de NaCl 0,1 mol/L. Gráficos: A= $C_{12}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$, B= $C_{14}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$, C= $C_{16}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$, D= $C_{12}\text{AME}_3\text{Cl}$, E= $C_{14}\text{AME}_3\text{Cl}$ e F= $C_{16}\text{AME}_3\text{Cl}$.	137
Figura 4.26: Possíveis localizações da sonda em micelas de tensoativos contendo o grupo hidrofílico trimetilamônio. À esquerda, em micelas dos tensoativos em estudo e à direita, dos estruturalmente análogos.	142

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1. Exemplos de tensoativos:	2
Tabela 4.1. Alguns resultados das medidas de tensão superficial: Γ_{Max} , σ_{Tens} , $\pi_{\text{c.m.c.}}$, pC_{20} , ΔG_{ads} e a razão $\text{c.m.c.}/C_{20}$, a 25°C. ^a	76
Tabela 4.2. Valores, presentes na literatura de: pC_{20} , σ_{Tens} e ΔG_{ads} para tensoativos estruturalmente análogos aos em estudo na presente Tese.	77
Tabela 4.3. Coeficientes angulares ($\Delta G_{\text{ads CH}_2}$) e lineares ($\Delta G_{\text{ads grupo polar}} + \Delta G_{\text{ads CH}_3}$) do gráfico $\Delta G_{\text{ads}} \times N_{\text{CH}_2}$, usando os valores obtidos no presente trabalho e os presentes na literatura.	80
Tabela 4.4. Valores de cmc_{TSup} ^a , $\text{cmc}_{\text{Espec}}$ ^b , $\text{cmc}_{\text{Equiv}}$ ^c , cmc_{FEM} ^d e $\text{cmc}_{\text{Calor}}$ ^e a 25°C (os erros advém de propagação de erros).	83
Tabela 4.5. Alguns valores de c.m.c. encontrados na literatura, de tensoativos de estrutura similar aos estudados na presente Tese.	84
Tabela 4.6. Valores de A e B da Equação 4.3, para os tensoativos estudados na presente tese e outros, encontrados na literatura.	86
Tabela 4.7. Comparação entre os valores de c.m.c. ^a (a 25°C) dos tensoativos estudados e dos de tensoativos de estrutura similar.	87
Tabela 4.8. Valores do Raio do grupo hidrofóbico ($R_{\text{g hidrofob}}$) ^b , volume do mesmo ($V_{\text{g.hidrofob}}$) ^a , volume do núcleo micelar ($V_{\text{n. micelar}}$) ^b , e número de agregação (N_{ag}) ^c .	90
Tabela 4.9. Números de agregação (N_{ag}) da literatura para tensoativos estruturalmente semelhantes aos aqui estudados.	92
Tabela 4.10. Valores de c.m.c., α_{FEM} empregados na Equação 4.6 e valores obtidos de N_{ag} e da constante de equilíbrio de formação micelar (K_{n}).	93
Tabela 4.11. Valores dos incrementos do índice de refração em função da concentração da fase dispersa, dn/dc , medidos para os tensoativos em estudo, a 632,8nm e a 25°C.	96
Tabela 4.12. C.m.c. e N_{ag} medidos para os tensoativos em estudo, por espalhamento de luz e na presença de NaCl 0,1 mol/L, a 25°C (as incertezas advém da propagação de erros das medidas de espalhamento de luz e de dn/dc).	97
Tabela 4.13. Valores da c.m.c. e N_{ag} medidos para brometos de trimetilalquilamônio ($C_n\text{Me}_3\text{Br}$), em água e na presença de NaCl 0,013 mol/L (PHILLIPS, 1955).	98
Tabela 4.14. Efeito da força iônica sobre N_{ag} medido para $C_{16}\text{AME}_3\text{Cl}$ por espalhamento de luz, a 25°C.	99
Tabela 4.15. Valores de α_{Evans} ^a , α_{Frahm} obtidos por condutância e de α_{FEM} obtido por potenciometria..	101
Tabela 4.16. Alguns valores do grau de dissociação de micelas de tensoativos catiônicos presentes na literatura.	102
Tabela 4.17. Valores do grau de dissociação de micelas (α_{Evans}) dos tensoativos $C_{16}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$ e $C_{16}\text{AME}_3\text{Cl}$ obtidos no presente trabalho e de $C_{16}'\text{BzMe}_2\text{Cl}$ e $C_{16}'\text{Me}_3\text{Cl}$ ^a .	104

Tabela 4.18. Energia livre de Gibbs do processo de micelização ΔG_{Mic} dos tensoativos estudados no presente trabalho, a 25°C ^a .	106
Tabela 4.19. Valores presentes na literatura ou calculados da energia livre de Gibbs do processo de micelização ΔG_{Mic} , a 25°C. Valores apresentados em kJ mol ⁻¹ .	107
Tabela 4.20. Coeficientes angulares e lineares do gráfico ΔG_{Mic} versus N_{CH_2} , usando a reta contendo os valores a 25°C.	110
Tabela 4.21. Valores ΔG_{Mic} dos tensoativos C ₁₆ ABzMe ₂ Cl e C ₁₆ AMe ₃ Cl obtidos no presente trabalho e de C ₁₆ 'BzMe ₂ Cl ^a e C ₁₆ 'Me ₃ Cl ^a , copiados respectivamente da Tabela 4.18 e Tabela 4.19.	111
Tabela 4.22. Dependência da ΔG_{Mic} , kJ mol ⁻¹ , sobre a temperatura, para os tensoativos em estudo.	113
Tabela 4.23. Valores de c.m.c. por condutividade específica, cmc _{Espec} , em função da temperatura ^a .	116
Tabela 4.24. Valores dos parâmetros da equação $\ln(\chi_{\text{cmc}}) = A + BT + CT^2$ (onde χ_{cmc} = c.m.c. expressa em fração molar e T = temperatura, em K).	118
Tabela 4.25. Valores do grau de dissociação de micelas (α_{Evans}) dos tensoativos estudados no presente trabalho em função da temperatura.	119
Tabela 4.26. Entalpias de micelização ΔH_{Mic} a 25°C, calculados pela Equação 4.7 e pela Equação 4.8, ou determinadas diretamente por calorimetria, $\Delta H_{\text{Mic cal}}$.	119
Tabela 4.27 Entalpias de micelização ΔH_{Mic} , kJ mol ⁻¹ , determinada por calorimetria, a 30°C para tensoativos estruturalmente semelhantes	120
Tabela 4.28. Entropias de micelização, ΔS_{Mic} a 25°C, calculadas pela equações 4.9, usando os valores de $\Delta G_{\text{Mic calor}}$, para os tensoativos em estudo.	122
Tabela 4.29. Coeficientes angulares e lineares dos gráficos $\Delta H_{\text{Mic}} \times N_{\text{CH}_2}$ (Fator Entálpico) e $\Delta S_{\text{Mic}} \times N_{\text{CH}_2}$ (Fator Entrópico), a 25°C.	123
Tabela 4.30. Relação entre [tensoativo] e $\nu_{\text{C=O}}$ da banda amida I para soluções de C ₁₀ ABzMe ₂ Cl e C ₁₀ AMe ₃ Cl em D ₂ O.	125
Tabela 4.31. Frequência de estiramento da carbonila para os vários tensoativos em estudo, na concentração relativa de 20 vezes suas respectivas c.m.c., em D ₂ O	126
Tabela 4.32. Constante de equilíbrio para a micelização (K_{mic}), c.m.c. do tensoativo, deslocamento químico dos prótons do tensoativo no monômero (δ_{mon}) e $\Delta\delta$ ($\Delta\delta = \delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{mon}}$, valores entre parenteses) ^{1 e 4} .	129
Tabela 4.33. Volumes molares aparentes (V_ϕ) e volumes moleculares (V_{Tens}) obtidos a partir de medidas de densidade (d) a 25°C.	134
Tabela 4.34. Viscosidades das soluções dos tensoativos na c.m.c. (η), em NaCl 0,1 mol/L e a 25°C.	135
Tabela 4.35. Coeficiente de difusão à diluição infinita (D_0), coeficiente virial dinâmico (B _{din}), raio hidrodinâmico (R_h), e raio micelar (R_{Mic}) para os tensoativos em estudo ^(a) .	136
Tabela 4.36. Áreas ocupadas por tensoativo na superfície micelar (σ_{Mic}) ^(a) , e na interface água-ar (σ_{Tens}) ^(b)	138

Tabela 4.37. Valores de $\text{cmc}_{\text{Espec}}^{(a)}$, da c.m.c. obtida com a sonda WB (cmc_{WB}), da constante de associação da sonda à micela (K_{assoc}) e de $E_{\text{T}}^{\text{Mic}}$.	139
Tabela 4.38. Valores de c.m.c. presentes na literatura (copiados da Tabela 4.5), da c.m.c. obtida com a sonda WB (cmc_{WB}), da constante de associação da sonda à micela (K_{assoc}) e de $E_{\text{T}}^{\text{Mic}}$ de tensoativos estruturalmente análogos aos estudados na presente Tese.	139
Tabela 4.39. Valores de $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ calculados a partir dos valores obtidos de $E_{\text{T}}^{\text{Mic}}$ para os tensoativos em estudo na presente Tese.	143
Tabela 4.40. Valores médios de $[\text{Água}]_{\text{interfacial}}$ para cada série homóloga de tensoativos estudados na presente Tese.	143
Tabela 4.41. Valores de $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ calculados a partir dos valores obtidos de $E_{\text{T}}^{\text{Mic}}$ para tensoativos estruturalmente análogos aos em estudo na presente Tese.	144

Símbolos e Abreviaturas

α = grau de dissociação da micela do tensoativo
 β = grau de associação da micela do tensoativo ($\beta = 1 - \alpha$)
 χ = fração molar
 χ_{cmc} = c.m.c. expressa em fração molar
 δ = deslocamento químico (RMN)
 λ = comprimento de onda
 γ = tensão superficial
 $\gamma_{c.m.c.}$ = tensão superficial na c.m.c.
 η = viscosidade
 κ = condutividade específica
 σ_{Mic} = área mínima por molécula de tensoativo na superfície micelar
 σ_{Tens} = área mínima por molécula de tensoativo na interface solução aquosa/ar
 π = pressão de superfície = $\gamma_{solução} - \gamma_{solvente}$
 $\pi_{c.m.c.}$ = pressão da superfície na c.m.c.
 θ = ângulo no qual se mede a intensidade da luz espalhada
 ϕ = fração de volume do tensoativo
 Λ = condutância equivalente
 Γ = concentração de excesso de superfície do tensoativo
 A = absorbância
 B = coeficiente virial
 C_{20} = concentração de tensoativo que produz um valor de π igual a 20 mN.cm⁻¹
c.m.c. = concentração micelar crítica
 C_nABzMe_2Cl = cloreto de benzil-(3-acilaminopropil)-dimetilamônio
 C_nAME_3Cl = cloreto de (3-acilaminopropil)-trimetilamônio
 C_nMe_2 = (3-dimetilaminopropil)amidas de ácidos carboxílicos
 $C_n'BzMe_2Cl$ = cloreto de dimetilbenzilalquilamônio
 $C_n'Me_3Cl$ = cloreto de trimetilalquilamônio
COSY = “*correlation spectroscopy*” (RMN)
 D = coeficiente de difusão
 dn/dc = incremento do índice de refração específico do soluto
 E_T = energia de transição intramolecular da sonda solvatocrômica
 $f_{\pm}$ = coeficiente de atividade médio (ânion/cátion)
FEM = força eletromotriz de uma cela reversível
 h = constante de Planck
HATR = IV por reflectância total atenuada horizontal
HETCOR = “*heteronuclear correlation*” (RMN)
 I = força iônica da solução
 i_s = intensidade de luz espalhada
 J = constante de acoplamento spin-spin (RMN)
 k_B = constante de Boltzmann
 K_{Assoc} = Constante de associação de um substrato (por ex. sondas de polaridade) à micela.

K_{mic} = Constante de equilíbrio da associação de um monômero à micela.

K_n = Constante de equilíbrio de formação da micela.

m = molalidade da solução

M_m = massa molar

n = índice de refração

N_{ag} = número de agregação micelar

N_{Av} = número de Avogrado ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas mol⁻¹)

N_{CH_2} = número grupos metileno na cadeia hidrofóbica do tensoativo

n_{ci} = número de contra-íons ligados à micela

P.E. = ponto de ebulição

P.F. = Ponto de fusão

pC_{20} = logaritmo negativo de C_{20} .

q = vetor de onda

R = constante universal dos gases ($8,314 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

R_0 = fator de Rayleigh

R_h = raio hidrodinâmico

T = temperatura

$Tens^+$ = íon tensoativo

V_ϕ = volume molar aparente

Resumo

Síntese e Propriedades de Soluções de Tensoativos Catiônicos Derivados de (3-dimetilaminopropil)amidas de ácidos carboxílicos.

Duas séries homólogas de tensoativos foram sintetizadas, os cloretos de benzil-(3-acilaminopropil)dimetilamônio, $\text{RCONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^-$ e (3-acilaminopropil)trimetilamônio, $\text{RCONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$, onde $\text{RCO} = \text{C}_{10}$ a C_{16} . A síntese foi realizada a partir de precursor comum, $\text{RCONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$, sendo a quaternização feita pela reação com cloreto de benzila e iodeto de metila (seguido de troca iônica), respectivamente.

Investigou-se a adsorção na interface solução/ar, a micelização e a estrutura dos agregados formados. Os resultados foram comparados com os de tensoativos catiônicos.

Algumas das propriedades micelares das séries estudadas (ex: concentrações micelares críticas, graus de dissociação, números de agregação) tem valores na mesma faixa de grandeza dos outros tensoativos catiônicos com o mesmo tamanho de cadeia hidrofóbica. Outras, por exemplo, a energias livres de Gibbs de adsorção e micelização são diferentes (mais favoráveis). Os resultados apontam para o fato de que o grupo 3-amidopropila, $[-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]$, quando inserido na molécula do tensoativo, acaba constituindo parte do seu grupo hidrofílico e facilita a micelização do mesmo. A polaridade microscópica da água interfacial foi determinada usando sondas solvatocrômicas e mostra que a água interfacial é menos polar que água “bulk”.

Summary

The following surfactants have been synthesized: benzyl-(3-acylaminopropyl)dimethylammonium chloride, $\text{RCONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \text{Cl}^-$ and (3-acylaminopropyl) trimethylammonium chloride, $\text{RCONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$, where $\text{RCO} = \text{C}_{10}$ to C_{16} . The two series have been synthesized from the precursor $\text{RCONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$, by quaternization with benzyl chloride, and/or methyl iodide (followed by ion exchange), respectively.

Adsorption at solution/air interface and micellization in aqueous solution has been studied, and the results compared with those of other cationic surfactants. Some properties, e.g., critical micelle concentrations, degrees of micelle dissociation, and aggregation numbers are similar to those of other cationic surfactants of equivalent hydrophobic chain length. The Gibbs free energies of adsorption at solution/air interface, and of micellization are, however, more favorable. The group $[-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]$ is a part of the interface, and lead to favorable micellization. The microscopic polarity of interfacial water has been measured by appropriate solvatochromic probes, and is less than that of bulk water.

1 Introdução

1.1 Estrutura e classificação dos tensoativos.

Os tensoativos são moléculas anfifílicas, isto é, possuem, na sua estrutura, duas regiões de polaridades opostas: uma polar (ou hidrofílica) e outra apolar (ou hidrofóbica).

A presença destas duas regiões distintas em uma mesma molécula faz com que a mesma apresente uma grande capacidade de adsorção na interface ar-água ou óleo-água, assim como na superfície dos sólidos.

A região hidrofílica é constituída por grupos iônicos ou não-iônicos polares ligados à cadeia carbônica sendo normalmente denominada de cabeça ou grupo polar do tensoativo. A região hidrofóbica é constituída normalmente de uma ou mais cadeias alquílicas ou alquilfenílicas, com oito a dezesseis átomos de carbono. É denominada de cauda do tensoativo.

Como consequência destas características, algumas destas substâncias atuam como detergentes ou como agentes emulsificantes, dispersantes ou solubilizantes. Atualmente, encontram um vasto campo de aplicação, abrangendo praticamente todas as classes de atividades: desde as biológicas às industriais; sendo empregadas em uma variedade de produtos, desde aqueles de uso geral ou consumidos em larga escala até os de usos específicos e limitados (ATTWOOD et al., 1983).

Os tensoativos são classificados em função da carga da região hidrofílica como: aniônicos, catiônicos, não-iônicos e zwitteriônicos. Alguns exemplos estão indicados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Exemplos de tensoativos:

<i>Aniônicos:</i>	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^- \text{Na}^+$	dodecanoato de sódio (sabão)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	dodecilsulfato de sódio (SDS)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{Na}^+ \text{O}_3\text{S}-\text{CH}-\text{CO}_2-\text{C}_8\text{H}_{17} \end{array}$	Bis-(2-etilexil)-sulfossuccinato de sódio AOT ou Aerosol-OT [®]
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{NCH}_2\text{COO}^- \text{Na}^+ \\ \\ \text{CO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3 \end{array}$	N-lauroilsarcosinato de sódio (Gardol) [®]
<i>Catiônicos:</i>	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$	Cloreto de tetradeciltrimetilamônio (TTACl)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+-\text{C}_{16}\text{H}_{33} \text{Cl}^-$	Cloreto de hexadecilpiridíneo (CPyCl)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \text{Cl}^-$	Cloreto de tetradecilbenzildimetilamônio (TBzCl)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{N}^+(\text{H})_3 \text{Cl}^-$	Cloreto de dodecilamônio
<i>Não-iônicos:</i>	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{OH}$	éter hexadecil (20)-polioxietilênico (Brij 58) [®]
$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{OH}$	éter 1,1,3,3-tetrametil-butil-fenil (9,5) - poli-oxietilênico (Triton X-100) [®]
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{OH}$	éter dodecil (4) poli-oxietilênico (Brij 30) [®]
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{20}\text{OH}$	éter oleil (20)-poli-oxietilênico (Brij 99) [®]

Tabela 1.1. Continuação:

<i>Não-iônicos:</i>	
$ \begin{array}{c} \text{HOCH} - \text{CH} - \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OCOC}_{12}\text{H}_{25} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \\ \text{O} \quad \text{OH} \end{array} $	Monolaurato de sorbitol (Span 20) ®
$ \begin{array}{c} \text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{OCH} - \text{CH} - \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_w\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{OCR} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \\ \text{O} \quad \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{H} \end{array} $	Éter laurato de sorbitol -(20)- polioxielinênico (Tween 20) (x+y+w+z+2=20) ®
<i>Zwitteriônicos:</i>	
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	N-dodecil-N,N-dimetil-betaína
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$	3-(N-dodecil-N,N-dimetilamônio)- propano-1-sulfonato

1.2 Principais aplicações comerciais dos tensoativos.

Durante várias gerações, a aplicação mais difundida dos tensoativos foi na forma de sabões utilizados na limpeza. Estes sabões eram basicamente formados por sais de ácidos graxos, feitos pela saponificação de triglicerídeos (THOMSEN et al., 1949) tendo sido os primeiros tensoativos a terem aplicação prática, por volta de 600 a.C. Foram utilizados pelos romanos, embora estes, provavelmente, tenham aprendido a sua manufatura com os celtas ou outro povo mediterrâneo. Acredita-se, no entanto, que os sabões vinham sendo usados há mais de 2300 anos.

Durante a 1ª Guerra Mundial, foram introduzidos os primeiros tensoativos sintéticos que, entretanto, não se tornaram produtos comercialmente viáveis até a década de 40. Com a 2ª Guerra Mundial, devido à escassez de óleos e gorduras, os tensoativos sintéticos vieram a substituir os antigos sabões para a maioria das aplicações (SMITH, 1979).

Logo após a guerra, o tetramero de propileno (TP, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ramificado) ligado ao benzeno tornou-se o material predominante e os TP-benzeno sulfonatos rapidamente superaram comercialmente todos os outros materiais

detergentes. Durante o período de 1950 a 1965 corresponderam a mais da metade de todos os detergentes usados no mundo.

Os TP-benzeno sulfonatos dominaram o mercado, sem nenhuma ameaça, até 1960. A esta época foi observado que os efluentes de esgotos estavam produzindo maiores quantidades de espumas em rios e lagos por todo o mundo. Além disso, as águas retiradas de poços próximos aos pontos de dejetos domésticos tendiam a espumar à medida que saiam das torneiras. Tal fenômeno indesejado, após muita investigação, foi atribuído à impossibilidade dos TP-benzeno sulfonatos (também referidos como alquilbenzeno sulfonatos, ABS) serem completamente degradados por bactérias e por outros processos no tratamento de efluentes industriais.

Foi verificado que era a cadeia alquílica ramificada que dificultava a ação dos microorganismos. Os álcoois e ácidos graxos sulfatados, por outro lado, possuíam alta biodegradabilidade, propriedade atribuída ao fato de serem produtos de cadeias lineares. Os fabricantes de detergentes voluntariamente, ou pela legislação, mudaram dos TP-benzeno para os alquilbenzeno lineares (LAB) como matéria-prima básica para a obtenção de moléculas detergentes, devido à maior biodegradabilidade e aceitação do ponto de vista de impacto ambiental destes últimos.

As vantagens apresentadas pelos tensoativos sintéticos, em relação aos sabões, são o seu custo inferior e a sua melhor tolerância à dureza da água (pois não sofrem precipitação em meio contendo íons de metais alcalino-terrosos) e à variação do pH do meio (SMITH, 1979).

Atualmente, os tensoativos aniônicos e os não-iônicos correspondem aos grupos de tensoativos de maior consumo, como detergentes, emulsionantes, dispersantes e umectantes.

Os catiônicos do tipo sais quaternários de amônio, possuem excelente atividade germicida e são empregados em composições anti-sépticas e desinfetantes de uso doméstico, industrial e hospitalar. Pode-se citar o cloreto de benzalcônio como exemplo. Trata-se de uma mistura de cloretos de alquilbenzildimetilamônio em que o grupo alquílico é uma mistura de C_8H_{17} a $C_{18}H_{37}$. Soluções diluídas deste produto são usadas na desinfecção da pele e

de membranas mucosas, em procedimento pré-operatório (ATTWOOD et al., 1983, MERCK INDEX, 1989).

Os catiônicos também são encontrados em formulações de amaciantes de roupas e de creme-rinse, como condicionadores de cabelos (ATTWOOD et al., 1983).

Os zwitteriônicos possuem a característica de baixo poder de irritação à pele e aos olhos e, portanto, têm um excelente campo de aplicação em formulações de xampus para cabelos e sabonetes para a pele (SMITH, 1979).

Dependendo da sua estrutura, da concentração e da composição do meio, os tensoativos podem se agregar em solução aquosa formando micelas, vesículas ou cristais líquidos liotrópicos, entre outros tipos de agregados. Alguns tensoativos se agregam em solventes orgânicos de baixas polaridade e constante dielétrica, formando micelas inversas (ATTWOOD et al., 1983; HIEMENZ, 1986). A discussão a seguir se restringe apenas às micelas aquosas, assunto desta Tese.

1.3 Agregação de tensoativos em solução aquosa.

A dissolução de um tensoativo em água provoca o surgimento de interações desfavoráveis entre sua parte apolar e o solvente devido a: (i) alta tensão interfacial água/hidrocarboneto, (ii) estruturação das moléculas de água ao redor da cadeia hidrofóbica (“hidratação hidrofóbica”) e (iii) diminuição nos graus de liberdade da cadeia hidrofóbica (MOROI, 1992; MYERS, 1999; ROSEN, 1989; TANFORD, 1991).

Os monômeros do tensoativo tendem a adsorver nas interfaces (líquido-vapor, líquido-sólido ou líquido-líquido, quando disponível), de modo a reduzir a energia livre total do sistema (MOROI, 1992; MYERS, 1999; ROSEN, 1989; TANFORD, 1991). Nessa adsorção, as cadeias dos hidrocarbonetos ficam voltadas para fora da solução e os grupos hidrofílicos permanecem na interface aquosa (ELWORTHY et al., 1968).

Neste fenômeno de adsorção, ocorre a substituição de moléculas de água presentes na interface pelo grupo hidrofóbico do tensoativo. Como as

forças intermoleculares de atração entre uma molécula de água e um grupo não polar são menores do que entre duas moléculas de água, reduz-se o poder de contração da superfície, ou tensão superficial (ATTWOOD et al., 1983) (Figura 1.1).

Figura 1.1 Efeito da adsorção de tensoativos na interface de uma gota de água sobre a superfície de uma substância lipofílica: (a) na ausência de tensoativo e (b) após a adição do mesmo (ATWOOD et al., 1983)

O número de monômeros adsorvidos na superfície (ou excesso da superfície) determina a extensão do abaixamento da tensão superficial. A relação é expressa pela equação de adsorção de Gibbs (seção 1.4.1).

Após a saturação na interface solução-ar, aumentando-se ainda mais a concentração de tensoativo, os monômeros presentes no seio da solução começam a associar-se em dímeros, trímeros, tetrâmeros, o que elimina uma parte do contato água/óleo, diminuindo a energia livre do sistema (MUKERJEE, 1967).

O posterior aumento da concentração do tensoativo, produz acréscimos da energia livre do sistema. Para reduzi-la novamente, ocorre a formação de agregados denominados micelas nas quais a parte hidrofóbica dos monômeros se agrupam formando o núcleo (ou miolo) micelar e a parte hidrofílica se dispõe na superfície voltando-se para o solvente (água) (Figura 1.2) (ELWORTHY et al., 1968; ATTWOOD et al., 1983; FENDLER, 1982; TANFORD, 1991).

O miolo micelar é semelhante a uma gotícula de hidrocarboneto líquido (TANFORD, 1991; LINDMAN et al., 1973). Ele é envolvido pela camada de Stern que contém os grupos iônicos e também 50 a 80% dos contra-íons, conferindo à micela uma carga residual.

A camada de Stern é envolvida por uma dupla camada elétrica difusa, denominada de dupla camada de Gouy-Chapman e que contém os restantes

dos contra-íons solvatados (ATTWOOD et al., 1983). Os contra-íons contidos nesta e na camada de Stern, podem trocar de posição com os íons da solução, pois ambos se encontram em equilíbrio (FENDLER et al., 1975).

Figura 1.2 : Representação esquemática de uma micela aquosa de um tensoativo catiônico (TANFORD, 1991).

A concentração mínima de tensoativo necessária para a formação das micelas é denominada concentração micelar crítica (c.m.c.).

Aumentando-se a concentração do tensoativo, ocorre uma variação brusca nas propriedades físico-químicas da solução, quando esta atinge a c.m.c. O valor da mesma é determinado analisando a variação de propriedades físico-químicas da solução tais como: tensão superficial, condutividade, deslocamento químico dos vários núcleos da molécula do tensoativo, solubilização de corantes e outras, em função da concentração do tensoativo (OTTEWILL, 1984; CANDAU, 1987; LINDMAN et al., 1987; ZANA, 1987) (Figura 1.3).

Verificou-se, também, que a c.m.c. determinada por qualquer método físico, não se restringe a um único ponto, mas a sua ocorrência abrange uma faixa de concentração (ELWORTHY et al., 1968). Entretanto, em muitos estudos, a faixa de concentração é suficientemente estreita para ser considerada como um ponto.

Quando a concentração de tensoativo está próxima à c.m.c., entre duas até dez vezes o seu valor, considera-se a geometria micelar como esférica ou elipsoidal. Contudo, esta faixa de concentração próxima à c.m.c. e o formato micelar são alterados em função de vários fatores como temperatura, adição de eletrólitos, estrutura do tensoativo, etc. (FENDLER, 1982).

Vários modelos foram propostos na tentativa de explicar as propriedades e características das micelas. Entre outros, pode-se destacar os modelos da "gota de óleo" (HARTLEY, 1939) e de "celas" (DILL et al, 1981) esquematizados na figura 1.4.

O modelo de Hartley é semelhante à figura 1.2, mostrada anteriormente. A região mais interna ou miolo micelar, é formada por cadeias hidrocarbônicas anidras, rodeada pela camada de Stern. Neste modelo, o raio micelar é aproximadamente igual ao comprimento do monômero com a cadeia hidrocarbônica toda estendida. Posteriormente, admitiu-se que a penetração da água alcança no máximo os dois primeiros grupos metilênicos mais próximos ao grupo hidrofílico (LINDMAN et al., 1982). Para micelas de cloreto de hexadeciltrimetilamônio ($C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Cl$), o volume da parte hidratada, considerando o grupo $N^+(CH_3)_3$, com dois e três grupos metilênicos, corresponde, respectivamente, a 71 e 77% do volume total da micela. Não considerando o grupo $N^+(CH_3)_3$, permanecendo os dois e três grupos CH_2 da cadeia hidrofóbica hidratados, temos os valores de 33 e 46% do volume total micelar (FARAH, 1988).

O modelo de Dill e Flory é considerado como uma otimização do modelo de Hartley por levar em consideração a mobilidade das cadeias carbônicas. A estrutura continua possuindo um miolo micelar composto pelas cadeias carbônicas. Devido à sua mobilidade, dentro de um certo intervalo de tempo, é possível a localização de segmentos dos monômeros (até mesmo o grupo metila terminal da cadeia) na superfície micelar. Isto explica o contato hidrocarboneto-água, que motivou Menger a propor sua teoria da estrutura bastante porosa da micela (MENGER, 1979a; 1979b).

O modelo de Dill e Flory é capaz de justificar a maior parte dos fenômenos conhecidos sobre as micelas aquosas. Sua estrutura bem

definida e regular, faz com que medidas de parâmetros micelares, como raio micelar, possam ser determinadas com razoável precisão e graças às suas características dinâmicas, explica vários resultados de espalhamento de nêutrons de baixo ângulo e de ressonância magnética nuclear de próton (DILL et al., 1981; DILL, 1984; BUNTON et al., 1986; FARAH, 1988; MULLER et al., 1971; JOHNSON et al., 1984).

O modelo mais aceito atualmente foi discutido por Gruen (GRUEN, 1985) e é representado na Figura 1.4, para uma micela de dodecil-sulfato de sódio (SDS).

Figura 1.3 : Variação das diversas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do tensoativo (ELWORTHY et al., 1968).

As características das micelas, de acordo com esse modelo, são:

- i) na média todos os grupos apolares do tensoativo micelizado estão no núcleo micelar.
- ii) os grupos polares iônicos e a água são quase totalmente excluídos do núcleo micelar.

- iii) os grupos hidrofóbicos apresentam desordem conformacional (estado “líquido”) e preenchem o núcleo micelar com densidade aproximadamente igual à dos n-alcanos líquidos.
- iv) a interface água-grupos hidrofóbicos é fina (alguns Å).
- v) a camada contendo os grupos polares é pouco rugosa (alguns Å).

Gruen mostrou que esse modelo pode explicar todos os fatos experimentais relatados até o momento para sistemas micelares.

As micelas constituem apenas uma das diversas possibilidades nas quais o tensoativo pode existir em solução. Na Figura 1.5 são ilustrados os possíveis ambientes para as moléculas de tensoativos na presença de água, por exemplo. As possibilidades de arranjos das moléculas tensoativas variam, então, desde soluções molecularmente dispersas até fases cristalinas altamente ordenadas. Entre estes extremos, encontra-se uma variedade de fases, cuja natureza depende intimamente da estrutura química do tensoativo, da composição total da fase contínua e do “ambiente” do sistema (temperatura, pH, presença de co-solutos, entre outros fatores), porém, como fogem do escopo dessa Tese, tais arranjos não serão mais discutidos aqui.

Figura 1.4 : Modelo de uma micela esférica de dodecil-sulfato de sódio (SDS) (GRUEN, 1985). Para simplificar o esquema, os contra-íons (Na^+) não estão mostrados.

Figura 1.5 : Alguns modos de organização das moléculas de tensoativos para a redução das energias superficial e interfacial, sendo L=líquido, S=sólido e V=vapor (MYERS, 1999).

1.3.1 Propriedades dos agregados em meio aquoso.

Os agregados micelares são caracterizados por vários parâmetros como c.m.c., concentração mínima necessária de tensoativo para formação de micelas; número médio de monômeros por agregado, ou número de agregação (N_{ag}); raio hidrodinâmico (R_H), ou raio da micela; área disponível na interface micela-água por grupo hidrofílico (σ) e grau de dissociação micelar (α) que informa o quanto os contra-íons se encontram ligados à micela. A estrutura molecular do tensoativo, ou seja, a natureza das partes hidrofílica, hidrofóbica e dos contra-íons, associadas às condições experimentais, como temperatura, pressão e presença de aditivos, influem diretamente no valor de cada um dos parâmetros citados (ATTWOOD et al., 1983).

1.3.1.1 Relação entre os parâmetros micelares e estrutura do tensoativo.

1.3.1.1.a Natureza do grupo hidrofóbico.

O processo de micelização é semelhante, termodinamicamente, à transferência de grupos hidrocarbonetos de uma solução aquosa para um meio apolar, de hidrocarbonetos líquidos (LINDMAN, 1984). Desta forma a variação do número de átomos de carbono presentes na cadeia alquílica da parte hidrofóbica de uma série homóloga de tensoativos é um fator determinante da c.m.c. De uma maneira geral, o aumento da cadeia carbônica, fixando-se as demais variáveis, provoca um aumento na hidrofobicidade do monômero, diminuindo o valor de c.m.c. e aumentando as dimensões da micela (LINDMAN et al., 1980; ATTWOOD et al., 1983)

1.3.1.1.b Natureza do grupo hidrofílico.

A variação da natureza do grupo hidrofílico para tensoativos que possuam a mesma cadeia hidrofóbica, não provoca grandes alterações no valor de c.m.c. como as descritas no parágrafo anterior (SHINODA et al., 1963).

Entretanto, a natureza do grupo hidrofílico é um fator importante na determinação do tamanho micelar e na reatividade de reações catalisadas por soluções micelares aquosas.

O tamanho micelar é, entre outros itens, controlado pela distância média de aproximação dos contra-íons ao centro de carga do tensoativo (GEER et al., 1971). Grupos hidrofílicos de pequeno volume permitem que os contra-íons se aproximem da interface micelar, fazendo com que o grau de dissociação seja pequeno. Isto diminui a carga efetiva da micela o que resulta em um aumento do número de agregação micelar. Por outro lado, grupos hidrofílicos de grande volume dificultam a aproximação dos contra-íons, aumentando o grau de dissociação, diminuindo o número de agregação micelar (ZANA, 1980; LIANOS et al., 1982). Assim, na série de cloreto de

hexadeciltrialquilamônio observa-se a formação de micelas até o cloreto de hexadeciltri-n-butilamônio (BACALOGU et al., 1990B), embora Buckingham (BUCKINGHAM et al, 1993) tenha observado formação de micelas acima de 35°C para brometo de tri-n-pentiltetradecilamônio.

1.3.1.1.c Natureza do contra-íon.

Uma mudança na natureza do contra-íon em tensoativos iônicos alterando, por exemplo, para um que possua maior polarizabilidade ou maior valência, provoca maior interação entre o íon e a cabeça da molécula de tensoativo, o que dá origem a uma diminuição na c.m.c. e um correspondente aumento no número de agregação. Um aumento no tamanho do contra-íon, considerando seu raio hidratado, leva a um aumento no valor de c.m.c. (MUKERJEE, 1967; ATTWOOD et al., 1983).

1.3.2 Modelos termodinâmicos para o processo de micelização

A termodinâmica da formação de micelas em solução aquosa tem sido explicada principalmente através de duas diferentes abordagens (EVANS et al, 1999; MYERS, 1999):

i) o modelo de separação de fases, no qual considera-se que as micelas constituem uma nova fase formada no sistema, acima da concentração micelar crítica (c.m.c.),

sendo N_{ag} o número de moléculas de tensoativos constituinte de cada micela (número de agregação), m o número de moléculas de tensoativo livres em solução (não micelizadas), S representa o monômero do tensoativo, $S_{N_{ag}}$, a micela e a seta ($\downarrow$) indica uma nova fase;

ii) o modelo de ação das massas, no qual é considerado que as micelas e os monômeros estão em uma espécie de equilíbrio químico, que pode ser representado por uma seqüência de múltiplos equilíbrios:

Ou em uma única etapa:

No modelo de separação de fases (ou pseudofases), pode-se escrever (EVANS et al, 1999):

$\mu_{micela} = \mu_{monomérico} + RT \ln (c.m.c.)$	Equação 1.1
---	--------------------

A energia livre de micelização é a diferença entre os potenciais químicos do monômero na micela (μ_{micela}) e em solução aquosa diluída ($\mu_{monomérico}$):

$\Delta G_{mic} = \mu_{micela} - \mu_{monomérico} = RT \ln (c.m.c.)$	Equação 1.2
--	--------------------

Para tensoativos iônicos, na ausência de eletrólito externo, essa equação fica:

$\Delta G_{mic} = (2 - \alpha) RT \ln (c.m.c.)$	Equação 1.3
---	--------------------

No modelo de ação das massas, pode-se escrever (EVANS et al, 1999):

$K_n = [S_{Nag}] / [S]^{Nag}$	Equação 1.4
-------------------------------	--------------------

Para tensoativos não-iônicos, a energia livre de micelização é dada por (ATTWOOD et al., 1983; EVANS et al., 1999):

$\Delta G_{mic} = RT \left[\left(1 - \frac{1}{N_{ag}} \right) \ln(c.m.c.) + f(N_{ag}) \right]$	Equação 1.5
--	--------------------

Sendo $f(N_{ag})$ dado por (ATTWOOD et al., 1983):

$f(N_{ag}) = \frac{1}{N_{ag}} \left[\ln N_{ag}^2 \left(\frac{2N_{ag} - 1}{N_{ag} - 2} \right) + (N_{ag} - 1) \ln \frac{N_{ag} (2N_{ag} - 1)}{2(N_{ag}^2 - 1)} \right]$	Equação 1.6
--	--------------------

Quando N_{ag} é grande, essa equação se reduz a:

$\Delta G_{mic} = RT \ln(c.m.c.)$	Equação 1.7
-----------------------------------	--------------------

Para tensoativos iônicos ela assume a seguinte forma:

$\Delta G_{mic} = (2 - \alpha) RT \ln(c.m.c.)$	Equação 1.8
--	--------------------

A única diferença entre essa equação e sua equivalente no modelo de pseudofases é a maneira de calcular a c.m.c. No modelo de pseudofase o número total de moles presente na c.m.c. é a soma do número de moles de

água e tensoativo, enquanto que no modelo de ação das massas é a soma do número de moles de água, íons tensoativos, contra-íons livres e micelas.

1.4 Métodos experimentais de caracterização dos agregados de tensoativos em solução aquosa.

1.4.1 Tensiometria.

A medida de tensão superficial no equilíbrio (γ)_m, em função da concentração de tensoativo, pode ser usada para calcular a concentração máxima de excesso de tensoativo na superfície (Γ), a área mínima disponível por molécula de tensoativo na interface solução aquosa/ar (σ_{Tens}), e a c.m.c. do tensoativo (ROSEN, 1989).

A c.m.c. pode ser obtida através de um gráfico de γ em função de Log ([Tensoativo]) (em mol/L). Ela corresponde ao ponto onde se observa uma mudança brusca de coeficiente angular na curva obtida.

Os outros parâmetros, isto é, Γ e σ , podem ser obtidos utilizando a equação de adsorção de Gibbs, que na sua forma simplificada, pode ser escrita como:

$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i$	Equação 1.9
-------------------------------------	--------------------

sendo: $d\gamma$ = a mudança na tensão superficial ou interfacial do solvente;

Γ_i = a concentração de excesso na superfície de algum componente do sistema e

$d\mu_i$ = a mudança no potencial químico de algum componente do sistema.

A Equação 1.9, quando desenvolvida para um tensoativo catiônico, assume a forma:

$-d\gamma = RT(\Gamma_{N^+} d\ln a_{N^+} + \Gamma_{X^-} d\ln a_{X^-})$	Equação 1.10
--	---------------------

sendo: $\Gamma_{N^+}, \Gamma_{X^-}$ = concentração de excesso na superfície do cátion e do ânion;

a_{N^+}, a_{X^-} = atividade do cátion e do ânion no seio da solução;

γ = valor da tensão superficial, no equilíbrio, da solução;

R = constante dos gases;

T = temperatura (K).

