INSTITUTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

NOVOS TENSOATIVOS CATIÔNICOS: EFEITOS DA ESTRUTURA DO GRUPO HIDROFÍLICO SOBRE ADSORÇÃO E AGREGAÇÃO EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Susana Shimizu
Tese de Doutorado

Prof. Dr. Omar A. El Seoud
Orientador

SÃO PAULO
30 de julho de 2004

DEDALUS - Acervo - CQ

30100010928

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

Shimizu, Susana
S556n Novos tensoativos catiônicos : efeitos da estrutura do grupo hidrofílico sobre adsorção a agregação em soluções aquosas / Susana Shimizu. -- São Paulo, 2004.
145p.

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

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

547.13 CDD

"Novos tensoativos catiônicos: efeitos da estrutura do grupo hidrofílico sobre adsorção e agregação em soluções aquosas"

SUSANA SHIMIZU

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.

Aprovado(a) por:

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

Prof. Dr. MAURÍCIO DA SILVA BAPTISTA
IQ – USP

Profa. Dra. DENISE FREITAS SIQUEIRA PETRI
IQ – USP

Prof. Dr. MARCELO HENRIQUE GEHLEN
IQ SC – USP

Profa. Dra. ROSÂNGELA ITRI
IF – USP

SÃO PAULO
06 de OUTUBRO 2004

À meus pais, meu irmão e minha avozinha, pelo amor incondicional...

Ainda pior que a convicção do não, é a incerteza do talvez, é a desilusão de um quase!

É o quase que me incomoda, que me entristece, que me mata trazendo tudo que poderia ter sido e não foi.

Luiz Fernando Veríssimo

Agradecimentos

Ao Prof. Omar A. El Seoud pela oportunidade, paciência e orientação.

Ao Prof. Tom Halstead e a Heather Fish (Universidade de York, Inglaterra) pelo auxílio nas medidas de RMN. Aos Profs. Iolanda Cuccovia e Hernan Chaimovich pela gentileza de colocar a nossa disposição o eletrodo seletivo e o microcalorímetro. Ao Flávio (USP-SP) pela ajuda no uso do microcalorímetro. Ao Prof. Watson Loh e ao Rodrigo (Unicamp) pelo auxílio nas medidas de calorimetria.

Ao Prof. Josef Wilhem Baader (IQ-USP) pelas discussões em nossos seminários de grupo e pela contribuição com a minha "caixinha".

Ao Paulinho pela colaboração nas medidas de RMN, espalhamento e pela ajuda com os aparelhos, computadores e etc.

Ao pessoal da Central Analítica e da Secretaria de Pós-Graduação pelo auxílio e paciência.

Ao CNPq e Fapesp pela bolsa de doutoramento e por ter proporcionado auxílio financeiro ao nosso laboratório e ao IQ-USP.

Ao Bruno e Diogo que me ajudaram na purificação dos ácidos carboxílicos.

Ao meu irmãozinho pela ajuda com os desenhos.

Ao pessoal do laboratório pelas festas, bolos e pelo saudável ambiente de trabalho: Ana, Cezar, Clarissa, Erika, Naiara, Paulo, Priscila, Reinaldo e Valdinéia. Em especial à Erika pela paciência e pelos ensinamentos nestes nove anos de convívio e à Clarissa e Naiara pelos conselhos e ajuda nos momentos difíceis.

À Paula e Lilianne pelos churrascos e videokê. Aos amigos Neto, Patrícia e Ricardo pelo apoio e pelas "baladas".

Às minhas tias: Célia, Ivone, Maria e Marina pelo carinho e compreensão. À minha avozinha, meus pais e meu irmão pelo apoio, confiança e pela total liberdade no caminho escolhido.

Finalmente, especialmente a Deus pela minha existência e por ter colocado pessoas maravilhosas na minha vida.

Resumo

Foram sintetizadas duas séries de tensoativos catiônicos de estruturas gerais R***CONH(CH$_2$)$_2$***-N$^+$(CH$_3$)$_3$ Cl$^-$ e R***CONH(CH$_2$)$_2$***-N$^+$(CH$_3$)$_2$-CH$_2$-C$_6$H$_5$ Cl$^-$, sendo RCO uma cadeia acílica contendo 10, 12, 14 e 16 átomos de carbono.

Estes tensoativos foram sintetizados pela reação do ácido carboxílico puro com N,N-dimetiletilenodiamina resultando na amidoamina correspondente. A quaternização desta última foi feita pela reação com cloreto de benzila ou com iodeto de metila. Os iodetos foram convertidos nos correspondentes cloretos por troca-iônica.

A localização média da interface micelar e a conformação do grupo hidrofílico na micela foram investigadas por IV e RMN. A adsorção na interface solução-ar e a micelização foram estudadas por diversas técnicas: calorimetria, condutância, FEM (força eletromotriz), IV de FT, RMN e tensão superficial. Os resultados foram comparados com os de tensoativos catiônicos comuns, como R'N$^+$(CH$_3$)$_3$R" Cl$^-$, sendo R' = grupo alquílico contendo de 10 a 16 carbonos e R" = um grupo metila ou benzila.

A adsorção e a micelização dos tensoativos contendo o "espaçador" (CONH-CH$_2$-CH$_2$) são mais favoráveis. Os valores de ΔG^o_{ads} e ΔG^o_{mic} mais negativos para estes tensoativos, refletem principalmente a transferência mais favorável do grupo polar da solução aquosa para a interface solução/ar e/ou para a micela. Isto ocorre devido à formação de ligações de H, diretas e/ou via água, entre os grupos amida dos monômeros de tensoativo na interface e micela. As diferenças nos valores de $\Delta G^0_{cabeça+CH3}$ dos tensoativos com e sem o grupo amida na adsorção ($\Delta\Delta G^0_{ads\ cabeça+CH3}$ = -17.2 kJ mol^{-1}) e micelização ($\Delta\Delta G^0_{ads\ cabeça+CH3}$ = -5 a -7 kJ mol^{-1}) estão de acordo com a energia de ligações de H fracas.

Os resultados de IV de FT e RMN de ^{1}H comprovaram a formação destas ligações de H e indicaram que a carbonila está presente na interface e o grupo benzila está voltado para o interior da micela.

Abstract

Two series of cationic surfactants have been synthesized: benzyl-(2-acylaminoetil)dimethylammonium chlorides, R***CONH(CH$_2$)$_2$***-$N^+(CH_3)_3$ Cl^-, and (2-acylaminoethyl)dimethylammonium chlorides, R***CONH(CH$_2$)$_2$***-$N^+(CH_3)_2$-CH_2-C_6H_5 Cl^-, where RCO refers to an acyl group with 10, 12, 14 and 16 carbon atoms.

These surfactants were obtained by reacting chromatographically pure carboxylic acids with N,N-dimethylethylenediamine to give an intermediate amidoamine. The latter was quaternized with benzyl chloride or methyl iodide. Surfactants with iodide counter-ion were transformed into the corresponding chlorides by ion exchange on a macro-porous resin.

The average position of micellar interface and conformation of the head-group were studied by FTIR and NMR. A multi-technique approach has been employed in order to study the effects of the presence of the "spacer" group (-CONH-CH_2-CH_2) on the adsorption and aggregation of these surfactants. The techniques employed were: calorimetry, conductance and EMF measurements, FTIR, NMR, surface tension, and light scattering.

Surfactants with the spacer group (CONH-CH_2-CH_2) have more favorable Gibbs free energies of adsorption and/or micellization due to the more favorable transfer of the head-group from bulk phase to the interface and/or the micelle. This is attributed to the formation of direct, and/or water-mediated H-bonding between the surfactant amide groups. Differences in values of $\Delta G^0_{\text{Head-group+CH3}}$ of surfactants with and without spacer group ($\Delta\Delta G^0_{\text{ads Head-group+CH3}}$ = -17.2 kJ mol^{-1} and $\Delta\Delta G^0_{\text{ads Head-group+CH3}}$ = -5 a -7 kJ mol^{-1} for adsorption and/or micellization, respectively) are in agreement with weak hydrogen bonding.

Additional evidence for H-bond formation and for the (average) conformation of the benzyl head-group in the micelle was provided by FTIR and NMR data. The former showed that the amide group is highly hydrated, whereas the latter showed shielding/deshielding of the methylene groups of the surfactant hydrophobic tail, in agreement with a conformation in which the benzyl group is "bent" toward the micellar interior.

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

Símbolos e abreviaturas

α_{mic} = grau de dissociação da micela do tensoativo

β_{mic} = grau de associação da micela do tensoativo (β_{mic} = 1- α_{mic})

χ = fração molar

χ_{cmc} = cmc expressa em fração molar

δ = deslocamento químico, ppm (RMN)

λ = comprimento de onda, nm

γ = tensão superficial, dyn cm^{-1}

γ_0 = tensão superficial do solvente, dyn cm^{-1}

γ_{cmc} = tensão superficial na cmc, dyn cm^{-1}

κ = condutividade específica, μS cm^{-1}

π = pressão de superfície = γ_0 - γ

$\nu_{C=O}$ = frequência de estiramento da carbonila, cm^{-1} (IV)

ϕ = fração de volume do tensoativo

λ_{X^-} = condutância equivalente do íon X^-

Γ = concentração de excesso de superfície do tensoativo

A_{min} = área mínima por molécula de tensoativo na interface solução aquosa/ar, nm^2

B = coeficiente virial

cmc = concentração micelar crítica

C_nABzMe_2Cl = cloreto de benzil-(2-acilaminoetil)-dimetilamônio

C_nAMe_3Cl = cloreto de (2-acilaminoetil)-trimetilamônio

C_nAMe_2 = (2-dimetilaminoetil)amidas

$C_n'BzMe_2Cl$ = cloreto de benzildimetilalquilamônio

$C_n'Me_3Cl$ = cloreto de trimetilalquilamônio

COSY = "*Correlation Spectroscopy*" (RMN)

$f_\pm$ = coeficiente de atividade médio (ânion/cátion)

FEM = força eletromotriz de uma cela elétrica reversível

HETCOR = "*Hetero-nuclear Correlation*" (RMN)

HMQC = "*heteronuclear multiple quantum coherence*" (RMN)

Hz = hertz

J = constante de acoplamento spin-spin (RMN), em Hz

N_{ag} = número de agregação da micela do tensoativo

N_{AV} = número de avogrado ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas mol^{-1})

N_{CH2} = número de 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

ppm = partes por milhão

r = coeficiente de correlação

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

T = temperatura

T_2 = tempo de relaxação transversal

T_R = tempo de retenção

$Tens^+$ = íon hidrofóbico de tensoativo catiônico.

Índice geral

1 Introdução 1

1.1 Estrutura e classificação dos tensoativos *1*

1.2 Adsorção e agregação dos tensoativos em solução aquosa *3*

1.2.1 Propriedades dos agregados em solução aquosa 9

1.2.2 Modelos termodinâmicos do processo de micelização 11

1.3 Métodos experimentais de caracterização dos agregados de tensoativos em solução aquosa *15*

1.3.1 Concentração micelar crítica, cmc, e área mínima por molécula na interface solução/ar por tensão superficial 15

1.3.2 Cmc e grau de dissociação, α_{mic}, por condutância 18

1.3.3 Cmc, α_{mic} e N_{ag} por potenciometria 19

1.3.4 Cmc e entalpia de micelização, ΔH^{o}_{mic}, por calorimetria 22

1.3.5 Estudo da agregação por Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H e ^{13}C 23

1.4 Tensoativos derivados de (2-Dimetilaminoetil)amida *25*

1.5 Ligações de hidrogênio *27*

2 Objetivos 28

3 Materiais e Métodos 29

3.1 Solventes e Reagentes *29*

3.2 Equipamentos *30*

3.3 Troca iônica *32*

3.4 Purificação dos ácidos carboxílicos *32*

3.4.1 Esterificação dos ácidos carboxílicos 32

3.4.2 Cromatografia gás-líquido 33

3.5 Sínteses *34*

3.5.1 Síntese das (2-dimetilaminoetil)amida de ácidos carboxílicos – amidoaminas, $RCONH(CH_2)_2\text{-}N(CH_3)_2$ 34

3.5.2 Síntese dos cloretos de benzil-(2-acilaminoetil)-dimetilamônio, C_nABzMe_2Cl 39

3.5.3 Síntese dos cloretos de 2-(acilaminoetil)-trimetilamônio, C_nAMe_3Cl 44

3.5.4 Síntese de Decilisetionato de sódio, $C_{10}IsNa$ 50

3.6 Técnicas utilizadas no estudo da adsorção e agregação dos tensoativos em solução aquosa *51*

3.6.1 Concentração micelar crítica, cmc, e área mínima por molécula na interface solução/ar por tensão superficial 51

3.6.2 Cmc e grau de dissociação, α_{mic}, por condutância 52

3.6.3 Cmc e α_{mic}, por potenciometria 53

3.6.4 Cmc e entalpia de micelização, ΔH^0_{mic}, por calorimetria 54

3.6.5 Estudo da agregação de tensoativo por IV de FT 56

3.6.6 Estudo da agregação por RMN de ^1H e ^{13}C 57

4 Resultados e Discussão 59

4.1 Síntese *59*

4.2 Atribuição dos espectros *61*

4.3 Propriedades das soluções aquosas dos tensoativos sintetizados *65*

4.3.1 Conformação do tensoativo na micela 66

4.3.2 Adsorção na interface solução/ar 81

4.3.3 Agregação em soluções aquosas: um estudo multi-técnica 85

4.3.4 Constante de equilíbrio de formação da micela, K, número de agregação, N_{ag}, hidratação do monômero por RMN de ^1H e ^{13}C 117

5 Conclusões 134

6 Referências 136

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Solvatação da molécula de tensoativo pela água 3
Figura 1.2 – Efeito da adsorção dos tensoativos na interface de uma gota de água sobre a superfície de uma substância lipofílica 4
Figura 1.3 – Dependência do formato do agregado micelar sobre a geometria da molécula de tensoativo 5
Figura 1.4 – "Modelo de Gruen" de uma micela globular de dodecil-sulfato de sódio (SDS) 6
Figura 1.5 - Representação esquemática de uma micela aquosa de um tensoativo catiônico. 7
Figura 1.6 – Variação das diversas propriedades físico-químicas da solução aquosa em função da concentração de tensoativo 8
Figura 1.7 - Representação esquemática dos diversos processos que levam à diminuição da energia livre de soluções aquosas de tensoativos 9
Figura 1.8 - Gráfico típico da variação do potencial medido, ΔE, em função do log[$C_{12}ABzMe_2Cl$] 20
Figura 1.9 – Anisotropia diamagnética no benzeno (Pavia et al. 1996).....24
Figura 1.10 – Exemplos do efeito anisotrópico em algumas moléculas 24
Figura 3.1 - Espectro de IV de $C_{16}AMe_2$ em KBr.....38
Figura 3.2 - Espectro de RMN de ^1H da $C_{16}AMe_2$ em $CDCl_3$ 38
Figura 3.3 - Espectro de RMN de ^{13}C de $C_{16}AMe$ em $CDCl_3$ 39
Figura 3.4 - Espectro de IV de $C_{16}ABzMe_2Cl$ em KBr 43
Figura 3.5 - Espectro de RMN de ^1H de $C_{16}ABzMe_2Cl$ em $CDCl_3$.....43
Figura 3.6 - Espectro de RMN de ^{13}C da C_nABzMe_2Cl em $CDCl_3$.....44
Figura 3.7- Espectro de IV de $C_{16}AMe_3I$ em KBr 48
Figura 3.8 - Espectro de RMN de ^1H da $C_{16}AMe_3Cl$ em $CDCl_3$.....49
Figura 3.9 - Espectro de RMN de ^{13}C da $C_{16}AMe_3Cl$ em $CDCl_3$.....49
Figura 3.10 – Gráfico da tensão superficial 51
Figura 3.11 – Cela de vidro usada nas experiências de condutância.....52

Figura 3.12 – Gráfico típico da condutividade específica em função da concentração de tensoativo 53
Figura 3.13 - Exemplo da variação da concentração do íon cloreto , $[Cl^-]_{livre}$ em função da concentração do tensoativo 54
Figura 3.14 – Traço calorimétrico (fluxo de calor em função do tempo) do tensoativo $C_{14}ABzMe_2Cl$. 55
Figura 3.15 – Curva de titulação calorimétrica para $C_{16}ABMe_2Cl$ 56
Figura 3.16 – Gráfico da $\nu_{C=O}$ (banda amida I) em função da concentração de tensoativo 57
Figura 3.17 – Curva típica da dependência dos deslocamentos químicos, δ, em função da concentração de tensoativo.. 58
Figura 4.1 – Gráfico de tensão superfical versus log[$C_{12}ABzMe_2Cl$] 59
Figura 4.2 - Espectro COSY de $C_{12}ABzMe_2Cl$ em DMSO 62
Figura 4.3 - Expansão da região aromática do espectro COSY de $C_{12}ABzMe_2Cl$ em DMSO 62
Figura 4.4 - Espectro COSY de $C_{12}AMe_3Cl$ em DMSO 63
Figura 4.5 - Espectro de correlação heteronuclear (HETCOR) de $C_{12}ABzMe_2Cl$ em D_2O. 64
Figura 4.6 - Expansão da região aromática do espectro de correlação heteronuclear (HETCOR) de $C_{12}ABzMe_2Cl$ 64
Figura 4.7 - Espectro de correlação heteronuclear (HETCOR) de $C_{12}AMe_3Cl$ em D_2O. 65
Figura 4.8 – Prováveis conformações da molécula do tensoativo na micela ... 66
Figura 4.9 – Prováveis localizações médias da interface micelar. 68
Figura 4.10 - Variação da $\nu_{C=O}$ (banda I) em função da concentração do tensoativo. 74
Figura 4.11 - Espectros de RMN de ^1H de soluções do tensoativo $C_{12}AMe_3Cl$ em concentrações menores e maiores que a cmc 75
Figura 4.12 – Espectros de RMN de ^1H, de soluções do tensoativo $C_{12}PyCl$, em concentrações abaixo e acima da cmc. 76
Figura 4.13 - Espectros de RMN de ^1H de soluções do tensoativo $C_{12}ABzMe_2Cl$ em concentrações menores e maiores que a cmc 77

Figura 4.14 - Região alifática dos espectros de RMN de ^1H de soluções dos tensoativos da série C_nABzMe_2Cl 78
Figura 4.15 – Representação esquemática das interações intermoleculares do tensoativo $C_{12}ABzMe_2Cl$ na micela 79
Figura 4.16 – Representação esquemática em 3D das ligações de H entre as moléculas de $C_{16}ABzMe_2Cl$ na micela. A parte em negrito representa os grupos na interface. 80
Figura 4.17 - Dependência da tensão superficial, γ, em função da concentração do tensoativol 81
Figura 4.18 - Relação entre $\Delta G°_{ads}$ e o número de CH_2 da cadeia hidrofóbica dos tensoativos sintetizados 84
Figura 4.19 - Relação entre $\Delta G°_{mic}$ e o número de grupos metileno da cadeia hidrofóbica do tensoativo 96
Figura 4.20 - Curva de titulação calorimétrica para C_nABzMe_2Cl. 98
Figura 4.21 - Curva de titulação calorimétrica para C_nAMe_3Cl 98
Figura 4.22 – Relação entre os parâmetros termodinâmicos, $\Delta H°_{mic}$, $\Delta G°_{mic}$ e $T\Delta S°_{mic}$ e o número de CH_2 da cadeia hidrofóbica, determinados por calorimetria 103
Figura 4.23 - Curvas de titulação calorimétricas da série C_nABzMe_2Cl no intervalo de 15 a 75 °C 106
Figura 4.24 - Curvas de titulação calorimétricas da série C_nAMe_3Cl no intervalo de 15 a 75 °C 106
Figura 4.25 – Curvas de condutância versus concentração do tensoativo da série C_nABzMe_2Cl no intervalo de 15 a 75 °C. 107
Figura 4.26 - Curvas de condutância versus concentração do tensoativo da série C_nAMe_3Cl no intervalo de 15 a 75 °C. 107
Figura 4.27 - Dependência da cmc com a temperatura 111
Figura 4.28 - Curva típica de logK x N_{ag} x ΣQ^2 para o tensoativo $C_{14}ABzMe_2Cl$. A seta indica o ponto de mínimo de ΣQ^2 123
Figura 4.29 - Curva típica do ajuste da lei de ação de massas para os dados de RMN 123

Figura 4.30 - Região aromática dos espectros de RMN de ^1H do $C_{12}ABzMe_2Cl$ em concentrações abaixo e acima da cmc 125
Figura 4.31 – Valores de (δ_{mic} - δ_{mon}) dos tensoativos das séries C_nABzMe_2Cl e C_nAMe_3Cl em D_2O 132
Figura 4.32 - Efeito do meio para os prótons dos tensoativos C_nABzMe_2Cl (parte A) e C_nAMe_3Cl (parte B). 133

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Exemplos de tensoativos 2
Tabela 4.1 – Tempos de retenção dos ésteres etílicos cromatograficamente puros 60
Tabela 4.2- Valores do raio, R, e volume, $V_{g.\ hidrofóbico}$, do grupo hidrofóbico, volume do núcleo micelar, V_{micela}, e número de agregação, N_{ag} dos tensoativos sintetizados 68
Tabela 4.3 - Números de agregação, N_{ag}, calculados teoricamente, a partir de medidas de FEM, a 25 °C, e a partir de dados de RMN 69
Tabela 4.4 - Números de agregação, N_{ag}, da literatura para tensoativos estruturalmente semelhantes aos estudados 70
Tabela 4.5 - Freqüência de estiramento da carbonila (banda I), $\nu_{C=O}$ 72
Tabela 4.6 - Freqüência de estiramento da carbonila (banda I), $\nu_{C=O}$ de C_4APMe_3Cl em diferentes concentrações da mistura D_2O/CD_3OD 72
Tabela 4.7 - Algumas propriedades de adsorção dos tensoativos sintetizados comparados com outros tensoativos catiônicos. 82
Tabela 4.8 – Coeficientes angulares, $\Delta G°_{ads\ CH2}$, e lineares, $\Delta G°_{ads\ cabeça}$ + $\Delta G°_{ads\ CH3}$ do gráfico de $\Delta G°_{ads}$ x N_{CH2} 84
Tabela 4.9 – Valores de cmc determinados por diferentes técnicas 88
Tabela 4.10 – Valores de cmc determinados em D_2O por calorimetria e RMN 90
Tabela 4.11 - Valores de grau de dissociação, α_{mic}, calculados através de medidas de condutância e FEM 91
Tabela 4.12 - Valores de energia livre de Gibbs de micelização, $\Delta G°_{mic}$, calculados a partir de dados de condutância, calorimetria e RMN 94
Tabela 4.13 – Contribuições dos segmentos do tensoativo na energia livre de micelização de Gibbs, $\Delta G°_{mic}$, em H_2O 96
Tabela 4.14 - Parâmetros da micelização dos tensoativos C_nABzMe_2Cl, C_nAMe_3Cl, C_nBzMe_2Cl e C_nMe_3Cl obtidos por calorimetria a 25 °C em H_2O e D_2O. 102

Tabela 4.15 - Comparação entre as contribuições dos segmentos de tensoativo para os parâmetros termodinâmicos de micelização 103
Tabela 4.16 – Diferenças entre as contribuições do grupo polar, nos parâmetros termodinâmicos de micelização, dos tensoativos com e sem o grupo 2-amidoetila. 104
Tabela 4.17 - Valores de número de agregação, N_{ag}, concentração micelar crítica, cmc, grau de dissociação, α_{mic}, determinados por condutância e calorimetria 109
Tabela 4.18 - Parâmetros termodinâmicos determinados por calorimetria e condutância no intervalo de 15 a 75 °C 112
Tabela 4.19 – Comparação entre entalpias de micelização, ΔH^{o}_{mic}, determinadas por calorimetria e calculadas pela equação de van't Hoff, usando 7 temperaturas e 21 temperaturas. 115
Tabela 4.20 - Log K, N_{ag}, δ_{mon} e (δ_{mic} - δ_{mon}) calculados a partir de dados de RMN de ^{13}C do brometo de nonilamônio 124
Tabela 4.21 – Constante de equilíbrio de formação da micela, K, concentração micelar crítica, cmc, deslocamento químico do monômero, δ_{mon}, deslocamento químico da micela menos do monômero (δ_{mic} - δ_{mon}), determinados através de dados de RMN de ^{1}H.[a] 126
Tabela 4.22 - Constante de equilíbrio de formação da micela, K, concentração micelar crítica, cmc, $1/T_2{}^*_{mon}$, ($1/T_2{}^*_{mic}$ - $1/T_2{}^*_{mon}$), determinados a partir dos tempos de relaxação transversal aparente dos prótons ($1/T_2{}^*$) 128
Tabela 4.23 - K, cmc, δ_{mon}, (δ_{mic} - δ_{mon}), determinados através de dados de RMN de ^{13}C 129

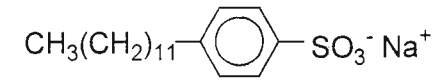
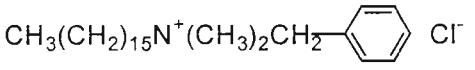
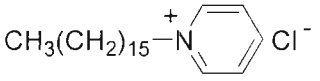
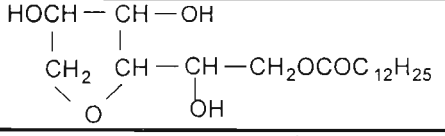
1 Introdução

1.1 Estrutura e classificação dos tensoativos

Tensoativo ou surfatante ("surfactant" contração do termo "surface-active agent") é uma substância que possui a propriedade de se adsorver em interfaces reduzindo a energia interfacial. Devido a esta característica os tensoativos são usados como detergentes, umectantes, emulsionantes, agentes condicionadores, antiestáticos, bactericidas, emolientes, solubilizantes, entre outros.

Os tensoativos são moléculas anfifílicas, isto é, possuem duas regiões de polaridades diferentes: uma polar (ou hidrofílica) e outra apolar (ou hidrofóbica). A parte hidrofílica (cabeça hidrofílica) é constituída por grupos iônicos ou não-iônicos polares. A parte (ou cauda) hidrofóbica constitui-se normalmente de uma ou mais cadeias carbônicas, fluorocarbônicas ou siloxânicas, contendo de oito a dezesseis átomos de carbono. Os tensoativos são classificados, de acordo com a carga do grupo hidrofílico, como: aniônicos, catiônicos, não-iônicos ou zwitteriônicos. Alguns exemplos estão na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Exemplos de tensoativos

Classificação	Exemplos	
Aniônicos	$CH_3(CH_2)_{10}COO^- Na^+$	Dodecanoato de sódio (sabão)
	$CH_3(CH_2)_{11}SO_4^- Na^+$	Dodecilsulfato de sódio (SDS)
		Dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS)
	$CH_3N(CO(CH_2)_{10}CH_3)CH_2COO^- Na^+$	N-lauroilsarcosinato de sódio (Gardol) ®
Catiônicos		Cloreto de Hexadecilbenzildimetil-amônio (CBzCl)
	$CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3Cl^-$	Cloreto de trimetilhexadecilamônio
		Cloreto de hexadecilpiridínio
Não-iônicos	$CH_3(CH_2)_{15}(CH_2CH_2O)_{20}OH$	Éter hexadecil (20)-polioxietilênico (Brij 58) ®
	C_8H_{17}-C_6H_4-$(CH_2CH_2O)_{10}OH$	Éter 1,1,3,3-tetrametil-butil-fenil (9,5) - poli-oxietilênico (Triton X-100) ®
		Monolaurato de sorbitol (Span 20) ®
Zwitteriônicos	$C_{11}H_{23}CONH(CH_2)_3N^+CH_2CO_2^-$	Cocoamido propilbetaína (CAPB)
	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2(CH_2)_3SO_3^-$	3-(N-dodecil-N,N-dimetilamônio)-propano-1-sulfonato

Os tensoativos estão entre os produtos mais versáteis da indústria química, sendo utilizados em praticamente todas as classes de atividades e em uma ampla gama de produtos, de "*commodities*" a produtos de química fina (Attwood & Florence, 1983).

Os primeiros tensoativos a terem aplicação prática, por volta de 600 a.C., foram os sabões, sais de ácidos graxos obtidos pela saponificação de óleos e gorduras. Durante a 2ª Guerra Mundial, devido à escassez de material graxo, os sabões começaram a ser substituído pelos tensoativos sintéticos,

derivado do petróleo (Smith, 1979). Atualmente, os tensoativos sintéticos substituíram os sabões na maioria das aplicações, devido ao seu menor custo, à sua maior tolerância à dureza da água, à variação do pH do meio e à sua maior versatilidade (Smith, 1979).

Os tensoativos aniônicos e os não-iônicos são os mais consumidos atualmente, na forma de detergentes, emulsificantes, dispersantes e umectantes. Os catiônicos possuem atividade germicida, são empregados em composições anti-sépticas, além de seu uso como amaciantes de roupas e de condicionadores de cabelos (Attwood & Florence, 1983). Os zwitteriônicos, devido ao seu baixo poder de irritação à pele e aos olhos, têm tido crescente aplicação em produtos para higiene pessoal (Smith, 1979).

1.2 Adsorção e agregação dos tensoativos em solução aquosa

Quando um tensoativo é dissolvido em água, a presença da parte hidrofóbica causa uma distorção da estrutura da água, aumentando a energia livre do sistema. Este aumento é resultado da diminuição da entropia do sistema devido a: (i) estruturação das moléculas de água ao redor da cadeia hidrofóbica ("hidratação hidrofóbica") e (ii) diminuição nos graus de liberdade da cadeia hidrofóbica (Figura 1.1) (Moroi, 1992; Myers, 1999; Rosen, 1989; Tanford, 1991).

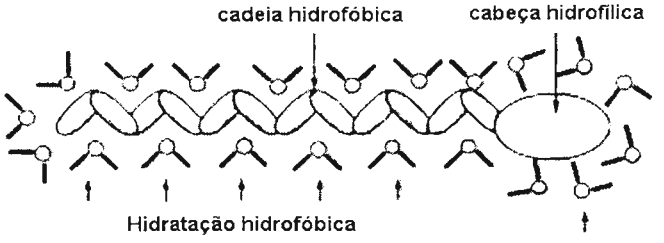


Figura 1.1 – Solvatação da molécula de tensoativo **pela água** (Myers, 1999)

Os monômeros do tensoativo se adsorvem na interface (líquido-vapor, líquido-sólido ou líquido-líquido) para diminuir a energia livre do processo no sistema. A energia diminui devido ao ganho na entropia pela liberação da água de hidratação. Nessa adsorção, as cadeias dos hidrocarbonetos ficam voltadas

para fora da solução e os grupos hidrofílicos permanecem na interface aquosa (Elworth et al., 1968).

Como é necessário menos trabalho para levar uma molécula de tensoativo que uma de água para a interface, a presença do tensoativo diminui o trabalho necessário para aumentar a área interfacial resultando em uma diminuição da tensão superficial (Figura 1.2) (Moroi, 1992; Myers, 1999; Rosen, 1989; Tanford, 1991).