Para soluções de tensoativos em água pura assume-se que:

$\Gamma_{N^+,máx} = \Gamma_{X^-,máx}$	Equação 1.11
$d\ln a_{N^+} + d\ln a_{X^-} = 2d(\ln C_{N^+X^-} + \ln f_{\pm})$	Equação 1.12

sendo: $C_{N^+X^-}$ = concentração molar do tensoativo

$f_{\pm}$ = coeficiente de atividade média do tensoativo

Quando Γ_{N^+} atinge o seu valor máximo, $\Gamma_{N^+,máx}$ (saturação da interface ar/solução pelo tensoativo), tem-se:

$-d\gamma = d\pi = 2RT \Gamma_{N^+,máx} d(\ln C_{N^+X^-} + \ln f_{\pm})$ $= 4,606 RT \Gamma_{N^+,máx} d(\log C_{N^+X^-} + \log f_{\pm})$	Equação 1.13
--	---------------------

sendo: $\pi = \gamma_0 - \gamma$ (γ_0 = tensão superficial do solvente).

O valor de $\log f_{\pm}$ pode ser calculado pela equação expandida de Debye-Hückel (ROSEN, 1989).

O valor da concentração máxima de excesso na superfície ($\Gamma_{N^+,máx}$), para o tensoativo, pode ser calculado utilizando o coeficiente angular da reta de π em função de $\log C_{N^+X^-}$, antes da c.m.c.:

$\Gamma_{N^+X^-,máx} = \frac{1}{4,606RT} \left(\frac{d\pi}{d(\log C_{N^+X^-} + \log f_{\pm})} \right)$	Equação 1.14
---	---------------------

A área mínima por molécula de tensoativo na interface solução aquosa/ar (σ_{Tens}), em nm², é calculada pela relação:

$\sigma_{Tens} = \frac{10^{16}}{N_{Av} \left(\Gamma_{N^+ X^-, máx} \right)}$	Equação 1.15
---	---------------------

sendo: N_{Av} = Número de Avogadro.

A energia livre de adsorção do tensoativo pode ser calculada através da equação:

$\Delta G_{ads} = RT \ln a_{\pi} - \pi \cdot N_{av} \cdot \sigma_{Tens}$	Equação 1.16
--	---------------------

sendo: a_{π} = atividade do tensoativo na interface

Essa equação pode ser rearranjada, considerando-se a concentração de tensoativo na qual a tensão superficial da solução diminui 20 mN.cm⁻¹, e substituindo atividade por fração molar multiplicada pelos coeficientes de atividade.

$\Delta G_{ads} = 5705.8 (\log \chi_{20} + \log f_{\pm}) - (6.02 \times 20 \times \sigma_{Tens})$	Equação 1.17
---	---------------------

sendo: χ_{20} = fração molar de tensoativo na qual $\pi = 20$ mN.cm⁻¹.

$f_{\pm}$ = coeficiente de atividade médio (cátion e ânion).

O valor de $f_{\pm}$ é calculado pela equação estendida de Debye-Hückel:

$-\log f_{\pm} = \frac{Az_+ z_- I^{1/2}}{1 + Ba_i I^{1/2}}$	Equação 1.18
---	---------------------

sendo: A e B = constantes dependentes da temperatura, assumindo os valores de, respectivamente, 0,5092 e 0,3286 x 10⁸ cm⁻¹ a 25°C [MANOV et Al, 1943];

z_+ e z_- = valor, em módulo, das cargas do cátion e ânion, respectivamente.

a_i = raio, em cm, do íon, tendo sido utilizados os valores de $a_{Cl^-} = 0,3 \times 10^{-8}$ cm e $a_{Tens^+} = 0,6 \times 10^{-8}$ cm (a_{Tens^+} = raio do íon tensoativo) [ROSEN, 1989]

I = força iônica da solução, calculada pela Equação 1.19:

$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$	Equação 1.19
------------------------------------	---------------------

sendo: c_i = concentração da espécie i na solução, em mol/L
 z_i = carga da espécie i .

1.4.2 Condutometria.

Em soluções aquosas de tensoativos antes de ser atingida a concentração micelar crítica (c.m.c.), a adição de tensoativo faz com que a condutividade específica da solução aumente linearmente com o aumento da concentração. Ao ser atingida a c.m.c., as moléculas de tensoativo passam a agregar-se em micelas, que apresentam mobilidade (e portanto condutividade específica) menor que as das moléculas de tensoativo livres. Os contra-íons do tensoativo também começam a se associar às micelas formadas, contribuindo para a diminuição da condutividade. Desse modo, a condutividade específica da solução acima da c.m.c. ainda aumenta linearmente com o aumento da concentração, mas numa taxa menor.

A curva obtida em um gráfico de medidas de condutividade específica em função da concentração para um tensoativo apresenta, portanto, uma mudança "abrupta" em sua inclinação na região da c.m.c.

Os dados de condutividade específica, em função da concentração, também permitem a obtenção dos valores de grau de dissociação das micelas (α), que pode ser calculado de duas diferentes formas.

De acordo com Frahm e seus colaboradores (FRAHM et al., 1980), a razão entre os coeficientes angulares das retas, nos gráficos de condutividade específica em função da concentração, após e antes da c.m.c., fornece uma estimativa do valor de α .

$\alpha_{Frahm} = \frac{S_2}{S_1}$	Equação 1.20
------------------------------------	---------------------

Sendo: S_2 e S_1 = coeficientes angulares das retas após e antes da c.m.c., respectivamente:

Neste tratamento, a micela é considerada como um macroíon e sua contribuição à condutividade total da solução é considerada semelhante à dos monômeros do tensoativo, o que pode ocasionar uma superestimativa do grau de dissociação (ZANA, 2002).

Outro modo de determinar α utiliza a equação proposta por Evans (EVANS, 1956), ilustrada aqui para tensoativos catiônicos:

$1000S_2 = \frac{\alpha_{Evans}^2}{N_{ag}^{-2/3}}(1000S_1 - \Lambda_{Cl^-}) + \alpha_{Evans}\Lambda_{Cl^-}$	Equação 1.21
---	---------------------

sendo: S_2 = valor do coeficiente angular da reta após a c.m.c.;

S_1 = valor do coeficiente angular da reta antes da c.m.c.;

N_{ag} = número de agregação;

Λ_{Cl^-} = condutância equivalente do íon Cl^- , a diluição infinita;

Este método fornece um valor mais próximo do real (ZANA, 2002), mesmo quando se utilizam números de agregação (N_{ag}) estimados, já que o valor obtido a partir da Equação 1.21 não é muito sensível a esse parâmetro.

1.4.3 Potenciometria.

Potenciometria é definida como a medida da força eletromotriz de uma cela reversível. É comumente referida como FEM da cela ou potencial da cela, ΔE .

A FEM advém de um processo espontâneo que tem o potencial ou a capacidade de vir a ocorrer na cela. O objetivo é operar a cela sob condições

tais que o processo espontâneo não ocorra e, assim, interpretar o FEM em termos de concentração de um dos componentes presentes na cela.

Na presente Tese, utilizou-se um eletrodo seletivo de cloreto para medir a concentração desse íon na solução, com um eletrodo de referência de Ag/AgCl de dupla junção como referência.

Essa cela pode ser representada por (SERJEANT, 1984):

Eletrodo Seletivo Cl^- | Solução Tensoativo || KNO_3 3M || KCl 4M | AgCl ; Ag

O potencial medido, ΔE , se relaciona com a atividade iônica de Cl^- (a_{Cl^-}) pela equação de Nernst (SERJEANT, 1984):

$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{2,3RT}{nF} \log(a_{\text{Cl}^-})$	Equação 1.22
--	---------------------

sendo: ΔE^0 = potencial padrão da cela;

R = Constante universal dos gases;

T = temperatura (em K);

n = número de elétrons envolvidos na reação de óxi-redução (no presente caso, 1) e

F = constante de Faraday.

O termo $2,3RT/F$ é conhecido como constante de Nernst e é normalmente abreviado por k, assumindo o valor de 59,157mV a 25°C.

Nem sempre a inclinação da reta de a_{Cl^-} versus ΔE é exatamente igual ao valor teórico (59,157mV) (ZANA, 1980) e, como o termo ΔE^0 é desconhecido, faz-se necessária a calibração da cela com soluções de concentração conhecida do analito, sendo os dados ajustados pela equação:

$\Delta E = \Delta E_{\text{Exp}}^0 - S \log(a_{\text{Cl}^-})$	Equação 1.23
--	---------------------

Sendo: ΔE_{Exp}^0 = Coeficiente linear experimental obtido e

S = inclinação experimental obtida

O grau de dissociação (α_{FEM}) é obtido pela equação:

$\Delta E'^0 - \Delta E^0 = -\frac{2,3RT}{nF} \log(\alpha_{FEM})$	Equação 1.24
---	---------------------

Sendo: $\Delta E'^0$ = intercepto da região linear acima da c.m.c.;

ΔE^0 = intercepto da região linear abaixo da c.m.c.;

R = Constante universal dos gases;

T = Temperatura (K);

F = Constante de Faraday e

n = número de elétrons envolvidos na reação de oxi-redução (n = 1 no presente caso).

A dedução dessa equação encontra-se no apêndice A1.

1.4.4 Calorimetria.

Entalpia é definida como o calor transferido em um processo a pressão constante, quando o trabalho feito for uma expansão de volume. É uma propriedade extensiva, dependente das dimensões do sistema (GRIME, 1985). A entalpia pode ser medida através de um calorímetro.

A troca de calor que ocorre no calorímetro é tipicamente calibrada por comparação entre o sinal obtido por um processo físico-químico com o obtido por passagem de uma corrente elétrica. É portanto apropriado que a principal unidade na termodinâmica seja o joule, o qual é definido como a quantidade de energia dissipada quando 1A flui através de uma resistência de 1 ohm por 1 segundo. Os dados termoquímicos são normalmente expressos em kilojoule por mol.

A variação de entalpia (ΔH) relaciona-se com o calor transferido em um processo a pressão constante (q_p) através da equação:

$\Delta H = q_p / n$	Equação 1.25
----------------------	---------------------

Sendo: n é o número de moles envolvido nesse processo.

Ambos, ΔH e q_p são positivos se o processo for endotérmico e negativos, num processo exotérmico.

A aplicação da calorimetria no estudo do processo de micelização é muito antiga (PAREDES et al., 1976; BIRDI, 1983), embora sejam poucos os artigos disponíveis na literatura.

Num experimento típico de determinação de ΔH de micelização, uma solução concentrada de tensoativo é injetada em água (ou numa solução mais diluída), contida numa cela de amostras dentro do calorímetro.

Normalmente, nas primeiras injeções, após a injeção, a concentração final de tensoativo na cela fica abaixo da c.m.c. Nesse caso, o calor liberado ou absorvido corresponde aos efeitos entálpicos devidos à diluição das micelas, ao processo de desmicelização e à diluição dos monômeros resultantes. A soma desses efeitos produz uma grande liberação ou absorção de calor. Nas injeções seguintes, um rápido decréscimo da entalpia de diluição indica que foi alcançada a c.m.c. do tensoativo na cela. Se mais solução concentrada for adicionada, as micelas não serão mais “dissolvidas” e o único calor que é medido advém da diluição das micelas (PAULA et al., 1995).

Se a entalpia de cada diluição for colocada num gráfico em função da concentração (entalpograma), a entalpia de desmicelização será igual à diferença entre as linhas extrapoladas da faixa de concentrações menores e da de concentrações maiores que a c.m.c. A entalpia de desmicelização é igual em magnitude mas de sinal oposto à entalpia de micelização (ΔH_{Mic}).

1.4.5 Ressonância magnética nuclear.

Desde que foi introduzida como ferramenta no estudo de problemas químicos, a ressonância magnética nuclear (RMN) tem-se tornado o método espectroscópico mais poderoso para o estudo de sistemas no estado líquido (LINDMAN et al., 1987).

Usando-se a RMN é possível obter informações sobre parâmetros estáticos e dinâmicos de um sistema.

Entre os parâmetros dinâmicos mensuráveis por RMN, temos os tempos de relaxamento dos núcleos (T_1 e T_2) e os coeficientes de difusão molecular.

Os parâmetros estáticos de um sistema isotrópico são os deslocamentos químicos (δ) e as constantes de acoplamento (J) dos núcleos atômicos sendo observados.

Uma complicação na interpretação dos deslocamentos químicos é que não é possível concluir, com base puramente teórica, qual é o efeito que uma mudança particular no ambiente molecular venha a produzir sobre tal propriedade. Em vez disso, tem-se adotado uma abordagem semi-empírica ou puramente empírica nessa interpretação, como foi utilizado aqui.

Na presente Tese, além de sua aplicação na elucidação estrutural das moléculas dos tensoativos e amidoaminas sintetizadas, a RMN também foi utilizada para obterem-se informações sobre a estrutura micelar.

Nessa segunda aplicação, a variação observada no deslocamento químico dos diferentes núcleos de ^1H dos tensoativos em função de sua concentração foi ajustada à equação abaixo:

$\delta_{obs} = \delta_{mon} \cdot \left(\frac{Tens}{C_t} \right) + \delta_{mic} \cdot \left(\frac{N_{ag} \cdot Mic}{C_t} \right)$	Equação 1.26
--	--------------

Essa equação, juntamente com um conjunto de outras, todas baseadas no modelo de ação das massas (seção 1.3.2), e cujas deduções encontram-se no Apêndice 3, permitem-nos obter os valores de δ_{mon} , δ_{mic} , a constante de equilíbrio K_{mic} do processo de micelização e a c.m.c.

A análise de δ_{mon} e de $\Delta\delta$ ($= \delta_{mic} - \delta_{mon}$) permite-nos obter informações do meio em que os núcleos em questão se encontram e, mais importante ainda, a variação do mesmo com a micelização e esse fato fornece informações sobre a estrutura micelar, conforme a discussão presente na seção 4.2.4.2 (resultados e discussão).

1.4.6 Espalhamento estático de luz.

O espalhamento estático de luz pode fornecer a massa molecular (M_m) e o coeficiente virial estático (B_{est}) (HIEMENZ, 1986).

Quando um feixe de luz atinge uma solução ou uma dispersão coloidal, parte da luz poderá ser absorvida, parte sofre espalhamento e o restante é transmitido através da solução sem outras perturbações. No presente item, será considerada apenas a luz espalhada.

A intensidade, polarização e distribuição angular da luz espalhada por uma dispersão coloidal depende do tamanho e da forma das partículas que provocam o espalhamento, das interações entre essas partículas e da diferença entre os índices de refração das partículas e do meio.

Lord Rayleigh, em 1871, criou os fundamentos da teoria do espalhamento de luz. Quando uma onda eletromagnética incide sobre uma pequena partícula, induz a formação de dipolos oscilantes nesta. A partícula funciona então como fonte secundária para a emissão de radiação no mesmo comprimento de onda que a luz incidente.

Para partículas pequenas, onde o raio da partícula é menor que $\lambda/20$ (32 nm, para o laser de He/Ne), a intensidade de luz espalhada, i_s , em função da concentração da solução pode ser expressa através da Equação 1.27 (HIEMENZ, 1986).

Normalmente, mede-se a intensidade da luz espalhada em diversas concentrações, obtendo-se um gráfico de $(K \times c)/R_\theta$ em função da concentração, o gráfico de Debye.

A intersecção no gráfico de Debye, da reta extrapolada para $C \rightarrow 0$ é igual ao inverso da massa molecular (ponderada por massa), M_m^{-1} , do soluto e a inclinação da reta fornece o valor do segundo coeficiente virial, B_{est} (na realidade $2 \times B_{est}$), que é uma medida das interações soluto-solvente, soluto-soluto e solvente-solvente presentes no meio.

$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_m} + 2B_{est}c$	Equação 1.27
---	---------------------

Sendo:

$K = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{N_{AV} \lambda^4}$	Equação 1.28
$R_\theta = \frac{i_s r^2}{I_0}$	Equação 1.29

c = concentração do soluto (em g/L);

M_m = massa molar média do soluto ponderada pelo peso;

B_{est} = coeficiente virial estático;

n_0 = índice de refração do solvente no comprimento de onda utilizado no experimento;

dn/dc = incremento do índice de refração específico do soluto;

N_{AV} = número de Avogadro;

λ = comprimento de onda, no vácuo, da luz incidente (neste trabalho, luz laser de He-Ne a 632,8nm);

θ = ângulo no qual se mede a intensidade da luz espalhada;

i_s = intensidade da radiação espalhada;

I_0 = intensidade da radiação incidente e

r = distância entre o fotodetector e a amostra;

1.4.7 Espalhamento dinâmico de luz.

O espalhamento dinâmico de luz permite a determinação do coeficiente de difusão (D) das partículas em solução, através do deslocamento Doppler (de cerca de poucos kHz, fenômeno que faz com que um observador parado perceba uma onda, mecânica ou eletromagnética, em uma frequência diferente da emitida por um objeto em movimento) na frequência da luz espalhada, causados pelo movimento Browniano dessas partículas (MCCONNELL, 1981; RUF et al., 1989).

O valor de D pode ser determinado utilizando-se a função de autocorrelação, $G(\tau)$, que é a transformada de Fourier do espectro de potência da luz espalhada:

$G(\tau) = \langle i(t) \cdot i(t + \tau) \rangle$	Equação 1.30
--	---------------------

Sendo: $i(t)$ = intensidade de luz espalhada no tempo t ;
 τ = tempo de espera entre duas leituras consecutivas.

O coeficiente de difusão translacional está relacionado com $G(\tau)$:

$G(\tau) = A \left(1 + B e^{-2q^2 D \tau} \right)$	Equação 1.31
---	---------------------

Sendo: q = vetor de onda, determinado pela equação:

$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$	Equação 1.32
--	---------------------

A = quadrado da média da intensidade de luz espalhada;

B = termo empírico relacionado ao instrumento;

n = índice de refração da solução;

θ = ângulo de observação do espalhamento;

Para determinar D é necessário calcular a constante de decaimento exponencial τ_c :

$D = \frac{1}{2q^2 \tau_c}$	Equação 1.33
-----------------------------	---------------------

A polidispersão das amostras torna $G(\tau)$ uma soma de exponenciais. Para analisar essa função utiliza-se, por exemplo o método dos cumulantes (KOPPEL, 1972), onde ajusta-se $\ln G(\tau)$ a uma equação polinomial de segunda ou terceira ordem. O método dos cumulantes é inadequado para análise de distribuições polimodais, onde devem ser utilizados outros métodos (STOCK et al., 1985).

O coeficiente de difusão, D , relaciona-se com a fração de volume, ϕ , da fase dispersa, quando $\phi \rightarrow 0$, pela seguinte equação (HOU et al., 1988):

$D = D_0 (1 + B_{\text{din}} \cdot \phi)$	Equação 1.34
---	---------------------

Sendo: D_0 é o coeficiente de difusão intrínseco à diluição infinita;
 B_{din} é o coeficiente virial dinâmico.

O coeficiente virial dinâmico relaciona-se com o potencial de interação entre as partículas, assumindo o valor de 1,45 para esferas rígidas que não interagem entre si (HOU et al., 1988; RAO, 1989). Valores menores que 1,45 indicam que as partículas no meio sofrem interação atrativa, enquanto valores maiores indicam repulsão (JADA et al., 1990a; JADA et al., 1990b).

Finalmente, o raio hidrodinâmico, R_H , das partículas em solução pode ser calculado, utilizando-se o valor de D_0 , através da equação de Stokes-Einstein, supondo partículas esféricas (JADA et al., 1990a; JADA et al., 1990b):

$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_0}$	Equação 1.35
------------------------------------	--------------

Sendo: k_B = constante de Boltzmann;

T = temperatura (K);

η = viscosidade do solvente.

1.4.8 Polaridade microscópica da região interfacial das micelas aquosas.

A região interfacial entre a água e a micela possui propriedades físico-químicas as quais são, em geral, diferentes tanto da água presente no seio da solução como do interior micelar. Por exemplo, sabe-se que a água interfacial é menos polar, mais estruturada que a água presente no seio da solução e, para micelas iônicas, é semelhante a uma solução de eletrólito (BUNTON et al., 1986; BUNTON et al., 1991; BUNTON et al., 1997; EL SEOUD, 1997; CHAUDHURI et al., 1993).

A determinação da polaridade microscópica da água interfacial por sondas solvatocrômicas tem tido especial atenção pois muitas reações mediadas por micelas são sensíveis à polaridade do meio.

Uma abordagem que tem tido sucesso para a polaridade de solventes é a escala E_T . A energia de transição (E_T) intermolecular, em kcal mol^{-1} , é calculada através da seguinte equação:

$E_T = h c \nu_{\text{máx}} N_{\text{Av}} = 28591 / \lambda_{\text{máx}}$	Equação 1.36
---	---------------------

Sendo: h = constante de Planck;
 c = velocidade da luz;
 N_{Av} = número de Avogadro;
 $\lambda_{\text{máx}}$ = comprimento de onda da absorção máxima da banda de menor frequência.

Várias sondas solvatocrômicas têm sido utilizadas para esse tipo de estudo, tais como: 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)-1-fenolato (RB), 1-metil-8-oxiquinolinio betaína (QB), 1-metil-8-oxiquinolinio betaína-5-sulfonato de sódio (QBS) e 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)-1-fenolato (WB). As escalas solvatocrômicas correspondentes são $E_T(30)$, $E_T(QB)$, $E_T(QBS)$ e $E_T(33)$ (TADA et al, 2001). Na presente Tese, utilizou-se somente a sonda WB, cuja estrutura está representada abaixo:

Figura 1.6. Fórmula estrutural de algumas sondas de polaridade.

A sonda WB possui um grande deslocamento hipsocrômico, que é o deslocamento da absorbância para um comprimento de onda menor devido a uma substituição ou efeito do solvente (deslocamento para o azul) (SILVERTEIN et al., 1994), com variação de 283,3nm entre benzeno ($\lambda_{\text{máx}} = 690,6\text{nm}$) e a água ($\lambda_{\text{máx}} = 407,3\text{nm}$) (TADA et al., 2000). Esse solvatocromismo negativo é resultado da diferença de solvatação entre o estado fundamental e o excitado da sonda com o aumento da polaridade do meio. O estado fundamental zwitteriônico dipolar é mais estabilizado por um solvente polar do que o estado excitado menos dipolar (NOVAKI, 1995).

1.5 Tensoativos derivados de (3-dimetilaminopropil)amidas de ácidos carboxílicos.

A 3-N,N-dimetilamino-1-propilamina, $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(CH}_3)_2$, é um composto bifuncional interessante, pois a amido-amina formada pela reação com um ácido carboxílico, $\text{RCO-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(CH}_3)_2$ pode ser funcionalizada, dando origem a, entre outros, tensoativos de estrutura geral: $\text{RCO-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-R}' \text{X}^-$, onde $\text{R}' = \text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$, e X^- , um haleto, como os estudados no presente trabalho. As fórmulas estruturais das duas séries homólogas de tensoativos encontram-se na figura abaixo.

Figura 1.7. Fórmulas estruturais das duas séries homólogas estudadas na presente Tese.
 $n = 8, 10, 12$ e 14 .

Os tensoativos foram abreviados como $\text{C}_n\text{ABzMe}_2\text{Cl}$, sendo que C_n , “A” e “Bz” referem-se, respectivamente, aos grupos acila, $\text{-NH(CH}_2)_3\text{N}^+$ e benzila, para a série contendo o íon dimetilbenzilamônio no grupo hidrofílico (Série Bz). Para a outra série (série TM), usamos $\text{C}_n\text{AMe}_3\text{Cl}$. Na Tese, em alguns casos, são citados tensoativos estruturalmente análogos como, por exemplo, o cloreto de dimetilbenziltetradecilamônio (TBzCl) e o cloreto de trimetiltetradecilamônio (TTACl). Para eles, utilizamos, respectivamente, $\text{C}_{14}'\text{BzMe}_2\text{Cl}$, e $\text{C}_{14}'\text{Me}_3\text{Cl}$, onde C_{14}' , refere ao grupo alquila. O uso de C_{14}' , e não simplesmente C_{14} , serve para distinguir entre $\text{R} =$ grupo acila e $\text{R}' =$ grupo alquila.

Os tensoativos estudados contêm um grupo amida e seus monômeros podem, em princípio, formar ligações de hidrogênio intermoleculares, diretas

ou mediadas por moléculas de água, semelhantes àsquelas formadas por N-alquilamidas e polipeptídeos (KOLLMAN, 1993; LUDWIG et al., 1998; HUELSEKOPF et al., 2001). Adicionalmente, tensoativos contendo o grupo amida e uma carga (negativa) separados por um “espaçador”, por exemplo, N-dodecanoil-N-metiltaurinato de sódio, apresentam algumas propriedades interfaciais interessantes, que têm sido atribuídas à presença simultânea desses grupos (TSUBONE et al., 2001). Recentemente, um membro do grupo de pesquisa em que esse projeto foi desenvolvido defendeu uma dissertação de mestrado com zwitteriônicos estruturalmente semelhantes aos tensoativos aqui estudados (PEDRO, 2001).

As duas séries homólogas de tensoativos foram muito pouco estudadas até hoje. Há várias patentes sobre esses tensoativos (por exemplo, BROGOITTI, 1973; KAMINSKI et al., 1977; KAMINSKI et al., 1979; TAMURA et al., 1997; NAKAMURA et al., 1998; SINGLETON, 1998; OHSUMI et al., 1999; KRIVOSHEIN et al., 2001; ELSMORE et al., 2001; KITANO et al., 2001), que contêm formulações de detergentes, de cosméticos ou farmacológicas, devido às propriedades de detergência, de espumância e bactericida dos mesmos. Esses tensoativos são pouco agressivos à pele (KITANO et al., 2001), o que os torna muito interessantes para aplicações cosméticas.

Há também poucos artigos publicados. Lyapunov publicou alguns artigos sobre dispersões em álcoois graxos (LYAPUNOV et al., 1986) e sobre as propriedades reológicas e bacteriostáticas, dos tensoativos da série homóloga contendo o íon benzildimetilamônia no grupo hidrofílico (LYAPUNOV et al., 1984 A e B). Da série homóloga contendo o íon trimetilamônia no grupo hidrofílico, há um artigo com a caracterização por IV e RMN, algumas medidas de tensão superficial (porém só o gráfico é apresentado, com apenas quatro pontos e sem nenhuma análise) e ação bacteriológica (MUZYCZKO et al., 1968).

Assim sendo, dentro do nosso conhecimento, o estudo realizado nessa Tese com esses tensoativos e os resultados obtidos são, até o momento, inéditos na literatura.

2 Objetivos.

Os objetivos da presente Tese são os seguintes:

1. Determinar os efeitos da presença do grupo 3-amidopropila sobre as propriedades anfifílicas dos tensoativos, inclusive a adsorção na interface solução/ar, micelização e estrutura das micelas formadas e
2. Determinar os efeitos da estrutura do grupo quaternário de amônio (trimetil versus benzildimetil) dos tensoativos sintetizados sobre as mesmas propriedades acima citadas.

Os resultados obtidos serão comparados, sempre que possível, com os de tensoativos estruturalmente semelhantes, porém sem o grupo 3-amidopropila, a saber: cloretos de alquiltrimetilamônio e alquilbenzildimetilamônio. Tal comparação auxilia a explicação dos efeitos, sobre os fenômenos de adsorção e micelização, provocados pela inserção do referido grupo.

3 Materiais e Métodos:

3.1 Solventes e reagentes.

Os solventes e reagentes utilizados foram comprados de Aldrich ou Merck (se importados) ou de Boanaim, Cinética Química, e Clariant se nacionais, e foram tratados ou preparados conforme descrito a seguir (CASEY et al., 1990; PERRIN et al., 1988):

- Acetona (Grau Técnico)- foi agitada por 6h com permanganato de potássio e destilada. Se necessária anidra, foi deixada uma noite com K_2CO_3 anidro e destilada;
- Etanol absoluto (Grau Técnico) - foi tratado com sódio metálico (2g/L), destilado, seco pelo tratamento com peneira molecular 4A ativada (10% massa/volume) e tratado novamente com sódio metálico seguido de destilação;
- Éter Etílico – foi destilado a partir de ácido sulfúrico concentrado (5% volume/volume), lavado com solução aquosa de $NaHCO_3$ e depois com água destilada. O solvente foi seco com $MgSO_4$ anidro, submetido a refluxo com sódio metálico e destilado. Foi armazenado sob fios de sódio;
- Peneiras Moleculares 3A e 4A - foram ativadas a 300 °C por 3h e resfriadas em dessecador, sob pressão reduzida, antes do uso;
- Iodeto de Metila - foi destilado à pressão ambiente;
- Cloreto de Benzila (Grau Técnico) - foi destilado duas vezes, sob CaH_2 ;
- 3-N,N-Dimetilaminopropilamina (Grau Técnico) - foi destilada duas vezes a pressão reduzida, sob CaH_2 . Sua pureza foi testada por cromatografia gasosa.

A água utilizada nas sínteses foi destilada uma vez em destilador de vidro usando resistência de vidro Vycor, enquanto que a utilizada nas

medidas foi também destilada uma vez neste mesmo destilador e tratada pelo sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, USA) de purificação/deionização de água.

Foram utilizados conforme recebidos os seguintes solventes: clorofórmio deuterado (CDCl_3) contendo 0,03% TMS, água deuterada (99,9% D), tolueno e clorofórmio.

Os seguintes reagentes também não receberam tratamento prévio: NaOH em pastilhas, sódio metálico, ácido sulfúrico concentrado, ácido clorídrico concentrado, sílica-gel 60, 230-400 Mesh, carbonato de potássio, carbonato de cálcio, sulfato de magnésio anidro, sulfato de sódio, cloreto de sódio, e pentóxido de fósforo, P_4O_{10} .

Os ácidos dodecanóico, tetradecanóico e hexadecanóico foram recristalizados duas vezes a partir de etanol absoluto. O ácido decanóico foi destilado sob pressão reduzida.

Os cloretos de hexadeciltrimetilamônio, de tetradeciltrimetilamônio (Sigma) e de dodeciltrimetilamônio, todos P.A., foram recristalizados a partir de acetona antes do uso.

Os cloretos de hexadecilbenzildimetilamônio, de tetradecilbenzildimetilamônio e de dodecilbenzildimetilamônio, já haviam sido sintetizados previamente em no laboratório em que essa Tese foi desenvolvida (conforme método descrito em PIRES, 1995) e foram recristalizados a partir de acetona antes do uso.

3.2 Equipamentos.

Os pontos de fusão (não corrigidos) foram determinados em um aparelho Electrothermal, modelo IA 6304 (Barnstead International, Dubuque, USA).

Para as liofilizações foi utilizado um liofilizador Labconco Freezone 4.5 (Labconco Corporation, Kansas City, USA). As cromatografias gás-líquido foram realizadas num cromatógrafo a gás Shimadzu GC-17A, interfaceado com microcomputador.

As análises elementares foram feitas num aparelho Perkin-Elmer, modelo 2400 CHN (PerkinElmer, Inc.; Wellesley, USA) , os espectros de absorção no infravermelho, empregando pastilhas de KBr anidro, foram obtidos em aparelhos, Nicolet FTIR 510 (Thermo Nicolet, Madison, USA) ou Perkin-Elmer FTIR 1750, enquanto que os espectros de infravermelho utilizando a técnica de HATR (Reflectância Total Atenuada Horizontal) foram obtidos no espectrômetro Bruker Vector 22 (Bruker Optik GmbH, Bremen, Alemanha) utilizando um acessório para HATR da Pike Technologies (Madison, USA), dotado de cristal de ZnSe (ângulo de incidência de 45°, índice de refração = 2,4; comprimento = 80 mm; largura = 4mm; proporcionando aproximadamente 10 reflexões no cristal).

Todas as medidas envolvendo soluções aquosas de tensoativos foram feitas a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. As medidas de RMN de ^1H de soluções de tensoativos em D_2O foram feitas a $30,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Os espectros de RMN foram obtidos em espectrômetros Bruker DRX-500, operando a 500,13 MHz para ^1H .

As medidas de densidade foram feitas num densímetro digital Paar DMA 40 (Anton Paar GmbH, Graz, Austria), acoplado a banho termostático .

As determinações de c.m.c. por condutância foram feitas utilizando um pH-metro/conduvímeter Accumet pHmeter 50 (Fisher Scientific International Inc, Hampton, USA), equipado com microcela de condutância Digimed (Digimed, São Paulo, Brasil) modelo DM-C1 (constante igual a $1,06384 \text{ cm}^{-1}$) e bureta automática Schott Titronic T200, equipada com a unidade de adição Schott TA05, de 5 mL (Schott Geräte GmbH, Mainz, Alemanha), controlados através de software desenvolvido em nosso laboratório.

As determinações de c.m.c. e de ΔH_{Mic} por calorimetria de titulação isotérmica foram feitas no Sistema Monitor de Atividade Térmica TAM 2277 (Thermometric AB, Järfälla, Suécia).

As determinações de c.m.c. e grau de dissociação através de medidas da força eletromotriz (FEM) foram feitas utilizando um pH-metro/conduvímeter Accumet pHmeter 50, equipado com um eletrodo seletivo de íon Cl^- da Lazar Res. Lab. IS_146CL (Lazar Research Laboratories, Inc., Los Angeles, USA) e eletrodo de referência de Ag/AgCl de

dupla junção da Corning 476416, contendo solução saturada de KCl no compartimento interno e solução 3M de KNO_3 , no externo.

As medidas de tensão superficial foram feitas com um tensiômetro automático de du Noüy Lauda TE 1C (Lauda-Königshofen, Alemanha), com aquisição e tratamento dos dados através de software desenvolvido em nosso laboratório.

As medidas de viscosidade foram feitas em um Reômetro Brookfield LV-DV III versão cone/prato (Brookfield Engineering Labs, Inc., Middleboro, USA).

As medidas de espalhamento de luz foram feitas no Sistema Malvern 4700MW de Espalhamento de Luz (Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK), equipado com laser He/Ne Spectra-Physics Modelo 127 (Spectra-Physics Inc, Mountain View, USA) emitindo luz a 632,8 nm e com 25 mW de potência.

Os valores de incremento de índice de refração (dn/dc) foram determinados com um refratômetro de precisão Abbe, da Bellingham & Stanley, modelo 60/ED (Bellingham+Stanley Ltd., Tunbridge Wells, UK), utilizando como fonte de luz o laser do sistema de espalhamento de luz (632,8 nm).

Medidas de absorção UV/Vis foram feitas em um espectrofotômetro Beckman DU-70.

3.3 Troca iônica.

Utilizou-se uma coluna preenchida com cerca de 300 mL de resina Amberlyst A-27 (Rohm and Haas Company, Philadelphia, USA). Esta é uma resina de troca aniônica fortemente básica, fornecida na forma de cloreto (grupos $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$), com capacidade de troca de 0,7 meq/mL, sendo a capacidade final de troca suficiente para 0,2 mol do tensoativo.

A resina foi previamente regenerada, seguindo as recomendações do manual de uso do fabricante (ROHM & HAAS COMPANY, 1977), através da passagem lenta (12 a 25 mL/min) de 1 L de solução aquosa 1 mol/L de

cloreto de sódio, seguida por água deionizada (25 a 50 mL/min) até teste negativo para cloreto (com solução 0,1 mol/L de AgNO_3 em HNO_3 0,1 mol/L). Em seguida, a coluna foi condicionada, através da passagem de 2 a 3 L de etanol anidro (25 a 50 mL/min). A solução com a amostra, na qual se queria fazer a troca iônica, foi adicionada à coluna e eluída com etanol (25 a 50 mL/min), até teste negativo para cloreto.

Para a sua regeneração, após a troca iônica com o tensoativo, utilizou-se o mesmo procedimento da regeneração inicial, mas com a utilização de ca. 12 L de NaCl 1 mol/L (ROHM & HAAS COMPANY, 1977).

3.4 Sínteses.

As atribuições dos espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C foram baseadas em valores de δ (deslocamento químico) e J (constante de acoplamento), integração dos picos, experimentos COSY, e simulação dos espectros (utilizando-se os softwares HNMR e CNMR da Advanced Chemistry Development Inc., Toronto, Canada). Para os espectros de infravermelho obtidos, foram reportadas as principais absorções, em cm^{-1} . As atribuições foram baseadas na literatura (SILVERSTEIN et al., 1991)

3.4.1 Síntese das (3-Dimetilaminopropil)amidas de ácidos carboxílicos – amidoaminas, $\text{RCONH}(\text{CH}_2)_3\text{-N}(\text{CH}_3)_2$

As equações a seguir mostram o esquema da reação:

O procedimento geral de síntese foi o seguinte: reagiu-se 0,5 moles do ácido carboxílico (decanóico, dodecanóico, tetradecanóico e hexadecanóico) com cerca de 0,7 moles de dimetilaminopropilamina, dissolvidos em tolueno,

e mantidos sob atmosfera de N_2 . A desidratação do sal de amônio resultante foi provocada mediante remoção da água formada por destilação azeotrópica (com tolueno), utilizando-se um aparelho de Dean-Stark, até não mais se observasse a presença de água no líquido condensado (ca. 12-16 h). Periodicamente, foram acrescentados ca. 0,05 moles da dimetilaminopropilamina para compensar a perda da amina arrastada junto à mistura azeotrópica (LIMANOV et al., 1981). Após a evaporação do tolueno em evaporador rotativo, o restante foi purificado ou por destilação fracionada sob pressão reduzida ($C_{10}AME_2$, $C_{12}AME_2$ e $C_{14}AME_2$) ou por recristalização de acetona ($C_{16}AME_2$).

A presença de ácido carboxílico residual foi testada por IV, por inspeção da região próxima a 1715 cm^{-1} , devida a $\nu_{C=O}$ de ácidos carboxílicos alifáticos (SILVERSTEIN et al., 1991).

A amidoamina resultante foi dividida em duas porções, as quais foram utilizadas nas etapas posteriores da síntese das duas séries de tensoativos (ver abaixo).

Nas seções seguintes, são apresentados os detalhes da síntese de cada composto e as suas caracterizações por IV, e RMN de 1H e de ^{13}C .

Nos resultados espectroscópicos a seguir, as frequências de IV serão dadas em cm^{-1} , enquanto que δ e J serão dados em ppm e Hz, respectivamente. Nas atribuições feitas dos espectros de RMN de 1H , foi utilizada a numeração dos núcleos de H conforme a estrutura abaixo:

Enquanto que, para as atribuições dos espectros de RMN de ^{13}C , a numeração utilizada foi a seguinte:

3.4.1.1 (3-Dimetilaminopropil)amida do ácido decanóico (C₁₀AMe₂)

Foram utilizados 86,02g (0,5 moles) de ácido decanóico e 73,01g (0,72 moles) de dimetilaminopropilamina. A C₁₀AMe₂ sintetizada foi destilada, sendo recolhida a fração com p.e. entre 179,5 e 181,0 °C a 1,5 mmHg, tendo sido obtidos 95,19g (0,37 moles) do produto, com rendimento de 74,0%. Essa substância é um líquido incolor e viscoso à temperatura ambiente.

IV, filme líquido entre cristais de NaCl: 3290 ($\nu_{\text{N-H}}$, amida secundária), 2855 e 2928 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1645 (banda amida I, devido a acoplamento entre $\nu_{\text{C=O}}$ e $\nu_{\text{C-N}}$ fora de fase e $\delta_{\text{N-H}}$ no plano), 1554 (banda amida II, devido a $\nu_{(\text{O})\text{C-N}}$ acoplado com $\delta_{\text{N-H}}$ no plano).

RMN de ¹H (em CDCl₃): 0,88 (t, 3H, H₁, $J_{1-2} = 7,1$); 1,27 (multiplete largo, 12H, H₂); 1,61 (quintuplete, 2H, H₃, $J_{2-3} = 7,3$ e $J_{3-4} = 7,5$); 2,17 (t, 2H, H₄); 7,60 (s, largo, 1H, H₅); 3,28 (multiplete, 2H, H₆, $J_{6-5} = 6,1$; $J_{6-7} = 6,4$); 1,67 (duplo t, 2H, H₇, $J_{7-8} = 6,7$); 2,38 (t, 3H, H₈); 2,24 (s, 6H, H₉).

RMN de ¹³C (em CDCl₃): 14,12 (C₁); 22,69 (C₂); 31,91 (C₃); 29,34 a 29,55 (quatro linhas, quatro núcleos, C₄); 25,93 (C₅); 36,73 (C₆); 173,37 (C₇); 38,59 (C₈); 26,63 (C₉); 58,03 (C₁₀); 45,23 (C₁₁).

3.4.1.2 (3-Dimetilaminopropil)amida do ácido dodecanóico (C₁₂AMe₂)

Foram utilizados 80,0g (0,4 moles) de ácido dodecanóico e 57,2g (0,56 moles) de dimetilaminopropilamina. A C₁₂AMe₂ sintetizada foi destilada, sendo recolhida a fração com p.e. entre 206 a 211 °C, a 3 - 4 mmHg de pressão, tendo sido obtidos 102,3 g (0,360 moles) do produto, com rendimento de 90,0%. Ponto de fusão: 31 a 33°C.

Foram obtidos os seguintes dados para o IV, pastilha de KBr: 3306 ($\nu_{\text{N-H}}$, amida secundária), 2850 e 2919 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1641 (amida I), 1555 (amida II).

RMN de ¹H (em CDCl₃): 0,88 (t, 3H, H₁, $J_{1-2} = 7,0$); 1,28 (multiplete largo, 16H, H₂); 1,60 (quintuplete, 2H, H₃, $J_{2-3} = 7,4$ e $J_{3-4} = 7,6$); 2,14 (t, 2H,

H4); 6,84 (s largo, 1H, H5); 3,32 (multiplete, 2H, H6, $J_{6-5} = 6,0$; $J_{6-7} = 6,1$); 1,64 (duplo t, 2H, H7, $J_{7-8} = 6,4$); 2,37 (t, 3H, H8); 2,23 (s, 6H, H9).

RMN de ^{13}C (em CDCl_3): 14,13 (C1); 22,70 (C2); 31,93 (C3); 29,36 a 29,66 (seis linhas, seis núcleos, C4); 25,85 (C5); 36,89 (C6); 173,24 (C7); 38,97 (C8); 26,31 (C9); 58,35 (C10); 45,29 (C11).

3.4.1.3 (3-Dimetilaminopropil)amida do ácido tetradecanóico (C₁₄AME₂)

Foram utilizados 114,06g (0,5 moles) de ácido tetradecanóico e 73,16g (0,72 moles) de dimetilaminopropilamina. Foi recolhida a fração com p.e. 193-195 °C, a 0,5 mmHg. Rendimento: 93,50g, 60,0%. P.f. 47 - 49°C.

IV, KBr: 3307 ($\nu_{\text{N-H}}$, amida secundária), 2849 e 2919 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1641 (amida I), 1555 (amida II).

RMN de ^1H (em CDCl_3): 0,88 (t, 3H, H1, $J_{1-2} = 7,1$); 1,26 (multiplete largo, 20H, H2); 1,61 (quintuplete, 2H, H3, $J_{2-3} = 7,5$ e $J_{3-4} = 7,4$); 2,15 (t, 2H, H4); 7,26 (s largo, 1H, H5); 3,31 (quádruplete, 2H, H6, $J_{6-5} = 5,9$; $J_{6-7} = 6,3$); 1,65 (duplo t, 2H, H7, $J_{7-8} = 6,7$); 2,36 (t, 3H, H8); 2,22 (s, 6H, H9).

RMN de ^{13}C (em CDCl_3): 14,13 (C1); 22,71 (C2); 31,94 (C3); 29,38 a 29,71 (cinco linhas, oito núcleos, C4); 25,84 (C5); 36,89 (C6); 173,17 (C7); 39,11 (C8); 26,42 (C9); 58,58 (C10); 45,45 (C11).

3.4.1.4 (3-Dimetilaminopropil)amida do ácido hexadecanóico (C₁₆AME₂)

Foram utilizados 110,62g (0,43 moles) de ácido hexadecanóico e 61,47g (0,6 moles) de dimetilaminopropilamina. O produto foi cristalizado duas vezes de acetona. Rendimento, 118,92g, 82,7%. P.f. 55,5 a 57,5°C.

IV, KBr: 3309 ($\nu_{\text{N-H}}$, amida secundária), 2850 e 2918 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1641 (amida I), 1554 (amida II).

RMN de ^1H (em CDCl_3): 0,88 (t, 3H, H1, $J_{1-2} = 7,0$); 1,28 (multipletto largo, 20H, H2); 1,60 (quintupletto, 2H, H3, $J_{2-3} = 7,3$ e $J_{3-4} = 7,5$); 2,14 (t, 2H, H4); 6,82 (s largo, 1H, H5); 3,32 (quadrupletto, 2H, H6, $J_{6-5} = 6,0$; $J_{6-7} = 6,2$); 1,65 (duplo t, 2H, H7, $J_{7-8} = 6,4$); 2,36 (t, 3H, H8); 2,23 (s, 6H, H9).

RMN de ^{13}C (em CDCl_3): 14,13 (C1); 22,71 (C2); 31,94 (C3); 29,35 a 29,70 (sete linhas, dez núcleos, C4); 25,80 (C5); 36,98 (C6); 173,10 (C7); 39,30 (C8); 26,22 (C9); 58,72 (C10); 45,46 (C11).

Como exemplo, mostramos a seguir os espectros de IV, RMN de ^1H e RMN de ^{13}C para $\text{C}_{16}\text{AME}_2$.

Figura 3.1 : Espectro de IV da $\text{C}_{16}\text{AME}_2$, em KBr.

Figura 3.2 : Espectro de RMN de ^1H da $\text{C}_{16}\text{AME}_2$, em CDCl_3 .

Figura 3.3 : Espectro de RMN de ^{13}C de $\text{C}_{16}\text{AME}_2$, em CDCl_3 .

3.4.2 Síntese de $\text{RCONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \text{Cl}^-$

A reação envolvida nessa etapa da síntese é:

Os tensoativos dessa série foram sintetizados segundo o seguinte procedimento: a cerca de 0,2 moles de amidoamina dissolvidos em acetona anidra, foram adicionados lentamente e sob agitação, 0,25 moles de cloreto de benzila. A mistura foi mantida sob refluxo com agitação, e sob atmosfera de N₂ por cerca de 5 h. O solvente foi removido com o auxílio de evaporador rotativo, e o produto da reação recristalizado a partir de acetona a baixa temperatura. Os tensoativos também foram purificados, após a recristalização, por extração com éter etílico em aparelho Soxhlet, por 2 a 3 dias.

Nas seções seguintes são apresentados os detalhes da síntese de cada tensoativo. Todos os espectros de IV foram feitos utilizando-se o sal de *perclorato* do respectivo tensoativo, enquanto que os de RMN o foram com o sal seco de *cloreto*. A numeração contida na estrutura abaixo foi utilizada nas atribuições feitas dos espectros de RMN de ¹H :

A numeração utilizada nas atribuições dos espectros de RMN de ¹³C foi:

3.4.2.1 Cloreto de benzil-(3-decanoilaminopropil)-dimetilamônio (C₁₀ABzMe₂Cl).

Foram utilizadas 38,44g (0,15 moles) de C₁₀AMe₂ e 25,50g (0,20 moles) de cloreto de benzila. O produto foi purificado por extração com éter etílico. Rendimento: 44,25g; 80,0%. O produto, bastante higroscópico, teve sua microanálise determinada na forma de perclorato (não higroscópico), e os resultados são mostrados abaixo:

	%C	%H	%N
Calculado	59,16	8,81	6,28
Obtido	58,84	8,64	6,65

IV, KBr: 3277 ($\nu_{\text{N-H}}$, amida secundária), 2854 e 2925 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1649 (amida I), 1555 (amida II).

RMN de ^1H (em CDCl_3): 0,87 (t, 3H, H1, $J_{1-2} = 7,1$); 1,22 (multiplete largo, 12H, H2); 1,53 (quintuplete, 2H, H3, $J_{2-3} = 6,5$ e $J_{3-4} = 7,2$); 2,22 (t, 2H, H4); 3,32 (quadruplete, 2H, H6, $J_{6-5} = 10,4$; $J_{6-7} = 6,0$); 2,17 (duplo t, 2H, H7, $J_{7-8} = 9,7$); 3,63 (t, 3H, H8); 3,17 (s, 6H, H9); 4,81 (s, 2H, H10); 7,61 (d, 2H, H11, $J_{11-12} = 6,9$); 7,39 (multiplete, 2H, H12, $J_{12-13} = 7,2$ e $J_{12-12'} = 1,1$); 7,44 (multiplete, 1H, H13). Neste, e nos demais tensoativos, o H5 não apareceu devido ao alargamento de seu pico, causado, provavelmente, pelo desdobramento em multiplete pelos carbonos vizinhos, e pelo nitrogênio (numero de spin = 1) além do alargamento devido ao momento elétrico quadrupolar do nitrogênio.

RMN de ^{13}C (em CDCl_3): 14,11 (C1); 22,63 (C2); 31,84 (C3); 29,30 a 29,52 (três linhas, quatro núcleos, C4); 25,83 (C5); 36,29 (C6); 174,52 (C7); 36,16 (C8); 23,06 (C9); 62,27 (C10); 49,74 (C11); 67,33 (C12); 127,36 (C13); 133,15 (C14); 129,17 (C15); 130,66 (C16).

3.4.2.2 Cloreto de benzil-(3-dodecanoilaminopropil)-dimetilamônio. ($\text{C}_{12}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$).

Foram utilizados 51,14g (0,18 moles) de $\text{C}_{12}\text{AME}_2$ e 31,45g (0,25 moles) de cloreto de benzila. O produto foi recristalizado de acetona a baixa temperatura, sendo que, após a recristalização, foi centrifugado a -5°C e removido o sobrenadante. Esse procedimento foi repetido três vezes. Após a última recristalização, o excesso de acetona foi removido por evaporação à baixa pressão e temperatura, e o produto foi purificado por extração em Soxhlet com éter etílico. Rendimento: 53,10g; 71,9%.

Os resultados da análise elementar de $C_{12}ABzMe_2ClO_4$ estão mostrados abaixo:

	%C	%H	%N
Calculado	60,72	9,14	5,90
Obtido	60,86	8,85	5,73

IV, KBr: 3291 (ν_{N-H} , amida secundária), 2851 e 2919 (ν_{C-H}), 1674 (amida I), 1555 (amida II).

RMN de 1H (em $CDCl_3$): 0,87 (t, 3H, H1, $J_{1-2} = 7,0$); 1,26 (multiplete largo, 16H, H2); 1,56 (quintuplete, 2H, H3, $J_{2-3} = 7,2$ e $J_{3-4} = 7,5$); 2,26 (t, 2H, H4); 3,35 (quadruplete, 2H, H6, $J_{6-5} = 6,0$; $J_{6-7} = 6,6$); 2,19 (duplo t, 2H, H7, $J_{7-8} = 7,9$); 3,75 (t, 3H, H8); 3,19 (s, 6H, H9); 4,82 (s, 2H, H10); 7,61 (duplo t, 2H, H11, $J_{11-12} = 7,2$; $J_{11-13} = 1,5$); 7,42 (multiplete, 2H, H12, $J_{12-13} = 7,3$ e $J_{12-12'} = 1,1$); 7,47 (multiplete, 1H, H13); o H5 não apareceu no presente espectro.

RMN de ^{13}C (em $CDCl_3$): 14,13 (C1); 22,66 (C2); 31,88 (C3); 29,32 a 29,67 (seis linhas, seis núcleos, C4); 25,85 (C5); 36,33 (C6); 174,52 (C7); 36,19 (C8); 23,06 (C9); 62,46 (C10); 49,66 (C11); 67,49 (C12); 127,14 (C13); 133,11 (C14); 129,28 (C15); 130,86 (C16).

3.4.2.3 Cloreto de benzil-(3-tetradecanoilaminopropil)-dimetilamônio. ($C_{14}ABzMe_2Cl$).

Foram utilizados 40,80g (0,13 moles) de $C_{14}AMe_2$ e 24,67g (0,20 moles) de cloreto de benzila. A purificação do $C_{14}ABzMe_2Cl$ foi semelhante à de $C_{12}ABzMe_2Cl$. Após a extração com éter etílico, obteve-se 41,03g do produto, 69,2%

Os resultados da análise elementar de $C_{14}ABzMe_2ClO_4$ estão mostrados abaixo:

	%C	%H	%N
Calculado	62,11	9,43	5,58
Obtido	62,14	9,30	6,06

IV, KBr: 3298 ($\nu_{\text{N-H}}$, amida secundária), 2849 e 2918 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1648 (amida I), 1555 (amida II).

RMN de ^1H (em CDCl_3): 0,88 (t, 3H, H1, $J_{1-2} = 7,0$); 1,25 (multipleteo largo, 16H, H2); 1,56 (quintupleteo, 2H, H3, $J_{2-3} = 7,0$ e $J_{3-4} = 7,4$); 2,27 (t, 2H, H4); 3,35 (quadrupleteo, 2H, H6, $J_{6-5} = 5,6$; $J_{6-7} = 6,1$); 2,20 (quintupleteo, 2H, H7, $J_{7-8} = 7,6$); 3,77 (t, 3H, H8); 3,24 (s, 6H, H9); 4,90 (s, 2H, H10); 7,64 (duplo t, 2H, H11, $J_{11-12} = 7,1$; $J_{11-13} = 1,1$); 7,43 (multipleteo, 2H, H12, $J_{12-13} = 7,4$ e $J_{12-12'} = 0,9$); 7,48 (multipleteo, 1H, H13).

RMN ^{13}C (em CDCl_3): 14,13 (C1); 22,66 (C2); 31,89 (C3); 29,33 a 29,68 (seis linhas, oito núcleos, C4); 25,84 (C5); 36,32 (C6); 174,47 (C7); 36,19 (C8); 23,07 (C9); 62,36 (C10); 49,66 (C11); 67,43 (C12); 127,16 (C13); 133,11 (C14); 130,85 (C15); 129,27 (C16).

3.4.2.4 Cloreto de benzil-(3-hexadecanoilaminopropil)-dimetilamônio. ($\text{C}_{16}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$).

Foram utilizados 53,45g (0,16 moles) de $\text{C}_{16}\text{AME}_2$ e 26,40g (0,21 moles) de cloreto de benzila. A purificação do $\text{C}_{16}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$ foi semelhante a de $\text{C}_{12}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$. Após a purificação por extração com éter etílico, obteve-se 55,96g do produto, 75,0%.

Os resultados da análise elementar de $\text{C}_{16}\text{ABzMe}_2\text{ClO}_4$ estão mostrados abaixo:

	%C	%H	%N
Calculado	63,35	9,69	5,28
Obtido	63,27	9,30	5,05

IV, KBr: 3317 ($\nu_{\text{N-H}}$, amida secundária), 2850 e 2919 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1650 (amida I), 1547 (amida II).

RMN de ^1H (em CDCl_3): 0,88 (t, 3H, H1, $J_{1-2} = 7,0$); 1,25 (multipleteo largo, 16H, H2); 1,57 (quintupleteo, 2H, H3, $J_{2-3} = 7,0$ e $J_{3-4} = 7,4$); 2,26 (t, 2H,

H**4**); 3,36 (quádruplo, 2H, H**6**, $J_{6-5} = 5,9$; $J_{6-7} = 6,7$); 2,19 (quintuplo, 2H, H**7**, $J_{7-8} = 7,9$); 3,77 (t, 3H, H**8**); 3,18 (s, 6H, H**9**); 4,80 (s, 2H, H**10**); 7,59 (duplo t, 2H, H**11**, $J_{11-12} = 6,9$; $J_{11-13} = 1,2$); 7,43 (multiplo, 2H, H**12**, $J_{12-13} = 7,2$ e $J_{12-12'} = 1,4$); 7,47 (multiplo, 1H, H**13**).

RMN ^{13}C (em CDCl_3): 14,14 (C**1**); 22,64 (C**2**); 31,92 (C**3**); 29,37 a 29,74 (seis linhas, dez núcleos, C**4**); 25,87 (C**5**); 36,30 (C**6**); 174,69 (C**7**); 36,25 (C**8**); 23,08 (C**9**); 62,34 (C**10**); 49,83 (C**11**); 67,45 (C**12**); 127,32 (C**13**); 133,16 (C**14**); 129,23 (C**15**); 130,71 (C**16**).

Como exemplo, mostramos a seguir os espectros de IV de $\text{C}_{14}\text{ABzMe}_2\text{ClO}_4$, RMN de ^1H e RMN de ^{13}C para $\text{C}_{14}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$.

Figura 3.4 : Espectro de IV de $\text{C}_{14}\text{ABzMe}_2\text{ClO}_4$, em KBr.

Figura 3.5 : Espectro de RMN de ^1H de $\text{C}_{14}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$, CDCl_3 .

Figura 3.6 : Espectro de RMN de ^{13}C de $\text{C}_{14}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$, CDCl_3 .

3.4.3 Síntese de $\text{RCONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$

As reações envolvidas nessa etapa da síntese são:

Sendo $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ e $\text{Res} =$ resina de troca iônica macroporosa Amberlyst A27.

Os tensoativos dessa série foram sintetizados pelo seguinte procedimento: a cerca de 0,2 moles da amidoamina dissolvidos em acetona anidra, foram adicionados lentamente e sob agitação 0,25 moles de iodeto de metila, na presença de atmosfera de N_2 . Em alguns casos, foi necessária a adição de um pequeno volume de etanol absoluto para promover a dissolução do precipitado formado. A mistura foi mantida sob refluxo com agitação por 5 h e a seguir resfriada num banho de gelo. O tensoativo sintetizado foi filtrado da mistura reacional e cristalizado duas vezes com uma mistura acetona/etanol.

Os tensoativos, na forma de sal de iodeto, foram submetidos à troca iônica, cujo procedimento está descrito na seção 3.3. Os sais de cloreto dos tensoativos foram cristalizados a partir de uma mistura de acetona e etanol e secos sob pressão reduzida.

Nas seções seguintes são apresentados os detalhes da síntese de cada tensoativo dessa série. Todos os espectros de IV foram feitos utilizando-se o sal de *iodeto* do respectivo tensoativo, enquanto que os de RMN o foram com o sal seco de *cloreto*. Utilizou-se a numeração dos núcleos de H presente na estrutura abaixo para as atribuições feitas dos espectros de RMN de ^1H :

E para as atribuições dos espectros de RMN de ^{13}C , a numeração utilizada foi:

3.4.3.1 Cloreto de (3-decanoilaminopropil)-trimetilamônio ($\text{C}_{10}\text{AME}_3\text{Cl}$)

Foram utilizados 38,50g (0,15 moles) de $\text{C}_{10}\text{AME}_2$ e 25,21g (0,18 moles) de iodeto de metila. O produto foi recristalizado duas vezes a partir de acetona. Foram obtidos 35,49g do sal de iodeto ($\text{C}_{10}\text{AME}_3\text{I}$), 59,4%. Para a troca iônica, foram utilizadas 25,21g (0,06 moles) do sal iodeto e obtidos, após a purificação por extração em Soxhlet com éter etílico, 15,34g do produto final, 79,4%.

Os resultados da análise elementar do sal $\text{C}_{10}\text{AME}_3\text{I}$ (não higroscópico) são mostrados abaixo:

	%C	%H	%N
Calculado	48,22	8,86	7,03
Obtido	48,16	8,49	7,49

IV, KBr: 3309 ($\nu_{\text{N-H}}$, amida secundária), 2849 a 3086 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1641 (amida I), 1556 (amida II).

RMN de ^1H (em CDCl_3): 0,87 (t, 3H, H1, $J_{1-2} = 7,1$); 1,25 (multiplete largo, 12H, H2); 1,58 (quintuplete, 2H, H3, $J_{2-3} = 6,7$ e $J_{3-4} = 7,5$); 2,27 (t, 2H, H4); 3,37 (quádruplete, 2H, H6, $J_{6-5} = 5,6$; $J_{6-7} = 6,0$); 2,10 (duplo t, 2H, H7, $J_{7-8} = 8,2$); 3,80 (t, 3H, H8); 3,38 (s, 6H, H9); o H5 não apareceu no presente espectro devido ao mesmo motivo discutido na seção 3.4.2.1.

RMN de ^{13}C (em CDCl_3): 14,10 (C1); 22,63 (C2); 31,83 (C3); 29,28 a 29,51 (três linhas, quatro núcleos, C4); 25,84 (C5); 36,27 (C6); 174,42 (C7); 36,10 (C8); 23,20 (C9); 64,69 (C10); 53,33 (C11).

3.4.3.2 Cloreto de (3-dodecanoilaminopropil)-trimetilamônio ($\text{C}_{12}\text{AME}_3\text{Cl}$)

Foram utilizados 50,77g (0,18 moles) de $C_{12}AME_2$ e 32,64g (0,23 moles) de iodeto de metila. O produto foi recrystalizado duas vezes a partir de acetona/etanol 4:1. Foram obtidos 65,10g do sal de iodeto, 83,3%. Na troca iônica, foram utilizadas 46,88g (0,11 moles) do sal de iodeto e obtidos, após duas recrystalizações de acetona anidra, 31,22g; 81,8%.

Os resultados da análise elementar de $C_{12}AME_3I$ são:

	%C	%H	%N
Calculado	50,68	9,22	6,57
Obtido	50,30	8,72	6,34

IV, KBr: 3311 (ν_{N-H} , amida secundária), 2850 a 3086 (ν_{C-H}), 1642 (amida I), 1556 (amida II).

RMN de 1H (em $CDCl_3$): 0,88 (t, 3H, H1, $J_{1-2} = 7,1$); 1,26 (multipeto largo, 16H, H2); 1,59 (quintupeto, 2H, H3, $J_{2-3} = 7,2$ e $J_{3-4} = 7,5$); 2,28 (t, 2H, H4); 3,36 (multipeto, 2H, H6, $J_{6-5} = 12,1$; $J_{6-7} = 6,8$); 2,10 (multipeto, 2H, H7, $J_{7-8} = 7,8$); 3,84 (t, 3H, H8); 3,38 (s, 6H, H9).

RMN de ^{13}C (em $CDCl_3$): 14,13 (C1); 22,67 (C2); 31,89 (C3); 29,34 a 29,68 (seis linhas, seis núcleos, C4); 25,85 (C5); 36,26 (C6); 174,41 (C7); 36,00 (C8); 23,21 (C9); 64,76 (C10); 53,41 (C11).

3.4.3.3 Cloreto de (3-tetradecanoilaminopropil)-trimetilamônio ($C_{14}AME_3Cl$)

Foram utilizados 40,07g (0,13 moles) de $C_{14}AME_2$ e 21,07g (0,15 moles) de iodeto de metila. O produto foi recrystalizado duas vezes a partir de acetona. Foram obtidos 39,32g, de $C_{14}AME_3I$, 67,6%. Na troca iônica, foram utilizados 27,49g (0,06 moles) do sal de iodeto e obtidos, após duas recrystalizações de acetona anidra, 21,51g do sal de cloreto, 98,1%.

Os resultados da análise elementar de $C_{14}AME_3I$ são:

	%C	%H	%N
Calculado	52,84	9,54	6,17
Obtido	52,75	9,42	6,62

IV, KBr: 3304 ($\nu_{\text{N-H}}$, amida secundária), 2849 a 3089 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1640 (amida I), 1560 (amida II).

RMN de ^1H (em CDCl_3): 0,88 (t, 3H, H1, $J_{1-2} = 7,2$); 1,24 (multiplete largo, 20H, H2); 1,59 (quintuplete, 2H, H3, $J_{2-3} = 7,2$ e $J_{3-4} = 7,5$); 2,27 (t, 2H, H4); 3,35 (multiplete, 2H, H6, $J_{6-5} = 6,3$; $J_{6-7} = 6,3$); 2,10 (multiplete, 2H, H7, $J_{7-8} = 8,1$); 3,83 (t, 3H, H8); 3,39 (s, 6H, H9).

RMN de ^{13}C (em CDCl_3): 14,13 (C1); 22,69 (C2); 31,91 (C3); 29,36 a 29,71 (seis linhas, oito núcleos, C4); 25,86 (C5); 36,28 (C6); 174,43 (C7); 36,02 (C8); 23,22 (C9); 64,77 (C10); 53,42 (C11).

3.4.3.4 Cloreto de (3-hexadecanoilaminopropil)-trimetilamônio ($\text{C}_{16}\text{AME}_3\text{Cl}$)

Foram utilizados 53,49g (0,16 moles) de $\text{C}_{16}\text{AME}_2$ e 29,88g (0,21 moles) de iodeto de metila. O produto foi recristalizado duas vezes a partir de acetona. Foram obtidos 63,38g do sal de iodeto ($\text{C}_{16}\text{AME}_3\text{I}$), 82,1%. Na troca iônica, foram utilizadas 39,72g (0,08 moles) do sal de iodeto e obtidos, após duas recristalizações de acetona anidra; 35,25g, do sal de cloreto, 87,5%.

Os resultados da análise elementar de $\text{C}_{16}\text{AME}_3\text{I}$ são:

	%C	%H	%N
Calculado	54,68	9,34	5,59
Obtido	54,74	9,82	5,81

IV,KBr: 3305 ($\nu_{\text{N-H}}$, amida secundária), 2850 a 3087 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1641 (amida I), 1558 (amida II).

RMN de ^1H (em CDCl_3): 0,88 (t, 3H, H1, $J_{1-2} = 7,0$); 1,26 (multiplete largo, 24H, H2); 1,57 (quintuplete, 2H, H3, $J_{2-3} = 7,0$ e $J_{3-4} = 7,5$); 2,23 (t, 2H, H4); 3,31 (multiplete, 2H, H6, $J_{6-5} = 5,9$; $J_{6-7} = 6,6$); 2,06 (multiplete, 2H, H7, $J_{7-8} = 8,1$); 3,64 (t, 3H, H8); 3,31 (s, 6H, H9); o H5 não apareceu no presente espectro.

RMN de ^{13}C (em CDCl_3): 14,14 (C1); 22,71 (C2); 31,96 (C3); 29,41 a 29,86 (sete linhas, dez núcleos, C4); 25,94 (C5); 36,39 (C6); 174,66 (C7); 36,26 (C8); 23,29 (C9); 64,59 (C10); 53,34 (C11).

Como exemplo, mostramos a seguir os espectros de IV de $\text{C}_{16}\text{AME}_3\text{I}$, RMN de ^1H e RMN de ^{13}C para $\text{C}_{14}\text{AME}_3\text{Cl}$.

Figura 3.7 : Espectro de IV de $\text{C}_{16}\text{AME}_3\text{I}$, KBr.

Figura 3.8 : Espectro de RMN de ^1H de $\text{C}_{14}\text{AME}_3\text{Cl}$ CDCl_3 .

Figura 3.9 : Espectro de RMN de ^{13}C de $\text{C}_{14}\text{AME}_3\text{Cl}$, CDCl_3 .

3.5 Técnicas utilizadas para o estudo da adsorção e agregação dos tensoativos sintetizados

Nos parágrafos seguintes será feita uma descrição dos procedimentos experimentais utilizados nas várias técnicas empregadas no decorrer dessa Tese assim como os parâmetros a serem medidos pelas mesmas.

3.5.1 Determinação da c.m.c. e da área mínima por molécula na interface solução/ar por tensão superficial.

Em todas as experiências seguiu-se o seguinte procedimento: adicionou-se, com auxílio de uma bureta, várias alíquotas de uma solução concentrada do tensoativo (com concentração cerca de 10 a 20 vezes maior que a c.m.c. estimada) sobre 25 mL de água deionizada, medindo-se o valor

da tensão superficial (γ , em mN m^{-1}) nas várias concentrações do tensoativo, após o seu valor de equilíbrio ser atingido.

Plotou-se o valor de γ em função do $\log [\text{tensoativo}]$, como mostrado na Figura 3.10. Tais gráficos são compostos por duas retas com intercessão na c.m.c.

As medidas de área mínima por molécula na interface solução/ar (σ_{Tens}) foram obtidas calculando-se a concentração do excesso na superfície do cátion e do ânion do tensoativo e, a partir desta, os valores de σ_{Tens} (ver seção 1.4.1 da introdução):

As concentrações do excesso na superfície foram calculadas pela Equação 1.14, derivada da equação de adsorção de Gibbs (ROSEN, 1989), sendo que o coeficiente de atividade, $f_{\pm}$, foi calculado pela equação estendida de Debye-Hückel (Equação 1.18).

Calculado o valor de Γ_{Max} , σ_{Tens} pode ser calculado pela Equação 1.15.

A Figura 3.10 é um exemplo do gráfico da variação da tensão superficial (mN m^{-1}) em função do $\log [\text{tensoativo}]$.

Figura 3.10 Gráfico da variação da tensão superficial em função do $\log [\text{tensoativo}]$ para $\text{C}_{16}\text{AME}_3\text{Cl}$.

3.5.2 Determinação da c.m.c. e do grau de dissociação da micela, α , por condutância:

O procedimento adotado para essas medidas foi o seguinte: adicionou-se, com auxílio de uma bureta automática ou manual, várias alíquotas de uma solução concentrada do tensoativo (ca. de 10 a 20 vezes a c.m.c. estimada) sobre 6 mL de água deionizada, mantida termostatzada na temperatura desejada, medindo-se o valor da condutividade às várias concentrações resultantes do tensoativo.

Um programa desenvolvido no laboratório em que o presente trabalho foi desenvolvido controlou a bureta automática, adicionando volumes pré-programados da solução concentrada do tensoativo e registrando a leitura da condutância da solução, após esta atingir a temperatura desejada. Foram feitas várias leituras, sendo a média e o inverso do desvio padrão (como peso do ponto) utilizados nos cálculos posteriores.

Plotou-se a variação da condutância em função da concentração do tensoativo, como mostrado na Figura 3.11. Em todas as experiências, tais gráficos são compostos por duas retas com intercessão na c.m.c.

Os valores do grau de dissociação da micela (α) foram determinados segundo a Equação 1.20 (método de Frahm, sendo o α determinado por essa equação doravante denominado α_{Frahm}) ou segundo a Equação 1.21 (método de Evans, sendo o α determinado por essa equação doravante denominado α_{Evans}), utilizando valores de N_{ag} estimados conforme descrito na seção 4.2.3.2.a.

A Figura 3.11 é um exemplo típico de um gráfico da variação da condutância em função da concentração do tensoativo.

A c.m.c. também pode ser determinada plotando-se a condutividade equivalente (condutividade específica por mol de soluto) em função da raiz quadrada da concentração (ROSEN, 1989), como mostrado na Figura 3.12. A c.m.c. é o ponto onde ocorre uma quebra brusca na curva obtida.

Figura 3.11 Gráfico típico da variação da tensão da condutividade específica em função da concentração molar do tensoativo ($\text{C}_{14}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$).

Figura 3.12 Gráfico típico da variação da tensão da condutividade equivalente em função da raiz quadrada da concentração molar do tensoativo ($\text{C}_{12}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$).

3.5.3 Determinação da c.m.c. e da entalpia do processo de micelização ΔH_{Mic} por calorimetria:

No calorímetro foram utilizados dois tamanhos de cela de amostra: uma com capacidade total de 20 mL, utilizada para as soluções mais diluídas, no presente caso, para as soluções de $\text{C}_{16}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$ e $\text{C}_{16}\text{AMe}_3\text{Cl}$ e outra de capacidade total de 3 mL, utilizada para as determinações dos demais tensoativos.

O experimento consiste de uma série de adições sucessivas de uma solução concentrada do tensoativo (cerca de 15 vezes a c.m.c. para as celas

de 3 mL e cerca de 100 vezes a c.m.c. para a cela de 20 mL) para a cela de amostra do calorímetro, contendo inicialmente 2 ou 15 mL de água deionizada (respectivamente nas celas de 3 e 20 mL). As amostras foram automaticamente adicionadas em alíquotas de 10 a 40 μL . O tempo de espera entre as injeções foi de 30 a 60 min para que o sinal (temperatura) possa voltar à linha base. A solução na cela de amostra foi continuamente agitada. O calor absorvido ou liberado (devido à adição da solução do tensoativo) foi transformado em sinal elétrico através de uma ponte elétrica, e foi registrado (em μW) em função do tempo. O gráfico resultante, denominado traço calorimétrico, é mostrado na Figura 3.13.

Nos traços calorimétricos, como o da Figura 3.13, cada pico representa o calor absorvido (ou liberado) em cada diluição, sendo o mesmo medido pela área de cada pico. A entalpia da diluição é calculada dividindo-se esse valor pelo número de moles adicionado do soluto.

A Figura 3.14 contém um exemplo da variação da entalpia em função da concentração de tensoativo (entalpograma).

Os entalpogramas de tensoativos, como o mostrado na Figura 3.14, podem ser divididos em duas regiões, uma antes e outra após a c.m.c.. A diferença de altura entre as duas regiões fornece a variação da entalpia do processo de micelização (ΔH_{Mic}). O ponto de inflexão da curva (obtido através da primeira derivada) fornece a c.m.c.

Figura 3.13 Traço calorimétrico (fluxo de calor em função do tempo) do tensoativo $\text{C}_{12}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$.

Figura 3.14. Variação da entalpia em função da concentração do tensoativo (entalpograma) $C_{14}ABzMe_2Cl$.

3.5.4 Determinação da c.m.c. e do grau de dissociação da micela, α , por potenciometria:

O procedimento adotado para essas medidas foi o seguinte: preparou-se uma solução concentrada de tensoativo, cerca de 100 a 200 vezes a c.m.c., e dessa, outra mais diluída, cerca de 20 vezes a c.m.c.

Foram adicionadas várias alíquotas dessas soluções, começando pela mais diluída, sobre 20 mL de água deionizada, mantida termostatizada, cobrindo uma faixa de concentrações de cerca de 0,01 a 100 vezes a c.m.c. e medindo-se o valor da força eletromotriz (FEM) nas várias concentrações resultantes do tensoativo.

Um programa desenvolvido no laboratório em que esse trabalho foi desenvolvido, executado em um PC interfaceado ao potenciômetro, registrou as leituras da FEM da solução. As leituras foram feitas até haver estabilização de seus valores (o que demorava cerca de meia hora para as soluções mais diluídas e foi praticamente instantânea nas mais concentradas), sendo a média e o inverso do desvio padrão (como peso do ponto) utilizados nos cálculos posteriores.

Plotou-se a variação da FEM em função do logaritmo da concentração do tensoativo, como mostrado na Figura 3.15.

Figura 3.15. Exemplo da variação da força eletromotriz (FEM) em função do logaritmo da concentração do tensoativo, para $C_{12}AME_3Cl$.

Tais gráficos apresentam duas regiões lineares. O grau de dissociação (α) pode ser calculado pela Equação 1.24.

A calibração da resposta do eletrodo de Cl^- foi feita utilizando-se a região linear antes da c.m.c., ajustando-a à Equação 1.23, e utilizando-a para o cálculo das concentrações de Cl^- na faixa acima da c.m.c. Em toda a faixa de concentrações utilizada foi observado, utilizando-se soluções de NaCl, que a resposta do eletrodo foi linear tanto para a atividade como para a concentração de íons Cl^- . Assim sendo, o eletrodo foi calibrado utilizando-se valores de concentração de Cl^- e não atividade.

Foi plotada a concentração de Cl^- em função da concentração total do tensoativo, como na Figura 3.16. Em todas as experiências, tais gráficos são compostos por duas retas com intercessão na c.m.c.

Os cálculos para obtenção dos números de agregação, utilizando-se um conjunto de equações (apresentadas no apêndice 2) baseado no modelo da lei da ação das massas como descrito na seção 1.3.2, foram feitos usando o método de regressão não-linear conforme implementado no programa S-PLUS 2000 Professional (Insightful Corporation, Seattle, USA).

Figura 3.16. Exemplo da variação da concentração de íon cloreto, $[Cl^-]$, em função da concentração total do tensoativo, para $C_{12}AME_3Cl$.

3.5.5 Estudo da agregação por IV:

Prepararam-se soluções dos tensoativos $C_{10}AME_3Cl$ e $C_{10}ABzMe_2Cl$ em D_2O , com concentrações de 0,2 a 20 vezes a c.m.c. dos mesmos. Para cada um dos demais tensoativos foi preparada uma solução a 20 vezes a c.m.c.

Os espectros de IV dessas soluções foram obtidos utilizando a técnica de reflectância total atenuada, no modo horizontal (HATR), com D_2O como referência, na região de 1000 a 2000 cm^{-1} . O acessório de HATR e o compartimento de cela do espectrofotômetro foram purgados com N_2 seco (pela passagem em peneira molecular 4A) de modo a excluir o vapor de água residual presente no compartimento de cela do espectrofotômetro.

3.5.6 Medidas de RMN:

Os deslocamentos químicos observados, δ_{obs} , dos prótons dos tensoativos foram medidos em função da concentração do tensoativo, abaixo e acima da c.m.c., na faixa de um quarto a vinte vezes a mesma.

As soluções de tensoativo foram preparadas por massa, utilizando D₂O contendo 5×10^{-4} mol/L de dioxano como padrão interno e então transferidas para tubos de RMN Wilmad 535pp. Os tubos contendo as soluções de tensoativo foram deixados termostatizando por 15 min no compartimento de amostra.

Os deslocamentos químicos foram medidos a $303,0 \pm 0,1\text{K}$, relativos ao dioxano, e posteriormente convertidos para a escala de TMS, usando $\delta_{\text{dioxano}} = 3,53$ ppm (DEROME, 1987). A temperatura da sonda do instrumento foi avaliada utilizando-se mistura de metanol e metanol-D₄ conforme procedimento descrito na literatura (BRAUN et al., 1996).

Os espectros foram adquiridos com resolução digital de 0,04 Hz/ponto, e analisados utilizando o programa MestRe-C, versão 2.3 (Departamento de Química Orgânica, Universidade de Santiago de Compostela, Espanha).

Nos cálculos para a determinação de δ_{Mon} , δ_{Mic} , K e c.m.c. foi utilizado um conjunto de equações (apresentadas no apêndice 3) baseado no modelo da ação das massas como descrito na seção 1.3.2, usando no cálculo o método de regressão não-linear conforme implementado no programa estatístico SPSS 10.1 (SPSS Inc., Chicago, USA).

3.5.7 Volume molar aparente dos tensoativos

Prepararam-se soluções dos tensoativos com três concentrações diferentes: cerca de 0,13; 0,06 e 0,03 moles/Kg de solvente. Mediram-se as densidades dessas soluções, utilizando um densímetro digital Paar DMA-40 (precisão de 0,0001 g/mL), a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

3.5.8 Medidas de Espalhamento de Luz:

3.5.8.1 Espalhamento Estático de Luz:

As determinações de c.m.c. do tensoativo em presença de sal (NaCl 0,1M) e do número de agregação das micelas (N_{ag}) foram feitas simultaneamente medindo-se a intensidade de luz espalhada a 90° a diferentes concentrações de tensoativo e utilizando-se um programa desenvolvido no laboratório onde foi desenvolvido o presente trabalho, para a aquisição e tratamento dos dados.

Os gráficos da variação da intensidade de luz espalhada (I_s) em função da concentração de tensoativo ($[Tensoativo]$) são compostos por duas partes com intercessão na c.m.c.

Figura 3.17. Exemplo da variação da intensidade de luz espalhada em função da concentração de tensoativo, para $C_{10}AME_3Cl$.

Os valores de $(I_s - I_{s,cmc})$ em função de $(c_{Tens} - c.m.c.)$ na faixa de concentração de 5 a 25 g/L foram utilizados para a obtenção da massa molar das micelas usando o tratamento de dados conforme proposto por Debye (HIEMENZ et al., 1997). Um exemplo do gráfico de Debye aparece na Figura 3.18.

O número de agregação (N_{ag}) foi obtido dividindo-se a massa molar da micela pela massa molar do tensoativo (monômero).

O valor do incremento de índice de refração em função da concentração da fase dispersa (dn/dc), foi determinado no refratômetro Abbe, a 632,8 nm e a 25°C, com as mesmas soluções acima. O valor de dn/dc é a inclinação da reta de índice de refração versus concentração (em g/mL) da fase dispersa, calculada por regressão linear, como mostra a Figura 3.19.

Figura 3.18. Exemplo de gráfico de Debye, para $C_{16}AME_3Cl$.