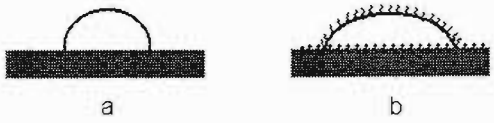


Figura 1.2 – Efeito da adsorção dos tensoativos na interface de uma gota de água sobre a superfície de uma substância lipofílica: (a) na ausência de tensoativo e (b) após a adição do mesmo (Attwood et al. 1983)

Com o aumento da concentração do tensoativo, os monômeros presentes no seio da solução se associam formando as micelas. O tipo de agregado formado pode ser previsto através da análise da geometria do tensoativo. Para isso utiliza-se o fator de empacotamento, V / A.L, sendo V o volume da cadeia hidrofóbica, L o comprimento ótimo da cadeia hidrofóbica, (80-90% do comprimento da cadeia carbônica totalmente estendida (Tanford, 1991)), e A a área seccional por cabeça polar do tensoativo (Evans & Wennerstrom, 1999; Israelachivili et al., 1976; Myers, 1999; Sjoblom et al., 1996). Segundo esta teoria seriam formados os seguintes tipos de agregados: micelas aquosas esféricas para V / A.L < 1/3, micelas cilíndricas para 1/3 < V / A.L < 1/2, estruturas lamelares para 1/2 < V / A.L < 1 e micelas inversas para V / A.L > 1 (Figura 1.3) (Evans & Wennerstrom, 1999; Israelachivili et al., 1976; Myers, 1999; Sjoblom et al., 1996).

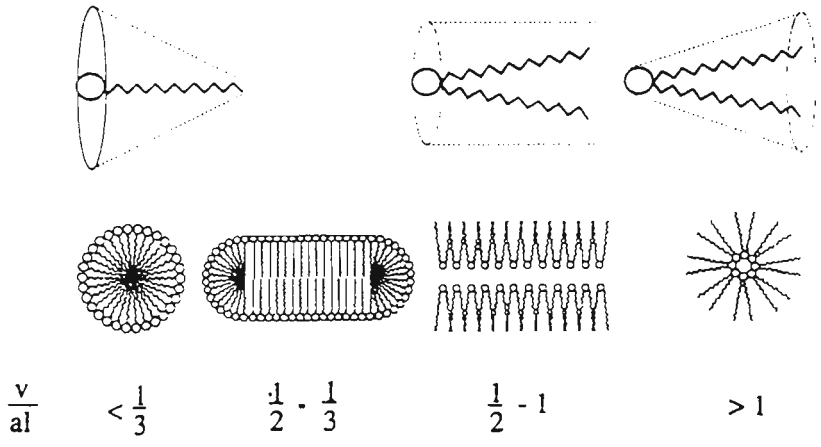


Figura 1.3 – Dependência do formato do agregado micelar sobre a geometria da molécula de tensoativo (Sjoblom et al., 1996).

A maioria dos tensoativos iônicos forma micela esférica em solução aquosa. Neste caso, a parte hidrofóbica dos monômeros se agrupa formando o núcleo micelar e a parte hidrofílica se dispõe na superfície voltando-se para o solvente (água). Isso elimina uma parte do contato água/óleo, diminuindo a energia livre do sistema (Moroi, 1992; Myers, 1999; Rosen, 1989; Tanford, 1991). Entretanto, diversos fatores podem alterar essa geometria, como temperatura, adição de eletrólitos e outros. (Evans & Wennerstrom, 1999; Hunter, 1989; Moroi, 1992; Myers, 1999; Rosen, 1989).

Atualmente, o modelo mais aceito para explicar as propriedades e características da micela é o de Gruen (1985), representado para uma micela de dodecil-sulfato de sódio (SDS) na Figura 1.4.

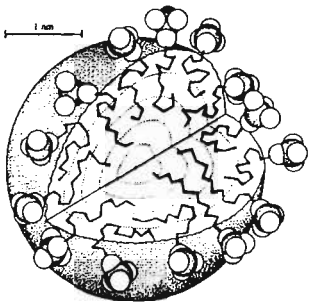


Figura 1.4 – "Modelo de Gruen" de uma micela globular de dodecil-sulfato de sódio (SDS) (Gruen, 1985). Para simplificar, os íons sódio não são mostrados.

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 praticamente 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 camada contendo os grupos polares é rugosa (alguns Å).

Através de estudos de dinâmica molecular para o SDS, Gruen (1985) mostrou que este modelo pode explicar todos os fatos experimentais relatados até o momento para sistemas micelares. A simulação mostrou que 94% do volume das cadeias hidrofóbicas estão no núcleo hidrofóbico seco. Cada grupo da cadeia hidrofóbica tem uma certa probabilidade de entrar em contato com a água, devido à movimentação das cadeias. Essa probabilidade de contato é maior para os grupos metila terminais que para grupos metileno no meio da cadeia. Isso explica o contato com água de grupos mais internos, que levou Menger a propor sua "micela porosa" (Menger et al., 1978; Menger, 1979; Menger & Doll, 1984).

O núcleo hidrofóbico micelar é envolvido pela camada de Stern que contém os grupos iônicos e também 50 a 90% dos contra-íons, conferindo à

micela uma carga residual. Essa camada é envolvida por uma dupla camada elétrica difusa, denominada de dupla camada de Gouy-Chapman, que contém o restante dos contra-íons (Figura 1.5) (Attwood & Florence, 1983). Os contra-íons contidos nesta e na camada de Stern podem trocar com os íons da solução, pois ambos se encontram em equilíbrio (Fendler et al., 1975).

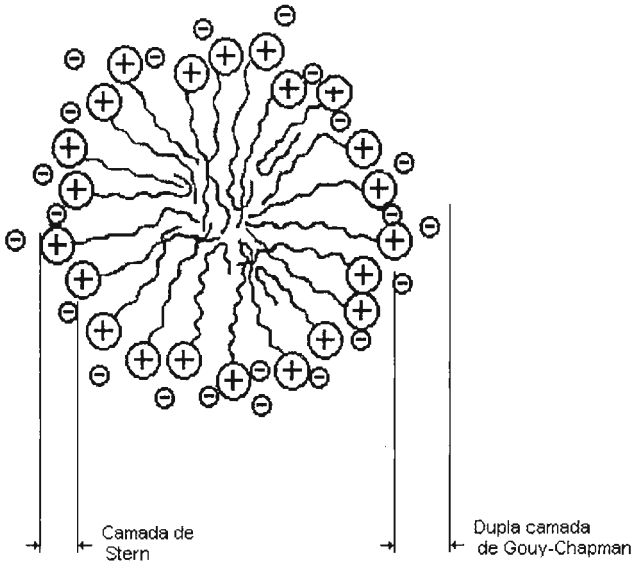


Figura 1.5 - Representação esquemática de uma micela aquosa de um tensoativo catiônico.

A concentração mínima de tensoativo necessária para a formação das micelas é denominada concentração micelar crítica (cmc). A agregação leva a uma variação brusca nas propriedades físico-químicas da solução na cmc, assim a mesma é determinada analisando a variação das propriedades físico-químicas da solução em função da [tensoativo]. Entre tais propriedades destacamos: tensão superficial, condutividade, deslocamento químico dos vários núcleos da molécula do tensoativo e solubilização de corantes (Figura 1.6) (Candau, 1987; Evans & Wennerstrom, 1999; Lindman et al., 1987, Hunter, 1989; Zana, 1987). A cmc determinada por qualquer método físico, não se restringe a um único ponto, mas a sua ocorrência abrange uma faixa finita de concentração (Elworthy et al., 1968). Portanto, a atribuição de um único valor a cmc é algo arbitrário (Evans & Wennerstrom, 199; Hunter, 1989).

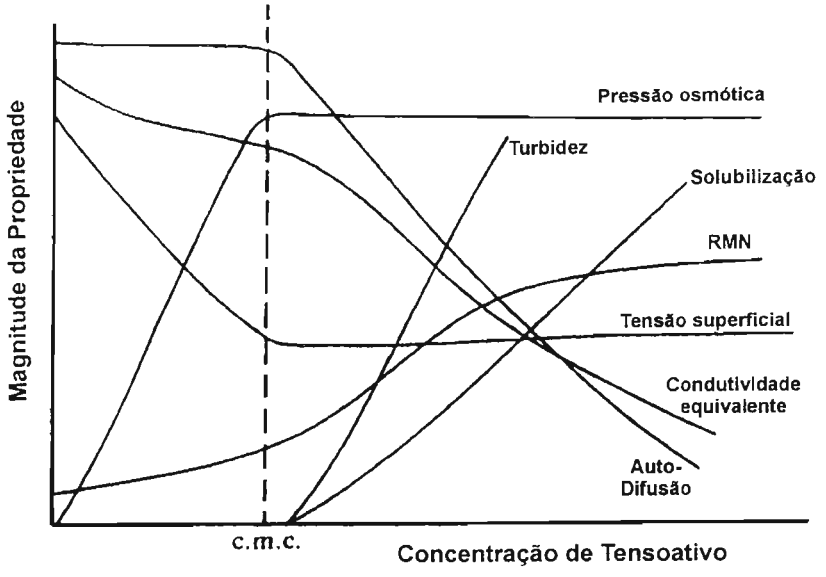


Figura 1.6 – Variação das diversas propriedades físico-químicas da solução aquosa em função da concentração de tensoativo (Lindman & Wennerstrom, 1980)

As micelas constituem apenas uma das diversas possibilidades nas quais o tensoativo pode existir em solução. As possibilidades de arranjos das moléculas tensoativas variam, desde soluções molecularmente dispersas até cristais líquidos liotrópicos (Figura 1.7). Entre estes extremos, encontra-se uma variedade de fases, cuja natureza depende da estrutura do tensoativo, da composição total da fase contínua e das demais variáveis do sistema (temperatura, pH, presença de co-solutos, entre outras), porém, como fogem do propósito desta Tese, tais arranjos não serão mais discutidos.

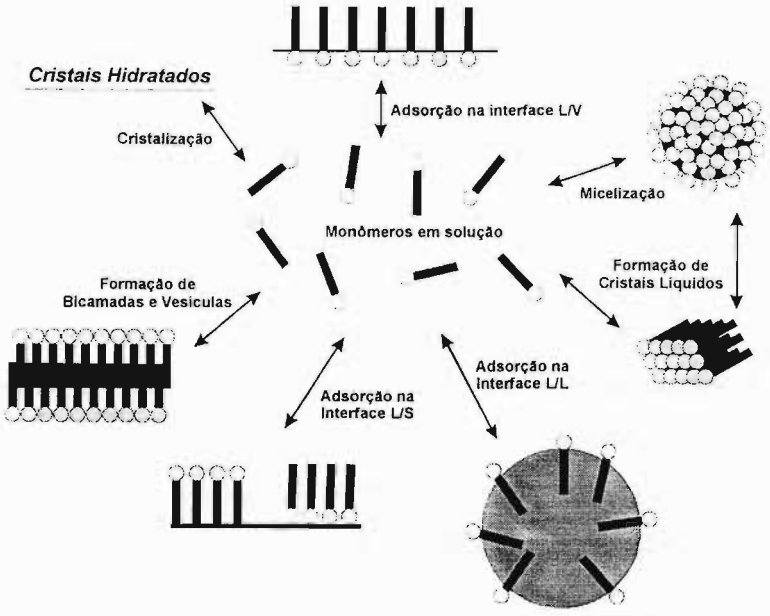


Figura 1.7 - Representação esquemática dos diversos processos que levam à diminuição da energia livre de soluções aquosas de tensoativos (Myers, 1999)

1.2.1 Propriedades dos agregados em solução aquosa

Os agregados micelares são caracterizados por diversos parâmetros como:

a- Concentração micelar crítica (cmc): concentração mínima de tensoativo para a formação de micelas;

b- Número de agregação (N_{ag}): número *médio* de monômeros por agregado;

c- Área por cabeça (A_{min}): área ocupada na interface por grupo hidrofílico;

d- Grau de dissociação micelar (α_{mic}): fração de íons dissociado do agregado, entre 20 a 40%. Encontra-se na literatura o termo grau de associação micelar (β_{mic}) sendo $\alpha_{mic} = 1 - \beta_{mic}$ (Evans & Wennerstrom, 1999; Hunter, 1989; Moroi, 1992; Myers, 1999; Rosen, 1989). Os contra-íons associados às micelas retêm sua camada primária de hidratação. Desse modo, íons bastante hidratados

associam-se pouco às micelas, e íons pouco hidratados, associam-se de modo mais intenso. A associação de contra-íons aumenta com o aumento da sua hidrofobicidade (Almgren & Swarup, 1983; Anacker & Underwood, 1981; Mukerjee, 1967; Underwood & Anacker, 1984a e 1984b), e também com o aumento do comprimento da cadeia hidrofóbica do tensoativo (Beunen & Ruckenstein, 1983; Moroi et al., 1975; Zana, 1980).

A estrutura molecular do tensoativo, ou seja, a natureza das partes hidrofílica, hidrofóbica e dos contra-íons, associadas às condições experimentais, como temperatura, e presença de aditivos, influem diretamente no valor de cada um dos parâmetros citados (Attwood & Florence, 1983).

1.2.1.1 Relação entre a estrutura do tensoativo e os parâmetros micelares

Comprimento da cadeia hidrofóbica

Em solução aquosa, o aumento da cadeia carbônica provoca um aumento na hidrofobicidade do monômero, diminuindo o valor de cmc e aumentando o tamanho da micela. Como regra geral para tensoativos iônicos, a adição de um grupo metileno na cadeia hidrofóbica (não ramificada) reduz a cmc pela metade (Attwood & Florence, 1983; Rosen, 1989). Para tensoativos com cadeias maiores que C_{16}, esta relação não é válida, pois o aumento da cadeia não afeta muito a cmc (Greiss, 1955), possivelmente devido à compactação dessas cadeias em água (Mukerjee, 1967).

Natureza do grupo hidrofílico

Para tensoativos iônicos com a mesma cadeia hidrofóbica, a mudança da natureza do grupo hidrofílico provoca menos alterações no valor de cmc, do que a mudança do grupo hidrofóbico (Myers, 1999; Rosen, 1989). Entretanto, ela é um fator importante na determinação do tamanho micelar, do α_{mic} e na reatividade de reações catalisadas por soluções micelares aquosas. O tamanho micelar é controlado, entre outros fatores, pela distância média de aproximação entre o contra-íon e o centro de carga do íon tensoativo. Quanto menor for o volume deste último, maior será a aproximação do contra-íon, e

menor será α_{mic} (GEER et al., 1971). Isto diminui a densidade de carga na interface micelar, o que aumenta N_{ag}. O inverso deste raciocino explica o aumento de α_{mic}, e a diminuição de N_{ag}, em função do aumento do volume do grupo hidrofílico (Lianos & Zana, 1982; Zana, 1980,), como foi observado para a série cloreto de hexadecil-trialquilamônio (Bacaloglu et al., 1990; Buckingham et al. , 1993).

Natureza do contra-íon

Uma mudança na natureza do contra-íon para um que possua maior polarizabilidade ou maior valência, provoca maior interação entre o íon e a cabeça da molécula de tensoativo dando origem a uma diminuição na cmc, e um correspondente aumento no N_{ag}. Um aumento no tamanho do contra-íon, considerando seu raio hidratado, leva a um aumento no valor de cmc (Atwwod & Florence, 1983; Rosen, 1989).

1.2.2 Modelos termodinâmicos do processo de micelização

A termodinâmica da formação de micelas em solução aquosa tem sido explicada através de duas aproximações (Evans & Wennerstrom, 1999; Myers, 1999):

i) O modelo de separação de fases ou pseudo-fases, no qual se considera que as micelas constituem uma nova fase, porém solúvel, formada no sistema acima da concentração micelar crítica (cmc):

$$(N_{ag} + m)\ S \leftrightarrows m\ S + S_{Nag}\downarrow$$

Sendo m: o número de moléculas de tensoativo livres em solução (não-micelizadas); S: o monômero do tensoativo; S_{Nag} : a micela e a seta ↓ indica uma nova "pseudo-fase".

ii) o modelo de ação das massas, no qual considera-se que as micelas e as espécies monoméricas estão em uma espécie de equilíbrio químico, que pode ser representado por uma seqüência de equilíbrios múltiplos:

$$S + S \overset{K_2}{\rightleftharpoons} S_2$$

$$S_2 + S \overset{K_3}{\rightleftharpoons} S_3$$

$$S_3 + S \overset{K_4}{\rightleftharpoons} S_4$$

$$\cdots$$

$$S_{Nag-1} + S \overset{K_n}{\rightleftharpoons} S_{Nag}$$

Ou em uma etapa global:

$$\boxed{N_{ag}\, S \overset{K_n}{\rightleftharpoons} S_{Nag}}$$

Em cada caso, aproximações termodinâmicas são usadas para descrever o processo de micelização (Attwood & Florence, 1983).

Modelo de separação de fases

Para calcular os parâmetros termodinâmicos para a formação de micelas a partir do modelo de separação de fases, é necessário definir o estado padrão para as espécies consideradas. Para a molécula de tensoativo em água, o estado padrão é usualmente definido como um monômero solvatado na unidade de fração molar. No estado micelar do modelo de separação de fases, a micela é considerada o estado padrão (Attwood & Florence, 1993). No equilíbrio, o potencial químico do tensoativo em solução é igual ao potencial do tensoativo na micela:

$$\mu_{mon} = \mu_{mic} \qquad \text{Equação 1.1}$$

Sendo: μ_{mon} = potencial químico do tensoativo em solução aquosa

μ_{mic} = potencial químico do tensoativo na micela

Para um tensoativo não-iônico,

$$\mu_{mon} = \mu_{mon}^{o} + RT \ln a_{mon} \qquad \text{Equação 1.2}$$

Sendo: μ_s^o = potencial químico no estado padrão e a_{mon}, a atividade do monômero de tensoativo. Em baixas concentrações de monômero livre, a_{mon} pode ser substituído pela fração molar χ_{mon}.

Desde que a micela esteja no estado padrão:

$$\mu_{mic} = \mu^{o}_{mic} \qquad \text{Equação 1.3}$$

Logo, a energia livre, ΔG^o_{mic}, para a transferência de um mol de tensoativo para a fase micelar é dada pela diferença entre os potenciais químicos do monômero na micela (μ^0_{mic}) e na solução aquosa diluída (μ^0_{mon}):

$$\Delta G^o_{mic} = \mu^o_{mic} - \mu^o_{mon} = \mu_{mic} - \mu_{mon} + RT \ln \chi_{mon} \qquad \text{Equação 1.4}$$

Portanto,

$$\Delta G^o_{mic} = RT \ln \chi_{mon} \qquad \text{Equação 1.5}$$

Assumindo que a concentração de tensoativo livre na presença de micelas é constante e igual à cmc, então:

$$\Delta G^o_{mic} = RT \ln \chi_{cmc} \qquad \text{Equação 1.6}$$

Sendo: χ_{cmc} = cmc expressa em fração molar

No caso dos tensoativos iônicos, a presença do contra-íon e seu grau de associação à micela devem ser considerados. Logo:

$$\Delta G^o_{mic} = RT \ln\chi_{mon} + (1 - \alpha_{mic})\, RT \ln\chi_{x^-} \qquad \text{Equação 1.7}$$

Sendo: χ_{mon} e χ_{x^-} a fração molar do monômero e do contra-íon, respectivamente.

Portanto, para tensoativos iônicos, na ausência de eletrólito externo, a energia livre de micelização é dada por:

$$\Delta G^0_{mic} = (2 - \alpha_{mic})\, RT \ln (\chi_{cmc}) \qquad \text{Equação 1.8}$$

A crítica ao modelo de pseudo-fases para a formação de micelas é que ele prevê que a atividade das espécies monoméricas de tensoativos permanece constante acima da cmc. Muitos sistemas tensoativos têm mostrado que a atividade do monômero aumenta acima da cmc (Attwood & Florence, 1983; Shimizu & El Seoud, 2003c e 2003d).

Modelo de ação de massas

No modelo de ação de massas, a constante de equilíbrio, K_n, para formação das micelas pode ser escrita, como:

$$K_n = [S_{Nag}] / [S]^{Nag} \qquad \text{Equação 1.9}$$

Para tensoativos não-iônicos, a energia livre de micelização é dada por (Attwood & Florence, 1983; Evans & Wennerstrom, 1999):

$$\Delta G^0_{mic} = RT\left[\left(1 - \frac{1}{N_{ag}}\right)\ln(cmc) + f(N_{ag})\right] \qquad \text{Equação 1.10}$$

Sendo $f(N_{ag})$ dado por (Atwwod & Florence, 1983):

$$f(N_{ag}) = \frac{1}{N_{ag}}\left[\ln N_{ag}^2\left(\frac{2N_{ag} - 1}{N_{ag} - 2}\right) + (N_{ag} - 1)\ln\frac{N_{ag}(2N_{ag} - 1)}{2(N_{ag}^2 - 1)}\right] \qquad \text{Equação 1.11}$$

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

$$\Delta G^o_{mic} = RT \ln (\chi_{cmc}) \qquad \text{Equação 1.12}$$

Para tensoativos iônicos, considerando a presença dos contra-íons e sua associação às micelas:

$$\Delta G^{o}_{mic} = (2 - \alpha_{mic})\, RT \ln (\chi_{cmc}) \qquad \text{Equação 1.13}$$

A única diferença entre essa equação e sua equivalente no modelo de pseudo-fases é a maneira de calcular a cmc em fração molar. No modelo de pseudo-fase o número total de mol presente na cmc é a soma do número de mol de água e tensoativo, enquanto que no modelo de ação das massas é a soma do número de mol de água, íons tensoativos, contra-íons livres e micelas.

O modelo de ação de massas é mais realista que o modelo de separação de fases na descrição da variação da concentração de monômeros com a concentração total do tensoativo, acima da cmc. No entanto, Attwood & Florence (1983) mostraram que para N_{ag} = 100, não existe muita diferença entre as concentrações dos monômeros calculados pelos dois modelos. Portanto, para N_{ag} altos estes dois modelos são equivalentes.

1.3 Métodos experimentais de caracterização dos agregados de tensoativos em solução aquosa

1.3.1 Concentração micelar crítica, cmc, e área mínima por molécula na interface solução/ar por tensão superficial

A medida de tensão superficial no equilíbrio (γ) 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 (A_{min}) e a cmc do tensoativo (Rosen, 1989).

A cmc é o ponto onde se observa uma "quebra" (mudança brusca de coeficiente angular) no gráfico de γ em função de log[tensoativo] (Figuras 3.10 e 4.17).

Os outros parâmetros, isto é, Γ e A_{min}, podem ser obtidos utilizando a equação de adsorção de Gibbs, desenvolvida aqui para um tensoativo catiônico Equação 1.14:

$$-d\gamma = RT\left(\Gamma_{N^+}\, d\ln a_{N^+} + \Gamma_{X^-}\, d\ln a_{X^-}\right) \qquad \text{Equação 1.14}$$

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, sem eletrólito adicional assume-se que:

$$\Gamma_{N^+,máx} = \Gamma_{X^-,máx} \qquad \text{Equação 1.15}$$

$$d\ln a_{N^+} + d\ln a_{X^-} = 2d(\ln C_{N^+X^-} + \ln f_{\pm}) \qquad \text{Equação 1.16}$$

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), temos:

$$\begin{aligned} -d\gamma = d\pi &= 2RT\,\Gamma_{N^+,máx}\, d(\ln C_{N^+X^-} + \ln f_{\pm}) \\ &= 4{,}606\, RT\,\Gamma_{N^+,máx}\, d(\log C_{N^+X^-} + \log f_{\pm}) \end{aligned} \qquad \text{Equação 1.17}$$

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 (Equação 1.22) (Rosen, 1989).

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

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 cmc:

$$\Gamma_{N^+X^-,máx} = \frac{1}{4{,}606RT}\left(\frac{d\pi}{d(\log C_{N^+X^-} + \log f_{\pm})}\right) \qquad \text{Equação 1.18}$$

A área mínima por molécula de tensoativo na interface solução aquosa/ar (A_{min}), em nm^2, é calculada pela equação:

$$A_{min} = \frac{10^{18}}{N_{AV}(\Gamma_{N^+X^-,máx})} \qquad \text{Equação 1.19}$$

Sendo: N_{AV} = Número de Avogadro.

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

$$\Delta G_{ads} = RT \ln a_{\pi} - \pi N_{AV} A_{min} \qquad \text{Equação 1.20}$$

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.

$$\Delta G_{ads} = 5705{,}8\ (\log \chi_{20} + \log f_{\pm}) - (6{,}023 \times 20 \times A_{min}) \qquad \text{Equação 1.21}$$

Sendo: χ_{20} = fração molar de tensoativo onde π = 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 1.22

Sendo: A e B = constantes dependentes da temperatura, assumindo os valores de0,5092 e 0,3286 x 10^{8} cm^{-1}, respectivamente, 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 (a_{Cl^-} = 0,3 x 10^{-8} cm e a_{Tens^+} = 0,6 x 10^{-8} cm (a_{Tens}^{+} = raio do íon tensoativo)) (Rosen, 1989);

I = força iônica da solução, calculada pela Equação 1.23

$$I = \frac{1}{2}\sum_{i} c_i z_i^2$$ Equação 1.23

Sendo: c_i = concentração da espécie i na solução, em mol L^{-1}

z_i = carga da espécie i.

1.3.2 Cmc e grau de dissociação, α_{mic}, por condutância

Na condutometria é medido o fluxo de corrente elétrica (através da condutividade específica, κ) de uma solução eletrolítica. A intensidade desse fluxo depende da tensão aplicada, da concentração, carga e mobilidade dos íons presentes na solução. A mobilidade de um íon depende de seu volume hidrodinâmico, da viscosidade do solvente e da temperatura (Shedlovsky & Shedlovsky, 1971).

O gráfico de condutividade, κ, em função da [tensoativo] é composto por duas retas com intersecção na cmc (vide Figura 3.12). Em soluções aquosas de tensoativos, antes da cmc, a condutividade específica aumente linearmente com a [tensoativo]. Ao ser atingida a cmc, as moléculas de tensoativo passam a agregar-se em micelas, que apresentam mobilidade (e, portanto, condutividade específica) menor que as moléculas de tensoativo livres. Os contra-íons também começam a se associar às micelas formadas, contribuindo

para a diminuição da condutividade. Desse modo, a condutividade específica da solução acima da cmc ainda aumenta linearmente com o aumento da concentração, mas numa taxa menor. Os dados de condutividade específica em função da concentração permitem a obtenção de α_{mic}, que pode ser calculado pelo método de Frahm (Frahm, et al., 1980) ou Evans (Evans, 1956). No primeiro, α_{mic} é calculado pela Equação 1.24:

$$\alpha_{mic} = \frac{\text{coeficiente angular da reta após a cmc}}{\text{coeficiente angular da reta antes da cmc}} \qquad \text{Equação 1.24}$$

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 (Bacaloglu et al., 1989; Zana, 2002). No método de Evans (Evans, 1956), α_{mic} é calculado pela Equação 1.25:

$$1000S_2 = \frac{\alpha_{mic}^{\ 2}}{(N_{ag})^{-2/3}}(1000S_1 - \lambda_{X^-}) + \alpha_{mic}\lambda_{X^-} \qquad \text{Equação 1.25}$$

Sendo: S_2 = coeficiente angular da reta após a cmc;

S_1 = coeficiente angular da reta antes da cmc;

N_{ag} = número de agregação;

λ_{X^-} = condutância equivalente do contra-íon a diluição infinita;

Este método fornece um valor mais próximo do real (Zana, 2002), mesmo quando se utilizam números de agregação (N_{ag}) estimados, pois não é muito sensível a esse parâmetro.

1.3.3 Cmc, α_{mic} e N_{ag} por potenciometria

Potenciometria é a medida da força eletromotriz (FEM, ΔE) de uma cela reversível. A FEM advém de um processo espontâneo que pode ocorrer na

cela. O objetivo é operar a cela em condições tais que o processo espontâneo não ocorra e, sob estas condições interpretar a FEM medida em termos da concentração de um dos componentes presentes na cela (Serjeant, 1984). Nesta Tese, foi utilizado um eletrodo seletivo de íons Cl^- e um eletrodo de referência de Ag/AgCl. A cela pode ser representada da seguinte maneira:

Eletrodo seletivo Cl^- | Solução de tensoativo || KNO_3 3M || KCl 4M | AgCl; Ag

O gráfico de ΔE em função do log[tensoativo] possui duas regiões lineares, uma abaixo da cmc e outra acima.

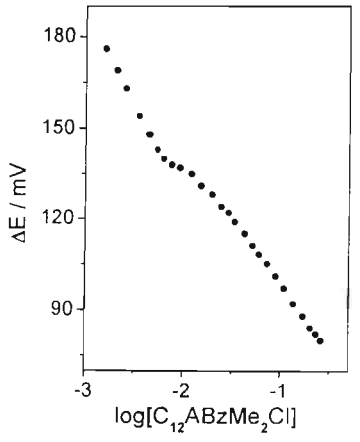


Figura 1.8 - Gráfico típico da variação do potencial medido, ΔE, em função do log[$C_{12}ABzMe_2Cl$]

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

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{2{,}3RT}{nF}\log(a_{Cl^-}) \qquad \text{Equação 1.26}$$

Sendo: ΔE^0 = potencial padrão da cela;

R = constante universal dos gases;

T = temperatura (K);

n = número de elétrons envolvidos na reação de óxido-redução;

F = constante de Faraday.

O termo 2,3RT/F é conhecido como constante de Nernst e é igual a 59,16 mV a 25 °C. Como este termo nem sempre é exatamente igual ao valor teórico, a cela deve ser calibrada com concentrações conhecidas do analito.

Essa calibração pode ser feita utilizando-se a região linear do gráfico de ΔE_{obs} x log[tensoativo], antes da cmc. Neste caso, a atividade do cloreto pode ser determinada através da Equação 1.27:

$$\Delta E = \Delta E^{0}_{\exp} - S\log(a_{Cl^-}) \qquad \text{Equação 1.27}$$

Sendo:

ΔE: diferença de potencial observado

ΔE^{0}_{exp}: coeficiente linear da reta

S: coeficiente angular da reta

O grau de dissociação, α_{mic}, é determinado a partir dos valores dos coeficientes lineares das retas abaixo e acima da cmc do gráfico de ΔE_{obs} x log[tensoativo], conforme a Equação 1.28:

$$\Delta E^{0} - \Delta E'^{0} = \frac{2.3RT}{nF}\log(\alpha_{mic}) \qquad \text{Equação 1.28}$$

Sendo: $\Delta E'^{0}$ = coeficiente linear da reta acima da cmc

ΔE^{0} = coeficiente linear da reta abaixo da cmc

R, T , F e (n) os definidos anteriormente

A dedução da Equação 1.28 é apresentada no Apêndice A.1.

Valores de N_{ag} e a variação da concentração de cloreto livre, $[Cl^-]_{livre}$, do íon do tensoativo livre, $[Tens^+]_{livre}$, e de micelas, C_{mic}, podem ser calculados a partir de dados de FEM pela Equação 1.29 (Sasaki et al., 1975; Moroi, 1988; Moroi, 1994). Detalhes do cálculo, dedução da Equação 1.29 e gráficos de $[Cl^-]_{livre}$, $[Tens^+]_{livre}$ e C_{mic}, em função de C_{tot} são apresentados no Apêndice A.2.

$$[Cl^-]_{livre} = \left(1 - \frac{N_{ci}}{N_{ag}}\right) C_{tot} + \left(\frac{N_{ci}}{N_{ag}}\right) [Tens^+]_{livre}$$ Equação 1.29

Sendo: N_{ci} = número de contra-íons

$[Cl^-]_{livre}$ = concentração de cloreto livre

C_{tot} = concentração total de tensoativo

$[Tens^+]_{livre}$ = concentração do cátion do tensoativo livre

1.3.4 Cmc e entalpia de micelização, ΔH^o_{mic}, por calorimetria

É necessário entender o processo de micelização para explicar os efeitos do meio sobre valores da cmc e para predizer os efeitos de novas estruturas nesses valores. A determinação dos parâmetros termodinâmicos de micelização, ΔG^o_{mic}, ΔH^o_{mic} e ΔS^o_{mic} têm um importante papel no desenvolvimento deste conhecimento (Rosen, 1989). Um método para calcular a entalpia de micelização, ΔH^o_{mic}, é a titulação calorimétrica. Na calorimetria, cmc e ΔH^o_{mic}, são determinados *diretamente* a partir dos dados experimentais, enquanto que em outros métodos, ΔH^o_{mic} é calculado *indiretamente*, a partir da dependência da cmc com a tempertura.