Figura 3.19. Gráfico típico da variação do índice de refração versus [Tensoativo], para $C_{14}AME_3Cl$.

3.5.8.2 Espalhamento Dinâmico de Luz:

As experiências foram feitas medindo-se a flutuação da intensidade de luz espalhada em função do tempo, num ângulo fixo de 90° (em relação à luz

incidente). Foram utilizadas as mesmas soluções empregadas na determinação de N_{ag} por espalhamento estático.

A função de correlação da intensidade de luz espalhada em função do tempo foi gravada em um correlacionador Malvern de 256 canais. A função de autocorrelação da corrente foto-elétrica da fotomultiplicadora foi analisada usando o método dos cumulantes (KOPPEL, 1972), obtendo como resultado o coeficiente de difusão translacional das partículas. Estes cálculos foram efetuados pelo programa PCS v1.51 da Malvern.

Os valores dos coeficientes de difusão medidos foram usados para o cálculo do coeficiente de difusão à diluição infinita, D_0 , por regressão linear. A fração de volume micelar foi calculada a partir dos dados obtidos na seção 3.5.7.

O raio hidrodinâmico médio das micelas foi calculado pela equação de Stokes-Einstein a partir dos valores de D_0 , supondo que as micelas são esféricas. A viscosidade da solução na c.m.c., necessária para a aplicação da equação de Stokes-Einstein, foi medida no reômetro Brookfield.

Após a determinação do valor do raio hidrodinâmico micelar, R_h , e do número de agregação, N_{ag} , é possível calcular a área na superfície da micela ocupada por grupo polar de tensoativo, σ_{mic} , pela Equação 3.1:

$\sigma_{mic} = \frac{4\pi R_h^2}{N_{ag}}$	Equação 3.1
--	--------------------

3.5.9 Polaridade Microscópica da Região Interfacial das Micelas Aquosas

Para cada tensoativo foi preparada uma seqüência de diluições diferentes pelo seguinte procedimento: em uma série de balões volumétricos de 2 mL foi adicionado um mesmo volume de uma solução aproximadamente 2×10^{-4} moles/L da sonda WB dissolvida em uma solução cerca de 2 vezes a c.m.c. do tensoativo em questão. A seguir, em cada balão foram adicionados volumes diferentes de soluções concentradas do tensoativo, e o volume completado com água, obtendo assim soluções com diferentes

concentrações do tensoativo, cobrindo uma faixa de ca. 0,2 a 16 vezes a c.m.c., porém com uma concentração fixa da sonda, de ca. 6×10^{-5} moles/L. Os espectros de UV/Vis foram obtidos a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, utilizando-se uma cela de quartzo de caminho óptico de 4,0 cm, na faixa de 380,0 a 480,0 nm, com uma resolução de 0,1 nm. A Figura 3.20 abaixo mostra um exemplo de espectros de absorção da sonda WB em várias concentrações de tensoativo.

Figura 3.20. Espectros de absorção da sonda WB em várias concentrações de tensoativo $[\text{C}_{14}\text{ABzMe}_2\text{Cl}]$.

O comprimento de onda da absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) foi obtido através da primeira derivada do espectro de absorção.

O valor de E_T^{Obs} foi calculado pela Equação 1.36, reproduzida abaixo:

$E_T^{\text{Obs}} = 28591,5/\lambda_{\text{máx}}$	Equação 1.36
---	---------------------

A Figura 3.2 mostra um exemplo da variação de E_T^{Obs} em função da concentração de tensoativo.

Para a análise dos resultados é necessário o valor de E_T^{Mic} , obtido pela Equação 3.2 (NOVAKI et al., 2000).

$E_T^{\text{Obs}} = E_T^{\text{Água}} + f_{\text{mic}}(E_T^{\text{Mic}} - E_T^{\text{Água}})$	Equação 3.2
---	--------------------

Sendo: $E_T^{\text{Água}}$ = Valor de E_T para a sonda quando dissolvida em água;

E_T^{Mic} = Valor de E_T para a sonda quando associada à micela;

f_{mic} = fração da sonda associada à micela.

Figura 3.21. E_T^{Obs} versus concentração de tensoativo ($C_{12}ABzMe_2Cl$), para a sonda WB.

O gráfico de E_T^{Obs} versus f_{mic} é, portanto uma reta, conforme aparece na Figura 3.22. E_T^{Mic} é obtido somando-se os valores da inclinação e do intercepto dessa reta.

Os valores de f_{mic} , para cada concentração de tensoativo, são obtidos pela Equação 3.3 (NOVAKI et al., 2000):

$A_{obs} = A_{\text{água}}(1 - f_{mic}) + A_{mic}(f_{mic})$	Equação 3.3
---	--------------------

Sendo: A_{obs} = absorvância medida da solução contendo a sonda;

$A_{\text{água}}$ = absorvância da sonda em água e

A_{mic} = absorvância da sonda associada à micela.

$A_{\text{água}}$ e A_{mic} são calculados pela Equação 3.4 (PERUSSI et al., 1995):

$A_{obs} = A_{\text{água}} + \frac{(A_{mic} - A_{\text{água}})}{\frac{1}{K_{assoc}([Tensoativo] - c.m.c.)^N} + 1}$	Equação 3.4
--	--------------------

Sendo: K_{assoc} = constante de associação sonda-micela e

N = número de monômeros de tensoativo associados à sonda.

Figura 3.22. Variação de E_T^{Obs} em função da fração da sonda associada à micela, f_{mic} , $[C_{14}ABzMe_2Cl]$

A Equação 3.4 foi resolvida por regressão não linear, sendo feita uma análise global utilizando-se, no mínimo, 30 diferentes comprimentos de onda. Para cada comprimento de onda, foram obtidos valores diferentes de $A_{água}$ e de A_{mic} que foram empregados na Equação 3.3, também resolvida por análise global. Foi empregado um valor fixo de N , igual a 2. Todos os cálculos foram feitos por “script” escrito em linguagem S e executado dentro do programa S-PLUS 2000 Professional.

A Figura 3.23 traz exemplos de curvas ajustadas pela Equação 3.4.

Figura 3.23. Variação da absorbância em função da concentração de tensoativo. A curva representa os valores calculados segundo a Equação 3.4. Gráfico A = $C_{14}ABzMe_2Cl$ a 390,9 nm. Gráfico B = $C_{12}ABzMe_2Cl$ a 480,0 nm.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo da presente tese primeiramente serão feitas algumas observações sobre as sínteses efetuadas, seguindo uma discussão do comportamento dos tensoativos estudados em solução aquosa, organizada pela seqüência dos eventos que ocorrem no sistema (ou seja, ao adicionar-se um tensoativo à água e aumentar-se gradativamente sua concentração), isso é: adsorção na interface seguida de agregação no seio aquoso. Como propriedades dos agregados formados serão discutidas a geometria e a polaridade da água na região interfacial.

4.1 Síntese e Caracterização Físico-Química e Espectroscópica dos Compostos Sintetizados

4.1.1 Síntese das (3-dimetilaminopropil)amidas de ácidos carboxílicos (amidoaminas).

Nos parágrafos abaixo, estão colocadas: aspectos da síntese; caracterização das amidoaminas sintetizadas; atribuição dos segmentos dos compostos, baseada em espectros de RMN de 2D.

4.1.1.1 (3-Dimetilaminopropil)amida do ácido decanóico (C₁₀AME₂).

Somente neste compostos foi constatada, por IV de FT, a presença de resíduo de ácido carboxílico. Este foi eliminado por agitação com solução concentrada de NaHCO₃, seguido por lavagem com água, secagem e destilação.

A Figura 4.1 abaixo, mostra um exemplo típico de espectro de correlação heteronuclear (HETCOR) de C₁₆AME₂, utilizado para confirmar as

atribuições feitas tanto nos espectros de RMN de ^1H como nos de RMN de ^{13}C .

Figura 4.1. Espectro de correlação heteronuclear (HETCOR) de C16ABzMe2 em CDCl_3 .

4.1.2 Síntese dos tensoativos contendo íon benzildimetilamônio no grupo hidrofílico.

Após evaporação do solvente, o $\text{C}_{10}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$ permaneceu numa forma líquida viscosa por várias semanas, até sofrer uma cristalização lenta e espontânea. Os demais tensoativos cristalizam prontamente.

Todos os tensoativos mostraram-se muito higroscópicos, motivo de transformá-los em percloratos (não higroscópicos) para análise elementar e de IV. As medidas de RMN (em CDCl_3), foram feitas com os cloretos secos.

A Figura 4.2 contém uma expansão da região alifática do espectro de correlação heteronuclear (HETCOR) de $\text{C}_{14}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$ em CDCl_3 , utilizado para confirmar as atribuições feitas tanto nos espectros de RMN de ^1H como nos de RMN de ^{13}C , dos tensoativos dessa série, enquanto que na Figura 4.3 aparece uma expansão da região aromática do mesmo tensoativo. A Figura

4.4 contém um espectro COSY de $C_{10}ABzMe_2Cl$, usado para verificar os acoplamentos entre os núcleos de 1H .

Figura 4.2. Expansão da região alifática do espectro de correlação heteronuclear (HETCOR) de $C_{14}ABzMe_2Cl$ em $CDCl_3$

Figura 4.3. Expansão da região aromática do espectro de correlação heteronuclear (HETCOR) de $C_{14}ABzMe_2Cl$ em $CDCl_3$.

Figura 4.4. Espectro COSY (CORrelation SpectroscopY) de $C_{10}ABzMe_2Cl$ em D_2O .

4.1.3 Síntese dos tensoativos contendo o íon trimetilamônio no grupo hidrofílico.

Como os sais de cloreto dos tensoativos da série contendo o íon trimetilamônio no grupo hidrofílico mostraram-se muito higroscópicos, a análise elementar assim como os espectros de IV foram feitos utilizando-se os sais de iodeto. Para as medidas de RMN (em $CDCl_3$), foram utilizados os cloretos secos.

O $C_{10}AME_3Cl$ é um sólido branco muito higroscópico e deliquescente. De forma semelhante ao $C_{10}ABzMe_2Cl$, apresentou uma cristalização muito lenta, tendo sido necessário purificá-lo por extração em Soxhlet, com éter etílico, após a mesma ter ocorrido. Os cloretos dos demais tensoativos são sólidos brancos cristalinos, e higroscópicos. Todos os iodetos correspondentes são sólidos brancos cristalinos, e não são higroscópicos.

A Figura 4.5 contém o espectro de correlação heteronuclear (HETCOR) de $C_{16}AME_3Cl$ em $CDCl_3$, utilizado para confirmar as atribuições

feitas tanto nos espectros de RMN de ^1H como nos de RMN de ^{13}C , não só desse composto como de todos os outros tensoativos dessa série.

Figura 4.5. Espectro HETCOR de $\text{C}_{16}\text{AME}_3\text{Cl}$ em CDCl_3 .

4.2 Estudos Físico-Químicos das soluções aquosas dos tensoativos sintetizados.

4.2.1 Introdução:

O objetivo principal da presente tese é relacionar os parâmetros físico-químicos de soluções aquosas dos tensoativos sintetizados, e das micelas formadas, com a estrutura dos mesmos.

Os parâmetros termodinâmicos mais importantes são, sem dúvida, as energias livres de Gibbs de adsorção na interface solução/ar e de formação da micela. As duas grandezas são dadas pelas equações:

Adsorção:

$\Delta G_{\text{ads}} = 5705.8 (\log \chi_{20} + \log f_{\pm}) - (6.02 \times 20 \times \sigma_{\text{Tens}})$	Equação 1.17
---	--------------

Sendo: χ_{20} = fração molar de tensoativo cujo $\pi = 20 \text{ mN.cm}^{-1}$.

σ_{Tens} = área mínima por molécula de tensoativo na interface
solução aquosa/ar,

$f_{\pm}$ = coeficiente de atividade médio (cátion e ânion).

Micelização:

$\Delta G_{\text{Mic}} = (2 - \alpha)RTLn(\chi_{\text{c.m.c.}})$	Equação 1.8
--	-------------

Sendo: $\chi_{\text{c.m.c.}}$ = c.m.c. expressa em fração molar,

R = constante universal dos gases e

T = temperatura, K.

Uma vez calculadas, tais grandezas podem ser divididas em contribuições dos distintos segmentos da molécula de tensoativo, através das equações:

Adsorção:

$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta G_{\text{ads grupo polar}} + \Delta G_{\text{ads CH}_3} + N_{\text{CH}_2} \Delta G_{\text{ads CH}_2}$	Equação 4.1
---	-------------

Micelização:

$\Delta G_{\text{Mic}} = \Delta G_{\text{Mic grupo polar}} + \Delta G_{\text{Mic CH}_3} + N_{\text{CH}_2} \Delta G_{\text{Mic CH}_2}$	Equação 4.2
---	-------------

Sendo: $\Delta G_{\text{ads grupo polar}}$ e $\Delta G_{\text{Mic grupo polar}}$ = contribuição do grupo polar;

$\Delta G_{\text{ads CH}_3}$ e $\Delta G_{\text{Mic CH}_3}$ = contribuição do grupo metila terminal da
cadeia hidrofóbica;

$\Delta G_{\text{ads CH}_2}$ e $\Delta G_{\text{Mic CH}_2}$ = contribuição de cada grupo metileno da
cadeia hidrofóbica;

N_{CH_2} = número de grupos metileno na cadeia hidrofóbica (8, 10,
12 e 14).

Com posse destes dados, podemos comparar a série estudada na presente Tese com as demais séries de tensoativos catiônicos com os mesmos grupos iônicos, R'BzMe₂Cl e R'Me₃Cl, respectivamente.

Assim, a discussão abaixo será organizada em termos dos efeitos da estrutura do tensoativo sobre: (i) adsorção na interface solução/ar, quantificado pela ΔG_{ads} ; (ii) micelização, quantificada pela ΔG_{Mic} .

O cálculo de ΔG_{Mic} exige o conhecimento, a priori, da c.m.c. e do valor de α . Esse último pode ser calculado pela equação de Evans que, por sua vez, requer o conhecimento do número de agregação (N_{ag}). Assim, a discussão da micelização segue a seguinte sequência: c.m.c., N_{ag} , α , ΔG_{Mic} , ΔH_{Mic} , e ΔS_{Mic} .

Para que a discussão continue focalizada no objetivo acima referido, discutimos posteriormente os demais resultados obtidos, incluindo: estrutura micelar investigada pelas técnicas de espalhamento de luz e de IV de FT e o processo de micelização investigada por RMN de 1H .

4.2.2 Adsorção estudada pela tensão superficial

Os estudos da adsorção dos tensoativos na interface solução-ar, na presente Tese, foram feitos medindo-se a tensão superficial, γ , das soluções, em função da concentração do tensoativo, utilizando-se um tensiômetro de anel.

Essas medidas fornecem, como resultados: a c.m.c.; $\Gamma_{m\acute{a}x}$, que é a concentração máxima de excesso na superfície; σ_{Tens} , que é a área mínima ocupada na interface solução-ar por molécula de tensoativo; $\pi_{c.m.c.}$, que é a pressão superficial na c.m.c. ($= \gamma_{solv} - \gamma_{c.m.c.}$), $pC_{20} = -\log [\text{tensoativo}]$ necessária para reduzir γ em 20 mN/m, C_{20} ; ΔG_{ads} = a energia livre de Gibbs do processo de adsorção, e a razão c.m.c./ C_{20} .

O valor da concentração máxima de excesso na superfície ($\Gamma_{N^+ m\acute{a}x}$) para o tensoativo pode ser calculado utilizando o coeficiente angular da reta de π em função de $\log C_{N^+X^-}$, antes da c.m.c. pela a seguir, derivada da equação de adsorção de Gibbs (*Neste capítulo, as equações introduzidas pela primeira vez, iniciarão pelo dígito 4. As demais são indicadas pelo dígito do capítulo apropriado*).

$\Gamma_{N^+X^-,máx} = \frac{1}{4,606RT} \left(\frac{d\pi}{d(\log C_{N^+X^-} + \log f_{\pm})} \right)$	Equação 1.14
---	--------------

A área mínima por molécula de tensoativo na interface solução aquosa/ar (σ_{Tens}), em nm², é calculada pela relação:

$\sigma_{Tens} = \frac{10^{16}}{N_{AV} (\Gamma_{N^+X^-,máx})}$	Equação 1.15
--	--------------

Sendo: N_{AV} = Número de Avogadro.

A energia livre de adsorção do tensoativo pode ser calculada através da equação:

$\Delta G_{ads} = 5705.8 (\log \chi_{20} + \log f_{\pm}) - (6.02 \times 20 \times \sigma_{Tens})$	Equação 1.17
---	--------------

Sendo: χ_{20} = fração molar de tensoativo cujo $\pi = 20$ mN.cm⁻¹.

$f_{\pm}$ = coeficiente de atividade médio (cátion e ânion).

Os resultados estão na Tabela 4.1 abaixo, exceto a c.m.c., cujos valores estão na Tabela 4.4.

Tabela 4.1. Alguns resultados das medidas de tensão superficial: Γ_{Max} , σ_{Tens} , $\pi_{c.m.c.}$, pC_{20} , ΔG_{ads} e a razão c.m.c./ C_{20} , a 25°C.^a

Tensoativo	$10^{10} \times \Gamma_{Max}$, mol cm ⁻²	σ_{Tens} , Å ²	$\pi_{c.m.c.}$, mN m ⁻¹	pC_{20}	c.m.c./ C_{20}	ΔG_{ads} , kJ mol ⁻¹
C ₁₀ ABzMe ₂ Cl	1,61	103	34,0	2,53	6,8	-36,80
C ₁₂ ABzMe ₂ Cl	1,58	105	33,2	3,21	7,1	-40,90
C ₁₄ ABzMe ₂ Cl	1,86	89	32,4	4,04	4,4	-43,71
C ₁₆ ABzMe ₂ Cl	1,82	91	31,8	4,36	4,6	-45,80
C ₁₀ AMe ₃ Cl	2,24	74	28,0	1,91	1,6	-29,78
C ₁₂ AMe ₃ Cl	2,63	63	27,8	2,34	2,0	-30,93
C ₁₄ AMe ₃ Cl	2,93	57	27,7	2,91	1,8	-33,44
C ₁₆ AMe ₃ Cl	2,86	58	28,4	3,57	1,9	-37,29

a: Ver o parágrafo anterior para a definição destas grandezas.

A Tabela 4.2 contém valores de tensoativos análogos, descritos na literatura.

Ao serem comparadas as performances dos diferentes tensoativos, em relação ao fenômeno interfacial, é necessário distinguir entre a quantidade de tensoativo requerida para produzir uma certa quantidade de mudança no fenômeno e a máxima mudança nesse fenômeno que o tensoativo consiga produzir, independente da quantidade do mesmo. O primeiro parâmetro é a *eficiência* do tensoativo e o segundo, sua *efetividade*. A última propriedade é um importante fator determinante de certos comportamentos dos tensoativos como seus poderes emulsificante, umectante e espumante.

Tabela 4.2. Valores descritos na literatura de: pC_{20} , σ_{Tens} e ΔG_{ads} para tensoativos estruturalmente análogos aos em estudo na presente Tese.

n C	$C_n'BzMe_2Cl^a$			$C_n'Me_3Cl^b$			C_nPyCl^c		
	pC_{20}	$\sigma_{Tens}, \text{\AA}^2$	$\Delta G_{ads}, \text{kJ mol}^{-1}$	pC_{20}	$\sigma_{Tens}, \text{\AA}^2$	$\Delta G_{ads}, \text{kJ mol}^{-1}$	pC_{20}	$\sigma_{Tens}, \text{\AA}^2$	$\Delta G_{ads}, \text{kJ mol}^{-1}$
C_8			-16,7 ⁽⁷⁾	1,62 ⁽¹⁾	104 ⁽¹⁾	-31,7 ⁽¹⁾			
C_{10}			-19,6 ⁽⁷⁾	2,18 ⁽¹⁾	87,3 ⁽¹⁾	-32,9 ⁽¹⁾			
C_{11}			-21,4 ⁽⁷⁾						
C_{12}			-22,9 ⁽⁷⁾	2,80 ⁽¹⁾	61,5 ⁽¹⁾	-33,3 ⁽¹⁾		73 ⁽⁹⁾	
C_{13}			-24,4 ⁽⁷⁾						
C_{14}			-26,4 ⁽⁷⁾	3,56 ⁽¹⁾	52,7 ⁽¹⁾	-36,6 ⁽¹⁾		111 ⁽⁹⁾	
C_{15}			-27,8 ⁽⁷⁾						
C_{16}		119 ⁽²⁾ , 74,75 ⁽⁸⁾		4,36 ⁽¹⁾	49,1 ⁽¹⁾ , 80 ^{(2;3} e4), 84 ⁽⁵⁾ , 74 ⁽⁶⁾	-40,8 ⁽¹⁾		49 ⁽⁹⁾	
C_{18}								59 ⁽⁹⁾	

a: Cloretos de benzildimetilalquilamônio.

b: Cloretos de trimetilalquilamônio.

c: Cloretos de alquilpiridínio.

⁽¹⁾ ROSEN et al., 2001, a 25°C;

⁽²⁾ OKANO, 1993; por tensão superficial, a 35°C;

⁽³⁾ ROELANTS et al. 1983; por fluorescência, a 24°C;

⁽⁴⁾ DORSHOW et al, 1983, por espalhamento dinâmico de luz, a 40°C;

⁽⁵⁾ REISS-HUSSON, 1964; por espalhamento de raio-x, a 27°C;

⁽⁶⁾ ZANA, 1980; calculado teoricamente.

⁽⁷⁾ BLOIS et al., 1971; por estudo de monocamadas, a 25°C

⁽⁸⁾ SINGH et al, 1975; na interface água/benzeno, por tensão interfacial a 20°C;

⁽⁹⁾ SEMMLER et al, 1999; por tensão superficial a 25°C

Os valores de pC_{20} são utilizados como medidas da eficiência da adsorção. Quanto maior o valor de pC_{20} , maior a eficiência com que o tensoativo se adsorve na interface solução-ar.

A concentração de excesso na superfície é uma medida útil da efetividade de adsorção do tensoativo, já que ela é o valor máximo que a adsorção pode atingir, assim como os valores de $\pi_{c.m.c.}$.

Por outro lado, a razão $c.m.c./C_{20}$ é um meio conveniente de serem medidos os efeitos de alguma variável, por exemplo estrutural, sobre a micelização e sobre a adsorção. Um aumento no valor de $c.m.c./C_{20}$ como resultado de algum fator indica que a micelização é inibida mais do que a adsorção ou que a adsorção é facilitada mais que a micelização, enquanto que o seu decréscimo indica o inverso.

Os resultados presentes na Tabela 4.1 permitem-nos chegar a algumas conclusões, a saber:

(a)- Os valores obtidos de Γ_{Max} e de $\pi_{c.m.c.}$ mostram que os tensoativos contendo o íon trimetilamônio no grupo hidrofílico apresentam maior efetividade de adsorção e essa tende a aumentar com o aumento da cadeia hidrofóbica do tensoativo;

(b)- Os tensoativos contendo o íon benzildimetilamônio no grupo hidrofílico ocupam uma maior área mínima na interface solução-ar por molécula, o que é o esperado, uma vez que o grupo benzila é mais volumoso que uma metila ($124,3 \text{ \AA}^3$ contra $35,6 \text{ \AA}^3$, valores calculados pelo programa Spartan Pro v. 1.0, Wavefunction Inc, Irvine, USA) e os tensoativos dessa primeira série apresentam um grau de dissociação (quando micelizados) maior que os da segunda (ver Tabela 4.15). Supondo que o mesmo seja válido para a interface solução-ar, uma maior dissociação leva a uma maior repulsão eletrostática entre os grupos polares (com carga), levando-os a manterem-se mais afastados uns dos outros.

(c)- Os valores de pC_{20} mostram que os tensoativos contendo o íon benzildimetilamônio no grupo hidrofílico são mais eficientes em termos de adsorção na interface solução/ar, quando comparados com homólogos com mesmo comprimento da cadeia hidrofóbica da série contendo o íon trimetilamônio no grupo hidrofílico. O aumento de pC_{20} e, portanto, da

eficiência da adsorção, aumenta com o aumento da cadeia hidrofóbica, conforme esperado (ROSEN, 1989).

(d)- Os valores de c.m.c./C₂₀ mostram que a substituição de um grupo metila por um grupo benzila inibe a micelização e facilita a adsorção.

(e)- Os valores mais negativos de ΔG_{ads} dos tensoativos contendo o íon benzildimetilamônio, no grupo hidrofílico, também indicam uma maior facilidade de adsorção na interface solução/ar dos mesmos, quando comparados com os tensoativos contendo o íon trimetilamônio no grupo hidrofílico.

Os valores de σ_{Tens} apresentam uma dependência em relação ao comprimento da cadeia hidrofóbica (tendência de diminuir, conforme a cadeia aumenta), de maneira similar ao descrito em artigos da literatura (ROSEN et al., 2001), muito embora essa dependência, quando observada, seja pequena (ROSEN, 1989). A mesma mostra que as interações atrativas entre as cadeias apolares influenciam σ_{Tens} .

Não se observa nenhuma correlação entre os valores da razão c.m.c./C₂₀ e o comprimento da cadeia hidrofóbica, em conformidade com a literatura (ROSEN, 1989).

Por outro lado, a relação entre ΔG_{ads} e o comprimento da cadeia hidrofóbica pode ser matematicamente descrita pela Equação 4.1:

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_{ads \text{ grupo polar}} + \Delta G_{ads \text{ CH}_3} + N_{CH_2} \Delta G_{ads \text{ CH}_2} \quad \text{Equação 4.1}$$

Sendo: $\Delta G_{ads \text{ grupo polar}}$ = contribuição do grupo polar;

$\Delta G_{ads \text{ CH}_3}$ = contribuição do grupo metila terminal da cadeia hidrofóbica;

$\Delta G_{ads \text{ CH}_2}$ = contribuição de cada grupo metileno da cadeia hidrofóbica;

N_{CH_2} = nº de grupos metileno na cadeia hidrofóbica (8, 10, 12 e 14, para os tensoativos sintetizados).

Os valores obtidos pelo emprego da Equação 4.1 estão listados na Tabela 4.3 e na Figura 4.6.

Figura 4.6: Relação entre ΔG_{ads} e o número de unidades CH_2 da cadeia hidrofóbica dos tensoativos (N_{CH_2}). Série Bz = série contendo o íon benzildimetilamônio no grupo hidrofílico e Série TM, o íon trimetilamônio no grupo hidrofílico.

Tabela 4.3. Coeficientes angulares ($\Delta G_{ads \text{ } CH_2}$) e lineares ($\Delta G_{ads \text{ grupo polar}} + \Delta G_{ads \text{ } CH_3}$) do gráfico ΔG_{ads} x N_{CH_2} , usando os valores obtidos no presente trabalho e os presentes na literatura.

Série Homóloga	Coef. Linear, kJ mol ⁻¹	$\Delta G_{ads \text{ } CH_2}$ kJ.mol ⁻¹	Coef. de correlação
C_nABzMe_2Cl	-24 ± 2	$-1,5 \pm 0,2$	-0,98865
C_nAMe_3Cl	-18 ± 3	$-1,3 \pm 0,2$	-0,97214
$C_n'BzMe_2Cl^a$	$-5,3 \pm 0,3$	$-1,60 \pm 0,03$	-0,99926
$C_n'Me_3Cl^b$	-23 ± 3	$-1,1 \pm 0,2$	-0,9392

a: Cloretos de benzildimetilalquilamônio. Valores calculados a partir de dados publicados por BLOIS et al., 1971, a 25°C

b: Cloretos de trimetilalquilamônio. Valores calculados a partir de dados publicados por ROSEN et al., 2001, a 25°C

Observa-se que os valores de $\Delta G_{ads \text{ } CH_2}$ são maiores para a adsorção que para a micelização, como ocorre com todos os outros tensoativos iônicos (ROSEN, 1989). O valor do coeficiente linear é bem menor na adsorção que na micelização (veja a Tabela 4.20), mostrando que a transferência do grupo

CH₃ mais grupo polar para a interface ar-solução é mais favorável do que para as micelas.

Considerando-se a contribuição de $\Delta G_{\text{ads CH}_3}$ como constante, por ser independente do comprimento da cadeia carbônica (TANFORD, 1991), a diferença no coeficiente linear das retas das duas séries homólogas dos tensoativos em estudo reflete as diferenças nos valores de $\Delta G_{\text{ads grupo polar}}$. Os resultados contidos na Tabela 4.3 mostram uma adsorção mais favorecida para os tensoativos da série homóloga contendo o íon benzildimetilamônio no grupo hidrofílico, coerente com o que foi colocado anteriormente (no item “e”).

4.2.3 Estudo do processo de micelização.

Como já mencionado, o cálculo de ΔG_{Mic} exige o conhecimento, a priori, da c.m.c. e do valor de α . Esse último pode ser calculado pela equação de Evans que, por sua vez, requer o conhecimento do número de agregação. Assim, a discussão da micelização segue a seguinte seqüência: c.m.c., N_{ag} , α e os parâmetros termodinâmicos ΔG_{Mic} , ΔH_{Mic} , e ΔS_{Mic} .

4.2.3.1 A relação entre a c.m.c. e a estrutura do tensoativo

O termo concentração micelar crítica (c.m.c.) é definido como a concentração total de tensoativo a partir da qual as micelas tornam-se observáveis (MUKERJEE et al., 1971).

Na Tabela 4.4 estão compilados os valores de c.m.c. dos tensoativos estudados na presente Tese, obtidos por diferentes técnicas, em que se observa uma certa dispersão nos valores da c.m.c. para um mesmo tensoativo, dependendo da técnica.

A concentração na qual as micelas tornam-se detectáveis depende da sensibilidade da técnica usada. Além disso, é possível demonstrar, por cálculo baseado na lei da ação das massas para a formação da micela, que tensoativos que formam micelas com número de agregação maior,

apresentam uma transição mais brusca entre uma solução monomolecular para uma predominantemente formada por micelas (MYERS, 1999). Uma regra geral diz quanto maiores os valores de c.m.c., mais larga a faixa de concentrações na qual a transição ocorre (MUKERJEE et al., 1971).

Como diferentes métodos podem refletir essa transição em diferentes extensões, algumas variações sistemáticas são esperadas nos valores de c.m.c. Uma excelente compilação retratando diferenças nos valores de c.m.c. devidos a diferentes técnicas usadas para determiná-los encontra-se no livro de Mukerjee e Mysels (MUKERJEE et al., 1971).

Os valores de c.m.c. extraídos das medidas de tensão superficial estão abreviados como cmc_{TSup} . Nessas medidas, observa-se uma constância do valor da tensão superficial em concentrações maiores que a c.m.c., sendo a mesma o ponto onde ocorre a quebra brusca da curva obtida. A pequena queda da tensão superficial após a c.m.c. advém do fato de que, nessa faixa de concentrações, a tensão superficial é uma função da atividade do monômero no seio da solução (vide a equação de Gibbs, equação 1.10). Do ponto de vista da tensão superficial, as micelas não são “ativas”. Como após a c.m.c., a atividade de monômero permanece aproximadamente constante ou diminui um pouco, o mesmo acontece com a tensão superficial (ROSEN, 1.989).

Na técnica de condutância, a c.m.c. pode ser determinada tanto pela variação da condutividade específica em função da concentração do tensoativo como pela variação da condutividade equivalente (condutividade específica por mol do soluto) em função da raiz quadrada da concentração. Em ambos os casos, ocorrem quebras bruscas, na c.m.c., das respectivas curvas. A Tabela 4.4 contém valores de c.m.c. calculadas pelos dois métodos (por condutividade específica, $\text{cmc}_{\text{Espec}}$, e por condutividade equivalente, $\text{cmc}_{\text{Equiv}}$) a 25°C.

Tais quebras podem ser explicadas da seguinte maneira: abaixo da c.m.c. os monômeros dos tensoativos se comportam como eletrólitos fortes. As micelas, por outro lado, apresentam uma associação parcial dos contra-íons, sendo a contribuição das mesmas para a condutância total da solução menor do que se todos os monômeros que a constituem permanecessem não

agregados. Assim sendo, o incremento da condutividade específica com o incremento da concentração total de tensoativo diminui. Por outro lado, a quebra da curva da condutância equivalente é atribuída ao aumento da massa por unidade de carga do material em solução (ROSEN, 1.989).

Tabela 4.4. Valores de $\text{cmc}_{\text{TSup}}^{\text{a}}$, $\text{cmc}_{\text{Espec}}^{\text{b}}$, $\text{cmc}_{\text{Equiv}}^{\text{c}}$, $\text{cmc}_{\text{FEM}}^{\text{d}}$ e $\text{cmc}_{\text{Calor}}^{\text{e}}$ a 25°C (os erros advêm de propagação de erros).

Tensoativo	$10^3 \times$ cmc_{TSup} , mol/L	$10^3 \times$ $\text{cmc}_{\text{Espec}}$, mol/L	$10^3 \times$ $\text{cmc}_{\text{Equiv}}$, mol/L	$10^3 \times$ cmc_{FEM} , mol/L	$10^3 \times$ $\text{cmc}_{\text{Calor}}$ mol/L
$\text{C}_{10}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$	20,2	$24,0 \pm 0,5$	24 ± 2	--	30
$\text{C}_{12}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$	4,4	$6,41 \pm 0,06$	$6,5 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,7$	5,4
$\text{C}_{14}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$	0,4	$1,36 \pm 0,01$	$1,26 \pm 0,06$	$1,8 \pm 0,1$	1,3
$\text{C}_{16}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$	0,2	$0,268 \pm 0,006$	$0,25 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,05$	0,32
$\text{C}_{10}\text{AMe}_3\text{Cl}$	20,0	42 ± 2	49 ± 8	--	35
$\text{C}_{12}\text{AMe}_3\text{Cl}$	9,2	$11,8 \pm 0,4$	$12,0 \pm 0,6$	$11,1 \pm 0,3$	11
$\text{C}_{14}\text{AMe}_3\text{Cl}$	2,2	$3,03 \pm 0,03$	$3,0 \pm 0,1$	$3,14 \pm 0,09$	3,0
$\text{C}_{16}\text{AMe}_3\text{Cl}$	0,5	$0,773 \pm 0,007$	$0,75 \pm 0,02$	$0,84 \pm 0,09$	0,88

a: cmc_{TSup} = c.m.c. obtida por tensão superficial

b: $\text{cmc}_{\text{Espec}}$ = c.m.c. obtida por condutância específica

c: $\text{cmc}_{\text{Equiv}}$ = c.m.c. obtida por condutância equivalente

d: cmc_{FEM} = c.m.c. obtida por potenciometria

e: $\text{cmc}_{\text{Calor}}$ = c.m.c. obtida por calorimetria

A Tabela 4.4 contém também c.m.c. determinadas por outras duas técnicas, potenciometria (ou força eletromotriz, FEM, cmc_{FEM}), e micro-calorimetria ($\text{cmc}_{\text{Calor}}$). O eletrodo empregado (seletivo ao íon cloreto) é sensível somente a $[\text{Cl}^-]$ livre em solução. A c.m.c. é o ponto onde há a quebra da curva da $[\text{Cl}^-]$ em função da [tensoativo]. Não foi possível a realização das medidas potenciométricas com os tensoativos $\text{C}_{10}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$ e $\text{C}_{10}\text{AMe}_3\text{Cl}$, pois as soluções mais concentradas dos mesmos são muito viscosas nas concentrações necessárias para todas as medidas. Nas medidas micro-calorimétricas não foi possível calcular os limites de incerteza (pois a c.m.c. é obtida através da primeira derivada da curva da variação de entalpia com a concentração do tensoativo) porém os mesmos devem ser maiores que os calculados pelas outras técnicas. Os mesmos, entretanto, podem ser maiores ou iguais que os calculados para as demais técnicas.

Uma inspeção dos limites de incerteza na Tabela 4.4 mostra que a c.m.c. determinada por condutância específica é a mais precisa, além de ser um método simples e rápido.

A tensão superficial também fornece valores muito precisos da c.m.c., porém é uma medida que pode tornar-se demorada na presença de traços de impurezas tensoativas na solução, devido ao tempo necessário para atingir o equilíbrio na interface.

A Tabela 4.5 contém valores de c.m.c. encontrados na literatura de tensoativos com estrutura similar aos estudados aqui.

Tabela 4.5. Alguns valores de c.m.c. encontrados na literatura, de tensoativos de estrutura similar aos estudados na presente Tese.

C _n	10 ³ x c.m.c., mol L ⁻¹	
	C _n 'BzMe ₂ Cl ^a	C _n 'Me ₃ Cl ^b
10	37,8 ⁽¹⁾	61,1 ⁽⁵⁾ ; 33,0 ⁽²⁾
12	7,8 ⁽⁴⁾ ; 8,8 ⁽¹⁾	18 ⁽³⁾ ; 20,3 ⁽⁴⁾ ; 6,30 ⁽²⁾
14	1,2 ⁽⁹⁾ ; 1,96 ⁽¹⁰⁾ ; 1,98 ⁽¹¹⁾ ; 2,1 ⁽¹²⁾ ; 1,9 ⁽¹³⁾ ; 2,0 ⁽¹⁾	3,6 ⁽³⁾ ; 4,47 ⁽⁵⁾ ; 1,25 ⁽²⁾
16	0,39 ⁽⁶⁾ ; 0,40 ⁽⁷⁾ ; 0,50 ⁽⁸⁾ ; 0,49 ⁽⁷⁾	1,0 ⁽³⁾ ; 0,254 ⁽²⁾ ; 1,05 ⁽⁶⁾

a= Cloretos de benzildimetilalquilamônio.

b= Cloretos de trimetilalquilamônio.

⁽¹⁾ RODRIGUEZ et al, 1995, por condutividade específica

⁽²⁾ ROSEN et al., 2002, por tensão superficial

⁽³⁾ GAILLON et al, 1997, por potenciometria

⁽⁴⁾ OSUGI et al, 1965, por condutividade específica

⁽⁵⁾ WHITE et al, 1960, por condutância

⁽⁶⁾ OKANO, 2000, a 25°C, por RMN.

⁽⁷⁾ TREINER et al, 1992, a 25°C, por condutância

⁽⁸⁾ WEINERT, 1978, a 25°C, por condutância

⁽⁹⁾ LIEN et al, 1976, a 25°C, por tensão superficial

⁽¹⁰⁾ BURY et al., 1991, a 25°C, por condutância

⁽¹¹⁾ JOHNSON et al., 1988, a 25°C, pelo método das placas de Wilhelmy.

⁽¹²⁾ PIRES, 1995, por condutividade específica

⁽¹³⁾ PIRES, 1995, por tensão superficial

As seções seguintes contêm análises dos valores de c.m.c. previamente apresentados, em termos de: variação do grupo hidrofóbico, para o mesmo grupo hidrofílico; inserção do grupo 3-amidopropila [-CO-NH-CH₂-CH₂-CH₂-] entre o grupo alquila e o grupo quaternário de amônio, e substituição de um dos grupos metilas interfacias pelo grupo benzila.

4.2.3.1.a Efeito do comprimento do grupo hidrofóbico

É possível expressar a dependência da c.m.c. com o número n de átomos de carbono na cadeia apolar pela equação empírica de Kleven (ATWOOD et al, 1983):

$\log(c.m.c.) = A - Bn$	Equação 4.3
-------------------------	-------------

Sendo: A e B são constantes para uma determinada série homóloga.

Os valores obtidos para os tensoativos dessa tese e os presentes na Tabela 4.5 estão na Tabela 4.6 e as retas obtidas para os tensoativos em estudo estão na Figura 4.7.

Na Equação 4.3, A é aproximadamente constante para um particular grupo iônico, enquanto que B é constante e aproximadamente igual a $\log_{10} 2$ ($\approx 0,301$) (MYERS, 1999).

Figura 4.7 : Variação do $\log (cmc_{Espec})$ em função do número de carbonos (nC) na cadeia apolar, para as duas séries de tensoativos estudadas. Série Bz = série homóloga contendo o íon benzildimetilamônio no grupo hidrofílico e Série TM, o trimetilamônio.

Uma comparação dos valores da Tabela 4.4 com os da Tabela 4.5, assim como a análise da Tabela 4.6 mostra que, de modo geral, as duas séries em estudo mostraram comportamento semelhante aos tensoativos estruturalmente análogos cujos dados encontram-se na literatura, em relação à variação da c.m.c. com a variação do comprimento da cadeia hidrofóbica.

Tabela 4.6. Valores de A e B da Equação 4.3, para os tensoativos estudados na presente tese e outros, encontrados na literatura.

Série Homóloga	A	B
C_nABzMe_2Cl ⁽¹⁾	$1,7 \pm 0,1$	$0,33 \pm 0,01$
C_nAMe_3Cl ⁽¹⁾	$1,53 \pm 0,05$	$0,290 \pm 0,004$
$C_n'BzMe_2Cl$ ⁽²⁾	$1,73 \pm 0,03$	$0,315 \pm 0,002$
$C_n'BzMe_2Cl$ ⁽³⁾	1,98	0,35
$C_n'Me_3Cl$ ⁽⁴⁾	$2,03 \pm 0,03$	$0,352 \pm 0,002$
$C_n'Me_3Cl$ ⁽⁵⁾	$1,8 \pm 0,2$	$0,30 \pm 0,02$
Cloretos de n-Alquilamônio ⁽⁶⁾	1,25	0,27
$C_n'Me_3Br$ ⁽⁶⁾	1,72	0,31

⁽¹⁾ Utilizando valores de cmC_{Espec} da presente tese.

⁽²⁾ Utilizando valores dos artigos de RODRIGUEZ et al, 1995 (n=10,12, e 14) e de TREINER et al, 1992 (n = 16). Valores presentes na Tabela 4.5

⁽³⁾ CASTILLO et al., 2000, valores de c.m.c. obtidos por condutância.

⁽⁴⁾ ROSEN et al., 2002. Valores presentes na Tabela 4.5. Valores de c.m.c. medidos por tensão superficial.

⁽⁵⁾ WHITE et al, 1960 (n=10 e 14); OSUGI et al, 1965 (n=12); Gaillon et al, 1997 (n = 16), todos os valores de c.m.c. obtidos por condutância.

⁽⁶⁾ MYERS, 1999. A 25°C.

4.2.3.1.b Efeito da inserção do grupo 3-amidopropila entre a cadeia hidrofóbica e o grupo iônico.

A Tabela 4.7 traz uma comparação entre os valores de c.m.c. dos tensoativos estudados e os de tensoativos de estrutura hidrofóbica similar, porém sem o grupo 3-amidopropila. Pelos dados desta tabela, pode-se

observar que a inserção do referido grupo favorece a micelização dos tensoativos que o contém. Esse favorecimento porém é pequeno e muito menor do que seria, por exemplo, se as três unidades CH_2 fossem inseridas na cadeia hidrofóbica do tensoativo (ver a diferença, por exemplo, entre as c.m.c. de $\text{C}_{10}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$ e $\text{C}_{12}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$).

O valor medido da c.m.c. costuma variar conforme a técnica utilizada e até mesmo, para uma mesma técnica, conforme o laboratório. Essa pode ser uma das razões para a flutuação da razão entre os valores da c.m.c., descritos na Tabela 4.7. Porém a média das razões das duas séries com grupos hidrofílicos semelhantes é concordante, produzindo uma média geral de redução da razão de c.m.c. de ca. 0,68 devido à inserção do grupo 3-amidopropila.

Stigter (STIGTER, 1974) demonstrou que a c.m.c. aumenta com a diminuição da distância entre o centro de carga de um grupo hidrofílico iônico e o átomo α de carbono do grupo hidrofóbico (alquílico). Isso é devido a fato de que é necessário trabalho para mover uma carga elétrica para as proximidades de um meio de baixa constante dielétrica, como o é a parte apolar da micela.

Tabela 4.7. Comparação entre os valores de c.m.c.^a (a 25°C) dos tensoativos estudados e dos de tensoativos de estrutura similar.

C_n	$10^3 \times \text{cmc}$ de $\text{C}_n\text{ABzMe}_2\text{Cl}$, moles/L	$10^3 \times \text{cmc}$ $\text{C}_n'\text{BzMe}_2\text{Cl}$, moles/L	$\text{cmc}_{\text{C}_n\text{ABzMe}_2\text{Cl}} / \text{cmc}_{\text{C}_n'\text{BzMe}_2\text{Cl}}$	$10^3 \times \text{cmc}$ $\text{C}_n\text{AME}_3\text{Cl}$, moles/L	$10^3 \times \text{cmc}$ $\text{C}_n'\text{Me}_3\text{Cl}$, moles/L	$\text{cmc}_{\text{C}_n\text{AME}_3\text{Cl}} / \text{cmc}_{\text{C}_n'\text{Me}_3\text{Cl}}$
10	24,0	37,8	0,65	42,0	61,1	0,69
12	6,41	8,8	0,73	11,8	20,3	0,58
14	1,36	2,0	0,68	3,03	4,47	0,68
16	0,268	0,4	0,67	0,773	1,0	0,77
		Média:	0,678		Média:	0,680

a: Usados os dados presentes na Tabela 4.4 e na Tabela 4.5.

Nos tensoativos em estudo, os centros de carga dos grupos hidrofílicos iônicos estão bastante afastados dos átomos α de carbono dos grupos

hidrofóbicos e os valores de c.m.c. são menores, quando comparados às c.m.c. dos tensoativos estruturalmente análogos, em conformidade com os resultados apresentados por Stigter.

Na seção 4.2.3.4 será feita uma discussão semelhante, em termos de energia livre do processo de micelização (ΔG_{Mic}).

4.2.3.1.c Efeito da substituição de um dos grupos metila interfaciais pelo grupo benzila.

Ao analisarmos os efeitos da substituição de um dos grupos metila da região polar do tensoativo, por um grupo benzila, temos que considerar a diferença de hidrofobicidade entre estes grupos indicada, por exemplo, pelos respectivos valores de Log P_{oct} (coeficiente de partição do grupo entre n-octanol e água): 0,55 e 2,26 respectivamente (calculados segundo MEYLAN et al., 1995).

O aumento da hidrofobicidade dos grupos na interface diminui o valor da c.m.c., como mostram, por exemplo, os resultados de Buckingham (BUCKINGHAM et al., 1993), na série $C_nH_{2n+1}N^+(C_mH_{2m+1})_3$, para tensoativos com $n = 8, 10, 12, 14$ e 16 e $m = 1$ a 4 , assim como os resultados obtidos em um trabalho do grupo de pesquisa em que esse trabalho foi desenvolvido, para a série brometo de dodeciltrialquilamônio, com o grupo alquila contendo de 1 a 4 carbonos (BAZITO et al, 1997).

As razões de tal efeito sobre a c.m.c. são relacionadas às interações hidrofóbicas dos grupos polares, facilitadas pela diminuição gradativa da polaridade da água interfacial, com o aumento do volume dos grupos ligados ao nitrogênio quaternário (TADA, 2001).

A seguir, será feita uma discussão sobre o número de agregação (N_{ag}), necessário para o cálculo dos valores de grau de dissociação. Essa questão será abordada de três maneiras seguindo a ordem cronológica da evolução do trabalho: (i) Cálculo teórico de N_{ag} ; (ii) Determinação de N_{ag} por medidas de FEM; (iii) Determinação experimental de N_{ag} por medidas de espalhamento estático de luz.

4.2.3.2 Número de agregação micelar (N_{ag}).

4.2.3.2.a Cálculo teórico.

As cadeias hidrofóbicas dos tensoativos são líquidas, não havendo cavidades no interior micelar. Conseqüentemente, o raio micelar de um tensoativo com uma única cadeia hidrocarbônica é limitado pela extensão máxima dessa (ATTWOOD et al., 1983). Tendo, então, o volume da molécula do tensoativo, é possível calcular os números de agregação, utilizando a Equação 4.4 (LEIBNER et al., 1977):

$N_{ag} = V_{\text{núcleo micelar}} / V_{\text{grupo hidrofóbico}}$	Equação 4.4
---	-------------

Onde $V_{\text{núcleo micelar}}$ e $V_{\text{grupo hidrofóbico}}$ referem-se ao volume do núcleo hidrofóbico da micela e da parte hidrofóbica da molécula do tensoativo, respectivamente.

O $V_{\text{núcleo micelar}}$ pode ser calculado considerando-o uma esfera com raio ($R_{\text{grupo hidrofóbico}}$) igual ao comprimento da cadeia hidrofóbica do tensoativo (Equação 4.5)

$V_{\text{núcleo micelar}} = 4/3 \pi R_{\text{grupo hidrofóbico}}^3 \text{ (nm}^3\text{)}$	Equação 4.5
--	-------------

Apesar de que as micelas sejam estruturas dinâmicas, é possível defini-las como tendo uma forma média. Em soluções diluídas, na ausência de eletrólitos podemos atribuir a estas a geometria esférica (ATTWOOD et al., 1983), o que concorda com os resultados de espalhamento dinâmico de luz (veja a seção 4.2.4.3).

Porém, no cálculo do $R_{\text{grupo hidrofóbico}}$, uma questão que surge é a localização da interface micelar. Considerando-se a molécula do tensoativo com a sua cadeia hidrofóbica totalmente estendida e orientada ao longo do raio da micela, levanta-se aqui duas hipóteses para uma provável localização dessa interface micelar (partindo-se do núcleo da micela):

- 1- ou a mesma situa-se nas proximidades do nitrogênio amídico, formando o $R_{\text{grupo hidrofóbico 1}}$.
- 2- ou sobre o nitrogênio quaternário, constituindo o $R_{\text{grupo hidrofóbico 2}}$.

A posição dessas duas possíveis interfaces pode ser melhor visualizada na Figura 4.8:

Figura 4.8 : Prováveis localizações *médias* da interface micelar e extensões dos raios dos grupos hidrofóbicos advindos destas localizações. Essas propostas são válidas para as duas séries de tensoativos aqui estudados.

Os valores do comprimento da cadeia carbônica ($R_{\text{grupo hidrofóbico}}$) e o volume do grupo hidrofóbico podem ser obtidos por modelagem molecular, por exemplo, utilizando-se o método semi-empírico PM3 conforme implementado no software Spartan Pro, Tabela 4.8

Tabela 4.8. Valores do Raio do grupo hidrofóbico ($R_{\text{g. hidrofob}}$), volume do mesmo ($V_{\text{g. hidrofob}}$)^a, volume do núcleo micelar ($V_{\text{n. micelar}}$)^b, e número de agregação (N_{ag})^c.

Tensoativo	Interface 1				Interface 2			
	$R_{\text{g. hidrofob}}$, Å	$V_{\text{g. hidrofob}}$, Å ³	$V_{\text{n. micelar}}$, Å ³	N_{ag}	$R_{\text{g. hidrofob}}$, Å	$V_{\text{g. hidrofob}}$, Å ³	$V_{\text{n. micelar}}$, Å ³	N_{ag}
C ₁₀ ABzMe ₂ Cl	13,45	238,28	10196	43	18,47	316,45	26375	83
C ₁₂ ABzMe ₂ Cl	15,96	279,28	17026	61	20,97	357,46	38643	108
C ₁₄ ABzMe ₂ Cl	18,47	320,29	26384	82	23,48	398,46	54223	136
C ₁₆ ABzMe ₂ Cl	20,98	361,29	38665	107	25,99	439,46	73537	167
C ₁₀ AMe ₃ Cl	13,45	238,29	10196	43	18,47	316,44	26367	83
C ₁₂ AMe ₃ Cl	15,96	279,28	17026	61	20,97	357,45	38632	108
C ₁₄ AMe ₃ Cl	18,47	320,29	26384	82	23,48	398,45	54216	136
C ₁₆ AMe ₃ Cl	20,98	361,29	38665	107	25,99	439,44	73529	167

a- Calculados pelo software Spartan.

b- Calculado pela Equação 4.5.

c- Obtido pela Equação 4.4.

Algumas evidências experimentais mostram que a posição da interface está localizado nas proximidades do N amídico, a saber:

- 1- Medidas de espalhamento estático de luz (seção 4.2.3.2.c): o valor obtido do N_{ag} para os tensoativos $C_{10}ABzMe_2Cl$, $C_{10}AME_3Cl$, e $C_{16}AME_3Cl$ são muito parecidos que os estimados acima, usando a hipótese 1 para a localização (média) de interface.
- 2- RMN de 1H dos tensoativos da série C_nAME_3Cl , em D_2O (seção 4.2.4.2): há uma grande diferença entre os valores obtidos de $\Delta\delta$ ($\delta_{micela} - \delta_{monômero}$) dos 1H ligados a carbonos da cadeia trimetilênica (isto é, os que estão entre os dois átomos de N) e os pertencentes aos grupos metila (núcleos de 1H a, b, c e d da estrutura na Figura 4.9, abaixo), e os valores de $\Delta\delta$ dos demais núcleos de 1H da cadeia hidrofóbica do tensoativo.

Figura 4.9: Identificação dos núcleos de 1H dos tensoativos da série C_nAME_3Cl .

- 3- O efeito do grupo do grupo 3-amidopropila sobre ΔG_{Mic} e c.m.c.: como mencionado nas seções 4.2.3.4.c e 4.2.3.1.b, cada unidade CH_2 presente nesse grupo contribui muito menos para esses parâmetros termodinâmicos que uma mesma unidade CH_2 da cadeia hidrofóbica, mostrando que o 3-amidopropila não pertence à parte apolar do tensoativo.
- 4- Estudo de agregação por I.V. de FT (seção 4.2.4.1): essas medidas mostraram que a carbonila dos tensoativos em estudo permanece hidratada após a micelização.

Levando-se em consideração os fatos arrolados acima, optou-se por usar os valores de N_{ag} obtidos com a interface micelar sobre o N amídico (posição 1).

A Tabela 4.9 contém alguns valores de N_{ag} encontrados na literatura, de tensoativos similares aos estudados na presente tese.

Nas duas seções seguintes, estão descritos valores experimentais do número de agregação.

Tabela 4.9. Números de agregação (N_{ag}) da literatura para tensoativos estruturalmente semelhantes aos aqui estudados.

n C	$C_n'Me_3Cl$ (^a)	$C_n'BzMe_2Cl$ (^b)
10	30 ⁽⁸⁾	
12	38,3 ⁽¹⁾ ; 57 ⁽⁴⁾ ; 51 ⁽⁶⁾	
14	59 ⁽²⁾ ; 69 ⁽³⁾ ; 69 ⁽⁶⁾ ; 64 ⁽⁸⁾	
16	100,8 ⁽¹⁾ ; 88 ⁽²⁾ ; 118 ⁽⁵⁾ ; 141 ⁽⁴⁾ ; 113 ⁽⁶⁾ ; 87 ⁽⁸⁾	62,1 ⁽¹⁾ ; 102 ⁽⁷⁾

a = Cloretos de trimetilalquilamônio

b = Cloretos de benzildimetilalquilamônio

(¹) ALARGOVA et al., 1998, por fluorescência, 25°C

(²) BERR et al., 1992, a 0,1M de tensoativo, 25°C, por espalhamento de nêutrons

(³) REEKMANS et al., 1991, a 0,1M de tensoativo, por fluorescência

(⁴) HANSSON et al., 1994, por fluorescência, 25°C.

(⁵) MALLIARIS et al, 1986, a 25°C, por fluorescência.

(⁶) MALLIARIS et al, 1985, a 25°C, por fluorescência.

(⁷) OKANO, 2000, a 25°C, por RMN. N_{AG} de $C'BzMe_2Cl$ determinado por espalhamento estático de luz, com 0,08M de NaCl (erro ± 4)

(⁸) MAKHLOUFI et al, 1989. As medidas foram feitas a 25°C por fluorescência. O valor para $C_{10}'Me_3Cl$ foi estimado a partir do valor de N_{ag} de $C_{10}TABr$.

4.2.3.2.b Valores de N_{ag} calculados a partir das medidas de FEM.

Utilizando-se o modelo de micelização pela lei da ação das massas, é possível obter os valores de N_{ag} dos tensoativos a partir das medidas de FEM, além da variação da concentração de todas as espécies químicas presentes no meio. A equação final utilizada é:

$[Cl^-] = (1 - \frac{N_{ci}}{N_{ag}})C_t + \frac{N_{ci}}{N_{ag}}[Tens^+]$	Equação 4.6
---	-------------

Sendo: Cl^- = Concentração de Cl^- (contra-íon) livre;

N_{ci} = número de contra-íons associados à micela;

C_t = Concentração total de tensoativo e

$Tens^+$ = Concentração de tensoativo livre (catiônico).

A dedução dessa equação e o procedimento para os cálculos, encontram-se descritos no apêndice 6.2.

A Tabela 4.10 traz os valores de c.m.c. e α_{FEM} empregados para calcular N_{ag} .

Tabela 4.10. Valores de c.m.c., α_{FEM} empregados na Equação 4.6 e valores obtidos de N_{ag} e da constante de equilíbrio de formação micelar (K_n).

Tensoativo	c.m.c. _{FEM} , mol L ⁻¹	α_{FEM}	N_{ag}	log ₁₀ (K_n)
C ₁₂ ABzMe ₂ Cl	$7,0 \times 10^{-3}$	0,245	56 ± 6	206,53
C ₁₄ ABzMe ₂ Cl	$1,8 \times 10^{-3}$	0,20	88 ± 10	429,49
C ₁₆ ABzMe ₂ Cl	$2,7 \times 10^{-4}$	0,197	107 ± 16	684,35
C ₁₂ AMe ₃ Cl	$1,11 \times 10^{-2}$	0,21	58 ± 4	198,11
C ₁₄ AMe ₃ Cl	$3,14 \times 10^{-3}$	0,205	80 ± 7	356,37
C ₁₆ AMe ₃ Cl	$8,4 \times 10^{-4}$	0,185	118 ± 15	704,47

Figura 4.10 : Relação entre $[Cl^-]$ livre e $[tensoativo]$. Os pontos são experimentais e a linha foi calculada. A = C₁₂ABzMe₂Cl, B = C₁₄ABzMe₂Cl e C = C₁₆ABzMe₂Cl.

Figura 4.11 : Concentrações calculadas das espécies químicas presentes nas soluções aquosas dos tensoativos da série C_nABzMe_2Cl . A = $C_{12}ABzMe_2Cl$, B = $C_{14}ABzMe_2Cl$ e C = $C_{16}ABzMe_2Cl$. ● = contra-íon; ■ = Tens⁺ e ▲ = micelas.

Figura 4.12 : Relação entre $[Cl^-]$ livre e $[tensoativo]$. Os pontos são experimentais e a linha foi calculada. A = $C_{12}AME_3Cl$, B = $C_{14}AME_3Cl$ e C = $C_{16}AME_3Cl$.

Figura 4.13 : Concentrações calculadas de todas as espécies químicas presentes nas soluções aquosas dos tensoativos da série $C_n\text{AME}_3\text{Cl}$. A = $C_{12}\text{AME}_3\text{Cl}$, B = $C_{14}\text{AME}_3\text{Cl}$ e C = $C_{16}\text{AME}_3\text{Cl}$. ● = contra-íon; ■ = Tens^+ e ▲ = micelas.

4.2.3.2.c Valores de N_{ag} medidos por espalhamento estático de luz

A técnica de espalhamento estático de luz permite a determinação da massa molar média ponderada pelo peso (M_m) de colóides. Dividindo-se esse valor pela massa molar do monômero, obtém-se o número de agregação.

Devido a considerações termodinâmicas, a maioria dos sistemas micelares apresenta uma faixa estreita de distribuição de tamanhos, conseqüentemente, de massas molares (EVANS et al, 1999). Por conseguinte, M_m é praticamente igual à M_n (massa molar média ponderada pelo número), havendo também praticamente um “único” N_{ag} para cada sistema micelar, não sendo necessário fazer uma distinção entre N_{ag} obtido por M_m ou por M_n .

Nas determinações de massa molar por espalhamento estático de luz, são necessários os valores do incremento de índice de refração em função da concentração da fase dispersa (dn/dc). Os valores medidos para os tensoativos em estudo estão arrolados na Tabela 4.11.

As equações necessárias para a determinação de massa molar média através de medidas de espalhamento estático de luz são as seguintes:

$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_m} + 2B_{est}c$	Equação 1.27
---	--------------

Sendo:

$K = \frac{4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{N_{Av} \lambda^4}$	Equação 1.28
$R_\theta = \frac{i_s r^2}{I_0}$	Equação 1.29

c = concentração do soluto (em g/L);

M_m = massa molar média do soluto ponderada pelo peso;

B_{est} = coeficiente virial estático;

n_0 = índice de refração do solvente no comprimento de onda utilizado no experimento;

dn/dc = incremento do índice de refração específico do soluto;

N_{Av} = número de Avogadro;

λ = comprimento de onda, no vácuo, da luz incidente (neste trabalho, luz laser de He-Ne a 632,8nm);

θ = ângulo no qual se mede a intensidade da luz espalhada;

i_s = intensidade da radiação espalhada;

I_0 = intensidade da radiação incidente e

r = distância entre o fotodetector e a amostra;

Tabela 4.11. Valores dos incrementos do índice de refração em função da concentração da fase dispersa, dn/dc , medidos para os tensoativos em estudo, a 632,8nm e a 25°C.

Tensoativo	dn/dc (mL g ⁻¹)
C ₁₀ ABzMe ₂ Cl	0,202±0,004
C ₁₂ ABzMe ₂ Cl	0,186±0,005
C ₁₄ ABzMe ₂ Cl	0,193±0,004
C ₁₆ ABzMe ₂ Cl	0,190±0,005
C ₁₀ AMe ₃ Cl	0,167±0,005
C ₁₂ AMe ₃ Cl	0,158±0,002
C ₁₄ AMe ₃ Cl	0,160±0,003
C ₁₆ AMe ₃ Cl	0,156±0,004

O espalhamento de luz de moléculas em solução advém, entre outros fatores, de flutuações locais da concentração do soluto (HIEMENZ, 1986). Cargas presentes em colóides (como nas micelas de tensoativos iônicos) reduzem a extensão dessas flutuações (MYSELS, 1955) produzindo, portanto, redução da intensidade de luz espalhada. As interações eletrostáticas entre as partículas podem ser reduzidas mediante a adição de eletrólitos, que produzem uma compressão da dupla camada elétrica (HIEMENZ, 1986). Para tal, o “solvente” utilizado no presente trabalho foi NaCl a 0,1 mol/L.

É sabido, todavia, que a presença de eletrólitos aumenta o N_{ag} das micelas, além de alterar o valor de α (HIEMENZ, 1986) e diminuir a c.m.c., devido ao decréscimo da repulsão eletrostática entre os grupos iônicos na micela (ROSEN, 1989).

Assim, para cada tensoativo, determinamos o valor de sua c.m.c. na presença de sal. A Tabela 4.12 contém os valores obtidos, assim como os valores de N_{ag} obtidos.

Tabela 4.12. C.m.c. e N_{ag} medidos para os tensoativos em estudo, por espalhamento de luz e na presença de NaCl 0,1 mol/L, a 25°C.

Tensoativo	c.m.c., moles/L	N_{ag}^a
C ₁₀ ABzMe ₂ Cl	$9,8 \times 10^{-3}$	48
C ₁₂ ABzMe ₂ Cl	$9,2 \times 10^{-4}$	89
C ₁₄ ABzMe ₂ Cl	$1,8 \times 10^{-5}$	114
C ₁₆ ABzMe ₂ Cl	$1,9 \times 10^{-5}$	167
C ₁₀ AMe ₃ Cl	$3,0 \times 10^{-2}$	44
C ₁₂ AMe ₃ Cl	$2,8 \times 10^{-3}$	93
C ₁₄ AMe ₃ Cl	$3,3 \times 10^{-4}$	145
C ₁₆ AMe ₃ Cl	$1,2 \times 10^{-6}$	186

a. As incertezas nesses valores são de cerca de 3% e advém da propagação de erros das medidas de espalhamento de luz e de dn/dc .

Comparando-se os valores de N_{ag} da Tabela 4.12 com os calculados e contidos na Tabela 4.8, percebe-se que os mesmos são semelhantes para os tensoativos $C_{10}ABzMe_2Cl$ e $C_{10}AMe_3Cl$, se afastando gradualmente à medida em que a cadeia hidrofóbica do tensoativo aumenta ou, em outras palavras, que a c.m.c. do tensoativo se diferencia da força iônica utilizada nas medidas de espalhamento de luz. Um comportamento semelhante pode ser observado em dados encontrados na literatura (PHILLIPS, 1955), cujos resultados foram parcialmente reproduzidos na Tabela 4.13.

Tabela 4.13. Valores da c.m.c. e N_{ag} medidos para brometos de trimetilalquilamônio (C_nMe_3Br), em água e na presença de NaCl 0,013 mol/L (PHILLIPS, 1955).

Tensoativo	Solvente	$10^3 \times \text{c.m.c.}, \text{mol L}^{-1}$	N_{ag}
$C_{10}Me_3Br$	água	68,0	36
$C_{10}Me_3Br$	NaCl 0,013M	63,4	38
$C_{12}Me_3Br$	água	15,3	50
$C_{12}Me_3Br$	NaCl 0,013M	10,7	56
$C_{14}Me_3Br$	água	3,02	75
$C_{14}Me_3Br$	NaCl 0,013M	1,80	96

Para verificar o efeito da força iônica sobre o número de agregação, os valores dos mesmos foram medidos a várias concentrações de NaCl, para o tensoativo $C_{16}AMe_3Cl$, cujos resultados obtidos estão na Tabela 4.14. Esse tensoativo, tendo uma c.m.c. muito baixa na ausência de sal ($7,73 \times 10^{-4}$ mol/L) permite a existência de micelas em muito baixa concentração de tensoativo, podendo ser negligenciadas as interações eletrostáticas intermicelares. Esse fator permitiu a realização de medidas de espalhamento de luz na ausência de sal.

O valor obtido de N_{ag} para $C_{16}AMe_3Cl$ sem sal ($N_{ag} = 103$), é muito semelhante ao calculado para a interface na posição 1 ($N_{ag} = 107$), conforme consta na Tabela 4.8, e ainda concorda com o valor de 118 da Tabela 4.10, o que mostra ser razoável a previsão da localização da interface nessa posição.

Tabela 4.14. Efeito da força iônica sobre N_{ag} medido para $C_{16}AME_3Cl$ por espalhamento de luz, a 25°C.

[NaCl], moles/L	N_{ag}^a
0	103
0,01	170
0,1	186
0,5	206

a. As incertezas nesses valores são de cerca de 3% (exceto na medida sem sal, que é de cerca de 20%) e advém da propagação de erros das medidas de espalhamento de luz e de dn/dc .

Após termos os números de agregação, é possível calcularmos os valores do grau de dissociação micelar, cuja discussão segue abaixo.

4.2.3.3 O grau de dissociação.

4.2.3.3.a Valores obtidos do grau de dissociação.

O grau de dissociação micelar é uma medida da fração de contra-íons dissociados da micela. Para micelas iônicas, temos um centro formado pelas cadeias alquílicas dos tensoativos, rodeado por uma camada parecida com uma solução concentrada de eletrólito. Essa região, camada de Stern, consiste nos grupos polares do tensoativo, os contra-íons associados e a água interfacial.

Além da camada de Stern, temos os contra-íons remanescentes, que presenciam duas forças opostas: atração eletrostática às micelas, e colisões térmicas, que tendem a dispersá-los. O equilíbrio resultante dessas forças opostas origina a dupla camada elétrica, cuja extensão no espaço pode ser considerável, diminuindo com o aumento da força iônica do meio.

A partir das medidas de condutividade é possível calcular os valores do grau de dissociação, tanto pelo método de Evans, α_{Evans} (EVANS, 1956) como pelo de Frahm, α_{Frahm} (FRAHM, 1980).

No cálculo do grau de dissociação pelo método de Frahm, utilizou-se a Equação 1.20, reproduzida abaixo:

$\alpha_{Frahm} = \frac{S_2}{S_1}$	Equação 1.20
------------------------------------	--------------

Sendo: S_2 e S_1 = coeficientes angulares das retas após e antes da c.m.c., respectivamente.

O método de Frahm assume que as condutividades abaixo e acima da c.m.c. são causadas *exclusivamente* pelos contra-íons do tensoativo (FRAHM, 1980). Esse método resulta em valores de α maiores que os calculados pelo método de Evans (veja abaixo) pois não leva em consideração a contribuição das seguintes espécies para condutividade: (i) o íon hidrofóbico do tensoativo, abaixo da c.m.c. (a 25 °C, as $\lambda_{\text{equivalente limitante}}$ são: 76,31 e 21,5 x 10⁴ m² S mol⁻¹, para os íons cloreto e tetradeciltrimetilamônio, respectivamente. CRC Handbook, 1997), (ii) a micela (um macro-íon) acima da c.m.c. (ZANA, 2002; El SEOUD et al, 1995).

O cálculo do grau de dissociação pelo método de Evans foi feito pela seguinte equação:

$1000S_2 = \frac{\alpha_{Evans}^2}{N_{ag}^{-2/3}}(1000S_1 - \Lambda_{Cl^-}) + \alpha_{Evans}\Lambda_{Cl^-}$	Equação 1.21
---	--------------

Sendo: S_2 = valor do coeficiente angular da reta após a c.m.c.;
 S_1 = valor do coeficiente angular da reta antes da c.m.c.;
 N_{ag} = número de agregação e
 Λ_{Cl^-} = condutância equivalente limitante do íon Cl⁻.

O método de Evans leva em consideração as contribuições, acima da c.m.c., de: (i) íons do tensoativo na forma monomérica e os correspondentes contra-íons, numa concentração igual à c.m.c., (ii) o macro-íon micelar, (iii) os contra-íons em excesso devido à ionização parcial das micelas. Essa abordagem leva a valores mais realistas (mais baixos) de α (ZANA, 2002).

Uma das limitações no uso do método de Evans é a necessidade do valor de N_{ag} . Felizmente o valor de α_{Evans} é pouco sensível ao N_{ag} , sendo que variações de até 20 unidades de N_{ag} em um valor médio de 60 (cerca de 33%) produzem variações de apenas 0,01 em α_{Evans} (SEPULVEDA et al, 1985).

Outro método para determinação de α é através de medidas potenciométricas envolvendo o uso de eletrodos seletivos para o contra-íon do tensoativo em questão.

Nos gráficos de potencial medido (ΔE) versus Log $[C_t]$, obtém-se duas retas, uma antes da c.m.c., e outra muito acima da c.m.c., paralela à primeira. A diferença entre os interceptos das duas retas é:

$\Delta E^0 - \Delta E^0 = -\frac{2,3RT}{nF} \log(\alpha)$	Equação 1.24
--	--------------

Sendo: ΔE^0 = Coeficiente linear da reta após a c.m.c.;
 ΔE^0 = Coeficiente linear da reta antes da c.m.c.;
R = Constante universal dos gases;
T = Temperatura (em K);
F = Constante de Faraday e
n = número de elétrons que participa da reação de óxi-redução.

Essa equação, cuja dedução encontra-se no Apêndice 6.1, permite o cálculo do valor de α .

A Tabela 4.15 contém os valores de α_{Evans} , α_{Frahm} e α_{FEM} obtidos das medidas com os tensoativos utilizados na presente tese.

Tabela 4.15. Valores de α_{Evans} ^a, α_{Frahm} obtidos por condutância e de α_{FEM} obtido por potenciometria.

Tensoativo	α_{Evans}	α_{Frahm}	α_{FEM}
C ₁₀ ABzMe ₂ Cl	0,34	0,381±0,004	--
C ₁₂ ABzMe ₂ Cl	0,27	0,435±0,006	0,29±0,08
C ₁₄ ABzMe ₂ Cl	0,21	0,450±0,006	0,23±0,09
C ₁₆ ABzMe ₂ Cl	0,22	0,543±0,005	0,21±0,07
C ₁₀ AMe ₃ Cl	0,34	0,34±0,01	--
C ₁₂ AMe ₃ Cl	0,22	0,42±0,03	0,19±0,02
C ₁₄ AMe ₃ Cl	0,18	0,350±0,002	0,18±0,03
C ₁₆ AMe ₃ Cl	0,17	0,397±0,003	0,17±0,09

a: α_{Evans} está apresentado sem seus respectivos valores de incerteza, pois os valores de N_{ag} , utilizados nos cálculos, também não os contêm.

Uma análise dos dados contidos na Tabela 4.15 mostra, que α_{Evans} e de α_{Frahm} são semelhantes somente para C₁₀, e bem diferentes para os demais tensoativos, motivo de empregar, *predominantemente*, os valores de α_{Evans} na discussão a seguir.

A Tabela 4.16 traz alguns dos valores do grau de dissociação presentes na literatura para micelas de tensoativos estruturalmente similares.

Nessa tabela observa-se uma grande dispersão nos valores de α . Esta dispersão pode ser explicada, em parte, devido às aproximações e às suposições envolvidas em cada método experimental de determinação do grau de dissociação (BUNTON, 1990). Alguns métodos baseiam-se nas estimativas de concentrações de íons livres (por exemplo, condutividade e eletrodos específicos de íons), enquanto outros na concentração de íons associados (por exemplo, extinção da fluorescência) e a determinação de α por espalhamento de luz envolve a interpretação das forças intramicelares (GUNNARSSON et al, 1980). O valor de α também pode ser calculado a partir do efeito de eletrólitos sobre o valor da c.m.c. (HALL, 1987), pois o grau de dissociação está relacionado à energia livre de micelização.

Tabela 4.16. Alguns valores do grau de dissociação de micelas de tensoativos catiônicos presentes na literatura.

n C	C _n 'BzMe ₂ Cl ^a	C _n 'Me ₃ Cl ^b	C _n 'Me ₃ Br ^c	C _n PyCl ^d
8			0,35 ⁽¹⁰⁾	0,40 ⁽⁵⁾
10	0,47 ⁽¹⁾		0,22 ⁽⁴⁾ ; 0,27 ⁽³⁾	0,37 ⁽⁵⁾ ; 0,47 ⁽⁶⁾
12	0,44 ⁽¹⁾	0,42 ⁽³⁾	0,18 ⁽⁴⁾ ; 0,23 ⁽³⁾	0,33 ⁽⁵⁾ ; 0,40 ⁽⁶⁾
14	0,48 ⁽¹⁾	0,40 ⁽³⁾ ; 0,33 ⁽⁹⁾	0,15 ⁽⁴⁾ ; 0,20 ⁽³⁾	0,20 ⁽⁵⁾
16	0,48 ⁽²⁾ ; 0,41 ⁽⁷⁾ ; 0,22 ⁽⁸⁾	0,38 ⁽³⁾ ; 0,32 ⁽⁷⁾ ; 0,18 ⁽⁸⁾	0,09 ⁽⁴⁾ ; 0,17 ⁽³⁾	0,16 ⁽⁵⁾

a= Cloretos de benzildimetilalquilamônio.

b= Cloretos de trimetilalquilamônio.

c= Brometos de trimetilalquilamônio.

d= Cloretos de N-alquilpiridínio.

(1) RODRIGUEZ et al, 1995. Valores de α calculados pelo método de Frahm.

(2) GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2001B. Valores de α calculados pelo método de Frahm.

(3) GAILLON et al, 1997. Valores de α obtidos por FEM.

(4) EVANS et al, 1984. Valores de α calculados pelo método de Evans.

(5) MCGINNIS et al, 1997.

(6) CAUSI et al., 1991.

(7) OKANO, 2000, a 25°C. Valores de α calculados pelo método de Frahm.

(8) OKANO, 2000, a 25°C. Valores de α calculados pelo método de Evans.

(9) BERR et al. , 1992, a 25°C, por espalhamento de nêutrons a baixo ângulo.

(10) DRIFFORD et al., 1987, utilizando eletrodo seletivo de brometo.

Assim como foi feito na análise dos valores de c.m.c., nas seções seguintes os valores de grau de dissociação serão analisados em termos de: variação do grupo hidrofóbico, para o mesmo grupo iônico; inserção do grupo 3-amidopopila $[-C(=O)NH-CH_2-CH_2-CH_2-]$ entre o grupo alquila e o grupo quaternário de amônio, e substituição de um dos grupos metila interfaciais pelo grupo benzila.

4.2.3.3.b Efeito do comprimento da cadeia hidrofóbica

Os dados da Tabela 4.15 (considerando α_{Evans} e α_{FEM}) mostram uma diminuição de α com o aumento do número de carbonos da cadeia hidrofóbica dos tensoativos em ambas as séries de tensoativos aqui estudadas. Comportamento semelhante tem sido observado para muitas séries homólogas de tensoativos, sejam catiônicos ou aniônicos (ZANA, 1980; EVANS, 1956; VIKINGSTAD, 1978; VIKINGSTAD, 1980) (conferir também os valores presentes na Tabela 4.16).

Uma explicação advém do fato, de que o grau de associação do contra-íon à micela depende da densidade de carga superficial da mesma (ROSEN, 1989).

O aumento do comprimento da cadeia hidrofóbica leva a uma maior proximidade entre os grupos hidrofílicos. Zana realizou cálculos teóricos de raio micelar, número de agregação e área superficial disponível por grupo polar a partir do comprimento, em angstroms, da cadeia carbônica longa e os volumes, tanto do grupo polar como apolar de tensoativos catiônicos (ZANA, 1980). Os resultados dos cálculos mostraram que a área deve diminuir com o aumento da cadeia alifática longa do tensoativo, indo de 75,3 Å²/molécula para C₁₄'Me₃Cl para 74,0 Å²/molécula para C₁₆'Me₃Cl.

Essa diminuição da área superficial disponível por grupo polar produz um aumento da densidade de carga superficial e também do grau de associação dos contra-íons à micela e, portanto diminuindo o de dissociação. (ROSEN, 1989).

4.2.3.3.c *Efeito da inserção do grupo 3-amidopropila entre a cadeia hidrofóbica e o grupo iônico.*

A comparação dos valores de α entre os obtidos no presente trabalho e os encontrados na literatura fica muito prejudicada pois há uma grande dispersão dos valores reportados devido à metodologia utilizada e as questões da pureza dos tensoativos empregados e ao uso extensivo do método de Frahm.

Com os valores disponíveis nas Tabela 4.15 e Tabela 4.16, é possível comparar α para os tensoativos $C_{16}ABzMe_2Cl$ com $C_{16}'BzMe_2Cl$ assim como $C_{16}AMe_3Cl$ com $C_{16}'Me_3Cl$, pois nesses casos, a Tabela 4.16 contém valores de α calculados pelo método de Evans. Para facilitar a comparação esses foram transcritos para a Tabela 4.17.

Tabela 4.17. Valores do grau de dissociação de micelas (α_{Evans}) dos tensoativos $C_{16}ABzMe_2Cl$ e $C_{16}AMe_3Cl$ obtidos no presente trabalho e de $C_{16}'BzMe_2Cl^a$ e $C_{16}'Me_3Cl^a$.

Tensoativo	α_{Evans}	Tensoativo	α_{Evans}
$C_{16}ABzMe_2Cl$	0,22	$C_{16}AMe_3Cl$	0,17
$C_{16}'BzMe_2Cl$	0,22	$C_{16}'Me_3Cl$	0,18

a: OKANO, 2000.

A análise dos dados da Tabela 4.17 mostra que a inserção, nos tensoativos, do grupo 3-amidopropila parece ter muito pouco efeito sobre os valores de α , porém essa conclusão não é definitiva devido aos poucos dados disponíveis para comparação.

4.2.3.3.d *Substituição de um dos grupos metila interfaciais pelo grupo benzila.*

A substituição de um dos grupos metila na interface por um grupo benzila parece levar a uma tendência no sentido de um aumento dos valores de α .

Como discutimos anteriormente, o grau de associação do contra-íon à micela depende da densidade de carga superficial da mesma. Quanto menor a densidade de carga superficial (devido a maior área superficial por tensoativo) maior o valor de α (ROSEN, 1989).

Os dados da Tabela 4.1 (área por grupo hidrofílico dos tensoativos estudados na presente tese) e os da Tabela 4.2 (dados para tensoativos estruturalmente semelhantes) mostram que a substituição de um grupo metila por um grupo benzila, mais volumoso, produz um aumento da área superficial por tensoativo e, assim, um aumento do valor de α .