Na titulação calorimétrica, uma solução concentrada de tensoativo é injetada em uma cela de amostras (dentro de um micro-calorímetro) contendo água. Após cada adição, é medido o calor absorvido ou liberado resultante da adição. Repete-se este processo até atingir concentrações 2 a 3 vezes a cmc. Nas primeiras diluições, após a injeção, a concentração final de tensoativo na cela fica abaixo da cmc. Nesse caso, o calor liberado, ou absorvido

corresponde aos efeitos entálpicos devidos à diluição das micelas (ou seja, o processo de desmicelização) e à diluição dos monômeros resultantes. Nas injeções seguintes, um rápido decréscimo da entalpia de diluição indica que foi alcançada a cmc 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). Um entalpograma, ou curva de titulação calorimétrica (calor de cada diluição em função da [tensoativo]) é mostrado na Figura 3.15.

1.3.5 Estudo da agregação por Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H e ^{13}C

A RMN é uma poderosa técnica para estudar diversos aspectos de sistemas organizados. Usando-se a RMN é possível obter informações sobre parâmetros estruturais (deslocamentos químicos, δ, e constantes de acoplamento spin-spin, *J)* e dinâmicos do sistema, por exemplo, tempos de relaxação longitudinal e transversal, T_1 e T_2, respectivamente, e os coeficientes de difusão molecular.

Nesta Tese, a dependência de δ de (^{1}H e ^{13}C) e de T_2 em função da [tensoativo] foi empregada para calcular a constante de formação da micela, K, a cmc, o N_{ag} e δ do tensoativo na sua forma monomérica, δ_{mon}, e micelizada, δ_{mic}.

O deslocamento químico do próton depende do ambiente químico em que ele se encontra, portanto, a análise dos valores de (δ_{mic} - δ_{mon}) fornece informações da variação desse ambiente químico na micelização, conforme discussão no item 4.3.4.

Por exemplo, a variação do deslocamento químico com a micelização (δ_{mic} - δ_{mon}) fornece informações a respeito da conformação do grupo benzila dos tensoativos com tal grupo. A anisotropia diamagnética no anel aromático afeta, de maneira diferente, o deslocamento dos hidrogênios próximos a ele (dependendo da proximidade e da localização do H em relação ao anel aromático), como mostra a Figura 1.9.

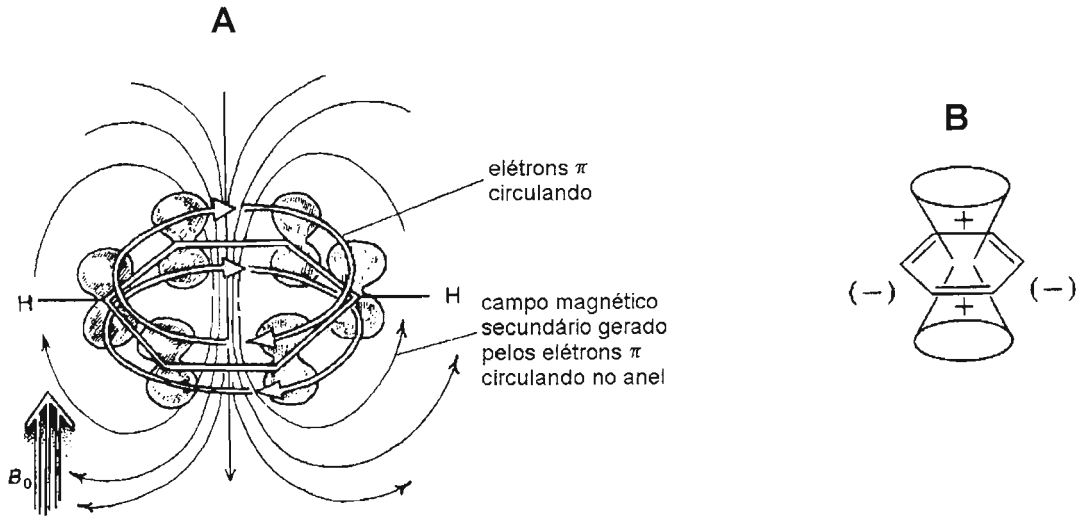


Figura 1.9 – Anisotropia diamagnética no benzeno (Pavia et al. 1996)

Os hidrogênios ligados ao anel aromático são desblindados pelo campo gerado, enquanto os prótons localizados na região central do anel são blindados (Figuras 1.9B e 1.10).

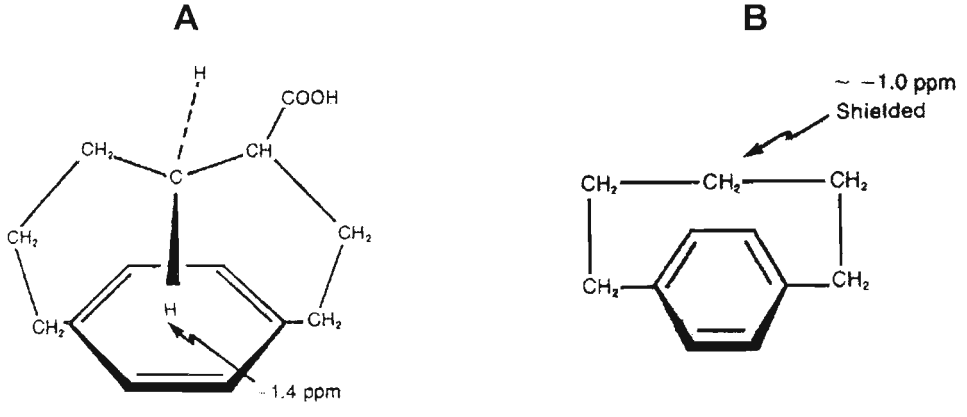


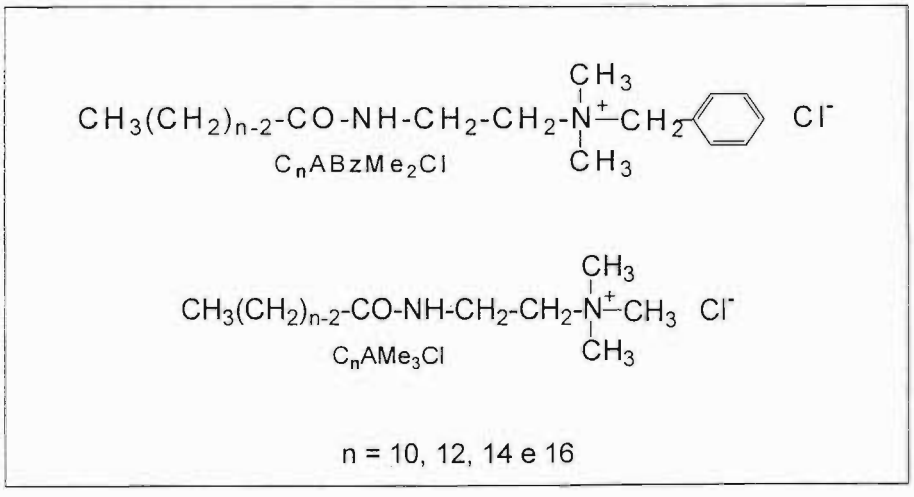
Figura 1.10 – Exemplos do efeito anisotrópico em algumas moléculas

1.4 Tensoativos derivados de (2-Dimetilaminoetil)amida

A modificação sistemática da estrutura do tensoativo influencia as propriedades destes agregados, e conseqüentemente suas aplicações (por exemplo, em umectação e detergência). Embora os efeitos da variação da parte hidrofóbica e dos contra-íons dos tensoativos tenham sido bastante explorados, existem poucos estudos sobre os efeitos da variação do grupo hidrofílico (Rosen, 1898; Attwood & Florence, 1984).

A estrutura geral de uma classe importante dos tensoativos catiônicos é dada por: $RN^{+}Me_2R'\ X^{-}$, sendo R = octila a octadecila, Me = metila, R' = grupos alquila, benzila ou alquilfenila e X^{-} = íon haleto (Zana, 1997; Okano et al., 1997, El Seoud et al., 1995; Okano, et al., 2000). Tal estrutura permite a modificação sistemática na interface micelar, por exemplo, aumentando o tamanho de R' de metila para n-butila. Estudos recentes mostraram que tal aumento leva a propriedades interessantes, por exemplo, catálise de reações de substituição nucleofílca, devido essencialmente a desidratação da região interfacial que acompanha o aumento de tamanho (Bonan et al., 1990; Broxton et al., 1993).

O presente trabalho versa sobre a síntese e propriedades dos agregados micelares de duas séries de tensoativos catiônicos com partes hidrofílica e hidrofóbica variáveis, cloretos de benzil-(2-Acilaminoetil)-dimetilamônio e cloretos de (2-Acilaminoetil)-trimetilamônio. Estes tensoativos se diferenciam dos citados anteriormente, pela presença de um "espaçador" ($CONH\text{-}CH_2\text{-}CH_2$) separando o grupo hidrofóbico e o íon N quaternário.



Os tensoativos foram abreviados como C_nABzMe_2Cl e C_nAMe_3Cl, sendo C_n, um grupo *acila*; n = 10, 12, 14 e 16 átomos de carbono; "A" refere-se ao grupo $-NH(CH_2)_2N^+$; "Bz" e "Me" referem-se, aos grupos benzila, e metila, respectivamente. Os tensoativos estruturalmente análogos (sem o grupo espaçador) foram abreviados como $C_n'BzMe_2Cl$ e $C_n'Me_3Cl$, sendo C_n', um grupo *alquila*. O uso de C_n', e não simplesmente C_n, serve para distinguir entre R = grupo acila e R' = grupo alquila.

A comparação entre os valores dos parâmetros físico-químicos das soluções dos tensoativos com e sem o espaçador fornece informações a respeito da presença deste grupo na molécula do tensoativo.

Os tensoativos sintetizados possuem dois grupos funcionais, o íon quaternário de amônio e o grupo amida. Outros tensoativos contendo dois grupos funcionais, por exemplo, N-dodecanoil-N-metiltaurinato de sódio ($C_{11}H_{23}CON(CH_3)-(CH_2)_2-SO_3Na$ contém o grupo amida e uma carga negativa separados por um "espaçador"), apresentam algumas propriedades interfaciais interessantes, que têm sido atribuídas à presença simultânea desses grupos (Tsubone et al., 2001). Além disso, a presença do grupo amida sugere a formação de ligações de hidrogênio inter-moleculares, diretas ou mediadas por moléculas de água, semelhantes àquelas formadas por N-alquilamidas e polipeptídeos (Kollman, 1993; Ludwig et al., 1998; Huelsekopf et al., 2001).

As duas séries homólogas de tensoativos, C_nABzMe_2Cl e C_nAMe_3Cl, foram pouco estudadas. Existem algumas patentes e algumas publicações da síntese destes tensoativos (Bailey & Sumrell, 1974; Mod et al., 1971). No entanto, não existem estudos das propriedades físico-químicas das soluções destes tensoativos.

Em geral, esta classe de tensoativos catiônicos possui uma boa atividade bactericida e fungicida. São usados como desinfetantes e conservantes antimicrobianos em cosméticos, soluções para lentes de contato e colírios (Kreiner et al., 1985). Estes tensaotivos também são bons agentes espumantes, apresentam baixa irritabilidade, sendo usados em formulações de xampus e condicionadores de cabelo (Yasumasu et al., 1998).

1.5 Ligações de hidrogênio

A ligação de hidrogênio é uma força intermolecular atrativa existente entre duas cargas parciais de sinais opostos. A referida ligação, envlove um átomo de hidrogênio ligado a um átomo eletronegativo, como O, N e F. Estes últimos atraem a nuvem eletrônica do núcleo de H, deixando o átomo com uma carga parcial positiva. Tal carga pode atrair um par de elétrons de um átomo vizinho, *B*, especialmente se ele for eletronegativo. O hidrogênio é o único átomo capaz de fazer este tipo de ligação, pois é pequeno o suficiente para permitir que *B* se aproxime bastante de sua carga parcial, interagindo fortemente com ele.

As ligações de hidrogênio são aproximadamente dez vezes mais fracas que as ligações covalentes simples (com energias que variam entre 210 a 420 kJ mol^{-1}) e aproximadamente dez vezes mais forte que as forças de interação intermolecular não específica. A entalpia de dissociação de uma ligação de hidrogênio é cerca de 13 a 42 kJ mol^{-1} (Reichardt, 2003). No entanto, entalpias de dissociação fora destes limites são conhecidas. Exemplos de ligações de hidrogênio fraca, normal e forte são encontradas nos seguintes pares: fenol/benzeno (ΔH = -5 kJ mol^{-1}), fenol/trietilamina (ΔH = -37 kJ mol^{-1}) e ácido tricloroacético/óxido de trifenilfosfina (ΔH = -67 kJ mol^{-1}), respectivamente (Arnet et al. 1970 e Hadzi & Kobilarov, 1966).

Em amidas, a formação de ligações de H aumenta o comprimento da ligação C=O, diminuindo a força desta ligação e deslocando a banda de estiramento da carbonila ($\nu_{C=O}$), para frequências menores no IV. Portanto, é possível estudar o grau de hidratação de grupos amidas através do IV de FT.

2 Objetivos

Os objetivos da presente Tese são:

1. Determinar os efeitos da presença do grupo 2-amidoetila na adsorção e micelização dos tensoativos em solução aquosa;
2. Determinar os efeitos da substituição de um grupo metila pelo grupo benzila no íon de nitrogênio quaternário (C_nAMe_3Cl versus C_nABzMe_2Cl) sobre a adsorção e micelização destes tensoativos.

Os resultados obtidos serão comparados, sempre que possível, com os de tensoativos estruturalmente semelhantes, sem o grupo 2-amidoetila. Cloretos de alquiltrimetilamônio, $C_n'Me_3Cl$, e alquilbenzildimetilamônio, $C_n'BzMe_2Cl$. 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 (Acros, Aldrich e Merck) foram purificados conforme descrito a seguir (Casey et al., 1990; (Lide, 1992);Perrin et al., 1988):

- *Acetona* (Grau Técnico) - foi agitada por 6h com $KmnO_4$ e destilada. Se necessária anidra, foi agitada com K_2CO_3 anidro e destilada.
- *Acetonitrila* – foi agitada com P_4O_{10}, seguida por destilação e mantida sobre peneira molecular 4A ativada;
- *Ácido Decanóico* (99%) - foi destilado sob pressão reduzida, P.E. = 148 - 50^{11mmHg} °C (literatura - P.E. = 270 °C)
- *Ácidos Dodecanóico*, *tetradecanóico* e *hexadecanóico* (todos 99%) - Foram recristalizados duas vezes de etanol anidro e secos sob pressão reduzida.
- *Cloreto de benzila* - Foi tratado com CaH_2 e destilado.
- *Etanol anidro* – A água residual no produto anidro comercial foi eliminada por destilação de ca. 25% do volume do solvente. O restante foi tratado com sódio metálico, destilado, e armazenado sobre peneira molecular 4A ativada;
- *Iodeto de metila* – Destilado a pressão ambiente, P.E. = 40-41°C (literatura - P.E. = 42,4°C).
- *Isetionato de sódio* - Solução aquosa a 50%, obtida da Oxiteno S.A. Evaporação sob pressão reduzida, e secagem em presença de P_4O_{10}.
- *N,N-dimetiletilenodiamina* – foi destilado a pressão ambiente, sob CaH_2. P.E. = 105-107°C (literatura - P.E. = 106-107°C).
- *Peneiras Moleculares 4A* - foram ativadas a 300 °C por 3h e resfriadas em dessecador sob pressão reduzida antes do uso.

Os seguintes reagentes e solventes foram utilizados como recebidos: etileno glicol dimetil éter, metanol, tolueno, pirogalol, DMSO-d_6, $CDCl_3$, ambos contendo 0,03% TMS, CD_3OD, água deuterada (todos com 99,9% D), resina macroporosa de troca aniônica, Amberlyst A-27; NaOH; NaCl, ácidos sulfúrico e clorídrico concentrados, $MgSO_4$ anidro e P_4O_{10}.

Os cloretos de dodeciltrimetilamônio, $C'_{12}AMe_3Cl$ (DTACl, Fluka), tetradeciltrimetilamônio, $C'_{14}AMe_3Cl$ (TTACl, Sigma) e hexadeciltrimetilamônio, $C'_{16}AMe_3Cl$ (CTACl) foram purificados por extração com éter etílico anidro ($C'_{12}AMe_3Cl$), ou recristalizados de acetona/etanol ($C'_{14}AMe_3Cl$ e $C'_{16}AMe_3Cl$) antes do uso.

Os cloretos de deciltrimetilamônio, $C'_{10}AMe_3Cl$ (DeTACl), decilbenzildimetilamônio, $C'_{10}ABzMe_2Cl$, dodecilbenzildimetilamônio, $C'_{12}ABzMe_2Cl$, tetradecilbenzildimetilamônio, $C'_{14}ABzMe_2Cl$, e hexadecilbenzildimetilamônio, $C'_{16}ABzMe_2Cl$, foram sintetizados no laboratório (conforme método descrito em Pires, 1995) e purificados por recristalização de acetona ($C'_{12}ABzMe_2Cl$, $C'_{14}ABzMe_2Cl$ e $C'_{16}ABzMe_2Cl$) ou acetona/éter ($C'_{10}AMe_3Cl$ e $C'_{10}ABzMe_2Cl$) antes do uso.

O cloreto de (3-butanoilaminopropil)-trimetilamônio (C_4APMe_3Cl) foi sintetizado no laboratório conforme método descrito por Pires, 2002.

3.2 Equipamentos

Os pontos de fusão (não corrigidos) foram determinados em um aparelho Electrothermal, modelo IA 6304 (Barnstead, Dubuqye, USA). As cromatografias gás-líquido foram realizadas num cromatógrafo a gás Shimadzu GC-17A, equipado com um detector FID e uma coluna Supelcowax 10 (Supelco, Bellefonte, USA) e interfaceado com microcomputador. As análises elementares foram feitas num aparelho Perkin-Elmer, modelo 2400 CHN (PerkinElmer, Wellesley, USA), os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos num espectrofotômetro Bruker Vector 22 (Bruker, Bremen, Alemanha).

Os espectros de RMN foram obtidos em espectrômetros Bruker DPX-300, Varian Innova-300, operando a 300,13 MHz para ^1H e 75,47MHz para ^{13}C ou Bruker DRX-500 e DPX-500, operando a 500,13 MHz para ^1H, operando a 25 ou 30 °C.

As medidas de densidade foram feitas num densímetro digital Paar DMA 40 (Anton Paar, Graz, Áustria), acoplado a banho termostático (±0,01°C). As

medidas de viscosidade foram feitas em um Reômetro Brookfield LV-DV III (Brookfield Engineering Labs, Middleboro, USA).

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

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

As determinações de cmc através de medidas da força eletromotriz (FEM) foram feitas utilizando um pH-metro/condutivímetro acima mencionado, equipado com eletrodo seletivo de íon Cl^- IS-146Cl (Lazar Research , Los Angeles, USA) e eletrodo de referência de Ag/AgCl de dupla junção, Corning 476416, contendo solução saturada de KCl no compartimento interno e solução 3M de KNO_3, no externo.

As determinações de cmc e de ΔH_{mic} por calorimetria de titulação isotérmica foram feitas no Sistema Monitor de Atividade Térmica TAM 2277 (Thermometric, Järfälla, Suécia) e um aparelho VP-ITC Microcalorimeter (Microcal, LLC, Northampton, MA, USA).

As medidas de espalhamento de luz foram realizadas no Sistema Malvern 4700MW de Espalhamento de Luz (Malvern, Worcestershire, UK), equipado com laser He/Ne Spectra-Physics Modelo 127 (Spectra-Physics, Mountain View, USA) com emissão de luz a 632,8 nm e potência de 25 mW. Os valores de incremento de índice de refração (dn/dc) foram determinados em um refratômetro de precisão Abbe, da Bellingham & Stanley, modelo 60/ED (Bellingham and Stanley, Tunbridge Wells, UK), utilizando como fonte de luz o laser do sistema de espalhamento de luz (632,8 nm).

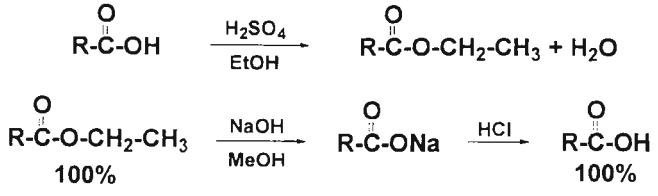
3.3 Troca iônica

Utilizou-se uma coluna preenchida com aproximadamente 300 mL de resina de troca aniônica Amberlyst A-27 (grupos $-N(CH_3)_3^+Cl^-$), com capacidade de troca de 0,7 meq/mL. (Rohm & Haas, Philadelphia, USA). A resina foi previamente regenerada, seguindo as recomendações do fabricante, 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). A coluna foi então condicionada, através da passagem de 2 a 3 L de etanol puro (25 a 50 mL/min). A solução etanólica da amostra, na forma de sal iodeto, foi adicionada à coluna e eluída com etanol anidro (25 a 50 mL/min), até teste negativo para cloreto. A regeneração da coluna foi feita seguindo-se o mesmo procedimento da regeneração inicial, mas com a utilização de um maior volume de NaCl 1 mol/L (12 L), devido à alta afinidade do iodeto pela coluna (Rohm & Haas, 1977).

3.4 Purificação dos ácidos carboxílicos

3.4.1 Esterificação dos ácidos carboxílicos

Ácidos carboxílicos *cromatograficamente puros* foram obtidos através da hidrólise dos ésteres correspondentes , conforme esquema a seguir:



Em um balão de 3 bocas equipado com dispositivo "Dean-Stark", foi adicionado 0,9 mol de ácido carboxílico e 700 mL de etanol anidro, após a dissolução do ácido carboxílico, foi adicionado lentamente, sob agitação, 15mL de H_2SO_4 concentrado. Foi destilado 500 mL de EtOH em 12 horas, o álcool destilado foi substituído por EtOH anidro. O solvente foi evaporado, o éster

lavado com água fria até neutralidade, seco com $MgSO_4$ anidro, e então, purificado por diversas destilações fracionadas até obtenção do éster 100%. Os rendimentos dos ésteres cromatograficamente puros e os respectivos pontos de ebulição são apresentados a seguir:

Éster	Rendimento, %	PE (°C)
Decanoato de etila	62	$88\text{-}90^{2mmHg}$
Dodecanoato de etila	60	$110\text{-}111^{1mmHg}$
Tetradecanoato de etila	57	$140\text{-}141^{1mmHg}$
Hexadecanoato de etila	50	$162\text{-}164^{1mmHg}$

A hidrólise dos ésteres foi feita da seguinte maneira: 200 mL de uma solução aquosa de NaOH 5M foi adicionado, lentamente, sob intensa agitação, a uma solução contendo 0,5 mol de éster e 250 mL de MeOH. A mistura reacional permaneceu sob refluxo durante 8 horas. O solvente foi evaporado e o resíduo foi acidificado com HCl. Os ácidos foram lavados com água até neutralidade, e depois com água quente até ausência de íons Cl^-. *É importante que o ácido carboxílico permaneça fundido durante esta etapa, para garantir a remoção de traços de HCl oclusos nos cristais.* Os produtos foram secos a pressão reduzida sob P_4O_{10}. Os pontos de fusão dos ácidos são apresentados a seguir:

Ácido	PF, °C experimental	PF, °C literatura [a]
Decanóico	30-31	31,5
Dodecanóico	43-44	44
Teradecanóico	57-58	58
Hexadecanóico	62-63	63

a- Lide, 1992

b-

3.4.2 Cromatografia gás-líquido

Essa técnica foi utilizada na análise da pureza dos ésteres etílicos empregados na obtenção de ácidos carboxílicos puros. Utilizou-se detector de

ionização de chama e N_2 como gás de arraste (1,5 mL/min, na coluna). A coluna empregada foi uma capilar polar Supelcowax 10 (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura do filme). As condições de análise foram: temperatura do injetor = 250 °C; do detetor = 280 °C; da coluna = 100 °C (8 min), 100 a 150 °C (10 °C/min), 150 °C (15 min), 150 a 200 °C (10 °C/min), 200 °C (20 min). Os ésteres a serem analisados foram injetados como solução em n-heptano. O volume de amostra injetado foi de 0,5 μL.

3.5 Sínteses

As atribuições dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram baseadas em valores de δ (deslocamento químico, *ppm*) e, para próton, J (constante de acoplamento, *Hz*), experimentos DFQ-COSY (acoplamento ^1H-^1H) e HMQC (acoplamento ^1H-^{13}C) e simulação de espectros (utilizando-se os softwares HNMR e CNMR da Advanced Chemistry Development Inc, Toronto, Canadá). Para os espectros de infravermelho, foram reportadas as principais freqüências de absorção, em cm^{-1}. As atribuições foram baseadas na literatura (Silverstein et al., 1991).

3.5.1 Síntese das (2-dimetilaminoetil)amida de ácidos carboxílicos – amidoaminas, $RCONH(CH_2)_2$-$N(CH_3)_2$

As amidoaminas foram sintetizadas conforme o esquema a seguir:

$$\mathbf{R\text{-}CO_2H} \xrightarrow[\text{tolueno}]{\mathbf{NH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2}} \underset{\boldsymbol{C_nAMe_2}}{\mathbf{R\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}N\text{-}(CH_3)_2}} + \mathbf{H_2O}$$

As reações foram feitas ao abrigo da luz, sob atmosfera de N_2 seco e livre de O_2 *para evitar a oxidação das aminas e das amidoaminas.*

Nas atribuições dos espectros de RMN de ^1H, foi utilizada a seguinte numeração dos prótons:

$$\underset{H1}{CH_3}\text{-}\underset{H2}{CH_2}\text{-}\underset{H3}{(CH_2)_{n\text{-}6}}\text{-}\underset{H4}{CH_2}\text{-}\underset{H5}{CH_2}\text{-}\underset{H6}{CH_2}\text{-CO-NH-}\underset{H7}{CH_2}\text{-}\underset{H8}{CH_2}\text{-}\underset{H9}{N(CH_3)_2}$$

Nas atribuições dos espectros de RMN de ^{13}C, foi usada a seguinte numeração:

$$\underset{C1}{CH_3}\text{-}\underset{C2}{CH_2}\text{-}\underset{C3}{CH_2}\text{-}\underset{C4}{(CH_2)_{n-6}}\text{-}\underset{C5}{CH_2}\text{-}\underset{C6}{CH_2}\text{-CO-NH-}\underset{C7}{CH_2}\text{-}\underset{C8}{CH_2}\text{-}\underset{C9}{N(CH_3)_2}$$

3.5.1.1 (2-dimetilaminoetil)amida do ácido decanóico, $C_{10}AMe_2$

O método descrito a seguir foi empregado para a síntese deste e dos demais membros da série. Colocaram-se 51,7 g (0,300 mol) de ácido decanóico e 150 mL de tolueno em um balão de fundo redondo de três bocas de 500 mL, dotado de funil de adição, acessório de Dean-Stark, condensador de refluxo com tubo secante e agitador magnético. A solução permaneceu sob agitação até a completa dissolução do ácido. A seguir, adicionaram-se 26,4 g (32,8 mL, 0,300 mol) de N,N-dimetiletilenodiamina, gota a gota. Aqueceu-se a mistura reacional em banho de óleo a 60-70 °C por 2 horas. Elevou-se a temperatura do banho a 120-130°C. A desidratação do sal de amônio resultante foi provocada pela remoção da água formada através da destilação da mistura azeotrópica água/tolueno. O pH da água recolhida era básico, o que indica que uma parte da amina estava sendo arrastada pela mistura azeotrópica. Assim, após o recolhimento da primeira alíquota de água, adicionaram-se mais 3 porções de 1,0 mL (0.01 mol) de N, N-dimetiletilenodiamina, em intervalos de 4 horas para compensar a perda da amina arrastada (Limanov et al., 1981). A mistura reacional permaneceu sob estas condições até a completa remoção da água (ca 16 horas). Evaporou-se o solvente e o produto foi purificado por sucessivas destilações fracionadas, a pressão reduzida, obtendo-se 59,6 g (0,246 mol) da amidoamina $C_{10}AMe_2$, na forma de um sólido amarelado, com P.E. = 160-161°C^{1mmHg}. Rendimento: 82%.

Análise do produto por IV mostrou os seguintes resultados (KBr, cm^{-1}): 3294 (ν_{N-H}, amida secundária), 1667 (banda amida I, devido ao acoplamento entre $\nu_{C=O}$ e ν_{C-N} fora de fase e δ_{N-H} no plano), 1557 (banda amida II, devido a $\nu_{(O)C-N}$ acoplado com δ_{N-H} no plano). A ausência de absorção próxima a 1715

cm^{-1}, mostrou que o produto está livre de ácido carboxílico residual (Silverstein et al., 1991).

Análise elementar: Calculado para $C_{14}H_{30}N_2O$: %C: 69,37; %H: 12,47; %N: 11,56. Obtido: %C: 69,42; %H: 12,55; %N: 11,37.

RMN ^1H ($CDCl_3$): 0,88 (t, 3H, H***1***, J_{1-2} = 6,3), 1,26 (singlete largo, 16H, H***2-4***), 1,62 (quinteto, 2H, H***5***, J_{4-5} e J_{5-6} = 6,8), 2,17 (t, 2H, H***6***), 3,32 (multipleto, 2H, J_{7-8} = 5,8, J_{7-NH}= 5,1, H***7***), 2,41 (t, 2H, H***8***), 2,23 (s, 6H, H***9***), 6,08 (t, 1H, H_{NH}).

RMN de ^{13}C ($CDCl_3$): 14,03 (C***1***), 22,62 (C***2***), 31,83 (C***3***), 29,23 to 29,43 (quatro linhas, quatro núcleos, C***4***), 25,77 (C***5***), 36,75 (C***6***), 36,68 (C***7***), 57,94 (C***8***), 45,08 (C***9***), 173,25 (***CO***).

3.5.1.2 (2-dimetilaminoetil)amida do ácido dodecanóico, $C_{12}AMe_2$

Partiu-se de 60,1 g (0,300 mol) de ácido dodecanóico, obtiveram-se 72,1 g (0,267mol) de $C_{12}AMe_2$, P. E. = 178-180°C^{1mmHg}. Rendimento: 89%, na forma de um sólido amarelo claro.

Análise elementar: Calculado para $C_{16}H_{34}N_2O$: %C: 71,06; %H: 12,67, %N: 10,36. Obtido: %C: 71,27; %H: 13,22; %N: 10,22.

IV (KBr, cm^{-1}): 3296 (ν_{N-H}, amida secundária), 1639 (amida I), 1552 (amida II).

RMN de ^1H ($CDCl_3$): 0,88 (t, 3H, H***1***, J_{1-2} = 6,7), 1,26 (singlete largo, 16H, H***2-4***), 1,62 (quinteto, 2H, H***5***, J_{4-5} e J_{5-6} = 7,5), 2,17 (t, 2H, H***6***), 3,33 (multipleto, 2H, J_{7-8} = 5,8, J_{7-NH}= 5,6, H***7***), 2,42 (t, 2H, H***8***), 2,24 (s, 6H, H***9***), 6,11 (t, 1H, H_{NH}).

RMN de ^{13}C NMR ($CDCl_3$): 14,05 (C***1***), 22,65 (C***2***), 31,89 (C***3***), 29,31 a 29,60 (seis linhas, seis núcleos, C***4***), 25,77 (C***5***), 36,72 (C***6***), 36,51 (C***7***), 57,89 (C***8***), 44,87 (C***9***), 173,36 (***CO***).

3.5.1.3 (2-dimetilaminoetil)amida do ácido tetradecanóico, $C_{14}AMe_2$

Partiu-se de 60,5 g (0,300 mol) de ácido tetradecanóico. O produto obtido foi purificado por três recristalizações de etanol e seco sob pressão reduzida, sob P_4O_{10}. Obtiveram-se 71,5 g (0,240 mol) de $C_{14}AMe_2$, rendimento: 80%, na forma de um sólido branco, P. F. = 54-56 °C.

Análise elementar: Calculado para $C_{18}H_{38}N_2O$: %C: 72,43; %H: 12,83; %N: 9,38. Obtido: %C: 72,75; %H: 13,31; %N: 9,39.

IV (KBr, cm^{-1}): 3298(ν_{N-H}, amida secundária), 1640 (amida I), 1553 (amida II).

RMN ^1H ($CDCl_3$): 0,88 (t, 3H, H***1***, J_{1-2} = 6,7), 1,25 (singlete largo, 16H, H***2-4***), 1,62 (quinteto, 2H, H***5***, J_{4-5} e J_{5-6} = 7,5), 2,17 (t, 2H, H***6***), 3,32 (multipleto, 2H, J_{7-8} = 5,9 (J_{7-NH}= 5,6, H***7***), 2,40 (t, 2H, H***8***), 2,23 (s, 6H, H***9***), 6,0 (t, 1H, H_{NH}).

RMN de ^{13}C NMR ($CDCl_3$): 14,06 (C***1***), 22,62 (C***2***), 31,90 (C***3***), 29,32 a 29,65 (seis linhas, oito núcleos, C***4***), 25,78 (C***5***), 36,75 (C***6***), 36,66 (C***7***), 57,93 (C***8***), 45,06 (C***9***), 173,26 (***CO***).

3.5.1.4 (2-dimetilaminoetil)amida do ácido hexadecanóico, $C_{16}AMe_2$

Partiu-se de 76,9 g (0,300 mol) de ácido hexadecanóico. O produto obtido foi purificado por três recristalizações de etanol e seco sob pressão reduzida, sob P_4O_{10}. Obtiveram-se 80,2 g (0,247 mol) de $C_{16}AMe_2$, rendimento = 83%, na forma de um sólido branco, P.F. = 63-65°C.

Análise elementar: Calculado para $C_{20}H_{42}N_2O$: %C: 73,56; %H: 12,96; %N: 8,58. Obtido: %C: 73,42; %H: 11,80; %N: 8,75.

IV, (KBr, cm^{-1}): 3296 (ν_{N-H}, amida secundária), 1641 (amida I), 1552 (amida II).

RMN ^1H ($CDCl_3$): 0,88 (t, 3H, H*1*, J_{1-2} = 6,9), 1,25 (singlete largo, 16H, H*2-4*), 1,62 (quinteto, 2H, H*5*, J_{4-5} e J_{5-6} = 7,5), 2,17 (t, 2H, H*6*), 3,32 (multipleto, 2H, J_{7-8} = 5,9 (J_{7-NH}= 5,6, H*7*), 2,40 (t, 2H, H*8*), 2,23 (s, 6H, H*9*), 6,0 (t, 1H, H_{NH}).

RMN de ^{13}C ($CDCl_3$): 14,05 (C*1*), 22,65 (C*2*), 31,90 (C*3*), 29,32 to 29,66 (seis linhas, dez núcleos, C*4*), 25,78 (C*5*), 36,76 (C*6*), 36,70 (C*7*), 57,95 (C*8*), 45,11 (C*9*), 173,24 (*CO*).

Como exemplo, mostramos os espectros de IV, RMN de ^1H e ^{13}C para $C_{16}AMe_2$.

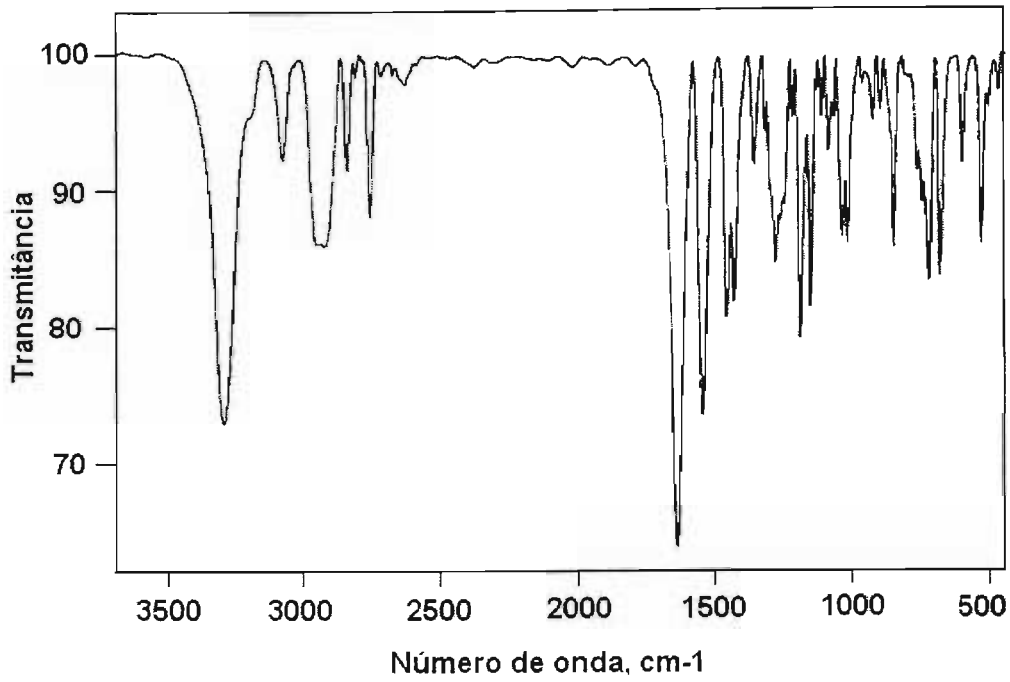


Figura 3.1 - Espectro de IV de $C_{16}AMe_2$ em KBr

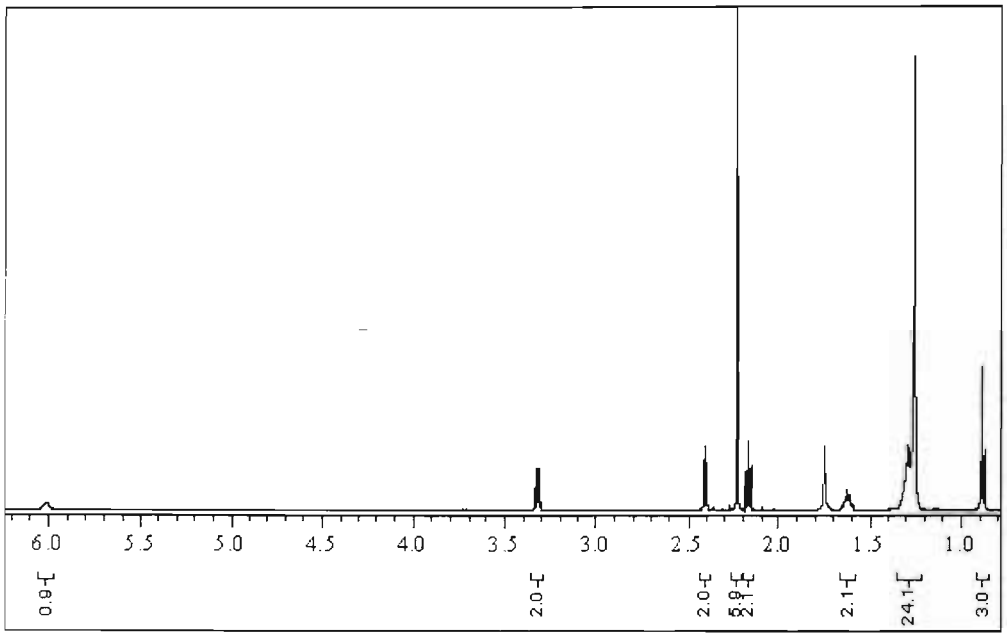


Figura 3.2 - Espectro de RMN de ^1H da $C_{16}AMe_2$ em $CDCl_3$

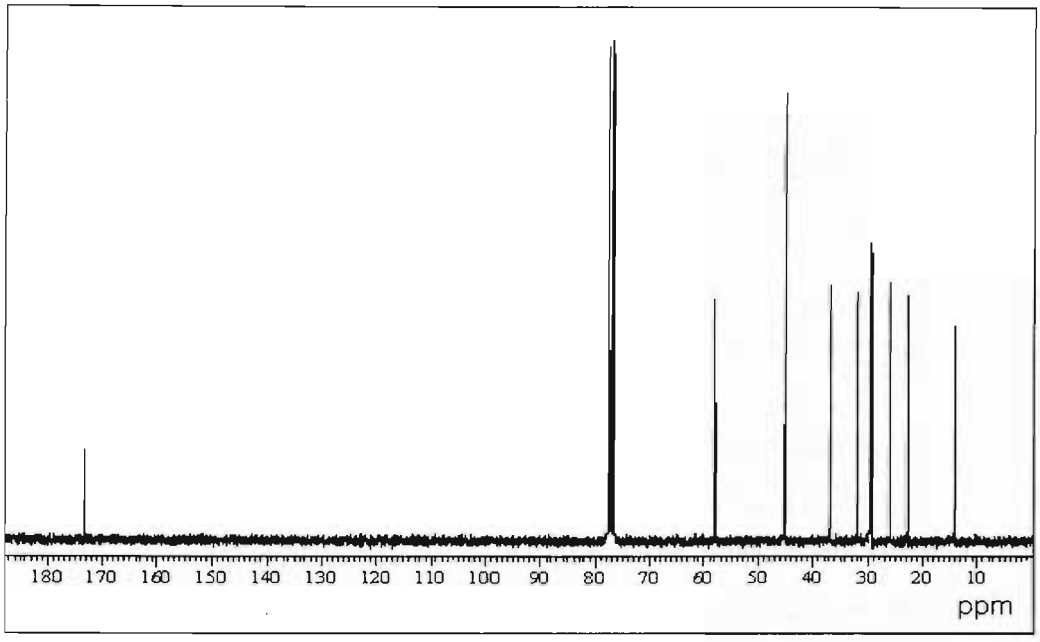
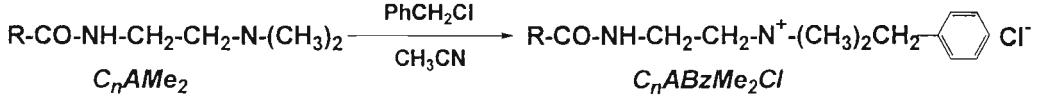


Figura 3.3 - Espectro de RMN de ^{13}C de $C_{16}AMe$ em $CDCl_3$

3.5.2 Síntese dos cloretos de benzil-(2-acilaminoetil)-dimetilamônio, C_nABzMe_2Cl

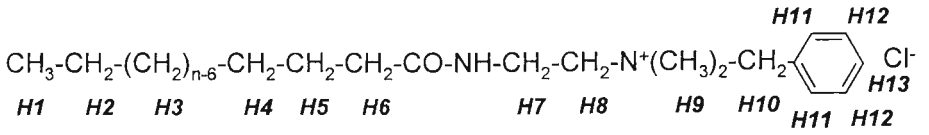
A quaternização da amidoamina foi realizada conforme o esquema a seguir:



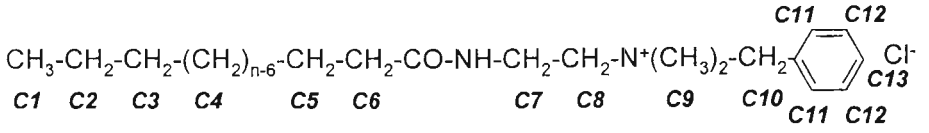
As reações foram feitas ao abrigo da luz e sob atmosfera de N_2 seco e livre de O_2 para evitar a oxidação da amidoamina.

Os tensoativos obtidos são bastante higroscópicos, portanto os mesmos foram precipitados como iodetos (reação com NaI) ou tetrafenilboratos (reação com $(C_6H_5)_4BNa$), não-higroscópicos, antes de serem submetidos a análise elementar.

Nas atribuições dos espectros de RMN de ^1H, foi utilizada a seguinte numeração dos prótons:



Nas atribuições dos espectros de RMN de ^{13}C, foi usada a seguinte numeração:



3.5.2.1 Cloreto de benzil-(2decanoilaminoetil)-dimetilamônio, $C_{10}ABzMe_2Cl$

O procedimento a seguir foi empregado para este e os demais tensoativos desta série. Em um balão de fundo redondo com 3 bocas, equipado com funil de adição e condensador de refluxo com tubo secante, agitou-se 24,2 g (0,100 mol) de $C_{10}AMe_2$ em 100 mL de acetonitrila seca, até completa dissolução da amidoamina. Adicionou-se, gota a gota, 12,7 mL (0,111 mol) de cloreto de benzila. A mistura reacional permaneceu em refluxo por 8 horas. O solvente foi evaporado e o produto purificado por duas recristalizações de acetona anidra (para evitar a hidrólise de cloreto de benzila). Secou-se o tensoativo sob pressão reduzida, com aquecimento, na presença de P_4O_{10}. Obtiveram-se 18,5 g (0,050 mol) de $C_{10}ABzMe_2Cl$. Rendimento: 50%, na forma de um sólido branco higroscópico, P.F. = 55-57 °C.

Uma amostra do produto obtido foi transformada no tetrafenilborato correspondente, o produto formado foi filtrado, lavado com água, seco a pressão reduzida, sob P_4O_{10} e analisado.

Análise elementar: Calculado para $C_{45}H_{57}N_2OB$: %C: 82,80, %H: 8,80, %N: 4,29. Obtido: %C: 82,64, %H: 8,69, %N: 4,40.

IV (KBr, cm^{-1}): 3251 (ν_{N-H}, amida secundária), 3193 (ν_{C-H}, anel aromático), 1672 (amida I), 1530 (amida II).

RMN de ^1H ($CDCl_3$): 0,87 (t, 3H, H***1***, J_{1-2} = 6,8), 1,23 (singlete largo, 12H, H_{2-4}), 1,60 (quinteto, 2H, H***5***, J_{4-5} e J_{5-6}= 7,5), 2.29 (t, 2H, H***6***), 3,84 (singlete largo, 4H, H***7*** e H***8***, J_{H7-NH} = 4,9), 3,29 (s, 6H, H***9***), 4,87 (s, 2H, H***10***), 7,59 (dd, 2H, H***11***, J_{11-12} = 7,8), 7.48 (multipleto, 3H, H***12*** e H***13***), 8,79 (t, 1H, H_{NH}).

RMN de ^{13}C ($CDCl_3$): 14,03 (C***1***), 22,61 (C***2***), 31,83 (C***3***), 29,23 a 29,44 (quatro linhas, quatro núcleos, C***4***), 25,50 (C***5***), 36,31 (C***6***), 34,13 (C***7***), 63,81 (C***8***), 50,25 (C***9***), 68,44 (C***10***), 126,84 (C***14***, anel quaternário),133,11 (orto C***11***), 129,37 (meta, C***12***), 131,0 (para C***13***), 174,92 (***CO***).

3.5.2.2 Cloreto de benzil-(2-dodecanoilaminoetil)-dimetilamônio, $C_{12}ABzMe_2Cl$

Partindo-se de 27,0 g (0,100 mol) de $C_{12}AMe_2$, obtiveram-se 31,0 g (0,078 mol) de $C_{12}ABzMe_2Cl$, rendimento: 78%, sólido branco higroscópico. P.F. = 63-65°C. Uma amostra do produto foi dissolvida em água, transformada no iodeto correspondente, o produto foi filtrado, lavado com água, seco a pressão reduzida, sob P_4O_{10} e analisado.

Análise elementar: Calculado para $C_{23}H_{41}N_2OI$: %C: 56,55, %H: 8,460, %N: 5,73. Obtido: %C: 56,43, %H: 8,23, %N: 5,89.

IV (KBr, cm^{-1}): 3232 (ν_{N-H}, amida secundária), 3193 (ν_{C-H}, anel aromático), 1671 (amida I), 1534 (amida II).

RMN de ^1H ($CDCl_3$): 0.88 (t, 3H, H***1***, J_{1-2} = 6,8), 1,24 (singlete largo, 12H, H***2-4***), 1,59 (quinteto, 2H, H***5***, J_{4-5} e J_{5-6} = 7,5), 2.27 (t, 2H, H***6***), 3.83 (singlete largo, 4H, ***H7*** e ***H8***, J_{H7-NH} = 4.9), 3.29 (s, 6H, H***9***), 4.89 (s, 2H, H***10***), 7.61 (dd, 2H, H***11***, J_{11-12} = 7.8), 7.46 (multipleto, 3H, H***12*** e H***13***), 8.77 (t, 1H, H_{NH}).

RMN de ^{13}C ($CDCl_3$): 14,01 (C***1***), 22,60 (C***2***), 31,83 (C***3***), 29,18 a 29,43 (quatro linhas, seis núcleos, C***4***), 25,48 (C***5***), 36,26 (C***6***), 34,06 (C***7***), 63,70 (C***8***), 50,19 (C***9***), 68,29 (C***10***), 126,92 (C***14***, C quaternário do anel aromático), 133,11 (orto C***11***), 129,30 (meta, C***12***), 131,00 (para C***13***), 174,85 (***CO***).

3.5.2.3 Cloreto de benzil-(2-tetradecanoilaminoetil)-dimetilamônio, $C_{14}ABzMe_2Cl$

Partindo-se de 29,8 g (0,100 mol) de $C_{14}AMe_2$, obtendo-se 37,4 g (0,088 mol) de $C_{14}ABzMe_2Cl$. Rendimento: 88%, sólido branco higroscópico, P.F. = 74-76°C. O produto foi analisado como iodeto.

Análise elementar: Calculado para $C_{25}H_{45}N_2OI$: %C: 58,13, %H: 8,78, %N: 5,42. Obtido: %C: 56,31, %H: 8,633, %N: 5,30.

IV (KBr, cm^{-1}): 3229 (ν_{N-H}, amida secundária), 3192 (ν_{C-H}, anel aromático), 1670 (amida I), 1534 (amida II).

RMN de ^1H ($CDCl_3$): 0,88 (t, 3H, H***1***, J_{1-2} = 6,7), 1,25 (singlete largo, 12H, H***2-4***), 1,60 (quinteto, 2H, H***5***, J_{4-5} e J_{5-6} = 7,5), 2,28 (t, 2H, H***6***), 3,85 (singlete largo, 4H, ***H7*** e ***H8,*** J_{H7-NH} = 5,0), 3,28 (s, 6H, H***9***), 4,85 (s, 2H, H***10***), 7,60 (dd, 2H, H***11***, J_{11-12} = 7,8), 7,46 (multipleto, 3H, H***12*** e H***13***), 8,74 (t, 1H, H_{NH}).

RMN de ^{13}C ($CDCl_3$): 14,03 (C***1***), 22,62 (***C2***), 31,86 (C***3***), 29,29 a 29,62 (seis linhas, oito núcleos, C***4***), 25,49 (C***5***), 36,28 (C***6***), 34,08 (C***7***), 63,72 (C***8***), 50,20 (C***9***), 68,33 (C***10***), 126,91 (C***14***, C quaternário do anel aromático), 133,12 (orto C***11***), 129,32(meta, C***12***), 130,92 (para C***13***), 174,87 (***CO***).

3.5.2.4 Cloreto de benzil-(2-hexadecanoilaminoetil)-dimetilamônio, $C_{16}ABzMe_2Cl$

Partindo-se de 32,6 g (0,100 mol) de $C_{16}AMe_2$, obtiveram-se 41,2 g (0,091 mol) de $C_{16}ABzMe_2Cl$. Rendimento: 91%, sólido branco higroscópico, P.F. = 78-80°C, analisado como iodeto.

Análise elementar: Calculado para $C_{27}H_{49}N_2OI$: %C: 59,55, %H: 9,07, %N: 5,14. Obtido: %C: 59,69, %H: 8,84, %N: 5,16.

IV (KBr, cm^{-1}): 3226 (ν_{N-H}, amida secundária), 3191 (ν_{C-H}, anel aromático), 1670 (amida I), 1535 (amida II).

RMN de ^1H ($CDCl_3$): 0,88 (t, 3H, H***1***, J_{1-2} = 6,7), 1,25 (singlete largo, 12H, H***2-4***), 1,61 (quinteto, 2H, H***5***, J_{4-5} e J_{5-6} = 7,4), 2,29 (t, 2H, H***6***), 3,85 (singlete largo, 4H, ***H7*** e ***H8,*** J_{H7-NH} = 5,0), 3,27 (s, 6H, H***9***), 4,82 (s, 2H, H***10***), 7,59 (dd, 2H, H***11***, J_{11-12} = 7,7), 7,49 (multipleto, 3H, H***12*** e H***13***), 8,74 (t, 1H, H_{NH}).

RMN de ^{13}C ($CDCl_3$): 14,07 (C***1***), 22,66 (C***2***), 31,91 (C***3***), 29,34 a 29,69 (seis linhas, dez núcleos, C***4***), 25,53 (C***5***), 36,37 (C***6***), 34,25 (C***7***), 63,95 (C***8***), 50,38 (C***9***), 68,64 (C***10***), 126,71 (C***14***, C quaternário do anel aromático), 133,10 (orto C***11***), 129,47 (meta, C***12***), 131,12 (para C***13***), 174,99 (***CO***).

Como exemplo, mostramos os espectros de IV, RMN de ^1H e ^{13}C para $C_{16}AMe_2$.

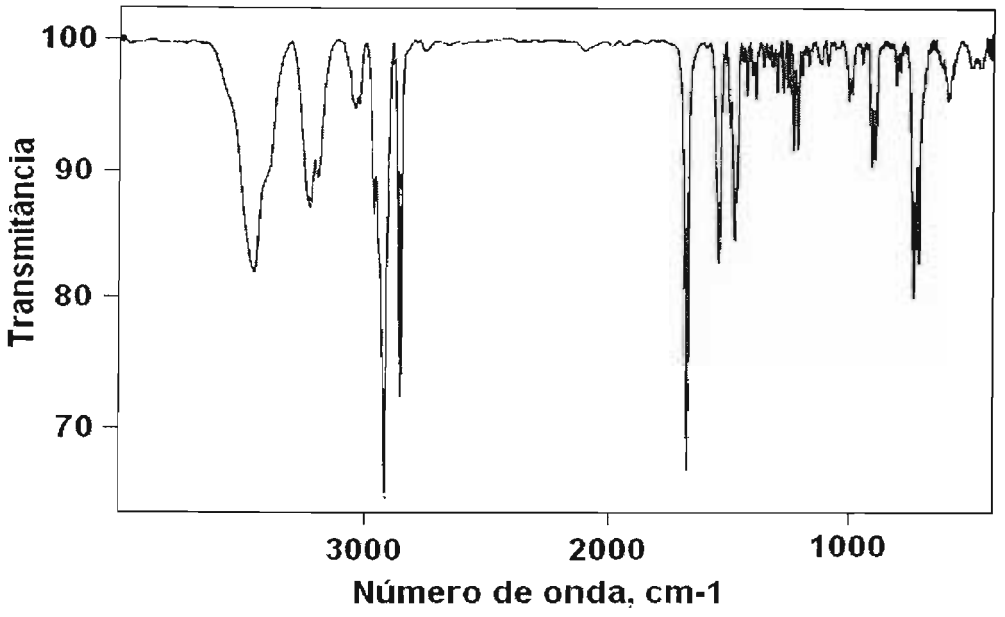


Figura 3.4 - Espectro de IV de $C_{16}ABzMe_2Cl$ em KBr

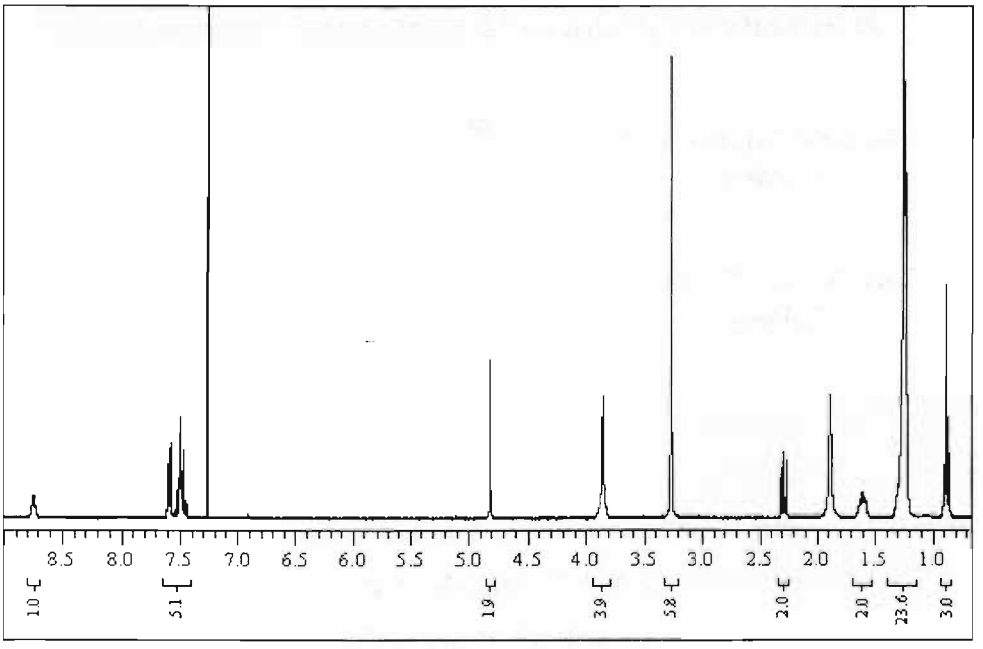


Figura 3.5 - Espectro de RMN de ^1H de $C_{16}ABzMe_2Cl$ em $CDCl_3$

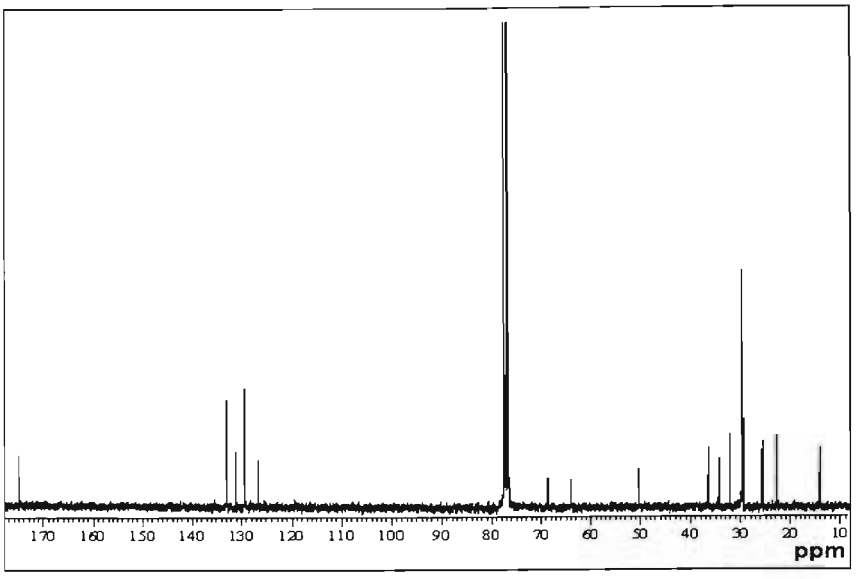


Figura 3.6 - Espectro de RMN de ^{13}C da C_nABzMe_2Cl em $CDCl_3$

3.5.3 Síntese dos cloretos de 2-(acilaminoetil)-trimetilamônio, C_nAMe_3Cl

Os tensoativos C_nAMe_3Cl foram preparados conforme esquema a seguir:

$$\underset{C_nAMe_2}{R\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}N\text{-}(CH_3)_2} \xrightarrow[\text{acetona}]{CH_3I} \underset{C_nAMe_3I}{R\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}N^+\text{-}(CH_3)_3\,I^-}$$

$$\underset{C_nAMe_3I}{R\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}N^+\text{-}(CH_3)_3\,I^-} \xrightarrow{\text{Res-Cl}} \underset{C_nAMe_3Cl}{R\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}N^+\text{-}(CH_3)_3\,Cl^-}$$

As reações foram feitas ao abrigo da luz e sob atmosfera de N_2 seco e livre de O_2 para evitar a oxidação da amidoamina. Semelhante aos tensoativos anteriores, estes foram submetidos a análise elementar em forma de iodetos, ou percloratos (reação com $NaClO_4$), não-higroscópicos.

Nas atribuições dos espectros de RMN de ^1H, foi utilizada a seguinte numeração dos prótons:

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_{n\text{-}6}\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}N^+(CH_3)_3Cl^-$$

H1 H2 H3 H4 H5 H6 H7 H8 H9

Nas atribuições dos espectros de RMN de ^{13}C, foi usada a seguinte numeração:

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_{n\text{-}6}\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}N^+(CH_3)_3Cl^-$$

C1 C2 C3 C4 C5 C6 C7 C8 C9

3.5.3.1 Cloreto de (2-decanoilaminoetil)-trimetilamônio, $C_{10}AMe_3Cl$

Iodeto de (2-decanoilaminoetil)-trimetilamônio, $C_{10}AMe_3I$

O procedimento a seguir foi empregado para este, e os demais tensoativos desta série. Em um balão de fundo redondo com 3 bocas, equipado com funil de adição e condensador de refluxo com tubo secante, agitaram-se (a ca. 60 °C) 14,3 g (0,059 mol) de $C_{10}AMe_2$ (item 3.5.1.1), em 60 mL de acetona seca, até completa dissolução da amidoamina. Adicionaram-se, gota a gota, 4,48 mL (0,072 mol) de iodeto de metila. A mistura reacional permaneceu em refluxo por 6 horas. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida em evaporador rotativo, purificou-se o produto por duas recristalizações de acetona e secou-se a pressão reduzida. Obteve-se 17,8 g (0,046 mol) de um sólido branco, 78%, P.F. = 122-124 °C.

Análise elementar: Calculado para $C_{15}H_{33}N_2OI$: %C: 46,88, %H: 8,65, %N: 7,29. Obtido: %C: 46,99, %H: 8,49, %N: 7,31.

IV (KBr, cm^{-1}) 3386 ($\nu_{N\text{-}H}$, amida secundária), 1659 (amida I), 1526 (amida II).

Troca iônica

O produto obtido, 17,8 g de $C_{10}AMe_2I$, foi dissolvido em 1L de etanol e submetido à troca iônica, conforme descrito no item 3.3. O produto foi recristalizado duas vezes de acetona, e seco sob pressão reduzida, na presença de P_4O_{10}. Obteve-se 7,09 g (0,024 mol) de $C_{10}AMe_2Cl$, rendimento: 52%, na forma de um sólido branco higroscópico. Uma amostra foi dissolvida

em água e precipitada como perclorato. Este foi filtrado, lavado com água, seco a pressão reduzida, na presença de P_4O_{10} e analisado.