Os resultados de Buckingham (BUCKINGHAM et al., 1993), na série $C_nH_{2n+1}N(C_mH_{2m+1})_3$, para tensoativos com $n = 8, 10, 12, 14$ e 16 e $m = 1$ a 4 e do laboratório onde esse trabalho foi produzido para $C_{12}H_{25}NR_3Br$ (BAZITO et al., 1997) também levaram à mesma conclusão, isto é, à medida que o tamanho do grupo polar do tensoativo aumenta, e a densidade de carga superficial da micela diminui, o grau de condensação dos contra-íons também diminui (α aumenta).

Tendo apresentado os valores de c.m.c. e de α , é possível obter os parâmetros termodinâmicos de micelização.

Nas seções seguintes, será tratada, inicialmente, a energia livre de micelização (ΔG_{Mic}), seguidas da entalpia de micelização (ΔH_{Mic}) e entropia do processo de micelização (ΔS_{Mic}).

4.2.3.4 Termodinâmica da micelização. A. Energia livre de Gibbs do processo de micelização (ΔG_{Mic}).

4.2.3.4.a Valores obtidos de ΔG_{Mic}

A energia livre de Gibbs do processo de micelização (ΔG_{Mic}) pode ser calculada segundo a equação (ATTWOOD et al., 1983):

$\Delta G_{\text{Mic}} = (2 - \alpha)RT \ln(\chi_{\text{c.m.c.}})$	Equação 1.8
--	-------------

Sendo: $\chi_{\text{c.m.c.}}$ = c.m.c. expressa em fração molar,

R = constante universal dos gases e

T = temperatura, K.

Na literatura recente, a escala de concentração de fração molar tem sido usada preferencialmente nos cálculos da energética do processo de micelização.

O estado padrão hipotético para o tensoativo em solução aquosa é tomado como sendo o monômero solvatado à fração molar igual a um, com as propriedades de uma solução infinitamente diluída. Para o tensoativo micelizado, o estado micelar por si próprio é considerado como sendo o estado padrão (ATWOOD et al., 1983). As soluções de trabalho são muito diluídas, permitindo que as concentrações dos solutos sejam tidas como iguais às suas atividades.

Tabela 4.18. Energia livre de Gibbs do processo de micelização ΔG_{Mic} dos tensoativos estudados no presente trabalho, a 25°C^a.

Tensoativo	$\Delta G_{\text{Mic Cond}}$, kJ mol ⁻¹	$\Delta G_{\text{Mic Calor}}$, kJ mol ⁻¹
C ₁₀ ABzMe ₂ Cl	-31,95	-30,94
C ₁₂ ABzMe ₂ Cl	-38,87	-39,60
C ₁₄ ABzMe ₂ Cl	-46,90	-47,29
C ₁₆ ABzMe ₂ Cl	-54,00	-53,21
C ₁₀ AMe ₃ Cl	-29,56	-30,31
C ₁₂ AMe ₃ Cl	-37,16	-37,61
C ₁₄ AMe ₃ Cl	-44,27	-44,31
C ₁₆ AMe ₃ Cl	-50,71	-50,12

a: Os valores foram calculados utilizando-se α_{Evans} (Tabela 4.15) e $\text{cmc}_{\text{Espec}}$ ou $\text{cmc}_{\text{calor}}$ (Tabela 4.4) obtendo-se, respectivamente, $\Delta G_{\text{Mic Cond}}$ e $\Delta G_{\text{Mic Calor}}$.

Na Tabela 4.18 estão listados os valores de ΔG_{Mic} calculados utilizando-se α_{Evans} , e as c.m.c. obtidas por condutância ($\Delta G_{\text{Mic Cond}}$) e por calorimetria ($\Delta G_{\text{Mic Calor}}$). Esse segundo cálculo foi incluso para, junto com os valores de ΔH_{Mic} (também por calorimetria), permitirem o cálculo de ΔS_{Mic} .

A Tabela 4.19 apresenta alguns valores de ΔG_{Mic} , a 25°C, coletados da literatura, para tensoativos estruturalmente semelhantes.

Tabela 4.19. Valores descritos na literatura ou calculados da energia livre de Gibbs do processo de micelização ΔG_{Mic} , a 25°C. Valores apresentados em kJ mol⁻¹.

n	ΔG_{Mic} , kJ mol ⁻¹		
	C_n' BzMe ₂ Cl ^a	C_n' Me ₃ Cl ^b	C_n' Me ₃ Br ^c
10	-27,70 ⁽¹⁾	--	--
12	-33,7 ⁽²⁾	-31,45	-18,4 ⁽⁵⁾
14	-39,07 ⁽³⁾	-38,23	-24,1 ⁽⁵⁾
16	-43,68 ⁽³⁾ ; -52,34 ⁽⁴⁾	-43,86; -49,05 ⁽⁴⁾	-34,0 ⁽⁵⁾

a= Cloretos de benzildimetilalquilamônio.

b= Cloretos de trimetilalquilamônio. Valores calculados a partir dos valores de c.m.c. (Tabela 4.5) e de α_{FEM} (Tabela 4.16) contidos em GAILLON et al, 1997.

c= Brometos de N,N,N-trimetilalquilamônio

(1) CASTILLO et al., 2000

(2) GONZÁLEZ-PÉREZ et al, 2001A

(3) GONZÁLEZ-PÉREZ et al, 2001B

(4) OKANO, 1993, a 25°C. Usados os valores de α_{Evans} .

(5) MAJHI et al., 1998

A formação de micelas sempre está associada a uma variação grande e negativa na energia livre de Gibbs, ΔG_{Mic} (PAULA et al, 1995).

Os valores negativos de ΔG_{Mic} são devidos principalmente aos valores grandes e positivos de ΔS_{Mic} , sendo o processo de micelização governado primariamente pelo ganho de entropia associado a ele (ROSEN, 1989).

Esse grande aumento da entropia na micelização em meio aquoso é explicado de dois modos:

(1) a liberação, *devido a micelização*, das moléculas de água que estavam “congeladas” na solvatação das cadeias hidrofóbicas dos monômeros (também chamado de efeito hidrofóbico) e

(2) aumento dos graus de liberdade da cadeia hidrofóbica no interior apolar das micelas, comparado ao meio aquoso (ROSEN, 1989).

Nas seções seguintes serão analisados os efeitos do comprimento da cadeia hidrofóbica, para o mesmo grupo iônico; inserção do grupo 3-amidopopila $[-CO-NH-CH_2-CH_2-CH_2-]$ entre o grupo alquila e o grupo quaternário de amônio, e substituição de um dos grupos metila interfaciais pelo grupo benzila, sobre os valores de ΔG_{Mic} .

4.2.3.4.b *Efeito do comprimento da cadeia hidrofóbica.*

Os valores de ΔG_{Mic} podem ser considerados como uma soma de contribuições (HIEMENZ, 1986; ROSEN, 1989; TANFORD, 1991):

$\Delta G_{Mic} = \Delta G_{Mic \text{ grupo polar}} + \Delta G_{Mic \text{ CH}_3} + N_{CH_2} \Delta G_{Mic \text{ CH}_2}$	Equação 4.2
--	-------------

Sendo: $\Delta G_{Mic \text{ grupo polar}}$ = contribuição do grupo polar;

$\Delta G_{Mic \text{ CH}_3}$ = contribuição do grupo metila terminal da cadeia hidrofóbica;

$\Delta G_{Mic \text{ CH}_2}$ = contribuição de cada grupo metileno da cadeia hidrofóbica;

N_{CH_2} = nº de grupos CH_2 na cadeia hidrofóbica

Os gráficos de ΔG_{Mic} em função de N_{CH_2} para os tensoativos contendo o íon benzildimetilamônio no grupo hidrofílico (Figura 4.14) e para os tensoativos contendo trimetilamônio (Figura 4.15) são lineares.

Figura 4.14: Relação entre ΔG_{Mic} e (N_{CH_2}), o número de unidades $-\text{CH}_2-$ da cadeia hidrofóbica dos tensoativos, para os tensoativos da série $\text{C}_n\text{ABzMe}_2\text{Cl}$.

Figura 4.15: Relação entre ΔG_{Mic} e (N_{CH_2}), o número de unidades $-\text{CH}_2-$ da cadeia hidrofóbica dos tensoativos, para os tensoativos da série $\text{C}_n\text{AME}_3\text{Cl}$.

O coeficiente angular dessas retas fornece a energia livre de Gibbs para a transferência de um grupo CH_2 do seio da solução aquosa para a micela e o coeficiente linear fornece as contribuições de $\Delta G_{\text{Mic CH}_3}$ (constante e independente do tensoativo) e $\Delta G_{\text{Mic grupo polar}}$ (ROSEN, 1989). Os valores obtidos dos tensoativos em estudo e dos similares estão na Tabela 4.20.

Tabela 4.20. Coeficientes angulares e lineares do gráfico ΔG_{Mic} versus N_{CH_2} , usando a reta contendo os valores a 25°C.

Série Homóloga	Coef. Linear (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta G_{\text{Mic CH}_2}$ (kJ.mol ⁻¹)	Coef. de correlação
$C_n\text{ABzMe}_2\text{Cl}^{\text{a}}$	$-2,7 \pm 0,4$	$-3,68 \pm 0,04$	-0,9999
$C_n\text{AMe}_3\text{Cl}^{\text{b}}$	$-1,6 \pm 1$	$-3,53 \pm 0,09$	-0,9993
$C_n'\text{BzMe}_2\text{Cl}^{\text{c}}$	$-4,1 \pm 1$	$-2,7 \pm 0,1$	-0,9983
$C_n'\text{Me}_3\text{Cl}^{\text{d}}$	$2,5 \pm 2$	$-3,1 \pm 0,2$	-0,9986

a= Série homóloga dos tensoativos contendo o íon benzildimetilamônio no grupo hidrofílico

b= Série homóloga dos tensoativos contendo o íon trimetilamônio no grupo hidrofílico

c= Cloretos de benzildimetilalquilamônio. Valores calculados a partir dos valores de ΔG_{Mic} (Tabela 4.19).

d= Cloretos de trimetilalquilamônio. Valores calculados a partir dos valores de ΔG_{Mic} (Tabela 4.19).

Com relação a esses resultados, podem ser feitos os seguintes comentários:

(a)- O valor de $\Delta G_{\text{Mic CH}_2}$ para uma grande variedade de tensoativos iônicos é de cerca de $-3,1 \pm 0,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (ROSEN, 1989). Os valores obtidos para os tensoativos em estudo na presente Tese são próximos a esses.

(b)- O valor do coeficiente linear corresponde à soma das contribuições $\Delta G_{\text{Mic grupo polar}} + \Delta G_{\text{Mic CH}_3}$. As duas séries homólogas de tensoativos em estudos apresentam valores negativos.

(c)- Os valores calculados para $C_n'\text{BzMe}_2\text{Cl}$, foram obtidos a partir de valores de α_{Frahm} são valores apenas aproximados do valor real de α , conforme exposto na seção 4.2.3.3.a. Conforme já mencionado os valores de α_{Frahm} são superestimados (ZANA, 2002) produzindo valores de ΔG_{Mic} mais negativos, que ocasionam, como consequência, um coeficiente linear mais negativo do que deveria ser se fossem utilizados valores mais corretos de α .

(d)- É esperado que o grupo benzildimetilamônio, mais hidrofóbico, leve a uma contribuição de $\Delta G_{\text{Mic grupo polar}}$ mais negativa que a do grupo trimetilamônio, o que produziria um valor de coeficiente linear também mais negativo. Tal tendência foi observada nos tensoativos em estudo.

O grupo hidrofílico dos tensoativos em estudo é também constituído pelo grupo 3-amidopropila. Esse grupo, além de conter 3 unidades CH_2 que, pelo seu carácter hidrofóbico, reduzem o valor de ΔG_{Mic} (ver próxima seção) ainda contam com a possibilidade de virem a formar ligações de hidrogênio intermoleculares, entre uma carbonila e um grupo N-H amídico de uma molécula de tensoativo vizinha. Tal possibilidade foi estudada com o auxílio de I.V. e os resultados estão na seção 4.2.4.1.

4.2.3.4.c *Efeito da inserção do grupo 3-amidopropila entre a cadeia hidrofóbica e o grupo iônico.*

O mesmo problema que ocorreu com a análise do efeito da inserção do grupo 3-amidopropila sobre α , que foi prejudicada devido às grandes flutuações dos valores desse, encontrados na literatura, ocorre também aqui, pois α é usado no cálculo de ΔG_{Mic} .

Tabela 4.21. Valores ΔG_{Mic} dos tensoativos $\text{C}_{16}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$ e $\text{C}_{16}\text{AMe}_3\text{Cl}$ obtidos no presente trabalho e de $\text{C}_{16}'\text{BzMe}_2\text{Cl}^a$ e $\text{C}_{16}'\text{Me}_3\text{Cl}^a$, copiados respectivamente, da Tabela 4.18 e Tabela 4.19.

Tensoativo	ΔG_{Mic} , kJ mol^{-1}	Tensoativo	ΔG_{Mic} , kJ mol^{-1}
$\text{C}_{16}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$	-54,00	$\text{C}_{16}\text{AMe}_3\text{Cl}$	-50.71
$\text{C}_{16}'\text{BzMe}_2\text{Cl}$	-52,34	$\text{C}_{16}'\text{Me}_3\text{Cl}$	-49,05

a: OKANO, 2000.

Analisando-se, porém, a Tabela 4.21, e efetuando os cálculos do valor de $\Delta\Delta G_{\text{Mic}} = \Delta G_{\text{Mic}} \text{ tens. com amidoamina} - \Delta G_{\text{Mic}} \text{ tens. sem amidoamina}$ temos os seguintes resultados: $\Delta\Delta G_{\text{Mic}} \text{ C}_{16}\text{AMe}_3\text{Cl}/\text{C}_{16}'\text{Me}_3\text{Cl} = -1,66 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta\Delta G_{\text{Mic}} \text{ C}_{16}\text{ABzMe}_2\text{Cl}/\text{C}_{16}'\text{BzMe}_2\text{Cl} = -1,66 \text{ kJ mol}^{-1}$. Com relação a esses resultados podemos fazer os seguintes comentários:

(a)- Observa-se que a introdução do grupo 3-amidopropila na estrutura molecular dos tensoativos produz uma redução em ΔG_{Mic} que independe de outras variações nos mesmos.

(b)- Sendo esse valor negativo, temos que a introdução do grupo 3-amidopropila na estrutura molecular dos tensoativos favorece a micelização dos mesmos.

(c)- Essa redução de ΔG_{Mic} de 1,66 kJ/mol, que é gerada por três unidades $-\text{CH}_2-$ mais o grupo amida, é muito menor que a de cerca de 3 kJ *por* $-\text{CH}_2-$ da cadeia alquílica dos tensoativos (ROSEN, 1989).

Tal diferença pode ser explicada da seguinte maneira: se a interface micelar está localizada no nitrogênio amídico, então a micelização corresponde a transferência do grupo $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3-\text{NR}_3\text{Cl}$ do seio aquoso para um meio (água interfacial) de propriedades parecidas. Para um grupo CH_2 na cadeia hidrofóbica, a transferência correspondente é para um meio mais parecido com hidrocarboneto. Tal explicação está baseada na análise dos dados de IV e RMN, considerados posteriormente neste texto.

4.2.3.4.d Efeito da substituição de um dos grupos metila interfaciais pelo grupo benzila.

De maneira análoga ao raciocínio desenvolvido na seção 4.2.3.4.c, é possível analisar o efeito da substituição de um dos grupos metila na interface pelo grupo benzila. Para isso, podemos efetuar o cálculo do valor da diferença de energia livre de micelização correspondente, ou seja:

$$\Delta\Delta G_{\text{Mic}} = \Delta G_{\text{Mic}} \text{ alquildimetilbenzilamônio} - \Delta G_{\text{Mic}} \text{ alquiltrimetilamônio}$$

A partir dos dados da Tabela 4.21, temos: $\Delta\Delta G_{\text{Mic}} \text{ C}_{16}\text{BzMe}_2\text{Cl}/\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{Cl} = -3,29 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta\Delta G_{\text{Mic}} \text{ C}_{16}\text{ABzMe}_2\text{Cl}/\text{C}_{16}\text{AME}_3\text{Cl} = -3,29 \text{ kJ mol}^{-1}$. Com relação a esses resultados, pode-se fazer os seguintes comentários:

(a)- os sinais de $\Delta\Delta G_{\text{Mic}}$ são negativos, mostrando que a tendência para a agregação é maior para os tensoativos contendo o grupo hidrofílico alquildimetilbenzilamônio, consequência da maior hidrofobicidade da benzila;

(b)- O valor de $\Delta\Delta G_{\text{Mic}}$ calculado acima é aproximadamente igual ao valor de $\Delta\Delta G_{\text{Mic}}$ por grupo CH_2 na cadeia hidrofóbica principal (cerca de -3 kJ/mol de CH_2 (ROSEN, 1989)). Ou seja, o aumento da hidrofobicidade na interface, afeta $\Delta\Delta G_{\text{Mic}}$ menos que o aumento do comprimento da cadeia alifática longa do tensoativo.

(c)- Similar ao comentário (a) da seção anterior (4.2.3.4.c), temos que o efeito da substituição de um dos grupos metila na interface pelo grupo benzila sobre a micelização é exatamente o mesmo nos dois pares de tensoativos ($\text{C}_{16}\text{'BzMe}_2\text{Cl/C}_{16}\text{'Me}_3\text{Cl}$ e $\text{C}_{16}\text{ABzMe}_2\text{Cl/C}_{16}\text{AMe}_3\text{Cl}$) e portanto, independente das diferenças estruturais dos mesmos, isto é, a inserção do grupo 3-amidopropila nos tensoativos não altera o efeito, sobre ΔG_{Mic} , da substituição, na interface, de um grupo metila por uma benzila.

4.2.3.4.e Efeito da temperatura sobre ΔG_{Mic}

A Tabela 4.22 traz a variação de ΔG_{Mic} com a temperatura, para os tensoativos em estudo no presente trabalho.

Tabela 4.22. Dependência da ΔG_{Mic} , kJ mol^{-1} , sobre a temperatura, para os tensoativos em estudo.

Tensoativo	ΔG_{Mic} , em kJ mol^{-1}				
	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C
$\text{C}_{10}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$	-30,71	-30,90	-31,95	-32,02	-32,32
$\text{C}_{12}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$	-37,44	-37,93	-38,87	-39,16	-39,74
$\text{C}_{14}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$	-45,86	-46,66	-46,90	-47,75	-48,41
$\text{C}_{16}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$	-52,68	-53,34	-54,00	-54,75	-55,26
$\text{C}_{10}\text{AMe}_3\text{Cl}$	-28,79	-28,79	-29,56	-29,97	-30,76
$\text{C}_{12}\text{AMe}_3\text{Cl}$	-36,03	-36,94	-37,16	-37,91	-37,68
$\text{C}_{14}\text{AMe}_3\text{Cl}$	-42,96	-43,50	-44,27	-44,91	-45,56
$\text{C}_{16}\text{AMe}_3\text{Cl}$	-48,85	-49,83	-50,71	-51,18	-51,85

O que se observa dos valores da Tabela 4.22 é uma pequena dependência de ΔG_{Mic} em função da temperatura. Essa pequena variação está de acordo com os dados da literatura.

A entropia e a entalpia de micelização variam muito com a temperatura mas como as variações de ambas praticamente se compensam, a variação observada na energia livre é pequena (EVANS et al., 1999).

Aumentando-se a temperatura, enquanto os valores de ΔS_{Mic} caem rapidamente, observa-se também uma diminuição do valor de ΔH_{Mic} que, a altas temperaturas, se torna o principal contribuinte para ΔG_{Mic} .

Essa observação tem sido explicada em termos da estrutura da água. Com o aumento da temperatura, as redes de ligações de hidrogênio das moléculas de água se quebram e a água se torna um solvente menos estruturado. Os efeitos entrópicos que dominam o efeito hidrofóbico à temperatura ambiente são reduzidos a altas temperaturas. A micelização, nessas condições, é dirigida por uma entalpia exotérmica de associação (PAULA et al., 1995).

4.2.3.5 Termodinâmica da micelização. B. Entalpia de micelização (ΔH_{Mic}).

4.2.3.5.a Introdução.

Há dois diferentes meios de se obter o valor da entalpia do processo de micelização (ΔH_{Mic}), a saber:

- i. através da variação da c.m.c. e de α com a temperatura, utilizando a equação de van't Hoff (quando assim determinada, ΔH_{Mic} é também conhecida como “isostérica”).
- ii. pela sua medida direta, em um micro-calorímetro.

Há sérias restrições quanto à qualidade dos valores de ΔH_{Mic} obtidos pela equação de van't Hoff. As mudanças de número de agregação, forma e grau de associação, que influem no valor de ΔH_{Mic} não são rigorosamente

considerados no tratamento dos dados. Na determinação direta de ΔH_{Mic} por calorimetria, as consequências dos efeitos acima citados acabam sendo incluídas na medida (CHATTERJEE et al., 2001).

A equação de van't Hoff pode ser escrita de dois diferentes modos, levando-se ou não em consideração a contribuição do grau de dissociação dos contra-íons, a saber:

Levando-os em consideração, temos:

$\Delta H_{\text{Mic}} = -RT^2 \left[(2 - \alpha) \frac{d \ln \chi_{\text{cmc}}}{dT} + \ln \chi_{\text{cmc}} \frac{d(1 - \alpha)}{dT} \right]$	Equação 4.7
---	-------------

Sendo: α = grau de dissociação das micelas;

χ_{cmc} = c.m.c. em fração molar;

T = Temperatura, em K e

R = Constante universal dos gases.

E sem a contribuição dos mesmos, como é mais freqüente na literatura:

$\Delta H_{\text{Mic}} = -RT^2 (2 - \alpha) \frac{d \ln \chi_{\text{cmc}}}{dT}$	Equação 4.8
---	-------------

Para calcular ΔH_{Mic} utilizando-se a equação de van't Hoff é necessário dispor de dados sobre a variação da c.m.c. e do grau de dissociação com a temperatura. As duas próximas seções contêm essas informações.

4.2.3.5.b A variação da c.m.c. com a temperatura.

A Tabela 4.23 contém os valores obtidos de c.m.c. ($\text{cmc}_{\text{Espec}}$) a diferentes temperaturas, que também estão plotados na Figura 4.16 (série $\text{C}_n\text{ABzMe}_2\text{Cl}$) e na Figura 4.17 (série $\text{C}_n\text{AME}_3\text{Cl}$).

O que pode ser observado dos valores contidos Tabela 4.23 e dos gráficos é a presença de um mínimo na c.m.c., entre 30 e 20°C, exceto no caso do $\text{C}_{10}\text{AME}_3\text{Cl}$, em que não se observa a presença do mesmo na faixa de temperaturas utilizadas.

A dependência da c.m.c. com a temperatura é complexa. O aumento da temperatura causa uma diminuição da hidratação do grupo hidrofílico das moléculas de tensoativo, o que favorece a micelização. Por outro lado, esse

aumento de temperatura também causa a quebra na estrutura da água ao redor do grupo hidrofóbico, um efeito que desfavorece a micelização. A magnitude relativa desses efeitos opostos determina se a c.m.c. aumenta ou diminui dentro de uma determinada faixa de temperatura (ROSEN, 1989).

Tabela 4.23. C.m.c. por condutividade específica, $\text{cmc}_{\text{Espec}}$, em função da temperatura^a.

Tensoativo	$10^3 \times \text{cmc}_{\text{Espec}}, \text{mol/L}$				
	15,0°C	20,0°C	25,0°C	30,0°C	35,0°C
$\text{C}_{10}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$	$24,5 \pm 0,5$	$24,3 \pm 0,4$	$24,0 \pm 0,5$	$23,9 \pm 0,5$	$24,1 \pm 0,5$
$\text{C}_{12}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$	$6,6 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,2$	$6,41 \pm 0,06$	$6,6 \pm 0,2$	$6,7 \pm 0,2$
$\text{C}_{14}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$	$1,33 \pm 0,01$	$1,33 \pm 0,01$	$1,36 \pm 0,01$	$1,40 \pm 0,01$	$1,44 \pm 0,02$
$\text{C}_{16}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$	$0,256 \pm 0,007$	$0,253 \pm 0,005$	$0,268 \pm 0,006$	$0,277 \pm 0,006$	$0,282 \pm 0,006$
$\text{C}_{10}\text{AME}_3\text{Cl}$	$43,3 \pm 0,6$	43 ± 2	42 ± 2	41 ± 2	40 ± 2
$\text{C}_{12}\text{AME}_3\text{Cl}$	$12,4 \pm 0,2$	$12,2 \pm 0,2$	$11,8 \pm 0,4$	$12,4 \pm 0,3$	$13,0 \pm 0,6$
$\text{C}_{14}\text{AME}_3\text{Cl}$	$3,07 \pm 0,05$	$3,05 \pm 0,05$	$3,03 \pm 0,03$	$3,10 \pm 0,03$	$3,16 \pm 0,03$
$\text{C}_{16}\text{AME}_3\text{Cl}$	$0,802 \pm 0,007$	$0,778 \pm 0,008$	$0,773 \pm 0,007$	$0,79 \pm 0,01$	$0,82 \pm 0,02$

a= as incertezas advêm de propagação de erros.

Figura 4.16 : Variação da c.m.c. ($\text{cmc}_{\text{Espec}}$) em função da temperatura para os tensoativos da série $\text{C}_n\text{ABzMe}_2\text{Cl}$. A = $\text{C}_{10}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$, B = $\text{C}_{12}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$, C = $\text{C}_{14}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$ e D = $\text{C}_{16}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$.

Figura 4.17 : Variação da c.m.c. ($\text{cmC}_{\text{Espec}}$) em função da temperatura para os tensoativos da série $\text{C}_n\text{AME}_3\text{Cl}$. A = $\text{C}_{10}\text{AME}_3\text{Cl}$, B = $\text{C}_{12}\text{AME}_3\text{Cl}$, C = $\text{C}_{14}\text{AME}_3\text{Cl}$ e D = $\text{C}_{16}\text{AME}_3\text{Cl}$.

A dependência entre o mínimo da c.m.c. e o comprimento de cadeia hidrofóbica dos tensoativos já foi citada na literatura (GONZÁLES-PÉREZ, 2001). Como observado para brometos de alquiltrimetilamônio (ZIELINSKI et al., 1989) e para alguns tensoativos não-iônicos (CHEN et al., 1998), o mínimo da c.m.c. desloca-se para temperaturas menores à medida que se aumenta o comprimento da cadeia alquílica.

Uma regra geralmente obedecida pelos tensoativos diz que quanto mais hidrofóbicos são o íon tensoativo e o contra-íon, menor é a temperatura do mínimo da c.m.c. (CASTILLO et al., 2000; CHEN et al., 1998).

Uma explicação para o deslocamento do mínimo da c.m.c. para menores temperaturas com o comprimento da cadeia alquílica dos tensoativos foi dada por Mehrian (MEHRIAN et al., 1993), que realizou estudos por calorimetria isotérmica sobre o efeito da temperatura nos parâmetros termodinâmicos de micelização de uma série homóloga de cloretos de n-alkilpiridínios em água e em NaCl 0,1M onde se observou que, com o aumento da temperatura, a micelização muda de endotérmica para exotérmica e que, sendo a entalpia de micelização composta de uma

contribuição dependente da temperatura dos grupos metilenos e uma contribuição independente da temperatura do grupo hidrofílico, pode-se esperar que a temperatura de transição venha a diminuir com o aumento do comprimento da cadeia alquílica.

Devido à equação de van't Hoff, há vários artigos publicados (p. ex., CHATTERJEE et al, 2001), onde a variação do $\ln \chi_{c.m.c.}$ em função da temperatura é ajustada a um polinômio de segundo grau como na Tabela 4.24.

Tabela 4.24. Valores dos parâmetros da equação $\ln(\chi_{cmc}) = A + BT + CT^2$ (onde χ_{cmc} = c.m.c. expressa em fração molar e T = temperatura, em K).

Tensoativo	A	B	C
C ₁₀ ABzMe ₂ Cl	3,04	-0,071	0,000118
C ₁₂ ABzMe ₂ Cl	17,03	-0,176	0,000296
C ₁₄ ABzMe ₂ Cl	4,13	-0,10	0,00018
C ₁₆ ABzMe ₂ Cl	25,15	-0,26	0,0004
C ₁₀ AMe ₃ Cl	-6,79	0,002	-0,00001
C ₁₂ AMe ₃ Cl	44,23	-0,36	0,0006
C ₁₄ AMe ₃ Cl	10,28	-0,14	0,00023
C ₁₆ AMe ₃ Cl	29,99	-0,28	0,00047

4.2.3.5.c *Variação do grau de dissociação com a temperatura*

A Tabela 4.25 contém os valores do grau de dissociação de micelas (α_{Evans}) dos tensoativos em estudado, em função da temperatura, calculados utilizando-se um valor constante de N_{ag} .

O que se observa desses dados é a pouca sensibilidade de α em função da temperatura e a dependência inversa em relação ao valor da c.m.c.

Tabela 4.25. Valores do grau de dissociação de micelas (α_{Evans}) dos tensoativos estudados no presente trabalho em função da temperatura.

Tensoativo	Grau de Dissociação, α_{Evans}				
	15,0°C	20,0°C	25,0°C	30,0°C	35,0°C
C ₁₀ ABzMe ₂ Cl	0,34	0,36	0,34	0,36	0,37
C ₁₂ ABzMe ₂ Cl	0,27	0,28	0,27	0,28	0,28
C ₁₄ ABzMe ₂ Cl	0,20	0,20	0,21	0,21	0,21
C ₁₆ ABzMe ₂ Cl	0,21	0,22	0,22	0,22	0,23
C ₁₀ AMe ₃ Cl	0,32	0,35	0,34	0,35	0,34
C ₁₂ AMe ₃ Cl	0,21	0,20	0,22	0,21	0,24
C ₁₄ AMe ₃ Cl	0,17	0,18	0,18	0,18	0,18
C ₁₆ AMe ₃ Cl	0,17	0,17	0,17	0,18	0,18

4.2.3.5.d Entalpias de micelização calculadas pelas equações de van't Hoff e por medidas calorimétricas.

A Tabela 4.26 traz os valores de ΔH_{Mic} calculados pelo uso da equação de van't Hoff e obtidos pelas *medidas diretas*, cujos valores serão os de escolha para os cálculos e análises posteriores.

Tabela 4.26. Entalpias de micelização ΔH_{Mic} a 25°C, calculados pela Equação 4.7 e pela Equação 4.8, ou determinadas diretamente por calorimetria, $\Delta H_{\text{Mic cal}}$.

Tensoativo	ΔH_{Mic} Equação 4.7 kJ mol ⁻¹	ΔH_{Mic} Equação 4.8, kJ mol ⁻¹	$\Delta H_{\text{Mic cal}}$, kJ mol ⁻¹
C ₁₀ ABzMe ₂ Cl	-4,06	0,77	0,6
C ₁₂ ABzMe ₂ Cl	-6,62	-0,66	-2,1
C ₁₄ ABzMe ₂ Cl	-10,76	-5,77	-6,4
C ₁₆ ABzMe ₂ Cl	-17,95	-10,71	-6,6
C ₁₀ AMe ₃ Cl	-15,34	-11,12	3,5
C ₁₂ AMe ₃ Cl	-11,19	-2,95	0,5
C ₁₄ AMe ₃ Cl	-5,02	-1,92	-1,8
C ₁₆ AMe ₃ Cl	-6,49	-1,56	-4,8

A Tabela 4.27 contém valores de ΔH_{Mic} para os tensoativos estruturalmente análogos aos em estudo, determinados por calorimetria.

Os valores de ΔH_{Mic} podem ser tanto positivos como negativos, dependendo do tensoativo e da temperatura em consideração. Porém, em geral, e à temperatura ambiente, são menores que a contribuição entrópica à energia livre.

Tabela 4.27 Entalpias de micelização ΔH_{Mic} , kJ mol^{-1} , determinada por calorimetria, a 30°C para tensoativos estruturalmente semelhantes

nC	$\text{C}_n'\text{Me}_3\text{Br}^{(a)}$	$\text{C}_n'\text{PyCl}^{(b)}$
10	--	--
12	-5,10 ⁽¹⁾ ; -1,77 ⁽²⁾	--
14	-8,51 ⁽¹⁾ ; -7,35 ⁽²⁾	--
16	-13,90 ⁽¹⁾ ; -8,56 ⁽²⁾ ; -13,6 ⁽³⁾ ; -13,4 ⁽⁴⁾	-9,30 ⁽¹⁾ ; -5,60 ⁽²⁾

(a) Brometo de trimetilalquilamônio

(b) Cloreto de alquipiridínio

(1) MAJHI et al, 1998.

(2) MOULIK et al., 1996.

(3) BERGSTRON et al., 1986.

(4) GU et al., 1996.

Os fatores que contribuem para a entalpia de micelização são os seguintes (GROSMAIRE et al, 2002):

(a)- a principal contribuição é associada à transferência das cadeias alquílicas dos tensoativos da pseudo-fase aquosa para o interior micelar ($\Delta H_{\text{Mic, transf cadeia}}$). Esse efeito favorece a formação da micela;

(b)- Interações eletrostáticas na superfície micelar: repulsões entre os grupos polares e entre os contra-íons associados e atrações entre os grupos

polares e os contra-íons associados. Esse efeito ($\Delta H_{\text{Mic, elet}}$) desfavorece a formação da micela;

(c)- Mudanças de conformação das cadeias alquílicas, na medida em que essas sejam transferidas do seio aquoso para o interior micelar ($\Delta H_{\text{Mic, conf cadeia}}$). O sinal de sua contribuição é desconhecido.

(d)- Interações estéricas entre os grupos polares devido a seus ancoramentos à superfície micelar ($\Delta H_{\text{Mic grupo polar}}$). O sinal de sua contribuição também é desconhecido.

Os resultados obtidos para os tensoativos em estudo na presente Tese mostram que os valores de ΔG_{Mic} são negativos e, a 25°C, os valores de $T\Delta S_{\text{Mic}}$ (veja abaixo) são muito maiores que ΔH_{Mic} , isso é, a micelização desses tensoativos é um processo espontâneo, sendo a entropia a principal força dirigente da mesma.

4.2.3.6 Termodinâmica da micelização. C. Entropia do processo de micelização (ΔS_{Mic}).

Tendo os valores de ΔG_{Mic} e de ΔH_{Mic} , a entropia do processo de micelização, ΔS_{Mic} , pode ser facilmente calculada pela seguinte equação:

$\Delta S_{\text{Mic}} = \frac{\Delta H_{\text{Mic}} - \Delta G_{\text{Mic}}}{T}$	Equação 4.9
---	-------------

Sendo: T = temperatura, em K.

Os valores calculados, utilizando-se os valores de ΔH_{Mic} obtidos por calorimetria, estão listados na Tabela 4.28.

Tabela 4.28. Entropias de micelização, ΔS_{Mic} a 25°C, calculadas pela equações 4.9, usando os valores de $\Delta G_{\text{Mic calor}}$, para os tensoativos em estudo.

Tensoativo	ΔS_{Mic} , kJ mol ⁻¹ K ⁻¹	$T\Delta S_{\text{Mic}}$, kJ mol ⁻¹
C ₁₀ ABzMe ₂ Cl	0,11	31,6
C ₁₂ ABzMe ₂ Cl	0,13	37,5
C ₁₄ ABzMe ₂ Cl	0,14	40,9
C ₁₆ ABzMe ₂ Cl	0,16	46,6
C ₁₀ AMe ₃ Cl	0,11	33,8
C ₁₂ AMe ₃ Cl	0,13	38,1
C ₁₄ AMe ₃ Cl	0,14	42,5
C ₁₆ AMe ₃ Cl	0,15	45,4

4.2.3.7 Análises da entalpia e da entropia do processo de micelização.

4.2.3.7.a Efeito do comprimento da cadeia hidrofóbica

De maneira similar a Equação 4.2, podemos escrever:

$\Delta H_{\text{Mic}} = \Delta H_{\text{Mic grupo polar}} + \Delta H_{\text{Mic CH}_3} + N_{\text{CH}_2} \Delta H_{\text{Mic CH}_2}$	Equação 4.10
$\Delta S_{\text{Mic}} = \Delta S_{\text{Mic grupo polar}} + \Delta S_{\text{Mic CH}_3} + N_{\text{CH}_2} \Delta S_{\text{Mic CH}_2}$	Equação 4.11

A Equação 4.10 define uma reta, cujo coeficiente linear contém as contribuições $\Delta H_{\text{Mic grupo polar}} + \Delta H_{\text{Mic CH}_3}$ para a entalpia total de micelização. O mesmo pode ser dito da Equação 4.11.

Os valores resultantes da aplicação dessas equações nos tensoativos em estudo estão listados na Tabela 4.29 e na Figura 4.18 (fator entálpico) e Figura 4.19 (fator entrópico).

Figura 4.18: Relação entre ΔH_{Mic} e o número de CH_2 da cadeia hidrofóbica dos tensoativos (N_{CH_2}). Série Bz = $\text{C}_n\text{ABzMe}_2\text{Cl}$ e Série TM = $\text{C}_n\text{AME}_3\text{Cl}$.

Figura 4.19 : Relação entre ΔS_{Mic} e o número de CH_2 da cadeia hidrofóbica dos tensoativos (N_{CH_2}). Série Bz = $\text{C}_n\text{ABzMe}_2\text{Cl}$ e Série TM = $\text{C}_n\text{AME}_3\text{Cl}$.

Tabela 4.29. Coeficientes angulares e lineares dos gráficos $\Delta H_{\text{Mic}} \times N_{\text{CH}_2}$ (Fator Entálpico) e $\Delta S_{\text{Mic}} \times N_{\text{CH}_2}$ (Fator Entrópico), a 25°C.

Série Homóloga	Fator Entálpico			Fator Entrópico		
	Coef. Linear (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta H_{\text{Mic CH}_2}$ (kJ.mol ⁻¹)	Coef. de correlação	Coef. Linear (kJ.mol ⁻¹ K ⁻¹)	$10^3 \Delta S_{\text{Mic CH}_2}$ (kJ.mol ⁻¹ K ⁻¹)	Coef. de correlação
$\text{C}_n\text{ABzMe}_2\text{Cl}$	11±3	-1,3±0,3	-0,95563	0,047±0,008	8,0±0,7	0,9923
$\text{C}_n\text{AME}_3\text{Cl}$	14,3±0,6	-1,36±0,05	-0,99868	0,06±0,01	6,5±0,9	0,9827

Os valores de $\Delta H_{\text{Mic CH}_2}$ são negativos (exotérmicos) para ambas as séries, e estão dentro do esperado, conforme descrito anteriormente.

Todas as contribuições parciais para a entropia total se mostram favoráveis a micelização.

4.2.4 Propriedades dos Agregados Micelares

4.2.4.1 Estudo da agregação por IV

Como os valores de $\Delta G_{\text{Mic grupo polar+metila}}$ são menores que para os demais tensoativos, levantou-se a hipótese de haver ligações de hidrogênio envolvidas na micelização, que podem ser estudadas a partir da análise da frequência da Banda amida I (estiramento do grupo carbonila) em D_2O .

Os espectros de IV obtidos para soluções dos tensoativos $C_{10}ABzMe_2Cl$ e $C_{10}AMe_3Cl$, em D_2O , estão na Figura 4.20. As frequências vibracionais da banda de amida I determinadas para cada solução estão na Tabela 4.30. A razão de estudar estes dois tensoativos é o seu alto valor de c.m.c., o que facilita o aspecto experimental.

Em concentrações de tensoativo menores que a c.m.c., a frequência da banda de amida I fica em torno de 1624 cm^{-1} para $C_{10}ABzMe_2Cl$ e 1622 cm^{-1} para $C_{10}AMe_3Cl$, aumentando para 1629 e 1625 cm^{-1} respectivamente com a micelização. As frequências abaixo da c.m.c. indicam que o grupo amida dos monômeros está exposto à água (HUELSEKOPF et al., 2001; LAFRANCE et al., 1990; MIYAZAWA et al., 1958; EATON et al., 1989) e que as ligações de H entre a água e o grupo carbonila são tão fortes quanto aquelas em N-metilacetamida completamente hidratada (CHEN et al., 1969; EATON et al., 1989), um composto extensivamente utilizado como modelo de ligações de H em proteínas (KOLLMAN, 1993; LUDWIG et al., 1998; HUELSEKOPF et al., 2001; MIYAZAWA et al., 1958; EATON et al., 1989; CHEN et al., 1969; SYMONS, 1993; SCHWEITZER-STENNER et al., 1998).

Figura 4.20 : Espectros de IV (por HATR) para soluções dos tensoativos $C_{10}ABzMe_2Cl$ (gráfico A) e $C_{10}AME_3Cl$ (gráfico B).

Tabela 4.30. Relação entre [tensoativo] e $\nu_{C=O}$ da banda amida I para soluções de $C_{10}ABzMe_2Cl$ e $C_{10}AME_3Cl$ em D_2O .

$[Tensoativo]$ c.m.c.	$\nu_{C=O}$ $C_{10}ABzMe_2Cl$ (cm^{-1})	$[Tensoativo]$ c.m.c.	$\nu_{C=O}$ $C_{10}AME_3Cl$ (cm^{-1})
--	--	0,2	1622
0,5	1624	0,4	1622
0,7	1623	0,8	1621
2	1626	2	1622
5	1628	5	1625
10	1629	10	1625
20	1629	20	1625

Em misturas aquosas binárias com polaridade próxima daquela da água interfacial (por exemplo, acetonitrila-água ou DMSO-água) (NOVAKI et al., 1999; TADA et al., 2001), a frequência da banda I da N-metilacetamida aumenta em função do decréscimo da polaridade do solvente. Esse fato tem sido atribuído ao decréscimo da hidratação do grupo CO, isto é, à substituição das ligações de H entre a carbonila e água por ligações entre NH e CO (LAFRANCE et al., 1990; EATON et al., 1989).

A frequência da banda amida I dos tensoativos após a c.m.c. tende a aproximar-se de 1640 cm^{-1} , frequência da N-metilacetamida auto-associada,

o que pode estar indicando a formação de uma parcela apreciável de ligações de H entre as moléculas de tensoativo.

A força relativa dessas ligações de H na micela pode ser julgada comparando-se $\Delta\nu$ ($= \nu_{C=O}$ após a c.m.c. - $\nu_{C=O}$ antes da c.m.c.), igual a 5 cm^{-1} para $C_{10}ABzMe_2Cl$ e 3 cm^{-1} para $C_{10}AMe_3Cl$, com o valor de 3 cm^{-1} para o grupo polar carboxilato (fortemente solvatado) de nonanoato e decanoato de sódio (UMEMURA et al., 1981). Uma medida feita no mesmo laboratório em que o trabalho da presente Tese foi realizado, com o tensoativo decilisetionato de sódio ($C_9H_{19}CO-OCH_2CH_2-SO_3Na$), que apresenta uma estrutura semelhante à dos tensoativos aqui estudados e com a substituição da amida por éster, mostrou que $\nu_{C=O}$ é igual à $(1725 \pm 1)\text{ cm}^{-1}$ não variando com a micelização.

Comparando-se $\nu_{C=O}$ da banda I de amida dos tensoativos micelizados (1629 e 1625 cm^{-1} para $C_{10}ABzMe_2Cl$ e $C_{10}AMe_3Cl$, respectivamente) com a da N-metilacetamida em solventes apolares (p. ex., hexano, 1697 cm^{-1}) ou polar apróticos (1683 e 1667 cm^{-1} para THF e DMSO, respectivamente) (EATON et al., 1989), concluímos que esses resultados indicam que o grupo amida não está localizado no interior (apolar) da micela, o que poderia ser o caso se a interface micelar estivesse localizada sobre o N quaternário.

Para verificar se o mesmo comportamento seria observado nos tensoativos de cadeia hidrofóbica maior, foram obtidos espectros de IV de soluções em D_2O dos demais tensoativos, na concentração relativa de 20 vezes as suas respectivas c.m.c. (Tabela 4.31), que mostraram $\nu_{C=O}$ semelhante aos observados para os tensoativos da Tabela 4.30.

Tabela 4.31. Freqüência de estiramento da carbonila para os vários tensoativos em estudo, na concentração relativa de 20 vezes suas respectivas c.m.c., em D_2O

n C	$\nu_{C=O}, \text{ cm}^{-1}$	
	C_nABzMe_2Cl	C_nAMe_3Cl
10	1629	1625
12	1629	1626
14	1629	1626
16	1629	1626

4.2.4.2 Estrutura micelar: medidas de RMN

A variação do deslocamento químico dos diferentes núcleos de ^1H presentes nas moléculas dos tensoativos em função da concentração permite-nos obter informações sobre o processo de agregação, assim como a estrutura do agregado formado.

Essas variações de deslocamento químico tem sido discutidas em termos de “efeito do meio” e “efeitos conformacionais”. O primeiro é devido à substituição de parte do contato cadeia hidrocarbônica/água no monômero por contato hidrocarbono/hidrocarbono na micela, enquanto que os efeitos de conformação de cadeia são devidos às mudanças de conformação de gauche para trans. A importância relativa de cada efeito depende certamente da posição do segmento em relação ao grupo polar (OKANO et al., 1997; BAZITO et al, 1997, BACALOGU et al., 1989; BACALOGU et al., 1991; CHEVALIER et al., 1985; LEVY et al., 1974; UZU et al., 1989; WALDERHAUG et al., 1984).

Na presente Tese, os deslocamentos químicos dos núcleos de ^1H dos tensoativos em função de sua concentração foram ajustados através de um modelo de ação das massas (seção 1.3.2) (OKANO et al, 1997). Nesse modelo, os valores de deslocamento químico, δ_{obs} (em Hz), são ajustados pela Equação 1.26.

A dedução da Equação 1.26 e o procedimento de cálculo estão respectivamente, no Apêndice 6.3 e na Seção 3.5.6 da parte experimental.

$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{mon}} \cdot \left(\frac{Tens}{C_t} \right) + \delta_{\text{mic}} \cdot \left(\frac{N_{ag} \cdot Mic}{C_t} \right)$	Equação 1.26
---	--------------

Sendo: δ_{mon} e δ_{mic} = deslocamentos químicos de um determinado núcleo com o tensoativo na forma de monômero e micelizado, respectivamente e

Tens, Mic e C_t = concentração do monômero, micela e tensoativo total, respectivamente.

Esse modelo, como discutido na Introdução, permite obter a constante de equilíbrio para a micelização (K_{mic}), a c.m.c. do tensoativo, e os valores de

deslocamento químico dos prótons do tensoativo na micela (δ_{mic}) e no monômero (δ_{mon}).

No modelo usado K_{mic} relaciona-se com a c.m.c. pela equação:

$c.m.c. = c^o / K_{\text{mic}}$	Equação 4.12
---------------------------------	--------------

Sendo: c^o = concentração no estado padrão, 1 mol L⁻¹.

Os ajustes obtidos foram satisfatórios e os dados de K_{mic} , c.m.c., δ_{mon} e $\Delta\delta$ ($\Delta\delta = \delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{mon}}$) resultantes desses ajustes estão descritos na Tabela 4.32. A Figura 4.21 ilustra um exemplo de como varia o espectro de RMN de um tensoativo com a micelização.

Figura 4.21 : Espectros de RMN de ^1H de soluções do tensoativo $\text{C}_{10}\text{AME}_3\text{Cl}$ em concentração menor (A) e maior (B) que a c.m.c. Soluções em D_2O , a 303K e usando Dioxano como referência interna, em 3,53 ppm.

Os deslocamentos químicos foram medidos com relação ao dioxano interno, a 5×10^{-4} mol L⁻¹ e subsequentemente convertidos à escala do TMS. Nessa concentração, foi demonstrado que o dioxano não particiona nas micelas (EL SEOUD et al, 1995).

Tabela 4.32. Constante de equilíbrio para a micelização (K_{mic}), c.m.c. do tensoativo, deslocamento químico dos prótons do tensoativo no monômero (δ_{mon}) e $\Delta\delta$ ($\Delta\delta = \delta_{mic} - \delta_{mon}$, valores entre parenteses)^{1 e 4}.

Tensoativo	K_{mic}	$10^3 \times$ cmc, ₁ mol L ⁻¹	H ^a , δ^2 ($\Delta\delta$) ³	H ^b , δ^2 ($\Delta\delta$) ³	H ^c , δ^2 ($\Delta\delta$) ³	H ^d , δ^2 ($\Delta\delta$) ³	H ^f , δ^2 ($\Delta\delta$) ³	H ^g , δ^2 ($\Delta\delta$) ³	H ⁱ , δ^2 ($\Delta\delta$) ³	H ^l , δ^2 ($\Delta\delta$) ³
C ₁₀ ABzMe ₂ Cl	43	23	1412 (-9)	1505 (-49)	926 (-7)	1535 (-14)	986 (-42)	633 (-20)	306 (68)	2138 (-10)
C ₁₂ ABzMe ₂ Cl	190	5,3	1414 (-26)	1506 (-70)	928 (-25)	1537 (-33)	987 (-64)	635 (-41)	310 (52)	2140 (-27)
C ₁₄ ABzMe ₂ Cl	819	1,2	1414 (-31)	1507 (-78)	920 (-32)	1539 (-39)	988 (-75)	637 (-51)	312 (43)	2140 (-31)
C ₁₆ ABzMe ₂ Cl	4610	0,22	1413 (-30)	1501 (-73)	928 (-35)	1538 (-40)	987 (-77)	636 (-53)	314 (36)	2138 (-29)
C ₁₀ AMe ₃ Cl	15	65	1448 (27)	1555 (42)	897 (20)	1531 (3)	1010 (7)	679 (3)	316 (5)	-- ⁽⁶⁾
C ₁₂ AMe ₃ Cl	73	13,7	1448 (22)	1554 (37)	897 (16)	-- ⁽⁶⁾	1010 (4)	-- ⁽⁶⁾	316 (5)	-- ⁽⁶⁾
C ₁₄ AMe ₃ Cl	336	3,0	1448 (21)	1554 (36)	897 (14)	-- ⁽⁶⁾	1010 (2)	679 (1)	316 (5)	-- ⁽⁶⁾
C ₁₆ AMe ₃ Cl	1351	0,74	1448 (21)	1554 (35)	897 (14)	1531 (-3)	-- ⁽⁶⁾	-- ⁽⁶⁾	317 (7)	-- ⁽⁶⁾

1 Soluções em D₂O, medidas realizadas a 303,0 K.

2 Deslocamento químico dos prótons no estado monomérico, δ_{mon} , em Hz a 500,13 MHz.

3 Valor de $\Delta\delta = \delta_{mic} - \delta_{mon}$, em Hz a 500,13 MHz.

4 Não foi possível fazer a análise dos ¹H do anel aromático (H^k, H^l e H^m) pois há sobreposição dos picos referentes a esses núcleos nos espectros numa faixa de concentrações próxima à c.m.c.

5 A variação de δ ($\Delta\delta$) desses núcleos foi praticamente nula, portanto os mesmos não foram ajustados.

6 Núcleo pertence somente à série Bz.

Os resultados descritos na Tabela 4.32 nos permitem chegar a alguma conclusões, a saber:

(a)- Os valores calculados de c.m.c. em D₂O a 30°C são muito próximos dos obtidos com H₂O por condutância, na mesma temperatura (presentes na Tabela 4.23), praticamente não sendo observado nenhum

efeito isotópico do solvente no processo de micelização dos tensoativos em estudo.

(b)- Os valores de $\Delta\delta$ são maiores para a série homóloga contendo o grupo benzildimetilamônio, mostrando uma grande influência do anel aromático, mesmo nos núcleos de ^1H da metila terminal da cadeia hidrofóbica, indicando a possibilidade do mesmo estar voltado para o interior micelar.

(c)- Na série homóloga com o grupo hidrofílico trimetilamônio, os valores de $\Delta\delta$ são muito pequenos, sendo maiores para os núcleos de ^1H próximos ao N quaternário e são, na maioria, positivos (veja Figura 4.22).

Figura 4.22: Variação de $\Delta\delta$ em função do núcleo de ^1H dos tensoativos da série contendo o grupo hidrofílico trimetilamônio (esquerda) e benzildimetilamônio (direita, a' = núcleos de ^1H ligados ao grupo CH_2 benzílico, demais núcleos seguem a mesma numeração da Tabela 4.32).

Analisaremos em primeiro lugar a série homóloga com o grupo hidrofílico trimetilamônio, pois nessa a relação entre $\Delta\delta$ ($= \delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{mon}}$) e a estrutura micelar é mais fácil de ser visualizada. Em seguida, analisamos a série contendo o grupo benzildimetilamônio, onde o efeito de blindagem/desblindagem diamagnética pelo grupo benzila interfacial torna a análise dos dados mais complexa, conforme será descrito posteriormente.

Como mencionado acima, a micelização produz uma variação maior no deslocamento químico dos núcleos ^1H do grupo polar dos tensoativos que nos de seus grupos apolares. Isso já havia sido observado em estudos

anteriores, por exemplo, com brometos de trialquil-dodecilamônio (OKANO et al., 1997; BAZITO et al., 1997), brometos de trialquil-hexadecilamônio (BACALOGU et al., 1989), hexilssulfato de sódio (RUSO et al., 2000) e outros.

No caso dos tensoativos em estudo, tal efeito pode ser observado nos núcleos H^a , H^b e H^c . Esses núcleos, próximos ao N quartenário, estão sujeitos a um forte efeito indutivo (-I), que é sensível a mudanças de hidratação (OKANO et al., 1997; BAZITO et al., 1997).

Os valores positivos de $\Delta\delta$ (deslocamento de δ para campos mais baixos com a micelização), que também são observados nos exemplos colhidos da literatura (citados acima), refletem principalmente o decréscimo da polaridade do meio que acompanha a transferência do monômero de D_2O para a micela.

Na série homóloga contendo o grupo hidrofílico benzildimetilamônio, a presença do anel aromático altera de forma significativa os valores de $\Delta\delta$, em relação a série contendo o grupo trimetilamônio. Exceto para os núcleos de 1H ligados à metila terminal, todos os outros apresentaram variação de seus deslocamentos químicos para campos mais altos (δ menor) com a micelização, isto é, são mais blindados.

Isso decorre do efeito da corrente de anel ("ring-current effect"), induzido pelo campo magnético externo (SILVERSTEIN et al., 1994), que está contribuindo para a blindagem/desblindagem dos demais segmentos do tensoativo. Esses resultados demonstram que é possível que o anel aromático esteja voltado para o interior das micelas, concordando com a interpretação dada por Różycka-Roszak (RÓŻYCKA-ROSZAK et al., 1999), baseada ao uso da técnica de RMN NOESY. Estes autores demonstraram que o anel aromático de cloreto de benzildimetildodecilamônio pode estar voltado para o interior das micelas, conforme a Figura 4.24. .

Outro fato interessante é a variação do deslocamento químico dos núcleos de 1H do anel aromático. Pode-se observar na Figura 4.23, que antes da c.m.c. os picos estavam na ordem para, meta e orto (ordem decrescente de δ), enquanto que acima da c.m.c. a mesma foi alterada para orto, meta e

para. Essa alternância de ordem dos picos também foi observada por Różycka-Roszak (RÓŻYCKA-ROSZAK et al, 1999) e mostra que o núcleo de ^1H em posição para sente uma maior variação do meio que os demais núcleos de ^1H do anel, reforçando a posição defendida pelos autores de que o anel está voltado para o interior da micela, fazendo com que esse núcleo aprofunde-se mais no interior da micela que os demais, como na Figura 4.24.

Figura 4.23: Atribuições dos picos da região aromática dos espectros de RMN de ^1H de $\text{C}_{12}\text{ABzMe}_2\text{Cl}$, em concentração menor (A) e maior (B) que a c.m.c.. A relação entre as letras e a localização dos núcleos de ^1H está na estrutura acima da Tabela 4.32.

Figura 4.24: Possível estrutura do tensoativo cloreto de benzildimetildodecilamônio micelizado (RÓŻYCKA-ROSZAK et al, 1999).

4.2.4.3 Estrutura micelar: a forma das micelas determinada por medidas de espalhamento dinâmico de Luz

A técnica de espalhamento dinâmico de luz fornece como resultado o coeficiente de difusão translacional das partículas.

No caso de sistemas micelares, o coeficiente de difusão, D , relaciona-se com a fração de volume, ϕ , da fase dispersa, quando $\phi \rightarrow 0$, pela seguinte equação (HOU et al., 1988):

$D = D_0(1 + B_{\text{din}} \cdot \phi)$	Equação 1.34
--	--------------

Sendo: D_0 é o coeficiente de difusão à diluição infinita;

B_{din} é o coeficiente virial dinâmico.

Finalmente, se a micela for considerada com esfera rígida, seu raio hidrodinâmico, R_H , pode ser calculado, utilizando-se o valor de D_0 , através da equação de Stokes-Einstein (JADA et al., 1990a; JADA et al., 1990b):

$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_0}$	Equação 1.35
------------------------------------	--------------

Sendo: k_B = constante de Boltzmann;

T = temperatura (K);

η = viscosidade do solvente.

Assim sendo, tornam-se necessárias as medidas complementares de fração de volume (feitas através da determinação dos volumes molares aparentes dos tensoativos) e viscosidade do solvente, no caso, soluções dos tensoativos na c.m.c., que seguem abaixo.

4.2.4.3.a Volumes molares aparentes dos tensoativos

Os volumes molares aparentes foram calculados a partir desses valores de densidade utilizando a Equação 4.13.

$V_{\phi} = \frac{MM}{d} - \frac{10^3(d - d_0)}{m \cdot d \cdot d_0} \text{ (cm}^3\text{/mol)}$	Equação 4.13
---	--------------

Sendo: MM = massa molar do tensoativo (g/mol)

d = densidade da solução de tensoativo (g/cm³)

d₀ = densidade da H₂O (g/cm³)

m = molalidade da solução de tensoativo (mol/kg H₂O)

Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 4.33. Os volumes moleculares obtidos são similares aos obtidos por cálculos de mecânica molecular, usando o volume acessível ao solvente calculado pelo software Spartan Pro v. 1.0 (Wavefunction Inc, Irvine, USA).

Tabela 4.33. Volumes molares aparentes (V_φ) e volumes moleculares (V_{Tens}) obtidos a partir de medidas de densidade (d) a 25°C.

Tensoativo	Concentração mol/kg H ₂ O	d g/cm ³	V _φ cm ³ /mol	V _φ Médio cm ³ /mol	V _{Tens} médio (^a) nm ³ /moléc.
C ₁₀ ABzMe ₂ Cl	0,1250	0,9988	367,3	368,2	0,61
	0,2676	1,0006	367,8		
	0,5803	1,0039	369,4		
C ₁₂ ABzMe ₂ Cl	0,0306	0,9973	402,1	401,4	0,67
	0,0652	0,9976	400,9		
	0,1335	0,9981	401,1		
C ₁₄ ABzMe ₂ Cl	0,0307	0,9970	437,3	435,6	0,72
	0,0619	0,9972	435,6		
	0,1283	0,9975	433,9		
C ₁₆ ABzMe ₂ Cl	0,0288	0,9969	469,2	467,5	0,78
	0,0613	0,9969	467,2		
	0,1241	0,9969	466,3		
C ₁₀ AMe ₃ Cl	0,0467	0,9972	302,9	303,3	0,50
	0,0942	0,9973	302,9		
	0,2000	0,9973	304,1		
C ₁₂ AMe ₃ Cl	0,0420	0,9968	338,5	337,8	0,56
	0,0824	0,9967	337,3		
	0,1756	0,9963	337,7		
C ₁₄ AMe ₃ Cl	0,0357	0,9967	370,5	371,1	0,62
	0,0731	0,9963	371,8		
	0,1463	0,9956	371,1		
C ₁₆ AMe ₃ Cl	0,0346	0,9965	405,2	404,2	0,67
	0,0683	0,9961	403,8		
	0,1450	0,9950	403,7		

a- Calculado dividindo-se V_φ por 602,3.

4.2.4.3.b Viscosidades das soluções dos tensoativos na c.m.c.

A Tabela 4.34 contém os resultados obtidos das medidas de viscosidade das soluções dos tensoativos na c.m.c. (η) em NaCl 0,1 mol/L. Os valores da c.m.c. em NaCl 0,1 mol/L estão na Tabela 4.12.

Tabela 4.34. Viscosidades das soluções dos tensoativos na c.m.c. (η), em NaCl 0,1 mol/L e a 25°C.

Tensoativo	η , cP	Tensoativo	η , cP
C ₁₀ ABzMe ₂ Cl	1,00	C ₁₀ AMe ₃ Cl	1,04
C ₁₂ ABzMe ₂ Cl	1,03	C ₁₂ AMe ₃ Cl	1,05
C ₁₄ ABzMe ₂ Cl	1,06	C ₁₄ AMe ₃ Cl	1,04
C ₁₆ ABzMe ₂ Cl	1,06	C ₁₆ AMe ₃ Cl	1,02

4.2.4.3.c Resultados das medidas de Espalhamento Dinâmico de Luz.

Os gráficos de coeficientes de difusão em função da fração de volume de tensoativo, em solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L, determinados por espalhamento dinâmico de luz, estão mostrados na Figura 4.25.

A partir dos coeficientes linear e angular das retas ajustadas aos dados obtidos, foram determinados o coeficiente de difusão à diluição infinita (D_0) e o coeficiente virial dinâmico (B_{din}), respectivamente. Os resultados estão descritos na Tabela 4.35.

A partir dos coeficientes de difusão à diluição infinita, calculamos, pela equação de Stokes-Einstein, o raio hidrodinâmico das micelas dos tensoativos, cujos valores também estão descritos na Tabela 4.35.

Não foi possível determinar os coeficientes de difusão para as micelas de C₁₀ABzMe₂Cl e de C₁₀AMe₃Cl, devido à baixa intensidade de espalhamento, que conduziu a tempos de aquisição excessivamente longos.

Os valores de R_h representam o raio das micelas solvatadas, incluindo não só os comprimentos da cadeia dos tensoativos, como também algumas camadas de água de hidratação e contra-íons associados às micelas que, no conjunto, forma a entidade cinética medida pelo espalhamento dinâmico de luz.

Podemos também estimar o raio de uma micela esférica contendo o mesmo volume de moléculas de tensoativo que a micela real (sem considerar água de hidratação), através das equações:

$V_{micela} = N_{ag} \times V_{Tens}$	Equação 4.14
$R_{Mic} = \sqrt[3]{\frac{3V_{micela}}{4\pi}}$	Equação 4.15

Os raios micelares (R_{Mic}) foram calculados a partir dos volumes moleculares dos tensoativos presentes na Tabela 4.33 e os números de agregação contidos na Tabela 4.12. Os valores obtidos estão na Tabela 4.35.

Os valores de R_h obtidos, como são semelhantes aos comprimentos da cadeia dos tensoativos estudados (veja Tabela 4.8) e aos raios micelares calculados, permitem-nos concluir que as micelas dos tensoativos em estudo apresentam uma forma aproximadamente esférica.

Tabela 4.35. Coeficiente de difusão à diluição infinita (D_0), coeficiente virial dinâmico (B_{din}), raio hidrodinâmico (R_h), e raio micelar (R_{Mic}) para os tensoativos em estudo^(a).

Tensoativo	$10^7 \times D_0$, cm ² /s	B_{din}	R_h , nm	$R_{Mic}^{(b)}$, nm
C ₁₀ ABzMe ₂ Cl	--	--	--	1,91
C ₁₂ ABzMe ₂ Cl	7,4±0,5	8±1	2,88±0,01	2,42
C ₁₄ ABzMe ₂ Cl	7±1	8±4	2,99±0,05	2,70
C ₁₆ ABzMe ₂ Cl	5,7±0,5	24±5	3,63±0,01	3,14
C ₁₀ AMe ₃ Cl	--	--	--	1,74
C ₁₂ AMe ₃ Cl	7±2	4±3	2,9±0,1	2,32
C ₁₄ AMe ₃ Cl	6±2	6±5	3,8±0,3	2,77
C ₁₆ AMe ₃ Cl	6±2	6±7	3,6±0,3	3,10

a- Em NaCl 0,1 mol/L e a 25°C.

b- R_{Mic} calculado a partir do volume das moléculas dos tensoativos.

Figura 4.25: Gráficos de Coeficiente de difusão (D) versus fração de volume (ϕ) para os tensoativos em estudo. Medidas feitas a 25°C. Solvente: Solução de NaCl 0,1 mol/L. Gráficos: A=C₁₂ABzMe₂Cl, B=C₁₄ABzMe₂Cl, C=C₁₆ABzMe₂Cl, D=C₁₂AMe₃Cl, E=C₁₄AMe₃Cl e F=C₁₆AMe₃Cl.

4.2.4.3.d A área ocupada na superfície micelar por grupo hidrofílico (σ_{Mic})

Usando o valor do raio hidrodinâmico micelar, R_h , e do número de agregação, N_{ag} , é possível calcular a área na superfície da micela ocupada por grupo polar de tensoativo, σ_{mic} , pela Equação 4.16:

$\sigma_{mic} = \frac{4\pi R_h^2}{N_{ag}}$	Equação 4.16
--	--------------

Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 4.36.

Os valores de σ_{Mic} são muito sensíveis a erros na determinação de R_h , pois esse valor é elevado ao quadrado na equação (Equação 4.16). O volume das micelas e suas intensidades de espalhamento estão no limite inferior de detecção do equipamento utilizado, produzindo um erro experimental relativamente alto. Isso praticamente impede uma análise mais aprofundada dos dados obtidos. A intensidade de espalhamento é um pouco maior na série homóloga benzildimetilamônio, o que contribuiu para a obtenção de melhores resultados sendo que, nesse caso, os valores de σ_{Mic} e σ_{Tens} são muito semelhantes, enquanto que para a série trimetilamônio, $\sigma_{\text{Mic}} > \sigma_{\text{Tens}}$.

Tabela 4.36. Áreas ocupadas por tensoativo na superfície micelar (σ_{Mic}) ^(a), e na interface água-ar (σ_{Tens}) ^(b)

Tensoativo	$\sigma_{\text{Mic}}, \text{\AA}^2$	$\sigma_{\text{Tens}}, \text{\AA}^2$
C ₁₀ ABzMe ₂ Cl	--	103
C ₁₂ ABzMe ₂ Cl	117±1	113
C ₁₄ ABzMe ₂ Cl	98±3	89
C ₁₆ ABzMe ₂ Cl	99±2	91
C ₁₀ AMe ₃ Cl	--	74
C ₁₂ AMe ₃ Cl	112±11	63
C ₁₄ AMe ₃ Cl	122±18	57
C ₁₆ AMe ₃ Cl	87±13	58

a- em NaCl 0,1 mol/L e a 25°C

b- valores copiados da Tabela 4.1.

4.2.4.4 Polaridade microscópica da região interfacial.

Os resultados das medidas de polaridade microscópica da região interfacial utilizando-se a sonda WB para os tensoativos em estudo estão resumidos nas Tabela 4.37. Como não existiam dados na literatura, foram feitas medidas similares para tensoativos estruturalmente análogos, cujos resultados estão resumidos na Tabela 4.38.

Como foi utilizada somente a sonda WB, será utilizada simplesmente a abreviação E_T (no lugar de $E_T(33)$) para designar a polaridade do meio, conforme medida pela sonda.

Tabela 4.37. Valores de $cmc_{Espec}^{(a)}$, da c.m.c. obtida com a sonda WB (cmc_{WB}), da constante de associação da sonda à micela (K_{assoc}) e de E_T^{Mic} .

Tensoativo	$10^3 \times$ cmc_{Espec} , $mol\ L^{-1}$	$10^3 \times$ cmc_{WB} , $mol\ L^{-1}$	$10^{-3} \times$ K_{assoc} , $L\ mol^{-1}$	E_T^{Mic} , kcal/mol
$C_{10}ABzMe_2Cl$	$24,0 \pm 0,5$	$11,6 \pm 0,3$	$5,3 \pm 0,4$	$63,2 \pm 0,2$
$C_{12}ABzMe_2Cl$	$6,41 \pm 0,06$	$2,8 \pm 0,1$	90 ± 10	$63,0 \pm 0,7$
$C_{14}ABzMe_2Cl$	$1,36 \pm 0,01$	$0,72 \pm 0,03$	700 ± 60	$62,7 \pm 0,2$
$C_{16}ABzMe_2Cl$	$0,268 \pm 0,006$	$0,11 \pm 0,02$	3900 ± 500	$63,0 \pm 0,3$
$C_{10}AMe_3Cl$	42 ± 2	$25,7 \pm 0,6$	$1,4 \pm 0,1$	$63,3 \pm 0,2$
$C_{12}AMe_3Cl$	$11,8 \pm 0,4$	$5,1 \pm 0,1$	36 ± 3	$63,3 \pm 0,3$
$C_{14}AMe_3Cl$	$3,03 \pm 0,03$	$1,19 \pm 0,04$	440 ± 40	$63,0 \pm 0,3$
$C_{16}AMe_3Cl$	$0,773 \pm 0,007$	$0,256 \pm 0,008$	4100 ± 200	$63,2 \pm 0,4$

a- copiados da Tabela 4.4.

Tabela 4.38. Valores de c.m.c. descritos na literatura (copiados da Tabela 4.5), da c.m.c. obtida com a sonda WB (cmc_{WB}), da constante de associação da sonda à micela (K_{assoc}) e de E_T^{Mic} de tensoativos estruturalmente análogos aos estudados na presente Tese.

Tensoativo	$10^3 \times$ c.m.c., $mol\ L^{-1}$	$10^3 \times$ cmc_{WB} , $mol\ L^{-1}$	$10^{-3} \times$ K_{assoc} , $L\ mol^{-1}$	E_T^{Mic} , kcal/mol
$C_{12}'BzMe_2Cl$	$8,8^{(1)}$	$4,28 \pm 0,07$	$21,9 \pm 0,8$	$62,7 \pm 0,2$
$C_{14}'BzMe_2Cl$	$2,0^{(1)}$	$0,85 \pm 0,05$	152 ± 9	$63,0 \pm 0,3$
$C_{16}'BzMe_2Cl$	$0,49^{(1)}$	$0,09 \pm 0,04$	650 ± 50	$63,8 \pm 0,2$
$C_{12}'Me_3Cl$	$18^{(2)}$	$10,1 \pm 0,1$	$7,2 \pm 0,3$	$62,2 \pm 0,1$
$C_{14}'Me_3Cl$	$3,6^{(2)}$	$2,47 \pm 0,03$	116 ± 5	$62,0 \pm 0,3$
$C_{16}'Me_3Cl$	$1,0^{(2)}$	$0,61 \pm 0,01$	1170 ± 70	$62,0 \pm 0,2$

⁽¹⁾ RODRIGUEZ et al., 1995, por condutividade específica.

⁽²⁾ GAILLON et al., 1997, por potenciometria.

Para facilitar a análise dos resultados obtidos, é importante ter em mente que valores maiores de E_T correspondem a meios mais polares (por exemplo, os valores de $E_T(33)$ para a água e para o benzeno são, respectivamente, 70,2 e 41,4 kcal/mol (TADA et al., 2000)). Assim sendo, uma primeira análise dos resultados contidos nas tabelas acima nos mostra o seguinte:

(a)- Pode-se observar na Tabela 4.37, que a presença de WB reduz o valor da c.m.c. para todos os tensoativos estudados. O efeito de corantes sobre a c.m.c. já é conhecido, e é explicado pelo efeito do mesmo (redução) sobre a atividade do monômero na solução (MUKERJEE et al., 1971);

(b)- A constante de associação da sonda à micela aumenta com o aumento da cadeia hidrofóbica dos tensoativos;

(c)- O grupo benzila favorece a associação da sonda às micelas, exceto para os tensoativos com 16 átomos de carbono no grupo hidrofóbica;

(d)- A inserção do grupo 3-amidopopila nas moléculas dos tensoativos também favorece a associação da sonda à micela;

(e)- Para os tensoativos em estudo, a variação do comprimento do grupo hidrofóbico praticamente não produz efeito nos valores obtidos de E_T^{Mic} . O mesmo comportamento é observado para os tensoativos da série homóloga $C_n'BzMe_2Cl$. Para a série homóloga $C_n'Me_3Cl$, entretanto, houve um aumento de E_T^{Mic} com o aumento do comprimento da cadeia alquílica.

Uma questão de relevante importância para a análise desses resultados é a localização da sonda no interior das micelas. A sonda WB tem um comprimento de 12,7Å (os tensoativos em estudo tem comprimento da cadeia entre 18 e 26Å aproximadamente, ver Tabela 4.8) e é bastante hidrofóbica, sendo sua solubilidade em água igual a $3,7 \times 10^{-4}$ M (TADA et al., 2000), portanto espera-se que a mesma penetre na micela, sendo provavelmente ancorada à interface catiônica pelo seu oxigênio fenólico (DRUMMOND et al., 1986; GRIESER et al., 1988). No caso dos tensoativos com estrutura análoga aos estudados na presente Tese (Tabela 4.38) essa associação é menos eficiente para aqueles contendo o grupo benzila devido ao fato desse ser mais volumoso. No caso das micelas desses tensoativos, a sonda WB reporta um meio mais polar. Aqui há duas possibilidades a serem

levadas em consideração: ou o grupo benzila faz com que a sonda se posicione mais próxima à interface micelar, e/ou o mesmo facilita a penetração de água para o interior da micela.

Resultados de medidas de R.M.N. feitas com os tensoativos $C_{12}'BzMe_2Br$ e $C_{12}'Me_3Br$ (NOVAKI et al, 2000) na presença da sonda RB, estruturalmente similar à WB, mostram que a mesma produz uma variação de deslocamento químico menor nos núcleos de 1H de $C_{12}'BzMe_2Br$ que nos de $C_{12}'Me_3Br$. Esse fato pode estar indicando que a sonda RB permanece menos ligada à cadeia alquílica do primeiro em relação ao segundo tensoativo, reforçando a primeira hipótese do parágrafo anterior. Por outro lado, é sabido que o aumento da cadeia hidrofóbica produz uma diminuição da área ocupada por grupo hidrofílico na interface micelar (ZANA, 1980, e Tabela 4.36) o que, em princípio, produziria um interior micelar “menos hidratado”, portanto menos polar, para tensoativos com cadeia hidrofóbica mais longa, em aparente contradição com os resultados da Tabela 4.38 e contrário ao que faz supor a segunda hipótese, uma vez que o valor de E_T^{Mic} aumentou com o aumento do comprimento da cadeia hidrofóbica dos tensoativos.

Portanto, é possível afirmar que na série homóloga $C_n'BzMe_2Cl$ a presença do grupo benzila faz com que a sonda WB se posicione mais próxima à interface micelar, quando comparada sua localização com a das micelas da série $C_n'Me_3Cl$.

A inserção do grupo 3-amidopropila (nos tensoativos em estudo na presente Tese) favorece a associação da sonda WB à micela e parece tornar sua localização no interior da micela independente do grupo hidrofílico do tensoativo.

A sonda mede valores maiores de E_T^{Mic} que os tensoativos análogos contendo o grupo hidrofílico trimetilamônio. Isso está dentro do esperado, uma vez que nossos resultados das medidas de R.M.N. (seção 4.2.4.2) e de I.V. (seção 4.2.4.1) mostram que o grupo 3-amidopropila permanece hidratado na micelização.

Figura 4.26: Possíveis localizações da sonda em micelas de tensoativos contendo o grupo hidrofílico trimetilamônio. À esquerda, em micelas dos tensoativos em estudo e à direita, dos estruturalmente análogos.

Uma informação muito útil que pode ser extraída a partir dos dados de solvatocromismo micelar é a concentração de água no sítio de solubilização das sonda. Essa informação pode ser obtida convertendo-se os valores de E_T^{Mic} na correspondente concentração de água a partir dos gráficos de variação de E_T contra [água] em misturas binárias.

Porém, deve-se ter em consideração que na maioria absoluta das misturas binárias aquosas tal gráfico não é linear, devido aos fenômenos de enriquecimento dielétrico e solvatação preferencial (SUPPAN et al., 1997). Adicionalmente, a resposta da sonda para a composição da mistura binária depende da sua estrutura e do componente orgânico (TADA et al., 2000, NOVAKI et al, 2000, TADA et al., 2001). Como consequência, os valores de [água] calculados dependem tanto da estrutura da sonda como do componente orgânico da mistura binária utilizada como referência.

As relações entre [água] e os valores de $E_T(33)$ foram extraídos de dados da literatura (TADA et al., 2000), para as misturas binárias de água com: etanol, 1-propanol, acetonitrila e 1,4-dioxano. Os valores obtidos estão descritos na Tabela 4.39.

Tabela 4.39. Valores de $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ calculados a partir dos valores obtidos de E_T^{Mic} para os tensoativos em estudo na presente Tese.

	$[\text{água}]_{\text{interfacial}}, \text{mol L}^{-1}$			
Tensoativo	Etanol	1-Propanol	CH ₃ CN	1,4-Dioxano
C ₁₀ ABzMe ₂ Cl	16 ± 2	23 ± 2	9 ± 1	30 ± 1
C ₁₂ ABzMe ₂ Cl	14 ± 6	21 ± 7	8 ± 3	29 ± 3
C ₁₄ ABzMe ₂ Cl	12 ± 2	18 ± 2	6 ± 1	28,2 ± 0,8
C ₁₆ ABzMe ₂ Cl	14 ± 3	21 ± 4	8 ± 2	29 ± 1
C ₁₀ AMe ₃ Cl	17 ± 2	25 ± 2	10 ± 1	30,5 ± 0,8
C ₁₂ AMe ₃ Cl	17 ± 3	25 ± 3	10 ± 2	31 ± 1
C ₁₄ AMe ₃ Cl	14 ± 3	21 ± 4	8 ± 2	29 ± 1
C ₁₆ AMe ₃ Cl	16 ± 4	23 ± 5	9 ± 3	30 ± 2

Os valores médios de $[\text{água}]$ para as duas séries homólogas de tensoativos estudados na presente Tese estão na Tabela 4.40 enquanto que para os tensoativos estruturalmente análogos, na Tabela 4.41.

Tabela 4.40. Valores médios de $[\text{Água}]_{\text{interfacial}}$ para cada série homóloga de tensoativos estudados na presente Tese.

	$[\text{Água}]_{\text{interfacial}}, \text{mol L}^{-1}$			
Série homóloga	Etanol	1-Propanol	CH ₃ CN	1,4-Dioxano
C _n ABzMe ₂ Cl	14 ± 2	21 ± 2	8 ± 1	29,1 ± 0,9
C _n AMe ₃ Cl	16 ± 2	24 ± 2	9 ± 1	30,1 ± 0,6

De acordo com Tada (TADA et al, 2000), as misturas binárias que melhor refletem o real valor de $[\text{água}]$ são as de água com 1-propanol e com 1,4-dioxano. Porém, devido à não linearidade do gráfico de E_T versus $[\text{água}]$ para 1-propanol na região de valores de E_T próximos 62,0 kcal/mol, essa mistura também acaba resultando em valores de $[\text{água}]$ mais baixos que os esperados, assim como as misturas binárias de água com etanol e com acetonitrila, restando-nos apenas a mistura de água com 1,4-dioxano como a que provê valores de $[\text{água}]$ mais próximos dos esperados.

Tabela 4.41. Valores de $[\text{água}]_{\text{interfacial}}$ calculados a partir dos valores obtidos de E_T^{Mic} para tensoativos estruturalmente análogos aos em estudo na presente Tese.

	$[\text{água}]_{\text{interfacial}}, \text{ mol L}^{-1}$			
Tensoativo	Etanol	1-Propanol	CH ₃ CN	1,4-Dioxano
C ₁₂ 'BzMe ₂ Cl	12 ± 2	18 ± 2	6 ± 1	28,2 ± 0,7
C ₁₄ 'BzMe ₂ Cl	14 ± 3	21 ± 4	8 ± 2	29 ± 1
C ₁₆ 'BzMe ₂ Cl	21 ± 2	30 ± 2	13 ± 2	32 ± 1
C ₁₂ 'Me ₃ Cl	8 ± 1	13,0 ± 0,9	4,3 ± 0,3	26,2 ± 0,4
C ₁₄ 'Me ₃ Cl	7 ± 2	11 ± 3	3,7 ± 0,8	25 ± 1
C ₁₆ 'Me ₃ Cl	7 ± 2	11 ± 2	3,7 ± 0,6	25,4 ± 0,8

Os valores obtidos de $[\text{água}]$ medidos pela sonda WB confirmam a discussão sobre a hidratação do grupo 3-amidopropila, mencionada ao longo dessa Tese.