Análise elementar: Calculado para $C_{15}H_{33}N_2O_5Cl$: %C: 46,88, %H: 8,65, %N: 7,29. Obtido: %C: 46,99, %H: 8,49, %N: 7,31.

RMN de H^1 ($CDCl_3$): 0.88 (t, 3H, H***1***, J_{1-2} = 6.6), 1.25 (singlete largo, 12H, H***2***-H***4***), 1.59 (quinteto, 2H, H***5***, J_{4-5} and J_{5-6}= 7.5), 2.26 (t, 2H, H***6***), 3.78 (multipleto, 4H, ***H7*** and ***H8***, 3.43 (s, 6H, H***9***), 8.60 (t aparente, 1H, H_{NH})).

RMN de C^{13} ($CDCl_3$): 14,01 (C***1***), 22,57 (C***2***), 31.83 (C***3***), 29.21 to 29.42 (quatro linhas, C***4***), 25.46 (C***5***), 34,21 (C***6***), 36.20 (C***7***), 65,40 (C***8***), 53,95 (C***9***), 174,74 (***CO***).

3.5.3.2 Cloreto de (2-dodecanoilaminoetil)-trimetilamônio, $C_{12}AMe_3Cl$

Iodeto de (2-dodecanoilaminoetil)-trimetilamônio, $C_{12}AMe_3I$

Partindo-se de 27,0 g (0,100 mol) de $C_{12}AMe_2$, 7,16 mL (0,115 mol) de iodeto de metila e 100 mL de acetona, obteve-se 34,6 g (0,084 mol) de $C_{12}AMe_3I$, rendimento: 84%, na sólido branco, P.F. = 125-127 °C.

Análise elementar: Calculado para $C_{17}H_{37}N_2OI$: %C: 49,51, %H: 9,04, %N: 6,79. Obtido: %C: 49,49, %H: 8,37, %N: 6,95.

IV (KBr, cm^{-1}): 3390 (ν_{N-H}, amida secundária), 1661 (amida I), 1524 (amida II).

Troca iônica

Na troca iônica, partiu-se de 30,9 g (0,748 mol) do sal de iodeto. O produto foi recristalizado duas vezes de acetona, os cristais foram secos sob pressão reduzida, com aquecimento, na presença de P_2O_5. Obteve-se 17,3 g (0,538 mol) do cloreto $C_{12}AMe_3Cl$, rendimento: 72%, na forma de um sólido branco higroscópico, analisado como perclorato.

Análise elementar: Calculado para $C_{17}H_{37}N_2O_5Cl$: %C: 53,04, %H: 9,69, %N: 7,28. Obtido: %C: 53,07, %H: 9,06, %N: 7,27.

RMN ^1H ($CDCl_3$): 0.88 (t, 3H, H***1***, J_{1-2} = 6.4), 1.25 (singlete largo, 12H, H***2-4***), 1.60 (quinteto, 2H, H***5***, J_{4-5} e J_{5-6}= 7.5), 2.27 (t, 2H, H***6***), 3.79 (multipleto, 4H, H***7*** e H***8***), 3.43 (s, 6H, H***9***), 8.62 (t aparente 1H, H_{NH}).

RMN de C^{13} ($CDCl_3$): 14,06 (C***1***), 22,65 (C***2***), 31,89 (C***3***), 29,52 to 29,63 (quatro linhas, C***4***), 25.50 (C***5***), 34,4 (C***6***), 36,15 (C***7***), 65,69 (C***8***), 54,22 (C***9***), 174,93 (***CO***).

3.5.3.3 Cloreto de (2-tetradecanocilaminoetil)-trimetilamônio, $C_{14}AMe_3Cl$

Iodeto de (2-tetradecanoilaminoetil)-trimetilamônio, $C_{14}AMe_3I$

Partindo-se de 29,8 g (0,100 mol) de $C_{14}AMe_2$, obtiveram-se 41,8 g (0,095 mol) de $C_{14}AMe_3I$, rendimento: 95%, na forma de um sólido branco, P.F. = 126-128 °C.

Análise elementar: Calculado para $C_{19}H_{41}N_2OI$: %C: 51,81, %H: 9,38, %N: 6,36. Obtido: %C: 51,82, %H: 8,76, %N: 6,51.

IV (KBr, cm^{-1}): 3390 (ν_{N-H}, amida secundária), 1660 (amida I), 1523 (amida II).

Troca iônica

Partindo-se de 36,8 g (0,834 mol) do sal de iodeto, obteve-se 23,2 g (0,665 mol) do cloreto $C_{14}AMe_3Cl$, rendimento: 79%, sólido branco higroscópico, analisado como perclorato.

Análise elementar: Calculado para $C_{19}H_{41}N_2O_5Cl$: %C: 55,26, %H: 10,01, %N: 6,78. Obtido: %C: 55,48, %H: 9,24, %N: 6,82.

RMN de ^1H ($CDCl_3$): 88 (t, 3H, H***1***, J_{1-2} = 6.5), 1.25 (singlete largo, 12H, H***2-4***), 1.60 (quinteto, 2H, H***5***, J_{4-5} e J_{5-6}= 7.5), 2.28 (t, 2H, H***6***), 3.81 (multipleto, 4H, H***7*** e H***8***), 3.42 (s, 6H, H***9***), 8.62 (t aparente, 1H, H_{NH}).

RMN de C^{13} ($CDCl_3$): 14,06 (C***1***), 22,66 (C***2***), 31,90 (C***3***), 29,33 to 29,65 (seis linhas, C***4***), 25,50 (C***5***), 34,40 (C***6***), 36,20 (C***7***), 65,72 (C***8***), 54,23 (C***9***), 174,93 (***CO***).

3.5.3.4 Cloreto de (2-hexadecanoilaminoetil)-trimetilamônio, $C_{16}AMe_3Cl$

Iodeto de (2-hexadecanoilaminoetil)-trimetilamônio, $C_{16}AMe_3I$

Partindo-se de 32,6 g (0,100 mol) de $C_{16}AMe_2$, obteve-se 43,1 g (0,092 mol) de $C_{16}AMe_3I$, rendimento: 92%, sólido branco, P.F. = 128-130 °C.

Análise elementar: Calculado para $C_{21}H_{45}N_2OI$: %C: 53,84, %H: 9,68, %N: 5,98. Obtido: %C: 53,87, %H: 8,91, %N: 6,24.

IV (KBr, cm^{-1}): 3390 (ν_{N-H}, amida secundária), 1661 (amida I), 1524 (amida II).

Troca iônica

Partindo-se de 37,1 g (0,793 mol) do sal de iodeto, obteve-se 25,0 g (0,663 mol) do cloreto $C_{16}AMe_3Cl$, rendimento: 84%, sólido branco higroscópico, analisado como perclorato.

Análise elementar: Calculado para $C_{21}H_{45}N_2O_5Cl$: %C: 57,19, %H: 10,28, %N: 6,35. Obtido: %C: 57,09, %H: 9,56, %N: 6,28.

RMN de ^1H ($CDCl_3$): 0.88 (t, 3H, H***1***, J_{1-2} = 6.7), 1.25 (singlete largo, 12H, H***2-4***), 1.59 (quinteto, 2H, H***5***, J_{4-5} e J_{5-6}= 7.5), 2.26 (t, 2H, H***6***), 3.77 (multipleto, 4H, H***7*** e H***8***), 3.40 (s, 6H, H***9***), 8.53 (t aparente, 1H, H_{NH}).

RMN de C^{13} ($CDCl_3$): 14,05 (C***1***), 22,62 (C***2***), 30,87 (C***3***), 29,29 to 29.65 (oito linhas, C***4***), 25.47 (C***5***), 34,28 (C***6***), 36.23 (C***7***), 65,52 (C***8***), 54,03 (C***9***), 174,80 (***CO***).

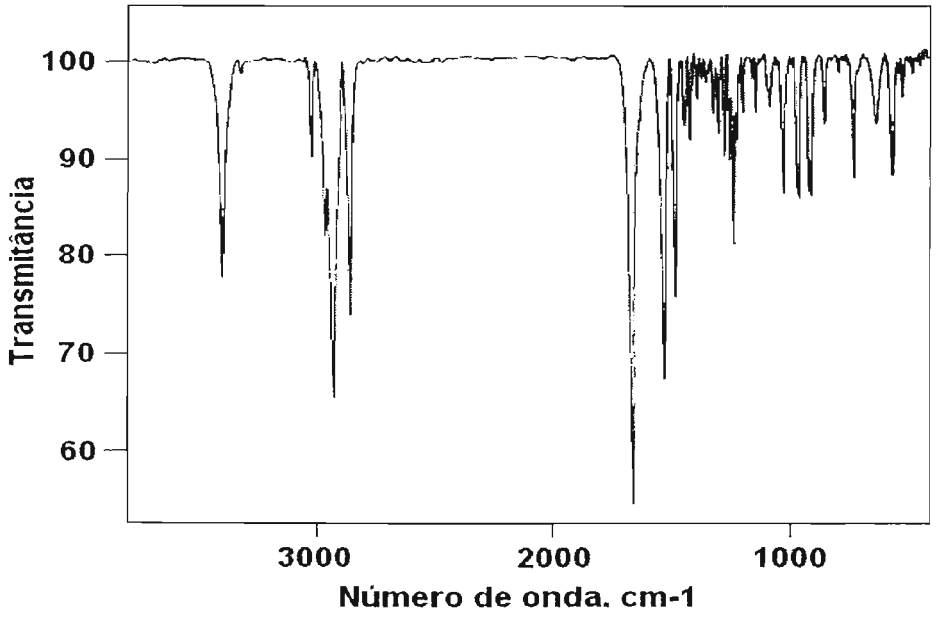


Figura 3.7- Espectro de IV de $C_{16}AMe_3I$ em KBr

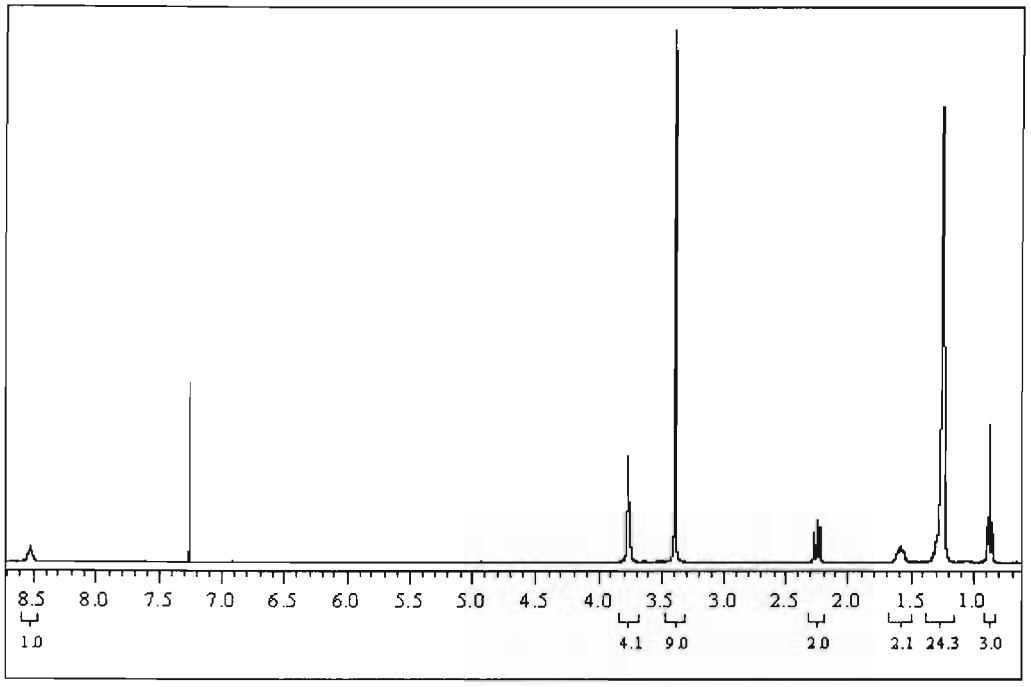


Figura 3.8 - Espectro de RMN de ^{1}H da $C_{16}AMe_3Cl$ em $CDCl_3$

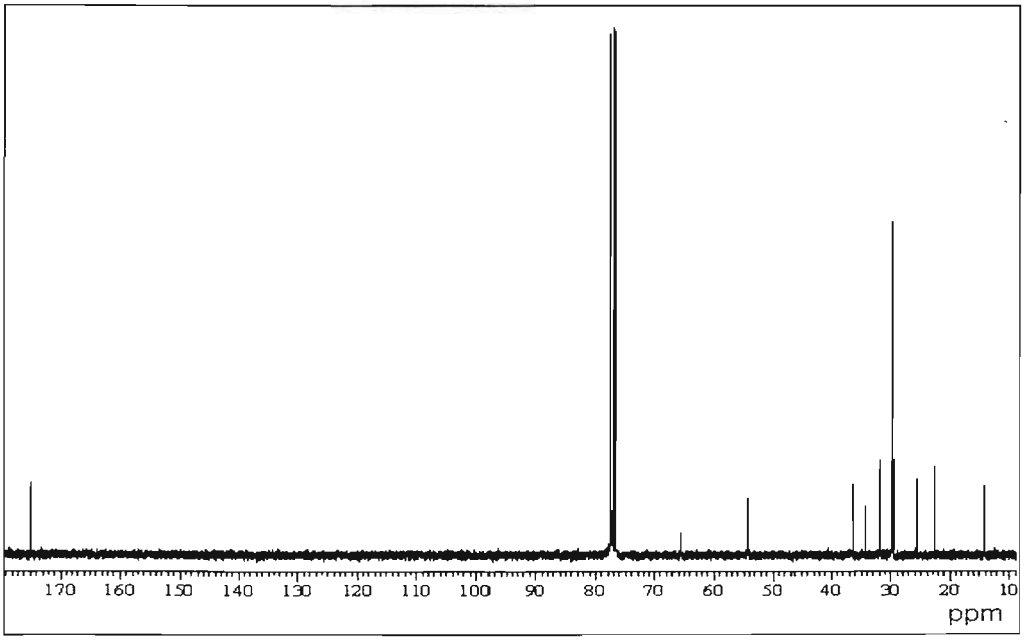
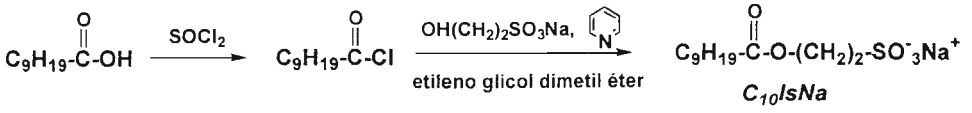


Figura 3.9 - Espectro de RMN de ^{13}C da $C_{16}AMe_3Cl$ em $CDCl_3$

3.5.4 Síntese de Decilisetionato de sódio, $C_{10}IsNa$

O decilisetionato de sódio foi sintetizado conforme esquema a seguir:



3.5.4.1 Cloreto de decanoíla

Em um balão de três bocas, equipado com funil de adição e condensador de refluxo, 17,9 g (0,104 mol) de ácido decanóico foram aquecidos a 80°C. A seguir, adicionou-se, gota a gota, 8,9 mL (14,3 g, 0,12 mol) de cloreto de tionila em 40 minutos. A mistura reacional foi refluxada durante 30 minutos (Vogel, 1989). O produto foi purificado por destilação fracionada. Obteve-se 18,2 g, 0,096 mol de cloreto de decanoíla, P.E. 100-102 °C ^{6mmHg} (P.E.$_{liter.}$ = 232°C ^{760mmHg}) (LIDE, 1992), rendimento: 92%.

3.5.4.2 Decilisetionato de sódio

Em um balão de três bocas, equipado com funil de adição e condensador de refluxo foram adicionados 30 mL de etilenoglicol dimetil éter a 4,44 g (0,03 mol) de 2-etanolsulfonato de sódio. A seguir foi adicionado, sob intensa agitação, 4,8 mL (0,06 mol, 4,75 g) de piridina e 5,9 mL (0,03mol, 5,72 g) de cloreto de decanoíla. A mistura reacional permaneceu sob refluxo por 9 horas. O solvente foi evaporado, o produto suspenso em $CHCl_3$ e filtrado 3 vezes. O solvente foi evaporado, o sólido obtido foi purificado por duas recristalizações em acetona anidra.

Análise elementar: Calculado para $C_{12}H_{23}NaO_5S$: %C: 47,67, %H: 7,67. Obtido: %C: 45,93, %H: 7,01.

Nas atribuições dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C, foi utilizada a numeração, a seguir:

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}SO_3^-Na^+$$

1 2 3 4 5 6 7 8 9

RMN de ^{1}H (DMSO-d_6): 0.85 (t, 3H, H*1*, J_{1-2} = 6.6), 1.23 (singlete largo, 12H, H***2***-H***5***), 1.49 (quinteto, 2H, H***6***, J_{6-7} and J_{7-8}= 6.7), 2.25 (t, 2H, H***7***), 2.75 (t, 2H, H***9*** J_{8-9}), and 4.19 (t, 2H, H***8***).

RMN de ^{13}C (DMSO): 13.83 (C*1*), 21.97 (C***2***), 24.30 (C***6***), 29.21 to 28.33 (quatro linhas, quatro núcleos, C***4-5***), 31.15 (C***3***), 33.38 (C***7***), 49.95 (C***9***), 60.59 (C***8***), 54.03(C***9***), 174.75 (***CO***).

3.6 Técnicas utilizadas no estudo da adsorção e agregação dos tensoativos em solução aquosa

3.6.1 Concentração micelar crítica, cmc, e área mínima por molécula na interface solução/ar por tensão superficial

Adicionou-se, com auxílio de uma bureta, várias alíquotas de uma solução concentrada do tensoativo sobre 15 mL de água deionizada, mantida termostatizada a 25 °C, medindo-se o valor da tensão superficial (γ, em mN m^{-1}). Após cada adição, as medidas de γ foram repetidas até obtenção de leitura estável, de modo a permitir que fosse atingido o equilíbrio.

Plotou-se γ em função de log [tensoativo] como mostra a Figura 3.10. Tais gráficos são compostos por duas retas que se interceptam na cmc.

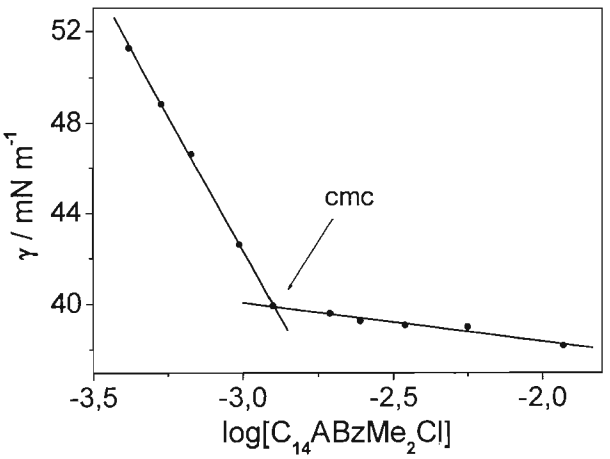


Figura 3.10 – Gráfico da tensão superficial em função do log[$C_{14}ABzMe_2Cl$]

3.6.2 Cmc e grau de dissociação, α_{mic}, por condutância

Os valores de cmc e α_{mic} foram determinados por medidas de condutância a 15, 35, 45, 55, 65 e 75 °C, em água para os tensoativos das séries C_nABzMe_2Cl e C_nAMe_3Cl e a 25 °C em D_2O para séries C_nABzMe_2Cl, C_nAMe_3Cl, C_nBzMe_2Cl e C_nMe_3Cl.

Entre os problemas experimentais enfrentados, destaca-se o da evaporação de solvente, especialmente em altas temperaturas. Este problema inviabiliza o uso da cela aberta. Após várias tentativas de diminuir tal evaporação, sem sucesso, o problema foi resolvido com uma cela de titulação de Karl Fisher. Posteriormente, foi construída uma cela de vidro, de camisa dupla, com tampa de Teflon munida com anel de Viton, esta mostrou-se ainda melhor que a cela de Karl-Fisher, Figura 3.11.

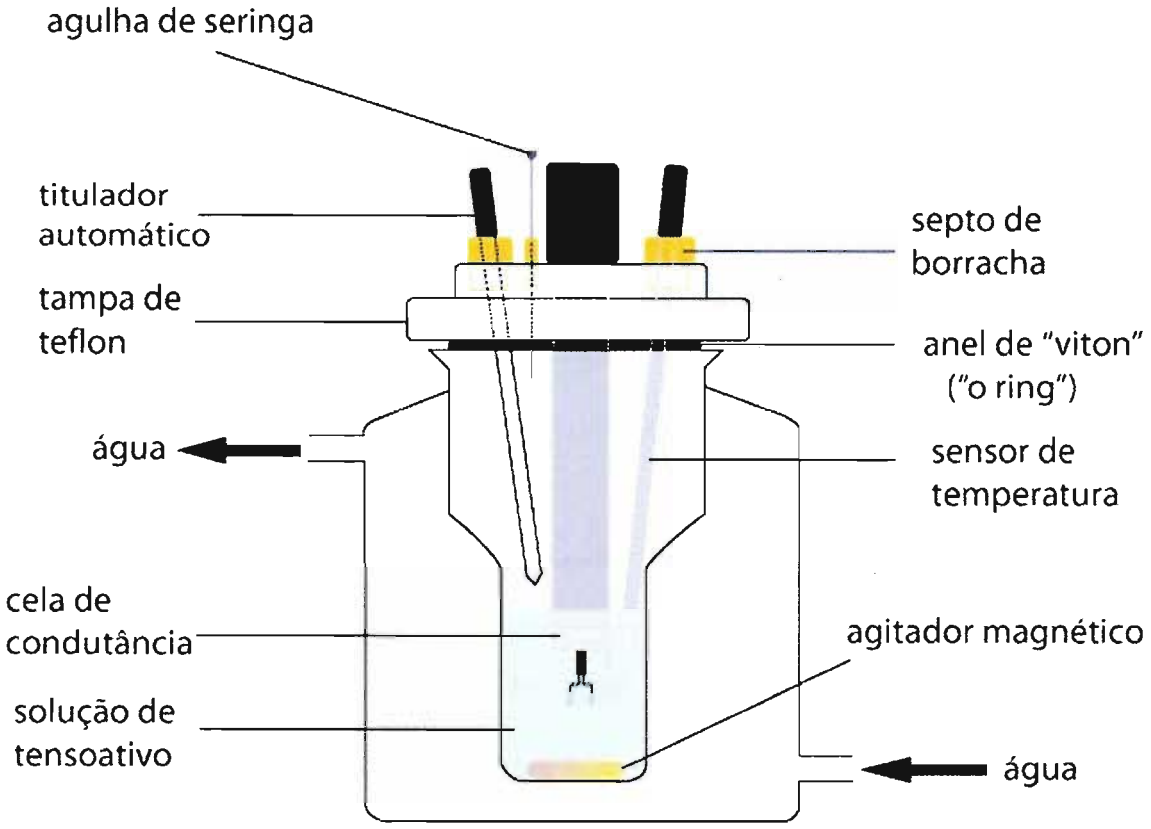


Figura 3.11 – Cela de vidro usada nas experiências de condutância.

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

Com o auxílio de uma bureta automática, adicionou-se várias alíquotas de uma solução de concentração adequada do tensoativo (cerca de 3 x a cmc) sobre 5-7 mL de H_2O ou D_2O (mantida termostatizada), medindo-se o valor da condutividade obtida na temperatura desejada. Plotou-se a variação da condutância em função da [tensoativo]. Os gráficos são compostos por duas retas que se interceptam na cmc (Figura 3.12).

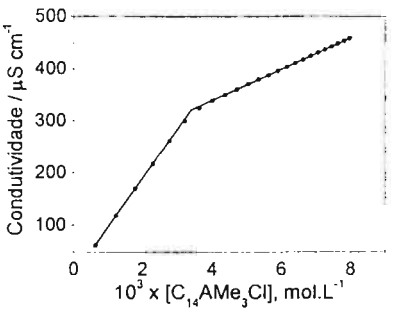


Figura 3.12 – Gráfico típico da condutividade específica em função da concentração de tensoativo, $C_{14}AMe_3Cl$

3.6.3 Cmc e α_{mic}, por potenciometria

Preparou-se uma solução concentrada de tensoativo, cerca de 200 vezes a cmc e a partir desta uma solução mais diluída. Adicionaram-se várias alíquotas dessas soluções, começando pela mais diluída, a 20 mL de água deionizada, mantida termostatizada a 25 °C. O valor da força eletromotriz, FEM, foi medida nas várias concentrações resultantes do tensoativo. Não foi possível realizar estas experiências para os tensoativos $C_{10}ABzMe_2Cl$ e $C_{10}AMe_3Cl$, pois as soluções eram muito viscosas.

As leituras da FEM da solução foram registradas por um programa desenvolvido no laboratório, executado em um PC interfaceado ao potenciômetro. As leituras foram feitas até haver estabilização de seus valores.

Plotou-se o gráfico da variação da FEM em função da concentração do tensoativo. Estes gráficos possuem duas regiões lineares conforme mostrado na Figura 1.8. A calibração da resposta do eletrodo foi feita utilizando-se a região linear desses gráficos, antes da cmc.

A variação da concentração do íon cloreto livre, $[Cl^-]_{livre}$, livre foi calculada pela Equação 1.9. Plotou-se o gráfico de $[Cl^-]_{livre}$ em função da concentração total do tensoativo. Estes gráficos são compostos por duas retas que se interceptam na cmc, Figura 3.13.

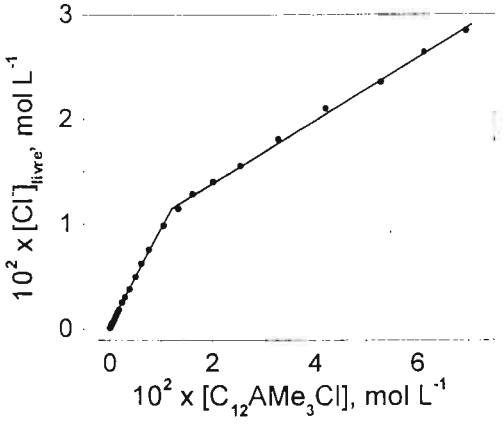


Figura 3.13 - Exemplo da variação da concentração do íon cloreto , $[Cl^-]_{livre}$ em função da concentração do tensoativo para $C_{12}AMe_3Cl$

3.6.4 Cmc e entalpia de micelização, ΔH^0_{mic}, por calorimetria

Foram realizadas experiências de calorimetria com os seguintes tensoativos:

(a) C_nABzMe_2Cl em H_2O nas seguintes temperaturas: 15, 25, 35, 45, 55, 65 e 75 °C;

(b) C_nAMe_2Cl em H_2O nas seguintes temperaturas: 15, 25, 35, 45, 55, 65 e 75 °C;

(c) C_nABzMe_2Cl, C_nAMe_3Cl, C_nBzMe_2Cl e C_nMe_3Cl em H_2O e D_2O a 25 °C.

No calorímetro Thermometric foi utilizada uma cela com capacidade total de 3 mL. Foram feitas adições sucessivas de uma solução concentrada do tensoativo (cerca de 20-25 vezes a cmc) na cela de amostra do calorímetro, contendo inicialmente 2 mL de água deionizada. As amostras foram automaticamente adicionadas em alíquotas de 10 a 20 μL, sob constante agitação. O tempo de espera entre as injeções foi de 30 a 60 min (tempo necessário para o sinal (temperatura) voltar à linha base).

No calorímetro Microcal, foi utilizada uma cela contendo 1.4 mL de H_2O deionizada ou D_2O. Foram feitas adições sucessivas de uma solução concentrada do tensoativo (cerca de 15-20 vezes a cmc) na cela de amostra do calorímetro. As amostras foram automaticamente adicionadas em alíquotas de 3 a 15 μL, sob constante agitação. O tempo de espera entre as injeções foi de 5 minutos. O calor absorvido ou liberado (devido à adição da solução do tensoativo) foi registrado em função do tempo (traço calorimétrico) (Figura 3.15).

Nesses traços calorimétricos, 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 mol adicionado do soluto.

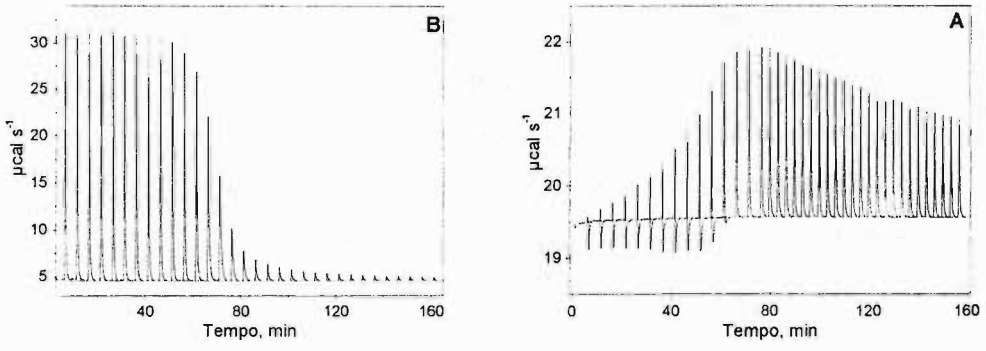


Figura 3.14 – Traço calorimétrico (fluxo de calor em função do tempo) do tensoativo $C_{14}ABzMe_2Cl$. A: T = 15 °C; B: T = 45 °C

A Figura 3.15 é um exemplo da variação da entalpia em função da concentração do tensoativo (entalpograma ou curva de titulação calorimétrica). Estes gráficos podem ser divididos em duas regiões, uma abaixo da cmc e outra acima da cmc. A diferença entre a altura das duas regiões fornece a entalpia do processo de micelização, ΔH^o_{mic}. O ponto de inflexão da curva (obtido através da primeira derivada) fornece a cmc.

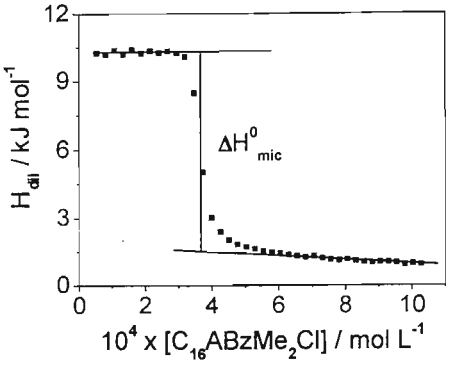


Figura 3.15 – Curva de titulação calorimétrica para $C_{16}ABMe_2Cl$, a 25 °C

3.6.5 Estudo da agregação de tensoativo por IV de FT

Foram preparadas soluções dos tensoativos $C_{10}ABzMe_2Cl$, $C_{10}AMe_3Cl$ e $C_{10}IsNa$ em D_2O na faixa de concentrações de 0,4 a 17 vezes a cmc. Para cada concentração do tensoativo, a $\nu_{C=O}$ (banda amida I) foi determinada. A Figura 3.16 é um exemplo do gráfico de $\nu_{C=O}$ em função da concentração do tensoativo. Foram utilizados estes tensoativos, pois estes possuem valores de cmc mais altos, o que facilita a experiência. Foi usado foi D_2O como solvente para evitar sobreposição entre as bandas $\nu_{C=O}$ (tensoativo) e δ_{O-H} (deformação) presente no espectro de H_2O.