5 Conclusões.

Foram sintetizados tensoativos catiônicos derivados de amidoaminas. Duas séries homólogas de tensoativos foram obtidas a partir do mesmo precursor, as N,N-dimetil-N-(3-alquilamidopropil)aminas (amidoaminas), preparadas através da acilação da 3-N,N-dimetilamino-1-propilamina com ácidos graxos (10, 12, 14 e 16 átomos de carbono). Os resultados dos estudos físico-químicos das soluções aquosas desses tensoativos são inéditos.

Estudou-se o comportamento desses novos tensoativos em solução aquosa, através de diversas técnicas como: tensão superficial, condutância, potenciometria, calorimetria, espalhamento de luz, ressonância magnética nuclear e infra-vermelho.

Esses tensoativos apresentaram propriedades similares, ou seja, com valores na mesma faixa de grandeza, que os de outros tensoativos iônicos com o mesmo tamanho de cadeia hidrofóbica, como concentrações micelares críticas (c.m.c.), graus de dissociação (α_{mic}), e números de agregação, etc.

Os resultados da presente Tese apontam para o fato de que o grupo 3-amidopopila [-CO-NH-CH₂-CH₂-CH₂-], quando inserido na molécula de um tensoativo, acaba constituindo parte do grupo hidrofílico do mesmo. Vários fatores sugerem essa conclusão:

(a)- Efeito do grupo 3-amidopropila sobre ΔG_{Mic} e c.m.c:

Cada unidade CH₂ presente nesse grupo contribui muito menos para esses parâmetros termodinâmicos que uma mesma unidade CH₂ da cadeia hidrofóbica. Isto mostra que o segmento 3-amidopropila não pertence à parte apolar do tensoativo, vide 4.2.3.4.c e 4.2.3.1.b e c;

(b)- Resultado das medidas de espalhamento estático de luz:

Nag para o tensoativo C₁₆AMe₃Cl, na ausência de sal e dos tensoativos derivados do ácido decanóico (C₁₀ABzMe₂Cl e C₁₀AMe₃Cl) são muito parecidos que os estimados usando a interface no grupo CONH. Para os demais, há uma divergência maior, porém a cmc, nesses outros casos é

muito menor do que a concentração de NaCl utilizada, 0,1 mol/L, vide 4.2.3.2.c;

(c)- Agregação em D₂O, investigada por IV de FT:

Os resultados obtidos a partir da aplicação dessa técnica mostrou que a carbonila dos tensoativos em estudo permanece hidratada após a micelização, vide 4.2.4.1;

(d)- Agregação em D₂O, investigada por RMN de ¹H:

Há um grande diferença entre os valores obtidos de $\Delta\delta$ ($\delta_{micela} - \delta_{monômero}$) dos ¹H ligados a carbonos da cadeia trimetilênica (isto é, os que estão entre os dois átomos de N) e os pertencentes aos demais núcleos de da cadeia hidrofóbica, vide seção 4.2.4.2.

Outras conclusões são:

(e)- Foi constatado também que a substituição de uma dos grupos metila pela benzila favorece a adsorção e inibe a micelização;

(f)- O segmento 3-amidopropila diminui $\Delta G_{Mic \text{ grupo polar}} + \Delta G_{Mic CH_3}$, e favorece a micelização devido a formação de ligação de H;

(g)- O anel benzila dos tensoativos contendo o grupo hidrofílico dimetilbenzilamônio está voltado para o interior da micela e

(h)- A água interfacial dos tensoativos da série homóloga contendo o grupo hidrofílico trimetilamônia é mais polar que de C_n'Me₃Cl

6 Apêndices.

6.1 Obtenção do grau de dissociação micelar a partir de medidas de FEM (GAILLON et al., 1999).

O potencial medido em soluções de tensoativos com concentração menor que a c.m.c. relaciona-se com sua concentração pela equação de Nernst (SERJEANT, 1984):

$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{2,3RT}{nF} \log C_t$	Equação 1.22
---	--------------

Sendo: ΔE = o potencial medido;

ΔE^0 = o potencial padrão da cela;

R = Constante universal dos gases;

T = temperatura (em K);

n = número de elétrons envolvidos na reação de óxi-redução;

F = constante de Faraday e

C_t = concentração total do tensoativo.

Acima da c.m.c., a concentração de moléculas de tensoativo livres (monômeros, Tens^+) é:

$\text{Tens}^+ = C_t - N_{ag} \text{ Mic}$	Equação A.1
--	-------------

Sendo: Tens^+ = concentração de monômeros do tensoativo e

Mic = concentração de micelas

De maneira similar, a concentração de contra-íons livres (Cl^-) é:

$\text{Cl}^- = \alpha C_t + (1 - \alpha) \text{Tens}^+$	Equação A.2
---	-------------

E os valores de potencial medidos pelo eletrodo seletivo são então dados por:

$\Delta E' = \Delta E^0 - \frac{2,3RT}{nF} \log[(\alpha C_t + (1 - \alpha)Tens^+)]$	Equação A.3
---	-------------

Quando C_t aumenta a valores muito acima da c.m.c., αC_t aumenta e $(1 - \alpha)Tens^+$ diminui, então, para C_t muito maior que a c.m.c.:

$\Delta E \cong \Delta E^0 - \frac{2,3RT}{nF} \log(\alpha C_t)$	Equação A.4
---	-------------

Ou:

$\Delta E \cong \Delta E^0 - \underbrace{\frac{2,3RT}{nF} \log(\alpha)}_{\Delta E'^0} - \frac{2,3RT}{nF} \log C_t$	Equação A.5
--	-------------

O que se observa em gráficos como o da Figura 3.15 (ΔE versus $\log(C_t)$) é a existência de duas retas, uma antes da c.m.c., e outra muito acima da c.m.c., paralela à primeira. A diferença entre os interceptos das duas retas é:

$\Delta E'^0 - \Delta E^0 = -\frac{2,3RT}{nF} \log(\alpha)$	Equação 1.24
---	--------------

Podendo, pela equação acima, ser calculado o valor de α .

6.2 O cálculo do número de agregação a partir das medidas potenciométricas.

O conjunto de equações empregadas para o cálculo do número de agregação a partir das medidas potenciométricas está reproduzido abaixo (MOROI et al, 1994) e é baseado no modelo de ação das massas.

O processo de formação de micelas monodispersas pode ser representado pelo equilíbrio:

Sendo: $Tens^+$ = íon tensoativo;

Mic = micela com número de agregação N_{ag} ;

Cl^- = contra-íon Cl^- e

N_{ci} = número de contra-íons associados à micela.

A constante de micelização K_n pode ser escrita como:

$K_n = \frac{[Mic]}{[Tens^+]^{N_{ag}} [Cl^-]^{N_{ci}}}$	Equação A.6
---	-------------

Sendo: $[Mic]$, $[Tens^+]$ e $[Cl^-]$ são as respectivas concentrações.

Para ser mantida a eletroneutralidade do meio, a seguinte equação tem que ser satisfeita:

$[Cl^-] - [Tens^+] - (N_{ag} - N_{ci})[Mic] = 0$	Equação A.7
--	-------------

O balanço de massa do íon tensoativo e do contra-íon são expressos, respectivamente, por:

$C_t = [Tens^+] + N_{ag}[Mic]$	Equação A.8
$C_t = [Cl^-] + N_{ci}[Mic]$	Equação A.9

Sendo: C_t = Concentração total do tensoativo

Combinando-se as equações acima, obtém-se:

$[Tens^+] = (1 - \frac{N_{ag}}{N_{ci}})C_t + \frac{N_{ag}}{N_{ci}}[Cl^-]$	Equação A.10
$[Cl^-] = (1 - \frac{N_{ci}}{N_{ag}})C_t + \frac{N_{ci}}{N_{ag}}[Tens^+]$	Equação 4.6

A constante de micelização (K_n) pode ser calculada a partir da c.m.c. pela seguinte equação (SHAH et al., 1999):

$1/K_n = 2N_{ag}(N_{ag} + N_{ci})(c.m.c.)^{N_{ag}+N_{ci}}$	Equação A.11
--	--------------

E N_{ci} , o número de contra-íons associados à micela, pode ser calculado a partir do valor do grau de dissociação (α) e de N_{ag} pela equação:

$\alpha = \frac{N_{ag} - N_{ci}}{N_{ag}}$	Equação A.12
---	--------------

As equações acima sugerem que as concentrações de cada espécie química podem ser calculadas a uma certa concentração de tensoativo, desde que sejam fornecidos três parâmetros da micelização: c.m.c., N_{ag} e α .

Essas equações também tornam possível obter, por cálculo, um valor de N_{ag} que melhor reproduza matematicamente a curva experimental da variação da concentração de íons Cl^- livres ($[Cl^-]$) em função da concentração total de tensoativo (C_t), curva essa obtida a partir das medidas potenciométricas utilizando-se eletrodo seletivo de Cl^- .

Tais cálculos foram feitos através de um “script” que utiliza o método de regressão não-linear, conforme implementado no programa estatístico S-PLUS 2000 Professional (Insightful Corporation, Seattle, USA).

Nesse “script” a concentração de cada espécie química presente no meio foi calculada iterativamente, mantendo-se fixos os valores da c.m.c. e α e variando-se o valor de N_{ag} até ser obtido o melhor ajuste possível entre os valores calculados de $[Cl^-]$ e os experimentais, pela minimização da soma dos quadrados dos resíduos.

6.3 O cálculo dos deslocamentos químicos do monômero e da micela por medidas de RMN de ^1H .

Os dados da RMN de ^1H foram tratados com base no modelo de ação das massas, desprezando os efeitos do contra-íon e assumindo a formação de micelas com um N_{ag} médio (BAZITO et al., 1997; CHACHATY, 1987):

Nesse equilíbrio, a constante de micelização, K_n , pode ser escrita como:

$K_n = \frac{\text{Mic}/c^0}{(\text{Tens}/c^0)^{N_{\text{ag}}}}$	Equação A.13
--	--------------

Sendo: Tens = concentração do monômero

Mic = concentração de micelas

c^0 = concentração do estado padrão ($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Rearranjando-se a equação acima se obtém:

$\frac{\text{Tens}}{c^0} = \left(\frac{\text{Mic}}{c^0} \right)^{\frac{1}{N_{\text{ag}}}} (K_n)^{\frac{1}{N_{\text{ag}}}}$	Equação A.14
---	--------------

Pode-se considerar que a “reação” de formação da micela como sendo formada por $(N_{\text{ag}} - 1)$ equilíbrios seguidos (formação de dímeros, trímeros, ..., n-meros), cada etapa tendo sua própria constante de equilíbrio: K_2 , K_3 , ..., K_{mic} . Se considerarmos essas $(N_{\text{ag}} - 1)$ constantes de equilíbrio iguais, teremos:

$K_2 = K_3 = \dots = K_{\text{mic}}$	Equação A.15
$K_n = K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_{\text{mic}}$	Equação A.16

Então K_{mic} será a raiz $(N_{\text{ag}} - 1)$ de K_n ou:

$K_n = K_{mic}^{N_{ag}-1}$	Equação A.17
----------------------------	--------------

Substituindo a Equação A.17 na Equação A.14 obtemos:

$\frac{Tens}{c^0} = \left(\frac{Mic}{c^0} \right)^{\frac{1}{N_{ag}}} K_{mic} \left(1 - \frac{1}{N_{ag}} \right)$	Equação A.18
--	--------------

A concentração total de tensoativo (C_t) é dada por:

$C_t = Tens + N_{ag} Mic$	Equação A.19
---------------------------	--------------

Se a troca dos monômeros entre a solução e a micela for rápida em relação à escala de tempo de RMN, isto é, $k_{troca} \gg |\delta_{mon} - \delta_{mic}|$, então o deslocamento químico observado, δ_{obs} , é dado por

$\delta_{obs} = \delta_{mon} \cdot \left(\frac{Tens}{C_t} \right) + \delta_{mic} \cdot \left(\frac{N_{ag} \cdot Mic}{C_t} \right)$	Equação 1.26
--	--------------

Sendo: δ_{Mon} = deslocamento químico do núcleo com o tensoativo livre e

δ_{Mic} = deslocamento químico do núcleo com o tensoativo micelizado.

Os valores de K , δ_{mon} e δ_{mic} são obtidos por regressão não linear, usando a estratégia da melhor estimativa seguinte (“*next best guess*”), g , descrita por Chaston (CHASTON, 1993).

$g_{(i)} = \frac{C_t}{[Tens + N_{ag} \cdot Mic]}$	Equação A.20
---	--------------

Para o primeiro valor de C_t , o primeiro valor de g é calculado através da seguinte equação:

$Mic = \frac{C_t}{N_{ag}}$	Equação A.21
----------------------------	--------------

Com o valor de $g(1)$, o valor de c_{mon} é calculado através da primeira equação desse apêndice. O segundo valor de Mic é obtido através da equação abaixo, que é usado para calcular $g(2)$ e assim por diante.

$Mic = g(1).Mic$	Equação A.22
------------------	--------------

As concentrações convergem para seus valores de equilíbrio quando $g \rightarrow 1$. Finalmente, neste modelo a c.m.c. é dada por

$c.m.c. = \frac{c^0}{K_{mic}}$	Equação 4.12
--------------------------------	--------------

Pode-se utilizar N_{ag} estimados para essa técnica, pois uma grande variação de N_{ag} (100%) resulta em pequenas variações de K_{mic} e c.m.c. (menos de 10%).

7 Referências Bibliográficas.

- ALARGOVA, R.G.; KOCHIJASHKY, I.I.; ZANA, R.; *Langmuir*, 14, 1575 (1998).
- ATTWOOD, D., FLORENCE, A.T. “*Surfactant Systems: Their Chemistry, Pharmacy and Biology*.” 1.ed., Chapman & Hall, London, 1983.
- BACALOGLU, R., BLASKO, A.; BUNTON, C. A., CERICHELLI, G., ORTEGA, F., *J. Phys. Chem.*, 94, 5062 (1990A);
- BACALOGLU, R., BLASKO, A., BUNTON, C.A., CERICHELLI, G., SHIRAZI, A. *Langmuir*, 7, 1107 (1991).
- BACALOGLU, R., BUNTON, C.A., CERICHELLI, G., ORTEGA, F. *J. Phys. Chem.*, 93, 1490 (1989).
- BACALOGLU, R.; BUNTON, C.A.; CERICHELLI, G.; ORTEGA, F. *J. Phys. Chem.*, 94, 5068 (1990B).
- BAZITO, R.C.; EL SEOUD, O.A.; BARLOW, G.K.; HALSTEAD, T.K. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*; 101, 1933 (1997).
- BERGSTRON, S.; OLOFSSON, G.; *Thermochim. Acta*; 109, 155 (1986).
- BERR, S.; JONES, R.R.M.; JOHNSON, J.S.Jr. *J. Phys. Chem.*; 96, 5611 (1992).
- BIRDI, K.S.; *Colloid Polym. Sci.*; 261, 45 (1983).
- BRAUN, S.; KALINOWSKI, H.-O.; BERGER, S. “*100 and More Basic NMR Experiments*”, 1.ed., VCH, Weinheim, 1996.
- BROGOITTI, W.B.; HOWALD, F.P.; DE 2309583 1973 Apud: SCIFINDER SCHOLAR. Disponível em: <http://www.cas.org/SCIFINDER/SCHOLAR>. Acesso em: 10 junho 2002.
- BROXTON, T.J.; CHRISTIE, J.R.D.; THEODORIDIS, D.; *J. Phys. Org. Chem.*, 6, 535 (1993).
- BUCKINGHAM, S.A.; GARVEY, C.J.; WARR, G.G. *J. Phys. Chem.*; 97, 10236 (1993).
- BUNTON, C.A.; *J. Mol. Liq.*; 72, 231 (1997).
- BUNTON, C.A. in RUBINGH, D.N.; HOLLAND, P.M. (eds.) “*Cationic Surfactant: Physical Chemistry*”, Dekker, New York, 1990.

- BUNTON, C.A.; NOME, F.; QUINA, F.H.; ROMSTED, L.S.; *Acc. Chem. Res.*; 24; 357 (1991).
- BUNTON, C.A.; SAVELLI, G. *Adv. Phys. Org. Chem.*, 22, 213 (1986).
- CANDAU, S.J. in ZANA, R. (ed.) "*Surfactant Solutions: New Methods of Investigation*", Marcel Dekker, New York, 1987.
- CASEY, M., LEONARD, J., LYGO, B., PROCTER, G. *Advanced Practical Organic Chemistry*. 1.ed. London: Blackie, 1990.
- CASTILLO, J.L. del; CZAPKIEWICZ, J.; PÉREZ, A.G.; RODRÍGUEZ, J.R.; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*; 166, 161 (2000).
- CAUSI, S., DE LISI, R., MILIOTO, S.; *J. Solution Chem.*; 20; 1031 (1991).
- CERICHELLI, G.; MANCINI, G.; LUCHETTI, L.; SAVELLI, G.; BUNTON, C. A.; *J. Phys. Org. Chem.*; 4; 71 (1991)
- CHACHATY, C.; *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*; 19; 183 (1987).
- CHASTON, S.; *J. Chem. Educ.*; 70; 879 (1993).
- CHATTERJEE, A.; MOULIK, S.P.; SANYAL, S.K.; MISHRA, B.K.; PURI, P.M.; *J. Phys. Chem.*; 105; 12823 (2001).
- CHAUDHURI, A.; LOUGHLIN, J.A.; ROMSTED, L.S.; YAO, J.; *J. Am. Chem. Soc.*; 115, 8351 (1993).
- CHEN, C. Y. S.; SWENSON, C. A.; *J. Phys. Chem.*; 73; 2999 (1969).
- CHEN, L.J.; LIN, S.Y.; HUANG, C.C.; *J. Phys. Chem. B*; 102, 102 (1998).
- CHEVALIER, Y., CHACHATY, C. *J. Phys. Chem.*, 89, 875 (1985).
- CRC Handbook of Chemistry and Physics; 78. ed, CRC Press, Boca Raton, 1997.
- DEROME, A. "*Modern NMR Techniques for Chemistry Research*.", Pergamon Press, Oxford, 1987.
- DILL, K.A. in MITTAL, K.L.; LINDMAN, B. (eds.) "*Surfactants in Solution*", vol. 1, Plenum Press, New York, 1984.
- DILL, K.A.; FLORY, P.J. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 78, 676 (1981).
- DORSHOW, R.B.; BUNTON, C.A.; NICOLI, D.F. *J. Phys. Chem.*, 87, 1409 (1983).
- DRIFFORD, M.; BELLONI, L.; DUBOIS, M.; *J. Colloid Interface Sci.*; 118, 50 (1987).

- DRUMMOND, C.J.; GRIESER, F.; HEALY, T.W.; *Faraday Discuss. Chem. Soc.*; 81; 95 (1986).
- EATON, G., SYMONS, M.C.R., RASTOGI, P.P.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*; 85; 3257 (1989).
- EL SEOUD, O.A.; *J. Mol. Liq.*; 72; 85 (1997).
- EL SEOUD, O.A.; BLASCO, A.; BUNTON, C.A.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 99, 1214 (1995).
- ELSMORE, R.; HOUGHTON, M.P. GB 2354771 2001 Apud: SCIFINDER SCHOLAR. Disponível em: <http://www.cas.org/SCIFINDER/SCHOLAR>. Acesso em: 10 junho 2002.
- ELWORTHY, P.H.; FLORENCE, A.T.; MACFARLANE, C.B. “*Solubilization by Surface Active Agents*”, Chapman & Hall, London, 1968.
- EVANS, D. F.; ALLEN, M.; NINHAM, B. W.; FOUDA, A.; *J. Solution Chem.*; 13; 87 (1984).
- EVANS, D.F.; WENNERSTRÖM, H.; “*The Colloidal Domain. Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet.*”, 2.ed., Wiley-VCH, New York, 1999.
- EVANS, H.C. *J. Chem. Soc.*, 579 (1956).
- FARAH, J.P.S. *Tese de Doutorado*, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1988.
- FENDLER, J.H. “*Membrane Mimetic Chemistry*”, Wiley-Interscience, New York, 1982.
- FENDLER, J.H.; FENDLER, E.J. “*Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*”, Academic Press, New York, 1975.
- FRAHM, J., DIEKMANN, S., HAASE, A.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*; 84; 566 (1980).
- GAILLON, L.; HAMIDI, M.; LELIÈVRE, J.; GABORIAUD, R.; *J Chim Phys*, **94**, 707 (1997).
- GAILLON, L.; HAMIDI, M.; LELIÈVRE, J.; GABORIAUD, R.; *J. Colloid Interface Sci.*; 213, 287 (1999).
- GEER, R.D.; EYLAR, E.H.; ANACKER, E.W. *J. Phys. Chem.*, 75, 369 (1971)
- GONZÁLEZ-PÉREZ, A.; CASTILLO, J.L. del; CZAPKIEWICZ, J.; RODRÍGUEZ, J.R.; *J. Phys.Chem. B*; 105; 1720 (2001A).

- GONZÁLEZ-PÉREZ, A.; CZAPKIEWICZ, J.; CASTILLO, J.L. del; RODRÍGUEZ, J.R.; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 193; 129 (2001B).
- GRIESER, F.; DRUMMOND, C.J.; *J. Phys. Chem.*; 92; 5580 (1988).
- GRIME, J.K. "Analytical Solution Calorimetry" John Wiley & Sons, New York, 1979.
- GROSMAIRE, L.; CHORRO, M.; CHORRO, C.; PARTYKA, S.; ZANA, R.; *J. Colloid Interface Sci.*; 246, 175 (2002).
- GRUEN, D. W. R. *Progr. Colloid Polym. Sci.*; 70; 6 (1985).
- GU, G.; YAN, H.; CHEN, W.; WANG, W.; *J. Colloid Interface Sci.*; 178, 614 (1996).
- GUNNARSSON, G.; JONSSON, B.; WENNERSTRON, H. *J. Phys. Chem.*, 84, 3114 (1980).
- HALL, D.G. *J. Phys. Chem.*, 91, 4287 (1987).
- HANSSON, P.; ALMGREN, M.; *Langmuir*; 10; 2115 (1994).
- HARTLEY, G.S. *Kolloid Z.*, 88, 22 (1939)
- HIEMENZ, P.C., RAJAGOPALAN, R. "Principles of colloid and surface chemistry." 2.ed., Marcel Dekker, New York, 1986.
- HOU, M.J.; KIM, M.; SHAH, D.O.; *J. Colloid Interface Sci.*, 123; 398 (1988).
- HUELSEKOPF, M.; LUDWIG, R.; *Mag. Res. Chem.*; 39; 127 (2001).
- HUNTER, R.J. "Foundations of Colloid Science" V.1; Oxford University Press, Oxford, 1986.
- JADA, A.; LANG, J.; ZANA, R.; MAKHKOUFI, R.; HIRSCH, E.; CANDAU, S.J.; *J. Phys. Chem.*; 94; 381 (1990a).
- JADA, A.; LANG, J.; ZANA, R.; MAKHKOUFI, R.; HIRSCH, E.; CANDAU, S.J.; *J. Phys. Chem.*; 94; 387 (1990b).
- JOHNSON, B.; NILSSON, P.G.; LINDMAN, B.; GULDBRAND, L.; WENNERSTÖM, H. in MITTAL, K.L.; LINDMAN, B. (ed.) "Surfactants in Solution", vol. 1, Plenum Press, New York, 1984.
- KAMINSKI, J.M.; LINFIELD, W.M.; US766771 1977 Apud: SCIFINDER SCHOLAR. Disponível em: <http://www.cas.org/SCIFINDER/SCHOLAR>. Acesso em: 10 junho 2002.

- KAMINSKI, J.M.; LINFIELD, W.M.; US936462 1979 Apud: SCIFINDER SCHOLAR. Disponível em: <http://www.cas.org/SCIFINDER/SCHOLAR>. Acesso em: 10 junho 2002.
- KITANO, FUJII, A. JP 2001097840 2001 Apud: SCIFINDER SCHOLAR. Disponível em: <http://www.cas.org/SCIFINDER/SCHOLAR>. Acesso em: 10 junho 2002.
- KOLLMAN, P.; *Chem. Rev.*; 93; 2395 (1993).
- KOPPEL, D.E. *J. Chem. Phys.*, 57, 4841 (1972).
- KRIVOSHEIN, Y.S.; RUD'KO, A.P.; RU 2161961 2001 Apud: SCIFINDER SCHOLAR. Disponível em: <http://www.cas.org/SCIFINDER/SCHOLAR>. Acesso em: 10 junho 2002.
- LAFRANCE, D.; MARION, D.; PÉZOLET, M.; *Biochem.*; 29; 4592 (1990).
- LEIBNER, J.E., JACOBUS, J. *J. Phys. Chem.*, 81, 130 (1977).
- LEVY, G.C., KOMOROSKI, R.A., HALSTEAD, J.A.; *J. Am. Chem. Soc.*; 96; 5456 (1974).
- LIANOS, P.; ZANA, R. *J. Colloid Interface Sci.*, 88, 594 (1982).
- LYAPUNOV, N.A.; BOBYLEVA, L.G.; IVANOV, L.V.; GRETSKII, V.M.; KRIVOSHEIN, Y.S.; RUD'KO, A.P.; *Farmatsya*, 33; 13 (1984A) Apud: SCIFINDER SCHOLAR. Disponível em: <http://www.cas.org/SCIFINDER/SCHOLAR>. Acesso em: 10 junho 2002.
- LYAPUNOV, N.A.; BOBYLEVA, L.G.; IVANOV, L.V.; GRETSKII, V.M.; CHUEVA, I.N.; RUD'KO, A.P.; *Farmatsya*, 33; 26 (1984B) Apud: SCIFINDER SCHOLAR. Disponível em: <http://www.cas.org/SCIFINDER/SCHOLAR>. Acesso em: 10 junho 2002.
- LYAPUNOV, N.A.; BOBYLEVA, L.G.; ZHDANOV, R.I.; TSYMBAL, L.V.; LYAPUNOVA, O.A.; *Khim.-Farm. Zh.*, 20; 611 (1986) Apud: SCIFINDER SCHOLAR. Disponível em: <http://www.cas.org/SCIFINDER/SCHOLAR>. Acesso em: 10 junho 2002.
- LIMANOV, V.E., EPSHTEIN, A.E., YASKUSHKIN, M.I., TELEGIN, M. YU., KOTOV, V., FEDEROVA, T.A., SKVORTSOVA, E.K., *Khim.-Farm. Zh.*; 15; 28 (1981)
- LINDMAN, B. in TADROS, T.F. (ed.) "*Surfactants*", Academic Press, London, 1984.

- LINDMAN, B.; SÖDERMAN, O.; WENNERSTRÖM, H. in ZANA, R. (ed.)
"Surfactant Solutions: New Methods of Investigation", Marcel Dekker,
 New York, 1987.
- LINDMAN, B.; BRUN, B. *J. Colloid Interface Sci.*, 42, 388 (1973).
- LINDMAN, B.; PUYAL, M.C.; KAMENKA, N.; BRUN, B.; GUNNARSSON, G.
J. Phys. Chem., 86, 1702 (1982).
- LINDMAN, B.; SODERMANK, O.; WENNERSTÖM, H. IN ZANA, R. (ed.)
"Surfactant Solutions: New Methods of Investigation", Marcel Dekker,
 New York, 1987.
- LINDMAN, B., WENNERSTROM, H., GUSTAVSSON, H., KAMENKA, N.,
 BRUN, B., *Pure Appl. Chem.*, 52, 1307 (1980).
- LUDWIG, R.; O., WINTER, R.; WEINHOLD, F.; FARRAR, T. C.; *J. Phys.*
Chem. B; 102, 9312 (1998).
- MAJHI, P.R.; MOULIK, S.P.; *Langmuir*, 14, 3986 (1998)
- MAKHLOUFI, R.; HIRSCH, E.; CANDAU, S. J.; BINANA-LIMBELE, W.;
 ZANA, R; *J. Phys. Chem.*; 93; 8095 (1989).
- MALLIARIS, A.; LANG, J.; ZANA, R. *J. Colloid Interface Sci.*, 110, 237 (1986)
- MALLIARIS, A.; MOIGNE, J.L.; STURM, J.; ZANA, R.; *J. Phys. Chem.*; 89,
 2709 (1985).
- MANOV, G.G.; BATES, R.G.; HAMER, W.J.; ACREE, S.F. *J. Am. Chem.*
Soc., 65, 1765 (1943).
- MCCONNELL, M.L.; *Anal. Chem.*; 53; 1007 (1981).
- MCGINNIS, T. P.; WOOLLEY, E. M.; *J. Chem. Thermodynamics*; 29; 401
 (1997).
- MEHRIAN, T.; KEIZER, A. de; KORTEWEG, A.J.; LYKLEMA, J.; *Colloids and*
Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects; 71; 255 (1993).
- MENGER, F.M.; *Acc. Chem. Res.*, 12, 111 (1979a).
- MENGER, F.M.; *J. Phys. Chem.*, 83, 893 (1979b).
- "Merck Index"*, 11. ed., Rahway, 1989.
- MEYLAN, W.M.; HOWARD, P.H.; *J. Pharm. Sci.*; 84, 83 (1995).
- MIYAZAWA, T.; SHIMANOUCI, T.; MIZUSHIMA, S.; *J. Chem. Phys.*; 29;
 611 (1958).

- MOROI, Y.; *"Micelles: Theoretical and applied aspects."*, 1.ed.; Plenum Press; New York; 1992.
- MOROI, Y.; MATSUOKA, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; 67; 2057 (1994).
- MOULIK, S.P.; HAQUE, E.M.; JANA, P.K.; DAS, A.R.; *J. Phys. Chem*; 100; 701 (1996).
- MUKERJEE, P. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1, 241 (1967).
- MUKERJEE, P.; MISELS, K.J. *Natl. Stand. Ref. Data Ser. US Natl. Bur. Stand*, 36, 1971.
- MULLER, N.; SIMSOHN, H. *J. Phys. Chem.*, 75, 942 (1971).
- MUZYCZKO, T.M.; SHORE, S.; LOBODA, J.A.; *J. Amer. Oil Chem. Soc.*; 45; 720 (1968).
- MYERS, D. *"Surfaces, Interfaces, and Colloids. Principles and Applications."*, 2.ed., Wiley-VCH, New York, 1999.
- MYSELS, K.J. *J. Colloid Sci.*; 10, 507 (1955).
- NAKAMURA, H.; SHIMADA, M.; TAKEUCHI, K.; UJIHARA, M. JP 10316544 1998 Apud: SCIFINDER SCHOLAR. Disponível em: <http://www.cas.org/SCIFINDER/SCHOLAR>. Acesso em: 10 junho 2002.
- NEIDELMAN, S. L. in ROSEN, M. J. (Ed.), "Surfactants in Emerging Technologies", Marcel Dekker, New York, 1987.
- NOVAKI, L.P. Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo (1995).
- NOVAKI, L.P.; EL SEOUD, O.A.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; 1, 1957 (1999).
- NOVAKI, L.P.; EL SEOUD, O.A.; *Langmuir*; 16; 35 (2000).
- OKANO, L.T. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo (1993).
- OKANO, L.T.; EL SEOUD, O.A.; HALSTEAD, T.; *Colloid Polym. Sci.*; 275; 138 (1997)
- OKANO, L. T.; QUINA, F. H.; EL SEOUD, O. A.; *Langmuir*, 16; 3119 (2000).
- OHSUMI, S.; INOUE, M.; KAWAGUCHI, T.; MAMADA, A.; SAKAI, T.; TAKAHASHI, M. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 11083769 A2 1999
- OSUGI, j.; SATO, M.; IFUKU, N.; *Rev. Phys. Chem. Japan*; 35; 32 (1965).
- OTTEWILL, R.H. IN TADROS, T.F. (ed.) "Surfactants", Academic Press, London, 1984.

- PAREDES, S.; TRIBOUT, M.; FERREIRA, J.; LEONIS, J.; *Colloids Polym. Sci.*; 254; 637 (1976).
- PAULA, S.; SÜS, W.; TUCHTENHAGEN, J.; BLUME, A. *J. Phys. Chem*; 99; 11742 (1995).
- PEDRO, R. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo (2001).
- PERRIN, D.D., ARMAREGO, W.L.F. "*Purification of Laboratory Chemicals*", 3.ed. Pergamon Press, Oxford, 1988.
- PERUSSI, J.R.; YUSHMANOV, V.E.; MONTE, S.C.; IMASATO, H.; TABAK, M.; *Physiol. Chem. Phys. Med. NMR*; 27; 1 (1995).
- PHILLIPS, J.N.; *Trans. Faraday Soc.*, 51, 561 (1955).
- PIRES, P.A.R. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo (1995).
- QUINA, F.H.; ALONSO, E.O.; FARAH, J.P.S.; *J. Phys. Chem.*; 99; 11708 (1995).
- REEKMANS, S.; SCHRYVER, F.C. "*Fluorescence Quenching in the Study of Micellar Systems*", in Schneider, H.-J.; Dürr, H. (ed.) "*Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry*", VCH, Weinheim, 1991.
- REISS-HUSSON, F.; LUZZATI, V. *J. Phys. Chem.*, 68, 3504 (1964).
- RODRIGUEZ, J. R.; CZAPKIEWICZ, J.; *Colloids Surf. A*; 101; 107 (1995).
- ROELANTS, E.; GELADE, E.; VAN DER AUWERAER, C.Y.; DE SCHRYVER, F.C. *J. Colloid Interface Sci.*, 96, 288 (1983).
- ROSEN, M.J. "*Surfactants and Interfacial Phenomena*". 2. ed. John Wiley & Sons, New York, 1989.
- ROSEN, M. J.; LI, F.; MORRAL, S. W.; VERSTEEG, D. J.; *Environ. Sci. Technol.*; 35; 954 (2001).
- RÓŻYCKA-ROSZAK, B.; CIERPICKI, T.; *J. Colloid Interface Sci.*; 218; 529 (1999).
- RUF, H.; GEORGALIS, Y.; GRELL, E.; *Methods Enzymol.* , 172, 364 (1989).
- SCHWEITZER-STENNER, R., SIELER, G., MIRKIN, N.G., KRIMM, S. *J. Phys. Chem. A*, 102, 118 (1998).
- SEMMLER A., KOHLER, H. H.; *J. Colloid Interface Sci.*; 218; 137 (1999).

- SEPÚLVEDA, L.; CORTÉS, J.; *J. Phys. Chem.*; **89**; 5322 (1985).
- SERJEANT, E.P. "*Potentiometry and Potentiometric Titrations*", John Willey & Sons, New York, 1984.
- SHAH, S.S.; SAEED, A.; SHARIF, Q.M.; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*; **155**; 405 (1999).
- SHEDLOVSKY, T.; SHEDLOVSKY, L. *Tech. Chem. N.Y.*, **1**(2A), 163 (1971).
- SHINODA, K.; NAKAGAWA, T.; TAMAMUSHI, B.; ISEMURA, T. "*Colloidal Surfactants*"; Academic Press, New York, 1963.
- SINGH, L.R.; BABADUR, P.; SRIVASTAVA, S.N. *Colloid Polym. Sci.*, **253**; 769 (1975).
- SINGLETON, T.E.; US 5741338 A 1998 Apud: SCIFINDER SCHOLAR. Disponível em: <http://www.cas.org/SCIFINDER/SCHOLAR>. Acesso em: 10 junho 2002.
- SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C.; "*Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*", 5.ed, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1994.
- SMITH, G.D. in MITTAL, K.L. (ed.) "*Solution Chemistry of Surfactants*", Vol. 1, Plenum Press, New York, 1979.
- STIGTER, D.; *J. Phys. Chem.* **78**, 2480 (1974).
- STOCK, R.S.; RAY, W.H.; *J. Polym. Sci. :Polym. Phys.*, **23**, 1393 (1985).
- SUPPAN, P.; GHONEIM, N. "*Solvatochromism*", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997.
- SYMONS, M.C.R.; *J. Mol. Structure*; **297**; 133 (1993).
- TADA, E.B.; NOVAKI, L.P.; EL SEOUD, O.A.; *J. Phys. Org. Chem.*; **13**; 679 (2000).
- TADA, E.B.; NOVAKI, L.P.; EL SEOUD, O.A.; *Langmuir*, **17**; 652 (2001).
- TADROS, T.F. in TADROS, T.F. (Ed.), "*Surfactants*", Academic Press, New York, 1984.
- TAMURA, M.; ONO, M.; WATANABE, T. JP 09255988 1997 Apud: SCIFINDER SCHOLAR. Disponível em: <http://www.cas.org/SCIFINDER/SCHOLAR>. Acesso em: 10 junho 2002.
- TANFORD, C. "*The hydrophobic effect: Formation of micelles and biological membranes.*", 2.ed., Krieger, Florida, 1991.

- THOMSEN, E.G.; MCCUTCHEON, J.W. "Soaps and Detergents", Mc Nair-Dorland, New York, 1949.
- TSUBONE, K.; ROSEN, M. J.; *J Colloid Interface Sci.*, 244, 394 (2001).
- UMEMURA, J.; MANTSCH, H.H.; CAMERON, D.G.; *J. Colloid Interface Sci.*; 83, 558 (1981).
- UZU, Y.H., SAITO, Y., YOKOI, M.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; 62; 1370 (1989).
- VIKINGSTAD, E.; SKAUGE, A.; HOILAND, H.; *J. Colloid Interface Sci.*; 66; 240 (1978).
- VIKINGSTAD, E.; SØETERSDAL, H.; *J. Colloid Interface Sci.*; 77; 407 (1980).
- VITTA, M.F.; CARR, P.W.; *J. Phys. Chem. B*; 102; 1888 (1998).
- WALDERHAUG, H., SODERMAN, O., STILBS, P.; *J. Phys. Chem.*; 88; 1655 (1984).
- WHITE, P.; BENSON, G.C.; *J. Phys. Chem.*; 64; 599 (1960).
- ZANA, R. *J. Colloid Interface Sci.*; 78; 330 (1980).
- ZANA, R. IN ZANA, R. (ed.) "Surfactant Solutions: New Methods of Investigation", Marcel Dekker, New York, 1987.
- ZANA, R. *J. Colloid Interface Sci.*; 246; 182 (2002).
- ZIELINSKI, R.; IKEDA, S.; NOMURA, H.; KATO, S.; *J. Colloid Interface Sci.*; 129; 175 (1989).

CURRICULUM VITAE

NOME: Paulo Augusto Rodrigues Pires

LOCAL E DATA DE NASCIMENTO: Itatiba/SP - 27 de Novembro de 1.961.

EDUCAÇÃO:

Segundo Grau:

Colégio Técnico Industrial “Conselheiro Antônio Prado”, Campinas/SP. **1979**
Técnico Bioquímico.

Graduação:

Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP, São Paulo/SP. **1986**
Farmaceutico-Bioquímico, modalidade fármaco e medicamentos

Pós-graduação:

Instituto de Química da USP, São Paulo/SP. **1995**.
Mestrado em Química Orgânica.

OCUPAÇÃO:

Especialista em Laboratório, Instituto de Química da USP, 1981 até o presente.

PUBLICAÇÕES:

FT-IR and ^1H NMR studies on the structure of water solubilized by reverse aggregates of calcium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate in organic solvents. Novaki, L.P.; Pires, P.A.R.; El Seoud, O.A.; Colloid Polymer Sci., 278, 143-149 (2000).

Teaching Practical Kinetics. El Seoud, O. A.; El Seoud, M. I.; Pires, P. A. R.; Takashima, K.; Educ. Chem., 34, 22 (1997).

Kinetics and Mechanism of the Imidazole-Catalyzed Hidrolysis of Substituted N-Benzoylimidazoles; El Seoud, O. A.; Menegheli, P.; Pires, P. A. R.; Kiyan, N. Z.; J. Phys. Org. Chem., 7, 431 (1994).

Proton Magnetic Ressonance Study of the Deuterium-Protium Fractionation in Aqueous Solution of Alkali Metal Chlorides; El Seoud, O. A.; El Seoud, M.I.; Pires, P. A. R.; Farah, J. P. S.; J. Phys. Chem., 88, 2669 (1984).