Determinou-se, também, a $\nu_{C=O}$ da banda amida I para C_4APMe_3Cl ($C_4H_9CONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_3$ Cl^-) nas concentrações 0,05 e 0,25 mol/L em D_2O; 0,25 mol/L em DMSO-d_6; e 0,25 mol/L em misturas binárias D_2O/CH_3OD, no qual a variou-se a [D_2O] entre 30 e 45 mol/L.

Para manter a temperatura constante durante a aquisição dos dados, o compartimento da amostra foi forrado com uma camada de poliuretano, passou-se tetraetilenoglicol, a 25 °C, numa serpentina de cobre, colocada no referido compartimento. Várias experiências mostraram que $\nu_{C=O}$ era constante, dentro do limite da resolução (± 1 cm^{-1}), mostrando a termostatização eficiente do compartimento.

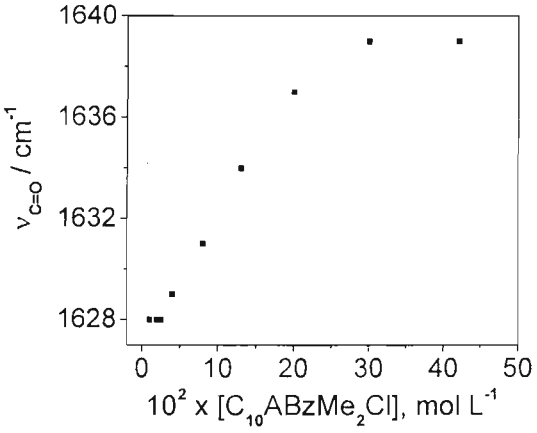


Figura 3.16 – Gráfico da $\nu_{C=O}$ (banda amida I) em função da concentração de tensoativo

Os espectros foram feitos usando-se uma cela ClearTran (ZnSe, WilmadGlass, NJ), com caminho óptico de 0,015mm. O número de "scans" variou entre 50 e 250. O espectro de D_2O foi subtraído do espectro da amostra.

3.6.6 Estudo da agregação por RMN de ^1H e ^{13}C

Os deslocamentos químicos observados, δ_{obs}, dos prótons e carbonos dos tensoativos foram determinados em função da [tensoativo] abaixo e acima da cmc, a 25°C. Foram realizadas experiências de RMN de ^1H para todos os tensoativos da série C_nABzMe_2Cl e C_nAMe_3Cl e de RMN de C^{13} para $C_{10}ABzMe_2Cl$, $C_{12}ABzMe_2Cl$ e $C_{10}AMe_3Cl$ (devido ao alto valor da cmc destes, resultando em tempos razoáveis de aquisição dos dados).

Os espectros de RMN da série C_nABzMe_2Cl foram realizados na Universidade de York, Inglaterra, utilizando um espectrômetro Bruker AMX-500. A manipulação dos dados (a partir do FID) foi realizada em São Paulo. Os outros espectros foram feitos no IQ-USP, usando um espectrômetro Bruker BRX-500.

Os tensoativos (higroscópicos) foram pesados e secos a pressão reduzida, sob P_4O_{10}, até peso constante. Foram feitas soluções, de diversas concentrações, dos tensoativos utilizando D_2O contendo 1,2 x 10^{-3} mol/L de

dioxano. As soluções foram transferidas para tubos de RMN, Wilmad 535pp, estes ficaram termostatizando por 10 min no compartimento da amostra antes de começar a aquisição.

Os deslocamentos foram medidos a 25°C para os tensoativos da série C_nABzMe_2Cl e 30 °C para C_nAMe_3Cl, relativos ao singlete de dioxano interno ($1,2 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}) e posteriormente convertidos para e escala de TMS ($\delta_{dioxano}$ = 3,53 e 66,5 ppm para ^1H e ^{13}C, respectivamente). A temperatura do "probe" do instrumento foi checada, pela diferença entre os singletes de metanol e uma curva de calibração, utilizando-se uma mistura metanol e metanol-D_4 (Braun et al., 1996). Os espectros foram adquiridos com resolução digital de 0,06 e 0,6 Hz/ponto, para ^1H e ^{13}C, respectivamente, e analisados utilizando o programa Mestre-C, versão 2.3 (Departamento de Química Orgânica, Universidade de Compostela, Espanha).

Os gráficos de δ_{obs} versus [tensoativo] são sigmoidais, Figura 3.17. A constante de equilíbrio para formação da micela, K, a cmc, o N_{ag} e os deslocamentos químicos do monômero, δ_{mon}, e da micela, δ_{mic}, foram calculados utilizando-se um conjunto de equações baseado na lei de ação de massas (item 4.3.4) .

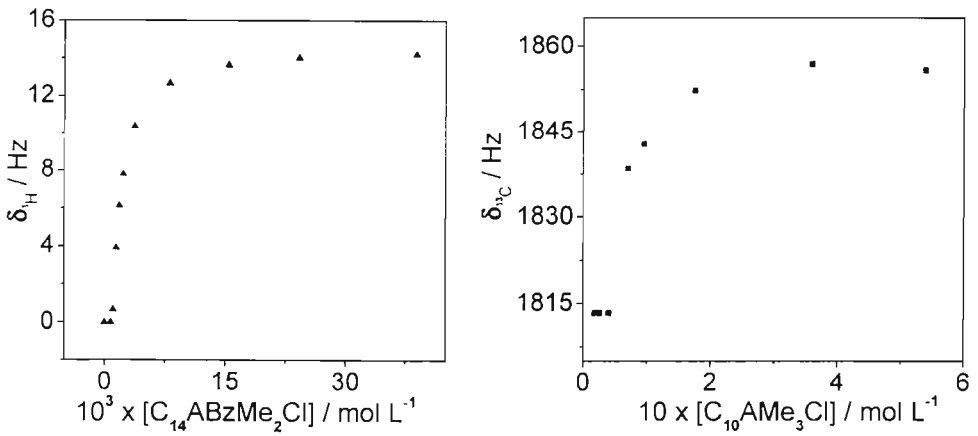


Figura 3.17 – Curva típica da dependência dos deslocamentos químicos, δ, em função da concentração de tensoativo. Parte A: δ ^1H, para $C_{14}ABzMe_2Cl$. Parte B: δ ^{13}C, para $C_{10}AMe_3Cl$.

4 Resultados e Discussão

4.1 Síntese

Na primeira etapa deste trabalho, os tensoativos foram sintetizados a partir dos ácidos graxos, com pureza entre 98 e 99%, purificados por destilação (ácido decanóico) ou por três recristalizações em etanol (ácidos dodecanóico, tetradecanóico e hexadecanóico). Foram utilizados solventes e reagentes purificados pelos métodos recomendados (Casey et al., 1990; Perrin et al., 1988) e foram tomados os devidos cuidados para evitar a oxidação da diamina e da amidoamina. Apesar dos tensoativos apresentarem resultados satisfatórios de IV e RMN de ^{1}H e ^{13}C, os gráficos de tensão superficial em função do log [tensoativo] apresentaram um "poço" (Figura 4.1), indicando a presença de traços de impurezas tensoativas.

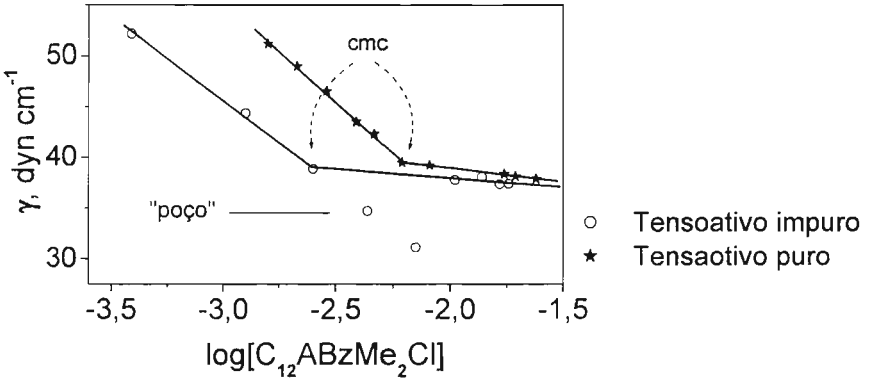


Figura 4.1 – Gráfico de tensão superfical versus log[$C_{12}ABzMe_2Cl$], ○: Tensoativo contendo impurezas tensoativas; ★: Tensoativo puro, sintetizado a partir do ácido dodecanóico, cromatograficamente puro.

As possíveis impurezas são os tensoativos homólogos, produtos de oxidação das amidoaminas e tensoativos catiônicos de estrutura geral $RCONH(CH_2)_3N^+H(Me)_2$, formados pela reação de HCl (produto de hidrólise do cloreto de benzila com a amidoamina intermediária).

Realizaram-se várias tentativas de purificação como extração com éter e tratamento com carvão ativo, seguido de recristalização em uma mistura acetona/EtOH. Houve perda substancial do tensoativo e o gráfico de

tensão superficial continuou indicando a presença de tal impureza. Concluímos, então que a *única* possibilidade de obterem-se os tensoativos puros, seria usar ácidos graxos cromatograficamente puros.

A purificação dos ácidos carboxílicos por destilação ou recristalização não foi suficiente para obterem-se os ácidos 100%. Portanto, os ácidos carboxílicos comerciais foram transformados em seus ésteres etílicos (item 3.4), purificados por sucessivas destilações e analisados por cromatografia gasosa. Os tempos de retenção dos ésteres etílicos são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Tempos de retenção dos ésteres etílicos cromatograficamente puros

Éster	T_R, min
Decanoato de etila	15,7
Dodecanoato de etila	24,7
Tetradecanoato de etila	34,0
Hexadecanoato de etila	41,2

Condições de injeção: temperatura do injetor = 250 °C; temperatura do detetor = 280 °C; temperatura da coluna = 100 °C (8 min), 100 a 150 °C (10 °C/min), 150 °C (15 min), 150 a 200 °C (10 °C/min), 200 °C (20 min).

A síntese dos tensoativos puros foi realizada tomando-se os seguintes cuidados: (i) partiu-se de ácidos carboxílicos 100%, foram usados reagentes e solventes puros e secos, as amidoaminas intermediárias foram purificadas por sucessivas destilações fracionadas; (ii) evitou-se, na medida do possível, a oxidação de compostos sensíveis a tal reação, mantendo-os ao abrigo da luz e em atmosfera de N_2 seco, livre de O_2.

A síntese foi realizada com bons rendimentos e foram obtidos tensoativos puros, segundo dados de análise elementar, IV e RMN de ^1H e ^{13}C. A curva de tensão superficial versus log [tensoativo] indicou a ausência de impurezas tensoativas (não apresentou 'poço'), como apresentado na Figura 4.1.

Existem algumas patentes e poucas publicações sobre a síntese e a atividade bacteriológica destes tensoativos (Bailey & Sumrell, 1974; Mod et

al., 1971). Nestes artigos, as amidoaminas foram preparadas a partir do cloreto de acila correspondente. Na presente Tese, as amidoaminas foram preparadas a partir dos ácidos carboxílicos ao invés dos cloretos de acila, para evitar sua possível contaminação com impurezas tensoativas como $RCONH(CH_2)_2N^+H(CH_3)_2Cl^-$, produto da reação com HCl, formado pela hidrólise do haleto de acila.

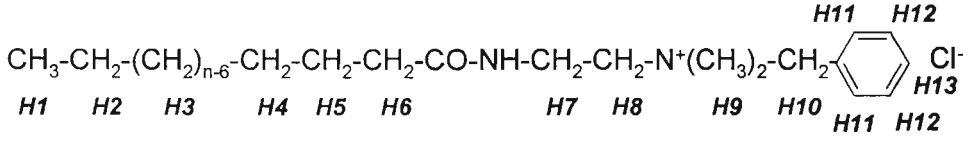
4.2 Atribuição dos espectros

Na atribuição dos espectros de RMN de ^1H foi utilizada a seguinte numeração dos prótons:

a) 2-(dimetilaminoetil)amida, $C_{12}AMe_2$

$$\underset{H1}{CH_3}\text{-}\underset{H2}{CH_2}\text{-}\underset{H3}{(CH_2)_{n-6}}\text{-}\underset{H4}{CH_2}\text{-}\underset{H5}{CH_2}\text{-}\underset{H6}{CH_2}\text{-CO-NH-}\underset{H7}{CH_2}\text{-}\underset{H8}{CH_2}\text{-}\underset{H9}{N(CH_3)_2}$$

b) Cloretos de benzil-(2-acilaminoetil)dimetilamônio, $C_{12}ABzMe_2Cl$



c) Cloretos de (2-acilaminoetil)trimetilamônio, $C_{12}AMe_3C$

$$\underset{H1}{CH_3}\text{-}\underset{H2}{CH_2}\text{-}\underset{H3}{(CH_2)_{n-6}}\text{-}\underset{H4}{CH_2}\text{-}\underset{H5}{CH_2}\text{-}\underset{H6}{CH_2}\text{-CO-NH-}\underset{H7}{CH_2}\text{-}\underset{H8}{CH_2}\text{-}\underset{H9}{N^+(CH_3)_3}Cl^-$$

A atribuição dos espectros de RMN ^1H da 2-(dimetilaminoetil)amida foi relativamente simples. Nas amidoaminas, os prótons H***7*** acoplam com prótons H***8*** e NH, e aparece como um quarteto. O sinal dos prótons H***2***, H***3*** e H***4*** aparece como um singlete largo, devido ao acoplamento virtual.

A conversão do nitrogênio da amidoamina em um íon quaternário de amônio desblinda os prótons H***8***, portanto $\delta_{H7} \approx \delta_{H8}$, e os dois prótons aparecem como um "singlete largo" (nos tensoativos estudados) em $CDCl_3$. Em D_2O, entretanto, estes prótons se separam, devido à hidratação do íon quaternário de amônio, e aparecem como dois tripletos. Os prótons H***7***

aparecem como um tripleto devido ao desaparecimento do acoplamento com o N***H*** do grupo amida, devido a troca deste com o deutério do solvente.

Embora o espectro tenha se tornado simples nesta região, surgiu um problema: qual próton está mais desblindado, H**7** ou H***8***? Nossas atribuições, portanto, foram baseadas nos espectros DQF-COSY em DMSO-d_6 (Figuras 4.2, 4.3 e 4.4), no qual o acoplamento H**7**-NH é restabelecido.

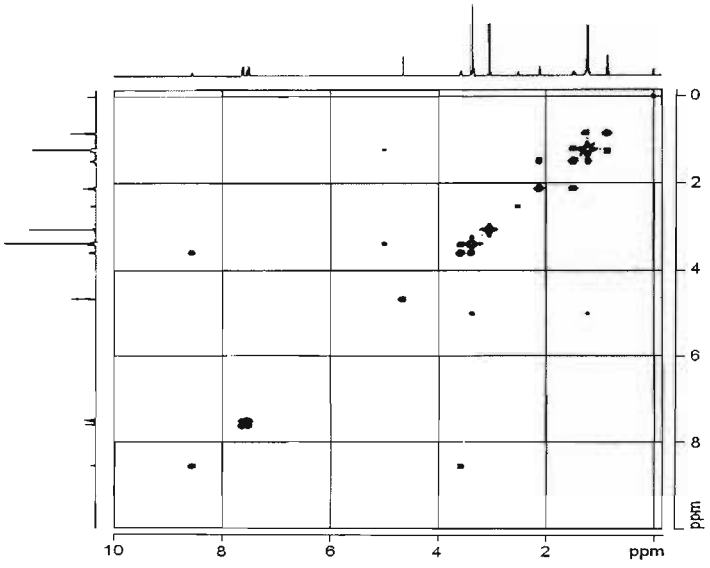


Figura 4.2 - Espectro COSY (COrrelation SpectrscopY) de $C_{12}ABzMe_2Cl$ em DMSO

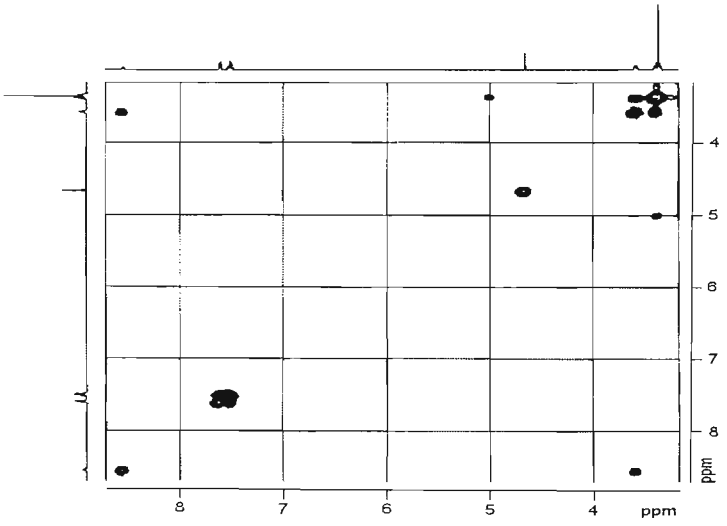


Figura 4.3 - Expansão da região aromática do espectro COSY de $C_{12}ABzMe_2Cl$ em DMSO

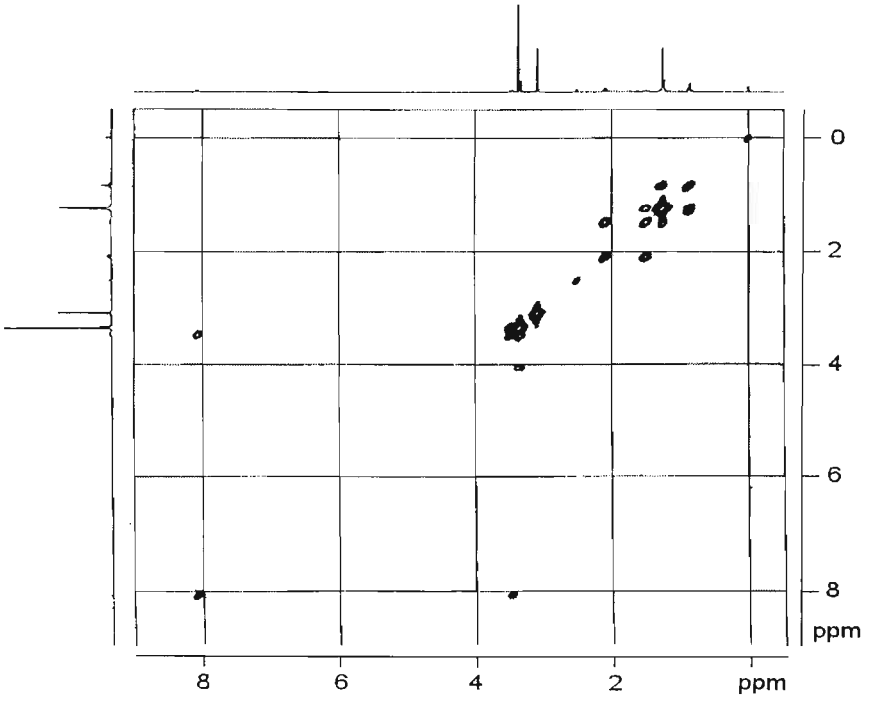


Figura 4.4 - Espectro COSY de $C_{12}AMe_3Cl$ em DMSO

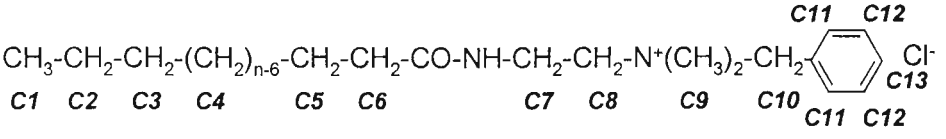
A atribuição dos carbonos foi feita baseada em experimentos HETCOR (Figura 4.5 e Figura 4.6), foi utilizada a seguinte numeração dos carbonos:

a) 2-(dimetilaminoetil)amida

CH_3-CH_2-CH_2-$(CH_2)_{n-6}$-CH_2-CH_2-CO-NH-CH_2-CH_2-N$(CH_3)_2$

C1 C2 C3 C4 C5 C6 C7 C8 C9

b) Cloreto de benzil-(2-acilaminoetil)dimetilamônio



c) Cloreto de 2-(acilaminoetil)trimetilamônio

CH_3-CH_2-CH_2-$(CH_2)_{n-6}$-CH_2-CH_2-CO-NH-CH_2-CH_2-$N^+(CH_3)_3Cl^-$

C1 C2 C3 C4 C5 C6 C7 C8 C9

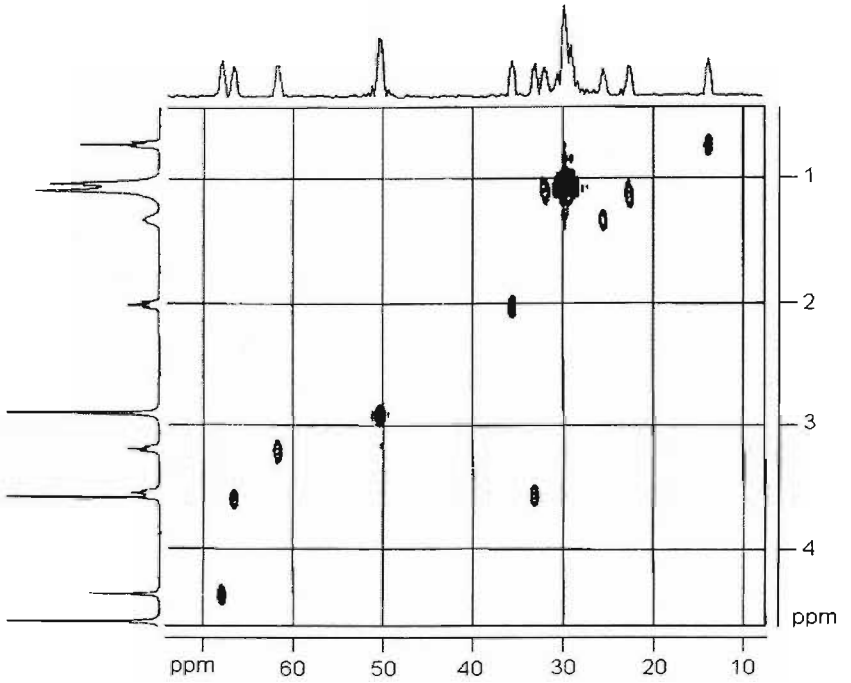


Figura 4.5 - Espectro de correlação heteronuclear (HETCOR) de $C_{12}ABzMe_2Cl$ em D_2O.

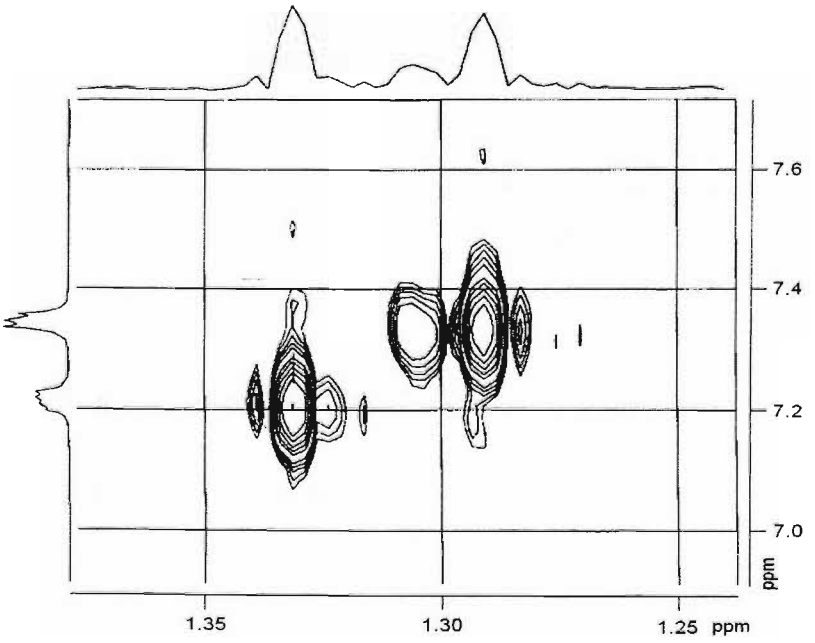


Figura 4.6 - Expansão da região aromática do espectro de correlação heteronuclear (HETCOR) de $C_{12}ABzMe_2Cl$

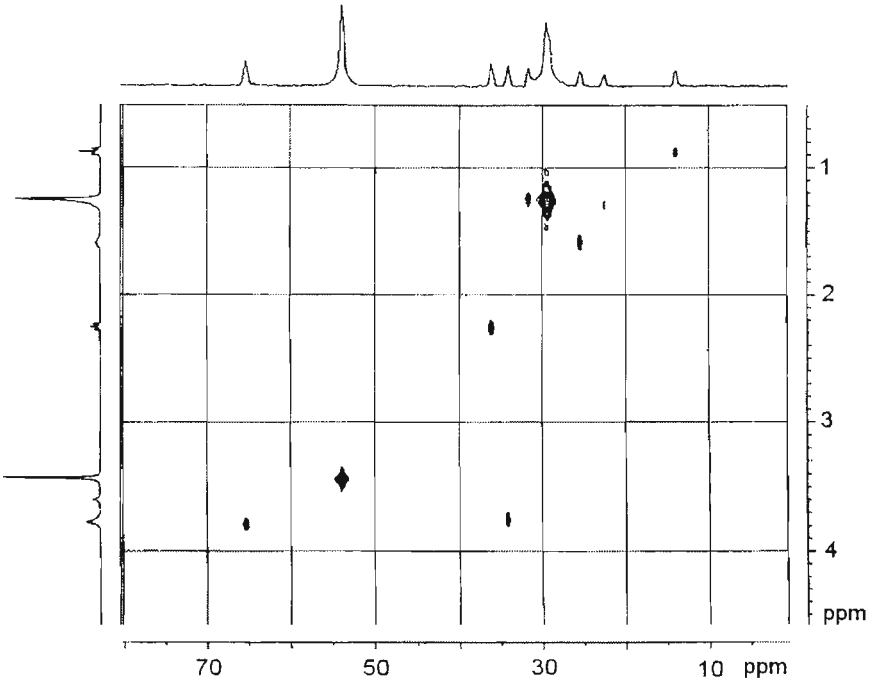


Figura 4.7 - Espectro de correlação heteronuclear (HETCOR) de $C_{12}AMe_3Cl$ em D_2O.

4.3 Propriedades das soluções aquosas dos tensoativos sintetizados

Como discutido anteriormente, o ponto principal desta Tese refere-se aos efeitos da presença de um grupo espaçador, $-CONHCH_2CH_2-$, entre a cadeia hidrofóbica do tensoativo e a cabeça catiônica sobre a adsorção e micelização dos tensoativos investigados. Como muitas propriedades e aplicações dos tensoativos são reflexos das interações na região interfacial, começamos esta análise discutindo as conformações e as demais interações do referido grupo espaçador na interface. Esta análise facilita a posterior comparação dos dados de adsorção e micelização de duas séries de tensoativos, com e sem o grupo espaçador.

4.3.1 Conformação do tensoativo na micela

Como exemplo, consideramos a série $RCONH(CH_2)_2N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5$ Cl^-, e analisamos a localização média da interface micelar. Entre as diferentes possibilidades destacamos as cinco mostradas na Figura 4.8.

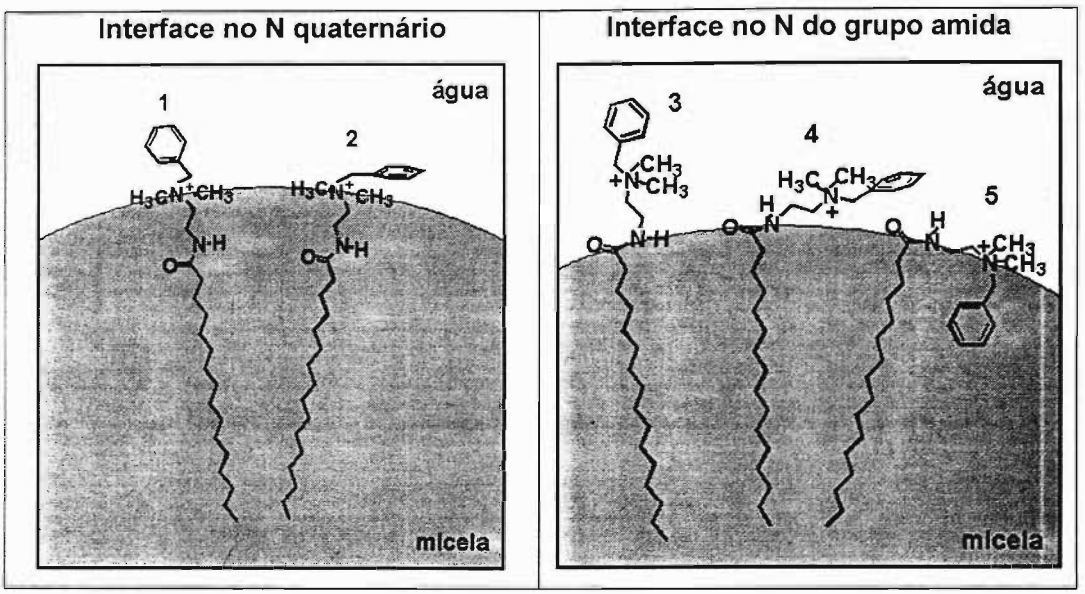


Figura 4.8 – Prováveis conformações da molécula do tensoativo na micela

Nas estruturas 1 e 2, a interface está localizada no íon N quaternário semelhante aos demais tensoativos catiônicos. Baseado num trabalho anterior sobre a estrutura micelar de tensoativos catiônicos (Okano, et al., 1997), foram consideradas duas conformações para o grupo benzila, uma perpendicular e outra paralela à interface. Nas demais estruturas, a interface se localiza, em média, no grupo amida, novamente, com diferentes conformações do grupo benzila, inclusive onde o mesmo aponta para o interior micelar (estrutura 5).

A análise a seguir baseia-se em: (i) cálculos teóricos do N_{ag}; (ii) estudo da hidratação da carbonila por IV de FT e (iii) estudo por RMN de ^1H

do efeito da anisotropia do grupo fenila sobre os deslocamentos químicos dos prótons da cadeia hidrofóbica do tensoativo.

4.3.1.1 Cálculos dos Números de Agregação

Os valores do número de agregação, N_{ag}, foram calculados por três maneiras diferentes:

A- Cálculo teórico

B- Calculado a partir de medidas de FEM

C- Calculado a partir de dados de RMN

A- Cálculo teórico do N_{ag}

A primeira indicação da localização da interface micelar baseia-se no cálculo dos números de agregação dos tensoativos, dependentes da localização da interface. Estes números foram calculados a partir do volume da molécula do tensoativo, utilizando-se a Equação 4.1 (Leibner et al., 1977):

$$N_{ag} = V_{micela} / V_{grupo\ hidrofóbico} \qquad \text{Equação 4.1}$$

Sendo, V_{micela} e $V_{grupo\ hidrofóbico}$ os volumes da micela e do monômero, respectivamente. O primeiro volume foi calculado considerando micela esférica (Attwood et al., 1983), com raio (R) igual ao comprimento da cadeia alquílica, assumindo que a referida está completamente esticada dentro da micela, Equação 4.2:

$$V_{micela} = 4/3\ \pi\ R^3 \qquad \text{Equação 4.2}$$

O raio da micela, R, e o volume do grupo hidrofóbico, $V_{grupo\ hidrofóbico}$, foram calculados por modelagem molecular utilizando-se um método semi-empírico, PM3, conforme implementado no software Spartan Pro. Estes valores foram calculados para as duas possibilidades de localização da interface, conforme as Figura 4.8 e Figura 4.9.

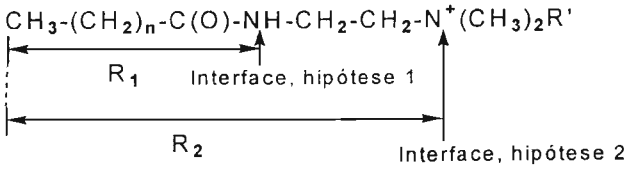


Figura 4.9 – Prováveis localizações médias da interface micelar. R': CH_2-C_6H_5 para C_nABzMe_2Cl e CH_3, para C_nAMe_3Cl

Tabela 4.2- Valores do raio, R, e volume, $V_{g.\ hidrofóbico}$, do grupo hidrofóbico[a], volume do núcleo micelar, V_{micela}[b], e número de agregação, N_{ag}[c] dos tensoativos sintetizados

	Interface no N do grupo amida				Interface no N quaternário			
nC[a]	R, Å [b]	$V_{g.}$ hidrofóbico, Å^3 [b]	10^3x V_{micela}, Å^3 [c]	N_{ag} [d]	R, Å [b]	$V_{g.}$ hidrofóbico, Å^3 [b]	10^3x V_{micela}, Å^3 [c]	N_{ag} [d]
10	13,45	238	10,20	43	17,24	296	21,46	72
12	15,96	279	17,03	61	19,75	337	32,26	96
14	18,47	320	26,38	82	22,26	378	46,18	122
16	20,98	361	38,66	107	24,77	419	63,64	152

a – Número de carbonos da cadeia acílica b- Calculados pelo software Spartan; c- Calculados pela equação Equação 4.2; d – Calculado pela equação Equação 4.1

B - Cálculo do N_{ag} a partir de dados de FEM

O N_{ag} pode ser calculado a partir de medidas de FEM, baseando-se no modelo de micelização pela lei da ação de massas, pela equação a seguir:

$$[Cl^-]_{livre} = \left(1 - \frac{N_{ci}}{N_{ag}}\right) C_{tot} + \frac{N_{ci}}{N_{ag}} [Tens^+]_{livre}$$ Equação 4.3

Sendo: $[Cl^-]_{livre}$: Concentração do Cl^- livre (contra-íon)

N_{ci}: número de contra-íons ligados à micela

C_{tot}: concentração total do tensoativo

$[Tens^+]_{livre}$: concentração de tensoativo livre

A dedução desta equação e os detalhes do cálculo são apresentados no Apêndice A.2.

C - Cálculo do N_{ag} a partir de dados de RMN

N_{ag} foi calculado através da regressão não linear de dados de deslocamento químico ou tempo de relaxação transversal aparente em função da [tensoativo]. Os dados de RMN foram iterados através da equação (detalhes no item 4.3.4):

$$\delta_{obs} = \frac{C_{mon}}{C_{tot}}(\delta_{mon} + \delta_{mic} N_{ag} K C_{mon}^{(N_{ag}-1)}) \qquad \text{Equação 4.4}$$

Na tabela a seguir são apresentados valores de N_{ag}, calculados pelos três métodos.

Tabela 4.3 - Números de agregação, N_{ag}, calculados teoricamente, a partir de medidas de FEM, a 25 °C, e a partir de dados de RMN

Tensoativo	N_{ag}			
	Cálculo teórico		FEM	RMN [b]
	Interface 1	Interface 2		
$C_{10}ABzMe_2Cl$	43	72	----[c]	40[d]; 46[e]; 45[f]
$C_{12}ABzMe_2Cl$	61	96	58	58[d]; 66[e]; 59[f]
$C_{14}ABzMe_2Cl$	82	122	84	83[d]; 84[e]
$C_{16}ABzMe_2Cl$	107	152	110	100[d]; 108[e]
$C_{10}AMe_3Cl$	43	72	----[c]	42[d]; 42[e]; 44[f]
$C_{12}AMe_3Cl$	61	96	68	67[d]; 64[e]
$C_{14}AMe_3Cl$	82	122	80	87[d]; 83[e]
$C_{16}AMe_3Cl$	107	152	117	101[d]; 105[e]

a- T = 25 °C
b- Interface 1: interface localizada no N do grupo amida, Interface 2: interface no N quaternário;
c- Experiências realizadas em D_2O a 25 °C para a série C_nABzMe_2Cl e 30 °C para C_nAMe_3Cl;
d- Não foi possível realizar a experiências com estes tensoativos pois as soluções eram muito concentradas e muito viscosas;
e- Calculados a partir dos deslocamentos químicos dos prótons;
f- Calculados a partir dos tempos de relaxação aparente dos prótons;
g- Calculados a partir dos deslocamentos químicos dos carbonos.

Na tabela a seguir são apresentados valores de N_{ag}, encontrados na literatura, de tensoativos similares aos estudados na presente tese.

Tabela 4.4 - Números de agregação, N_{ag}, da literatura para tensoativos estruturalmente semelhantes aos estudados

n C [a]	C_n'Me_3Cl [b]	C_n'$BzMe_2Cl$ [c]
10	30[5]	-
12	38,3[1]; 44[3]; 57[4]; 51[7];	-
14	59[2]; 62[3]; 64[5]; 69[7];69[9]	-
16	101[1]; 88[2]; 84[3]; 141[4]; 87[5];118[6];113[7]	62,1[1]; 102[8]

a- nC = Número de carbonos da cadeia alquílica; b-Cloretos de trimetilalquilamônio, $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3$; c- Cloretos de benzildimetilalquilamônio, $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2$-CH_2-C_6H_5.

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- Böcker et al., 1994, por simulação dinâmica molecular.
4- Hansson et al., 1994, por fluorescência, 25 °C.
5- Makhloufi et al, 1989. As medidas foram feitas a 25°C por fluorescência. O valor para C_{10}'Me3Cl foi estimado a partir do valor de N_{ag} de C_{10}TABr.
6- Malliaris et al, 1986,a 25 °C, por fluorescência.
7- Malliaris et al, 1985,a 25 °C, por fluorescência.
8- Okano et al., 2000, a 25 °C. N_{ag} de C_{16}'$BzMe_2Cl$ determinado por espalhamento estático de luz, na presença de 0,08M de NaCl. N_{ag} = 112, 94 e 85 para Cn'$PhMe_2Cl$ ($C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2$-C_6H_5), Cn'$PhEtMe_2Cl$ ($C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2$-CH_2-CH_2-C_6H_5) e Cn'$PhPrMe_2Cl$ ($C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2$-CH_2-CH_2-CH_2-C_6H_5), respectivamente
9- REEKMANS et al., 1991, a 0,1M de tensoativo, por fluorescência

Os valores calculados a partir de medidas de FEM e RMN estão em concordância com os valores calculados com base na interface localizada no N do grupo amida. Além disso, comparando-se os valores das Tabelas 4.2 a 4.4, torna-se evidente que os números calculados com base na interface localizada no N quaternário (estruturas 1 e 2 da Figura 4.8) são muito maiores que os valores calculados a partir de dados de FEM, RMN e que aqueles encontrados na literatura para tensoativos de estrutura parecida. Logo, a interface micelar deve estar localizada no N do grupo amida, portanto, a conformação do tensoativo na micela deve ser melhor representada por uma das estrutura de 3 a 5, mostradas na Figura 4.8.

4.3.1.2 Hidratação do grupo amida estudada por IV de FT

Nas amidas, a freqüência de estiramento da carbonila, $\nu_{C=O}$, é bastante sensível à formação de ligações de hidrogênio. É possível distinguir entre grupos amida envolvidos em ligações de hidrogênio com duas moléculas de H_2O ou D_2O ($\nu_{C=O}$ = 1620 cm^{-1}), em ligações de hidrogênio entre si ou com apenas uma molécula de H_2O ($\nu_{C=O}$ = 1650 cm^{-1}), ou livres, sem envolvimento em ligações de hidrogênio ($\nu_{C=O}$ = 1670 cm^{-1}) (Eaton et al., 1989; Scweitzer-Stenner et al., 1998). Este fenômeno foi reportado, para N-metilacetamida, composto usado como modelo no estudo de formações de ligações de H em proteínas (Miyazawa et al., 1958, Chen & Swenson, 1969, Eaton, G. et. al., 1989, Symons, 1993, Schweitzer-Stenneret al., 1998, Kollman, 1993, Ludwig et al., 1998, Huelsekopf & Ludwig, 2001).

Investigou-se, nesta tese, o efeito da micelização sobre a hidratação dos grupos amida de $C_{10}ABzMe_2Cl$ e $C_{10}AMe_3Cl$. Para efeitos de comparação, investigamos $\nu_{C=O}$ dos seguintes substratos: (i) $C_3H_7CONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_3\ Cl^-$, C_4APMe_3Cl, modelo de cadeia curta para os tensoativos empregados, ou seja, um composto que possui os mesmos grupos funcionais, embora não forme agregados micelares; (ii) decilisetionato de sódio, $C_9H_{19}COOCH_2CH_2\text{-}SO_3^-\ Na^+$, um tensoativo contendo um grupo éster ao invés de um grupo amida na interface, logo, não forma ligações de H entre as moléculas de tensoativo.

Nas Tabelas 4.5 e 4.6 são apresentadas as freqüências de estiramento da carbonila (banda I), $\nu_{C=O}$, determinadas para os tensoativos estudados e alguns dados da literatura para N-metilacetamida, N-MeAC.

Tabela 4.5 - Freqüência de estiramento da carbonila (banda I), $\nu_{C=O}$

Solvente [a]	$\nu_{C=O}$, cm-^{1}				
	N-MeA [b]	C_4APMe_3Cl	C_nAMe_3Cl	C_nABzMe_2Cl	$C_{10}IsNa$
D_2O, solução. dil.	1628	1622	1626	1628	1725
D_2O, solução. conc.	1640 (auto associada)	1622	1632	1639	1725
DMSO	1667	1662	-	-	-
n-hexano	1697	-	-	-	-

N-MeA: N-metilacetamida; C_4APMe_3Cl: $C_3H_7CONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_3$ Cl^-, C_nAMe_3Cl: $C_9H_{19}CONH(CH_2)_2N^+(CH_3)_3$ Cl, C_nABzMe_2Cl: $C_9H_{19}CONH(CH_2)_2N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5$ Cl^- e $C_{10}IsNa$: $C_9H_{19}COO(CH_2)_2SO_3^-$ Na^+.

a- Foram usados solventes deuterados para evitar a sobreposição das bandas $\nu_{C=O}$ do grupo amida e δ_{O-H} (deformação) presente no espectro de H_2O. Em todas as experiências deste trabalho, a resolução usada foi de 1 cm^{-1}; b- Eaton et al., 1989.

Tabela 4.6 - Freqüência de estiramento da carbonila (banda I), $\nu_{C=O}$ de C_4APMe_3Cl em diferentes concentrações da mistura D_2O/CD_3OD

C_4APMe_3Cl		
Concentration, mol L^{-1}	**Solvente [a]**	$\nu_{C=O}$, cm^{-1}
0,10	D_2O (45mol L^{-1})/CD_3OD	1623
0,10	D_2O (40mol L^{-1})/CD_3OD	1623
0,10	D_2O (35mol L^{-1})/CD_3OD	1624
0,10	D_2O (30mol L^{-1})/CD_3OD [c]	1625

a- Concentração de água na interface, segundo TADA et al. (2001).

Em primeiro lugar, serão discutidos os compostos modelos de cadeia curta. A freqüência da carbonila, $\nu_{C=O}$, depende do seu grau de hidratação, sendo maior quando a carbonila está menos solvatada. Seu valor é > 1660 cm^{-1} em solventes polares apróticos e solventes apolares, como mostram os dados de C_4ABzMe_2Cl e N-MeAC em DMSO, e N-MeAC em n-hexano (o primeiro composto não é solúvel no alcano). Em misturas aquosas binárias com polaridade próxima da água interfacial (por exemplo, metanol aquoso (TADA, et al., 2001), a freqüência da banda amida (I) aumenta em função do decréscimo da polaridade do solvente (

Tabela 4.6). Este fato pode ser atribuído a (i) diminuição da hidratação deste grupo, e/ou (ii) substituição de uma parte das ligações de H entre o grupo C=O e a água pelas ligações de H entre os grupos amida (C= O.....H-N). Um exemplo do primeiro fenômeno, é o aumento de $\nu_{C=O}$ de C_4APMe_3Cl, de 1623 para 1625 cm^{-1}, que acompanha a diminuição de $[D_2O]$ na mistura binária D_2O/CH_3OD, pois a ligação de H entre a carbonila e a água é mais forte que a com o metanol. O efeito do aumento da concentração da N-MeAC sobre a $\nu_{C=O}$ (1628 para 1640 cm^{-1}) é um exemplo da última situação (LAFRANCE et al., 1990; EATON et al., 1989).

Em seguida, discutiremos os resultados dos tensaotivos de cadeia longa. Em concentrações de tensoativo menores que a cmc, a freqüência da banda de amida (I) está em ca. 1627 $\pm$ 1 cm^{-1} para ambos os tensoativos estudados, indicando que o grupo amida nos 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 na N-MeAC completamente hidratada ($\nu_{C=O}$ = 1628 cm^{-1}) (Chen et al., 1969; EatoN et al., 1989).

Em concentrações acima da cmc, a frequência da banda amida (I) dos tensoativos (1639 e 1632 cm^{-1} para $C_{10}ABzMe_2Cl$ e $C_{10}AMe_3Cl$, respectivamente) se aproxima da freqüência da N-MeAC auto-associada (1640 cm^{-1}), o que indica a formação de parcela apreciável de ligações de H entre as moléculas de tensoativo. Se o grupo amida estivesse localizado no interior micelar (vide estruturas 1 e 2 da Figura 4.8) então a $\nu_{C=O}$ deveria ser próxima a freqüência deste grupo num "óleo", cuja polaridade poderia variar entre a do n-hexano (no caso do grupo carbonila estar presente no centro da micela) e do DMSO (no caso do mesmo estar presente na parte periférica micelar). Comparando-se a $\nu_{C=O}$ dos tensoativos micelizados (1639 e 1632 cm^{-1} para $C_{10}ABzMe_2Cl$ e $C_{10}AMe_3Cl$, respectivamente) com a do C_4APMe_3Cl em DMSO (1662 cm^{-1}) e com a da N-MeAC em hexano e DMSO (1697 e 1667 cm^{-1}, respectivamente), concluímos que a carbonila está presente <u>na micela</u> em meio essencialmente aquoso, o que elimina as estruturas 1 e 2 da Figura 4.8.

A dependência de $\nu_{C=O}$ sobre as concentrações de $C_{10}ABzMe_2Cl$, $C_{10}AMe_3Cl$ e $C_{10}IsNa$ são apresentados na Figura 4.10. No caso dos tensoativos contendo o grupo amida, $\nu_{C=O}$ é constante em baixas concentrações, aumenta rapidamente com o aumento da concentração, e atinge um patamar em altas concentrações. O súbito aumento, depois do patamar inferior, indica a formação de agregados micelares, os valores de cmc 2,5 e 4,6 x 10^{-2} mol L^{-1} para $C_{10}ABzMe_2Cl$ e $C_{10}AMe_3Cl$, respectivamente, estão em excelente concordância com os calculados por outras técnicas.

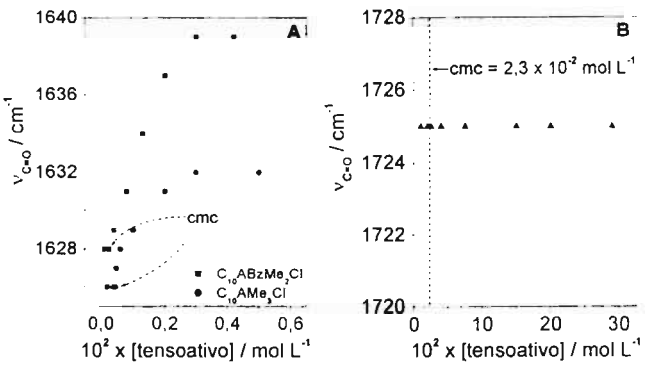


Figura 4.10 - Variação da $\nu_{C=O}$ (banda I) em função da concentração do tensoativo. A: $C_{10}ABzMe_2Cl$ e $C_{10}AMe_3Cl$; B: $C_{10}IsNa$

Abaixo da cmc o valor de $\nu_{C=O}$ é constante, pois a carbonila está totalmente hidratada. Na região da cmc, há um aumento rápido na $\nu_{C=O}$, atribuída aos dois fatores anteriormente mencionados. A formação das ligações de H entre os grupos amida dos monômeros é completa em concentrações muito acima da cmc, o que explica o patamar superior da Figura 4.10 A.

No caso do isetionato de sódio (Figura 4.10 B.), a $\nu_{C=O}$ é praticamente constante (não forma ligações de H entre as moléculas de tensoativo na micela), indicando que o fator predominante na variação da freqüência da carbonila do grupo amida, dos tensoativos estudados, é a formação de ligações de H, diretamente ou intermediadas pela água entre os grupos amida no agregado micelar.

4.3.1.3 Interações Entre o grupo benzila e a cadeia hidrofóbica do tensoativo: estudadas por RMN de ^1H.

O raciocínio empregado para decidir entre as conformações 3 a 5, da Figura 4.8, foi o seguinte: o grupo fenila é anisotrópico, e deve interferir (proteção e/ou desproteção diamagnética, devido a corrente do anel) nos deslocamentos químicos, δ, dos prótons na sua vizinhança. Tal interferência deve ser bem mais acentuada na micela, devido aos menores graus de liberdade dos segmentos de tensoativo. Assim, a comparação dos espectros abaixo e acima da cmc deve ajudar na decisão da conformação mais provável.

Tal decisão pode ser facilitada se respondermos a pergunta a seguir: Quais são os efeitos da agregação sobre os deslocamentos e as larguras dos picos dos segmentos do tensoativo? Em primeiro lugar, serão mostrados os espectros de $C_{12}AMe_3Cl$ (Figura 4.11) antes e depois da cmc.

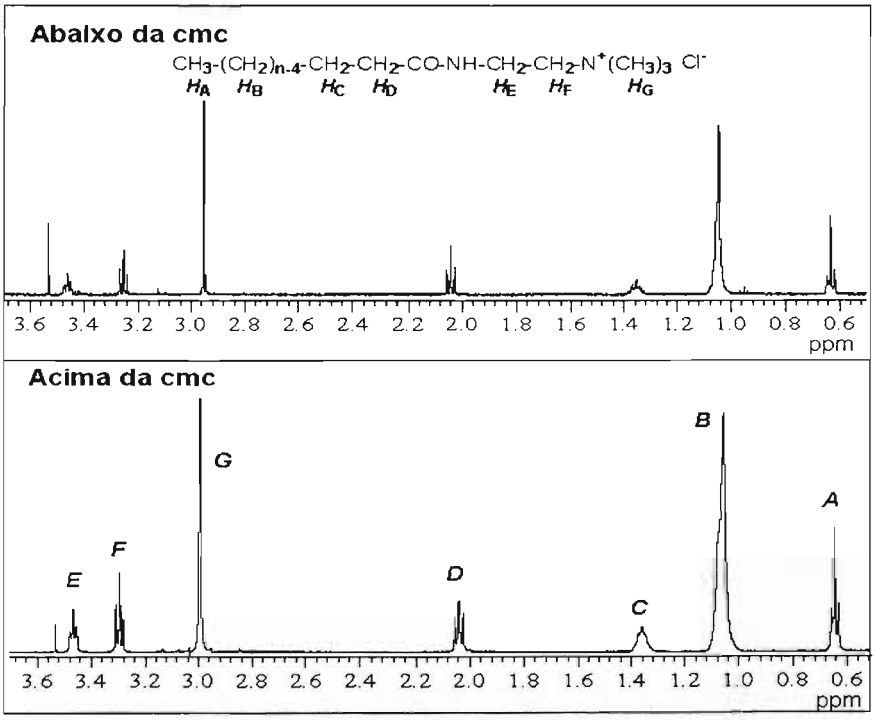


Figura 4.11 - Espectros de RMN de ^1H de soluções do tensoativo $C_{12}AMe_3Cl$ em concentrações menores e maiores que a cmc. Soluções em D_2O, usando dioxano como referência interna, em 3,53 ppm

As mudanças observadas nos espectros de $C_{12}AMe_3Cl$ abaixo e acima da cmc são: deslocamentos dos picos para campos mais baixos (no sentido oposto ao TMS) e aumento na largura dos mesmos. Tais mudanças espectrais eram esperadas, pois a micelização corresponde a transferência dos monômeros da água para um meio menos polar que o solvente.

Como mostraremos adiante, a micelização é acompanhada por um aumento nos deslocamentos dos prótons de cada segmento do tensoativo e pela diminuição no tempo de relaxação transversal (o que aumenta a largura do pico) destes prótons. Surge então, a seguinte questão: os resultados observados para $C_{12}AMe_3Cl$ também devem ser observados para tensoativos cujo grupo polar contém anel aromático, ou heterocíclico? A Figura 4.12 mostra os resultados das experiências realizadas com cloreto de dodecilpiridínio, $C_{12}PyCl$.

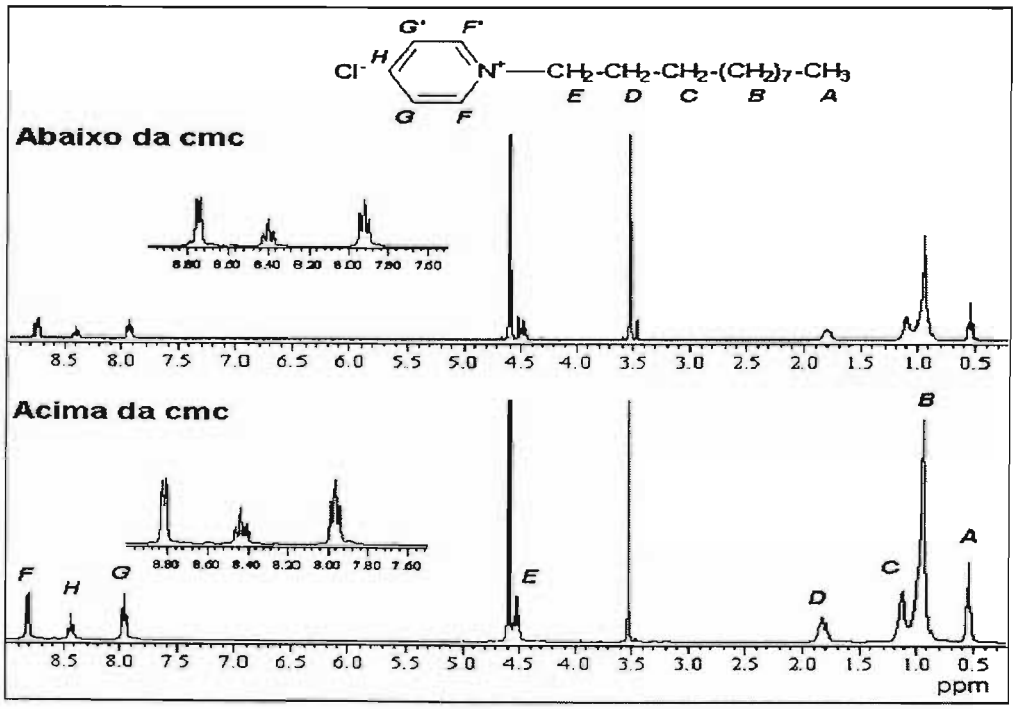


Figura 4.12 – Espectros de RMN de ^1H, de soluções do tensoativo $C_{12}PyCl$, em concentrações abaixo e acima da cmc. Soluções em D_2O, usando dioxano como referência interna, em 3,53 ppm

Novamente, a micelização dá origem a deslocamentos para campos mais baixos e ao aumento na largura dos picos, tanto para os prótons alifáticos, como os prótons do anel.

Finalmente, a Figura 4.13 apresenta os espectros de soluções de concentrações menores e maiores que a cmc para o tensoativo $C_{12}ABzMe_2Cl$.

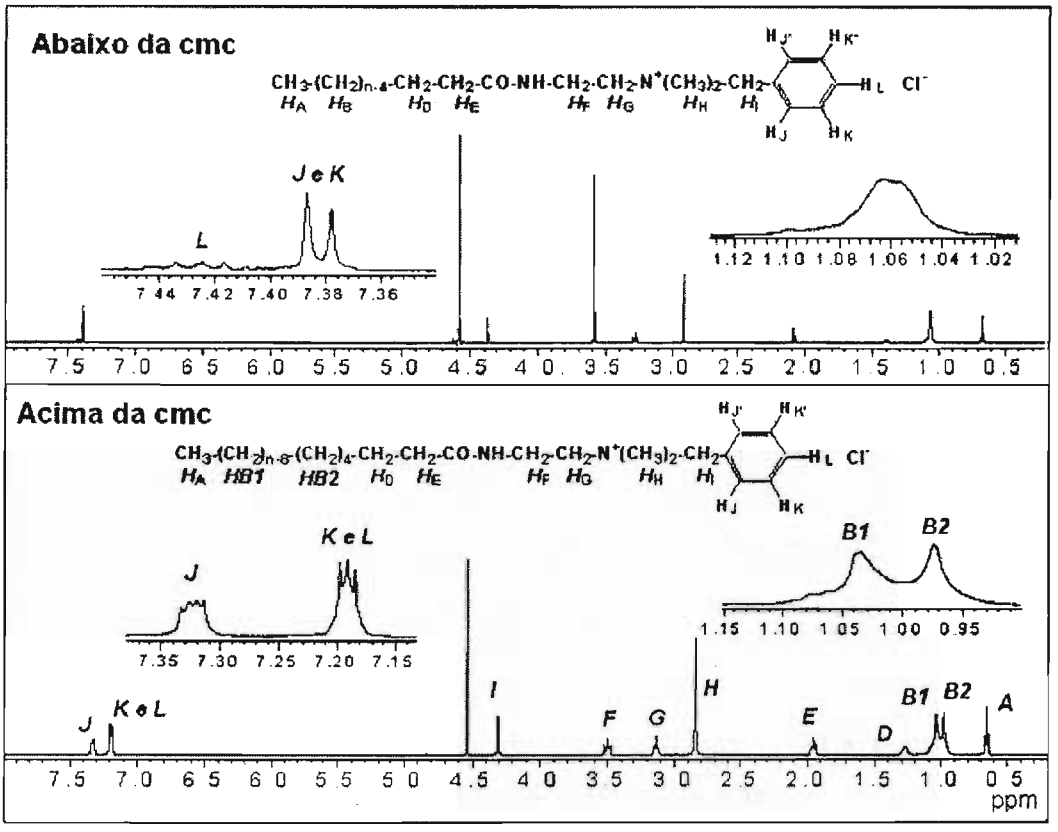


Figura 4.13 - Espectros de RMN de ^1H de soluções do tensoativo $C_{12}ABzMe_2Cl$ em concentrações menores e maiores que a cmc. Soluções em D_2O, usando dioxano como referência interna, em 3,53 ppm

De acordo com a Figura 4.13, os espectros dos tensoativos $C_{12}ABzMe_2Cl$ apresentam dois resultados interessantes:

(i) A ordem dos prótons do anel aromático são diferentes abaixo e acima da cmc. Abaixo da cmc: $\delta_{HL'} > \delta_{HJ\,(J')}, \delta_{HK\,(K')}$. Acima da cmc, os picos

H_L and $H_{K\,(K')}$ se deslocam para campo mais alto e a ordem passa a ser $\delta_{HJ\,(J')} > \delta_{HK\,(K')}, \delta_{HL}$.

(ii) O pico largo dos grupos CH_2 da cadeia alquílica abaixo da cmc se desdobra em dois em concentrações acima da cmc: um em campo mais alto, correspondente a quatro grupos metilenos (8 H) e um em campo mais baixo correspondente aos grupos metilenos restantes (Figura 4.14).

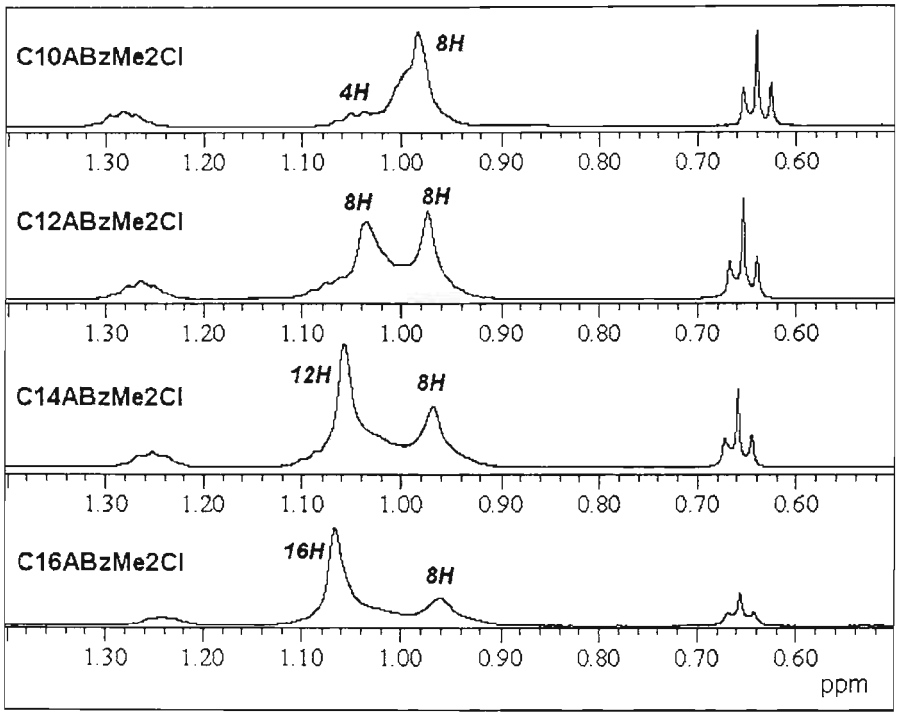


Figura 4.14 - Região alifática dos espectros de RMN de ^1H de soluções dos tensoativos da série C_nABzMe_2Cl em concentrações acima da cmc

Estes resultados podem ser explicados pela conformação 5 da Figura 4.8, no qual o grupo benzila está voltado para o interior da micela.

Todos os prótons aromáticos deslocam para campo mais alto com o aumento da concentração, sugerindo a transferência destes para um meio menos polar no processo de micelização. A mudança da ordem dos picos dos hidrogênios aromáticos sugere que os hidrogênios em posição "*para*", H_L, e "meta", H_K, sentem mais a mudança do meio que os prótons em

posição "orto", H_L, indicando que os dois primeiros estão em um ambiente menos polar que H_L, Figura 4.15.

O grupo benzila voltado para o interior da micela, pode blindar e/ou desblindar os hidrogênios dos grupos metilênicos da cadeia hidrofóbica, devido ao efeito anisotrópico do anel aromático. Este fato explica o item (ii), ou seja, os prótons desprotegidos pelo efeito anisotrópico do anel migram para campo mais baixo e os protegidos para campo mais alto (Figura 4.15).

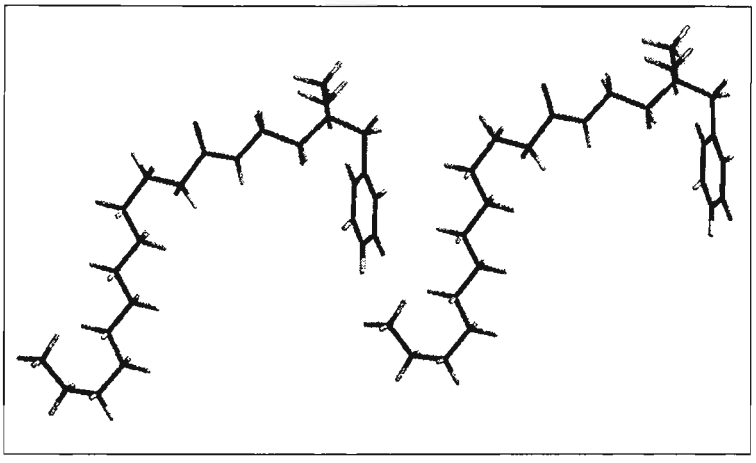


Figura 4.15 – Representação esquemática das interações intermoleculares do tensoativo $C_{12}ABzMe_2Cl$ na micela

Apesar de diversas dificuldades experimentais, experiências de NOE (efeito Overhauser nuclear) com o tensoativo $C_{12}ABzMe_2Cl$ deram suporte a tais interações. Pretendemos realizar mais experiências antes da publicação destes resultados.

No final desta parte, salientamos os seguintes aspectos: (i) Dados de RMN de ^1H para C_{12}'BzMe2Cl, incluindo a aplicação da técnica NOESY, também indicam que o grupo benzila aponta para o interior das respectivas micelas (Possidonio et al., 1999; Rózycka-Roszak & Cierpicki, 1999); (ii) Devido a flexibilidade dos monômeros, as sugeridas interações entre o grupo fenila e os prótons alifáticos podem ser intra-moleculares (no mesmo monômero), ou inter-moleculares (entre monômeros vizinhos na micela); (iii) Embora o procedimento empregado não permita dizer se o espaçador da

série de tensoativos C_nAMe_3Cl também aponta para o interior micelar, pois os grupos metila são isotrópicos, os dados de IV, e os demais dados de agregação, vide infra, indicam que a conformação 5 também é provável para a série C_nAMe_3Cl.

Através dos dados de IV de FT e de RMN de ^1H, concluímos que, (i) na micela, a carbonila está hidratada, ou seja, está presente na interface micelar, formando ligações de H intermoleculares entre seus grupos amida, diretamente ou via H_2O; (ii) o grupo benzila está voltado para o interior da micela, de acordo com a conformação 5.

A Figura 4.16 é uma representação esquemática em 3D que ilustra as interações entre as moléculas de tensoativo na micela.

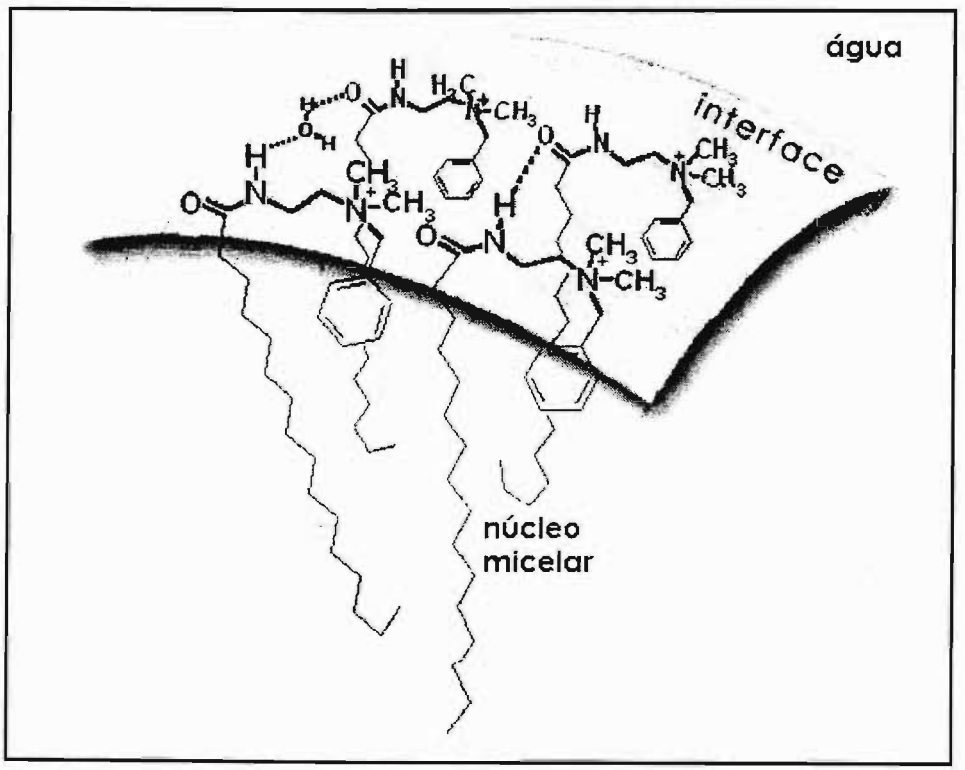


Figura 4.16 – Representação esquemática em 3D das ligações de H entre as moléculas de $C_{16}ABzMe_2Cl$ na micela. A parte em negrito representa os grupos na interface.

4.3.2 Adsorção na interface solução/ar

Este fenômeno foi estudado medindo-se a tensão superficial da solução, γ em N m^{-1}, em função da concentração do tensoativo. Na Figura 4.17 são apresentados exemplos dos resultados obtidos.

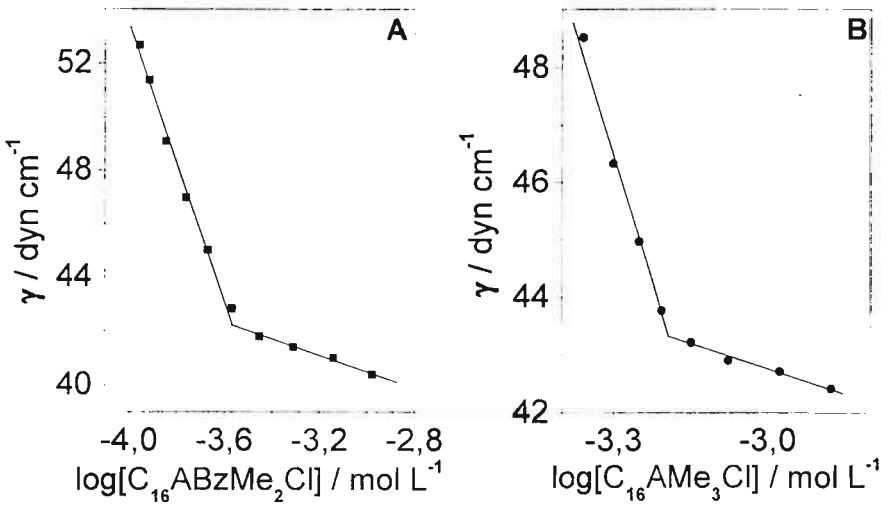


Figura 4.17 - Dependência da tensão superficial, γ, em função da concentração do tensoativo, A: $C_{16}ABzMe_2Cl$ e B: $C_{16}AMe_3Cl$

Essas medidas fornecem: concentração micelar crítica, cmc; tensão superficial na cmc, γ_{cmc}; área mínima ocupada na interface solução-ar por molécula de tensoativo, A_{min}; concentração necessária para reduzir a tensão superficial da água em 20 mN/m, C_{20}; energia livre de adsorção de Gibbs, ΔG_{ads}. Estas grandezas foram calculadas utilizando-se as Equações 1.14 a 1.19 (item 1.3.1). Na Tabela a seguir são apresentados os valores obtidos.

Tabela 4.7 - Algumas propriedades de adsorção dos tensoativos sintetizados comparados com outros tensoativos catiônicos.

Tensoativo	γ_{cmc}, mN m^{-1}	10^3 (C_{20}), molL^{-1}	pC_{20}	A_{min} (nm^2)	$\Delta G°_{ads}$ (kJ mol^{-1})
$C_{10}ABzMe_2Cl$	39,0	5,9	2,2	0,87	-33,3
$C_{12}ABzMe_2Cl$	39,6	1,6	2,8	0,82	-35,9
$C_{14}ABzMe_2Cl$	39,9	0,40	3,4	0,79	-38,9
$C_{16}ABzMe_2Cl$	42,2	0,11	4,0	0,73	-41,3
$C_{10}AMe_3Cl$	39,0	12	1,9	0,78	-30,5
$C_{12}AMe_3Cl$	42,0	3,8	2,4	0,74	-32,9
$C_{14}AMe_3Cl$	43,4	1,6	2,8	0,66	-34,0
$C_{16}AMe_3Cl$	43,4	0,34	3,5	0,60	-37,1
C_{10}'$BzMe_2Cl$ [a]					-19,6
C_{12}'$BzMe_2Cl$ [a]					-22,9
C_{14}'$BzMe_2Cl$ [a]					-26,4
C_{16}'$BzMe_2Cl$ [a]				0,62 [c]	
C_{10}'Me_3Cl [b]	42,0	6,6	2,2	0,87	-32,9
C_{12}'Me_3Cl [b]	41,8	1,6	2,8	0,62	-33,3
C_{14}'Me_3Cl [b]	40,0	0,28	3,6	0,53	-36,6
C_{16}'Me_3Cl [b]	37,6	0,04	4,4	0,49; 0,52 [c]	-40,8

a- Cloretos de benzildimetilalquilamônio, BLOIS et al., 1971;
b- Cloretos de trimetilalquilamônio. As medidas foram realizadas em água dura, ROSEN & Li., 2001;
c- OKANO et al., 2000.

O negativo do logarítimo da concentração de tensoativo necessária para reduzir a tensão superficial de um solvente em 20 dyn/cm ($-\log C_{20} = pC_{20}$) é uma medida da eficiência da adsorção. Quanto maior o valor de pC_{20}, maior a adsorção do tensoativo na interface, e maior a redução da tensão superficial. Para uma série homóloga de tensoativos, os valores de pC_{20} aumentam linearmente com o aumento da cadeia hidrofóbica (Rosen, 1989; Myers, 1999), como pode ser observado na Tabela 4.7.

Os efeitos do grupo benzila de C_nABzMe_2Cl, em relação ao grupo metila de C_nAMe_3Cl podem ser verificados pelos seguintes resultados:

(i) Os tensoativos da série C_nABzMe_2Cl possuem valores de A_{min} maiores que os da série C_nAMe_3Cl, o que é esperado, já que o grupo benzila é mais volumoso que uma metila ($V_{benzila}$ = 124,3 Å^3 e V_{metila} = 35,6 Å^3, valores calculados pelo programa Spartan Pro v. 1.0).

(ii) A tensão superficial na cmc, γ_{cmc}, e a concentração necessária para diminuir a tensão superficial da água em 20 mN m^{-1}, C_{20}, são menores para C_nABzMe_2Cl que para C_nAMe_3Cl, o que mostra que a adsorção da primeira série é mais eficiente que a da segunda.

(iii) Os valores de $\Delta G°_{ads}$ mais negativos dos tensoativos contendo o grupo benzildimetilamônio também indicam sua maior facilidade de adsorção na interface solução-ar, quando comparados com os tensoativos contendo o grupo trimetilamônio na parte hidrofílica. É possível que exista um componente hidrofóbico nas interações entre os monômeros destes tensoativos. Tais interações são mais importantes para C_nABzMe_2Cl que para C_nAMe_3Cl, o que explicaria sua maior eficiência de adsorção na interface, além dos valores menores de γ_{cmc}, C_{20} e $\Delta G°_{ads}$.

Ao comparar os parâmetros de adsorção das séries C_nAMe_3Cl e $C_n'Me_3Cl$, devemos levar em consideração o fato de não terem sido empregados os mesmos solventes. O estudo da adsorção da primeira série foi realizado em água deionizada e o da segunda em água "dura" (para simular água não tratada) (Rosen & Li, 2001). A alta força iônica e a presença do íon cloreto (íon comum), na água dura, aumentam a eficiência da adsorção do tensoativo $C_n'Me_3Cl$ na interface solução-ar, devido à diminuição da repulsão eletrostática entre as cabeças (Rosen, 1989), o que explica os valores de $\Delta G°_{ads}$ menores que os esperados, $|\Delta G°_{ads}|_{R'Me3Cl} > |\Delta G°_{ads}|_{RAMe3Cl}$.

A energia livre de adsorção de Gibbs, $\Delta G°_{ads}$, pode ser considerada como uma soma de contribuições dos seus segmentos:

$$\Delta G°_{ads} = \Delta G°_{ads\ cabeça} + \Delta G°_{ads\ CH3} + N_{CH2}.\ \Delta G°_{ads\ CH2} \qquad \text{Equação 4.5}$$

Sendo: $\Delta G°_{ads\ cabeça}$: contribuição do grupo polar;

$\Delta G°_{ads\ CH3}$: contibuição do grupo metila terminal da cadeia hidrofóbica;

$\Delta G°_{ads\ CH2}$: contribuição de cada grupo metileno da cadeia hidrofóbica;

N_{CH2} : número de grupos metileno na cadeia hidrofóbica (8, 10, 12 e 14 para os tensaotivos sintetizados).

O gráfico de $\Delta G°_{ads}$ em função de N_{CH2} é uma reta (Figura 4.18). O coeficiente angular dessa reta fornece a energia livre de Gibbs para a transferência de um grupo CH_2 do seio da solução aquosa para a interface solução-ar, $\Delta G°_{ads\ CH2}$, enquanto o coeficiente linear fornece as contribuições de $\Delta G°_{ads\ cabeça}$ e $\Delta G°_{ads\ CH3}$. Note que $\Delta G°_{ads\ CH3}$ é independente da estrutura da molécula, ou seja, sua contribuição é constante, numa série homóloga de tensoativos. Assim, o coeficiente linear desta reta reflete, principalmente, o efeito da transferência do grupo polar do seio aquoso para a interface solução-ar (Tanford, 1991).

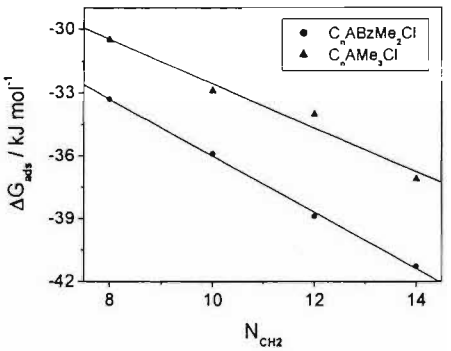


Figura 4.18 - Relação entre $\Delta G°_{ads}$ e o número de CH_2 da cadeia hidrofóbica dos tensoativos sintetizados

Tabela 4.8 – Coeficientes angulares, $\Delta G°_{ads\ CH2}$, e lineares, $\Delta G°_{ads\ cabeça} + \Delta G°_{ads\ CH3}$ do gráfico de $\Delta G°_{ads}$ x N_{CH2}

Tensoativo	$\Delta G°_{ads\ cabeça} + \Delta G°_{ads\ CH3}$, KJ mol^{-1}	$\Delta G°_{ads\ CH2}$, KJ mol^{-1}	Coeficiente de correlação
C_nABzMe_2Cl	-22,5 ± 0,4	-1,35 ± 0,04	-0,98865
C_nAMe_3Cl	-22 ± 1	-1,0 ± 0,1	-0,97214
C_n'$BzMe_2Cl$ [a]	-5,3 ± 0,3	-1,60 ± 0,03	-0,99926
C_n'Me_3Cl [b]	-20 ± 4	-1,4 ± 0,3	-0,95151

a- Cloretos de benzildimetilalquilamônio. Valores publicados por Blois et al., 1971, a 25 °C; b- Cloretos de trimetilalaquilamônio. Valores calculados a partir de valores publicados por Rosen & Li, 2001, a 25 °C, em água dura.

Conforme os resultados contidos na Tabela 4.8, os valores de $\Delta G°_{CH2}$ para os diversos tensoativos não são muito diferentes. Este resultado é esperado, já que a transferência de um grupo CH_2 da cadeia hidrofóbica, da solução aquosa para a interface é independente do grupo polar. Nas duas séries de tensoativos sintetizados, a transferência do grupo polar é mais favorável que para os tensoativos catiônicos análogos. Esta diferença pode ser atribuída ao efeito favorável das ligações de H entre os grupos amida dos monômeros do tensoativo, na adsorção. Semelhante ao que ocorre na micelização dos tensoativos, como explicado no item 4.3.1.2.

4.3.3 Agregação em soluções aquosas: um estudo multi-técnica

O processo de agregação, das duas séries de tensoativos sintetizadas, foi estudado pelas seguintes técnicas (os parâmetros determinados por cada técnica estão entre parênteses):

a- Calorimetria (cmc e $\Delta H°_{mic}$);

b- Condutância (cmc e α_{mic});

c- Força eletromotiz, FEM (cmc e α_{mic});

d- IV de FT (cmc);

e- RMN de ^1H e ^{13}C (cmc, N_{ag}, K, δ_{mon}, δ_{mic}, $T_{1/2mon}$ e $T_{1/2mic}$);

f- Tensão superficial (cmc, γ_{cmc} e C_{20}, vide supra).

A discussão a seguir será organizada em função da propriedade micelar, comparando os resultados obtidos pelo uso das diversas técnicas. Sempre que possível, iremos comparar os dados das duas séries de tensoativos sintetizadas com dados de tensoativos sem o grupo espaçador, C_n'$BzMe_2Cl$ e C_n'Me_3Cl, em que n'= 10 a 16 carbonos.

4.3.3.1 Concentração micelar crítica

A micelização não é uma transição abrupta de fase e sim um processo de associação que ocorre numa *faixa* finita de concentração, portanto, a atribuição de um único valor à cmc é algo arbitrário (Evans & Wennerstrom, 1999; Hunter, 1989). A concentração em que as micelas tornam-se

detectáveis depende da sensibilidade da técnica usada. Uma regra geral diz que quanto maior o valor da cmc, mais larga a faixa de concentrações no 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 cmc. Mukerjee & Mysels (1971) fizeram uma compilação retratando diferenças nos valores de cmc determinados por diferentes técnicas. Por exemplo, nesta compilação estão presentes 54 valores de cmc para dodecilsulfato de sódio a 25 °C, que diferem entre si em até 100%.

A cmc dos tensoativos estudados foi determinada por seis técnicas diferentes e independentes (citadas anteriormente). Na técnica de condutância, a curva de condutividade versus a [tensoativo] consiste de duas retas com intersecção na cmc (Figura 3.12). Tal quebra pode ser explicada pela diferença de condutividade das espécies presentes na solução abaixo e acima da cmc. Abaixo da cmc, os monômeros dos tensoativos se comportam como eletrólitos fortes. Acima da cmc a condutividade da solução diminui, pois além de parte dos contra-íons estarem associadas às micelas, estas são espécies de baixa mobilidade, que, portanto, possuem uma condutividade menor que os monômeros.

Embora a experiência de condutância conte com um número relativamente grande de pontos experimentais, os valores de cmc variam, de acordo com a faixa de pontos escolhida para fazer as duas regressões lineares, antes e depois da cmc. Para resolver este problema, foi escrito um programa, similar ao de Carpena et al. (2002). A cmc foi calculada a partir do ajuste dos dados de condutividade versus [tensoativo] na Equação 4.6.

$$\kappa(c) = \kappa(0) + a_1 c + dx(a_2 - a_1)\ln\left(\frac{1+e^{(c-cmc)/dx}}{1+e^{-cmc/dx}}\right) \qquad \text{Equação 4.6}$$

Na calorimetria, as curvas de titulação calorimétrica podem ser divididas em duas faixas, acima e abaixo da cmc, com uma mudança brusca

na região da cmc (Figura 3.16). A cmc pode ser calculada a partir do máximo ou mínimo da primeira derivada das curvas de titulação calorimétrica.

Um problema nos experimentos de calorimetria é o pequeno número de pontos registrados na região da cmc, conseqüência da variação brusca da entalpia em função da concentração de tensoativo nesta região. Para evitar este problema e aumentar a precisão da cmc calculada, a Equação 4.7 foi ajustada às curvas dos calores de diluição versus [tensoativo] (Király & Dékany, 2001).

$$H_{dil} = \frac{a_1.c + a_2}{1 + e^{\frac{(c-a3)}{dx}}} + a_4.c + a_5 \qquad \text{Equação 4.7}$$

Sendo c concentração de tensoativo, a_1 a a_5: parâmetros de ajuste. Apesar dos valores de entrada destes parâmetros (initial guesses) não estarem especificados na literatura (Király & Dékany, 2001) eles devem ser relacionados às mudanças físico-químicas que estão sendo medidas. Os melhores ajustes foram obtidos com os seguintes valores iniciais: a_1, a_4 e a_5 = 1, a_2 = $\Delta H°_{mic}$, a_3, = cmc e dx = Δ_{cmc} (= ±15% cmc) (Shimizu et al., 2004; Carpena et al., 2002). Em todos os casos, foi observada convergência do ajuste.

A cmc também pode ser calculada a partir de medidas potenciométricas (item 3.6.3). Neste caso, a cmc é calculada a partir do gráfico de $[Cl^-]_{livre}$ em função da [tensoativo]. Este gráfico é composto por duas retas com intersecção na cmc (Figura 3.14).

Os detalhes da determinação da cmc através de dados de RMN estão no item 4.3.4.

A Tabela 4.9 é uma compilação dos valores de cmc dos tensoativos estudados na presente Tese, obtidos pelas diferentes técnicas. Os gráficos típicos de cada técnica foram mostrados anteriormente (item 3.6).

Tabela 4.9 – Valores de cmc determinados por diferentes técnicas a 25 °C

	10^3 x cmc, mol L^{-1} [a]				
Tensoativo/ Técnica	**Tensão Superficial**	**Condutância específica**	**FEM**	**RMN de ^1H em D_2O**	**Calorimetria**
$C_{10}ABzMe_2Cl$	23,8	24,0	----[b]	22,4	24,6
$C_{12}ABzMe_2Cl$	5,79	5,90	5,77	5,43	6,00
$C_{14}ABzMe_2Cl$	1,30	1,41	1,50	1,14	1,33
$C_{16}ABzMe_2Cl$	0,267	0,350	0,390	0,350	0,365
$C_{10}AMe_3Cl$	41,6	51,9	----[b]	46,0	57,5
$C_{12}AMe_3Cl$	9,62	12,1	12,7	12,0	13,1
$C_{14}AMe_3Cl$	3,14	3,17	3,60	3,40	3,27
$C_{16}AMe_3Cl$	0,642	0,800	0,950	0,810	0,787
$C_{10}'BzMe_2Cl$	----	37,3; 38,0[e]			37,0
$C_{12}'BzMe_2Cl$	3,8[c]	8,09; 8,8[e]		9,00	7,93
$C_{14}'BzMe_2Cl$	1,5[c]; 1,9[d]	1,94; 2,0[e]			2,41
$C_{16}'BzMe_2Cl$	0,34[c]	0,390; 0,49[f]		0,193[g]	0,330
$C_{10}'Me_3Cl$	33[h]	61,1[i]			----
$C_{12}'Me_3Cl$	6,3[h]	20,3[j]	18[l]	20,0	23,2
$C_{14}'Me_3Cl$	1,3[h]	4,47[i]	3,4[l]		5,39
$C_{16}'Me_3Cl$	2,5[h]	1,3[g]	1,0[l]	1,13[g]	1,19

a- Incertezas: ≤ 3% (RMN) e ≤ 0,5% (Condutância e Calorimetria, calculados através de quadruplicata das medidas);
b- Não foi possível a realização de medidas potenciométricas para estes tensoativos, pois as soluções eram muito viscosas;
c- Ledbetter & Bowen, 1969;
d- Pires, 1995;
e- Rodriguez & Czapkiewicz, 1995;
f- González-Pérez et al., 2001;
g- Okano, 1997;
h- Rosen, 2002;
i- White et al., 1960;
j- Osugi et al., 1965; l- Gaillon et al., 1997.

Levando-se em consideração as variações nos valores de cmc determinados por técnicas diferentes, como explicado anteriormente, há uma excelente concordância entre os valores de cmc da Tabela 4.9.

Os valores de cmc diminuem com o aumento da cadeia carbônica do tensoativo, devido ao aumento na hidrofobicidade do monômero (item 1.2.1.1). Os tensoativos com o grupo amida apresentam valores de cmc menores que os tensoativos sem tal grupo ($cmc_{CnABzMe2Cl} < cmc_{Cn'BzMe2Cl}$ e

$cmc_{CnAMe3Cl}$ < $cmc_{Cn'Me3Cl}$), indicando que esses tensoativos agregam com maior facilidade, este fato será discutido adiante, no item 4.3.3.3.

Para o mesmo grupo acila, a cmc dos tensoativos da série C_nAMe_3Cl é maior que a dos tensoativos da série C_nABzMe_2Cl. Para explicar este dado, devemos discutir a diferença na hidrofobicidade entre os grupos benzila e metila na interface e o efeito desta propriedade sobre o processo de agregação. A hidrofobicidade de um composto pode ser quantificada pelo seu coeficiente de partição entre n-octanol e água, log P = log [solubilidade em n-octanol] /[sollubilidade em água] (Leo & Hansch, 1999). Assim, logP para trimetilamina e benzildimetilamina (modelos para as cabeças iônicas) são 0,16 e 1,98, respectivamente. Quanto maior a hidrobocidade da cabeça polar, maior a tendência de agregação, pois este processo corresponde ao ganho de energia livre, devido à eliminação de parte da hidratação hidrofóbica durante a transferência: monômero → micela. Esta explicação foi anteriormente empregada para explicar o efeito do aumento do volume do grupo interfacial da série $C_{12}H_{25}NR_3Br$, R = C1 a C4 (Bazito et al., 1997) e está de acordo com os dados das duas séries aqui estudadas.

Em geral, os valores de cmc em D_2O são menores, pois este solvente é mais estruturado que a H_2O, favorecendo a micelização (Mukerjee et al., 1966; Chou & Shah, 1981, 1982; Elvingson, 1987). Na Tabela 4.10 são mostrados valores de cmc determinados em D_2O por calorimetria, condutância e RMN.

Tabela 4.10 – Valores de cmc determinados em D_2O por calorimetria e RMN

Tensoativo	10^3 x cmc, mol L^{-1}		
	Calorimetria	RMN de ^1H	RMN de ^{13}C
$C_{10}ABzMe_2Cl$	24,5	24,5	24,0
$C_{12}ABzMe_2Cl$	6,00	5,40	5,70
$C_{14}ABzMe_2Cl$	1,17	1,17	----
$C_{16}ABzMe_2Cl$	0,39	0,30	----
$C_{10}AMe_3Cl$	56,0	46,0	46,1
$C_{12}AMe_3Cl$	12,8	12,0	----
$C_{14}AMe_3Cl$	3,47	3,40	----
$C_{16}AMe_3Cl$	0,710	0,810	----
$C_{10}'BzMe_2Cl$	34,5		
$C_{12}'BzMe_2Cl$	7,14	9,00	
$C_{14}'BzMe_2Cl$	1,67		
$C_{16}'BzMe_2Cl$	0,32	0,193[a]	
$C_{10}'Me_3Cl$	----		
$C_{12}'Me_3Cl$	21,6	20,0	
$C_{14}'Me_3Cl$	4,86		
$C_{16}'Me_3Cl$	1,16	1,13[a]	

a- Okano, 1997

4.3.3.2 Grau de Dissociação da Micela, α_{mic}

O grau de dissociação das micelas, α_{mic}, foi determinado através de medidas de condutância e potenciometria.

A partir das medidas de condutância é possível calcular os valores do grau de dissociação, tanto pelo método de Evans, Equação 1.25 (Evans, 1956) como pelo de Frahm, Equação 1.24 (item 1.3.2) (Frahm, 1980).

Também é possível calcular α_{mic} através de medidas potenciométricas (usando eletrodo seletivo de Cl^-). O gráfico do potencial medido (ΔE) versus log $[C_{tot}]$, é composto por duas retas, uma antes da cmc e outra acima da cmc, paralela à primeira, Figura 3.13. A diferença entre os interceptos das duas retas é dada por:

$$\Delta E'^0 - \Delta E^0 = -\frac{2{,}3RT}{nF}\log(\alpha_{mic}) \qquad \text{Equação 4.8}$$

Sendo: $\Delta E'^0$ = Coeficiente linear da reta após a cmc;

ΔE^0 = Coeficiente linear da reta antes da cmc;

R = Constante universal dos gases;

T = Temperatura (em K);

F = Constante de Faraday;

n = número de elétrons que participa da reação de oxi-redução.

A dedução da Equação 4.8 encontra-se no Apêndice A.1.

Na Tabela 4.11 são apresentados os valores de α_{mic}, calculados através de medidas de condutância e FEM.

Tabela 4.11 - Valores de grau de dissociação, α_{mic}, calculados através de medidas de condutância e FEM

	Condutância [a]		FEM
Tensoativo	α_{mic} (Evans) [b]	α_{mic} Frahm	α_{mic}
$C_{10}ABzMe_2Cl$	0,29	0,35	----
$C_{12}ABzMe_2Cl$	0,23	0,35	0,23
$C_{14}ABzMe_2Cl$	0,18	0,39	0,21
$C_{16}ABzMe_2Cl$	0,19	0,38	0,19
$C_{10}AMe_3Cl$	0,29	0,39	----
$C_{12}AMe_3Cl$	0,25	0,34	0,24
$C_{14}AMe_3Cl$	0,21	0,33	0,21
$C_{16}AMe_3Cl$	0,20	0,35	0,21
$C_{10}'BzMe_2Cl$	0,32	0,46; 0,47 [b]	
$C_{12}'BzMe_2Cl$	0,24	0,44; 0,44 [b]	
$C_{14}'BzMe_2Cl$	0,23	0,46; 0,48 [b]	
$C_{16}'BzMe_2Cl$	0,22; 0,22[c]	0,48; 0,48[d]; 0,40[c]	
$C_{10}'Me_3Cl$	----	----	
$C_{12}'Me_3Cl$	----	----	0,42 [e]
$C_{14}'Me_3Cl$	----	----	0,40 [e]
$C_{16}'Me_3Cl$	0,18[c]	0,32[c]	0,38 [e]

a- Incertezas das medidas de α_{mic} por condutância ≤ 3%
b- Valores de Nag usados no cálculo de α_{mic}: 43, 61, 82 e 107 para C_{10}, C_{12}, C_{14} e C_{106}, respectivamente
c- Rodriguez et al., 1995
d- Okano, 2000
e- Gonzalez-Pérez et al., 2001b
f- Gaillon et al., 1997

Os valores de α_{mic} calculados pelo método de Frahm são maiores que os calculados pelo método de Evans, pois o primeiro assume que as condutividades abaixo e acima da cmc são causadas exclusivamente pelos contra-íons do tensoativo, não levando em consideração a contribuição da micela (um macro-íon) (Zana, 2002; El Seoud et al., 1995). O método de Evans leva em consideração a contribuição (i) do íon do tensoativo, na forma monomérica e os correspondentes contra-íons; (ii) da micela como um macro-íon e (iii) dos contra-íons em excesso devido à ionização parcial da micela. Essa abordagem leva a valores mais realistas do grau de dissociação (Zana, 2002).

No método de Evans é necessário conhecer o valor do N_{ag}, no entanto, a equação correspondente não é muito sensível a este valor. Por exemplo, uma variação de 25% no N_{ag} (82 para 102) de $C_{14}ABzMe_2Cl$ causa uma variação de apenas 0,01 em α_{mic}. Na discussão, a seguir, foram usados valores de α_{mic} calculados pela equação de Evans.

Os valores de α_{mic} calculados pela equação de Evans concordam com os valores calculados a partir de medidas de FEM. O grau de dissociação diminui com o aumento do número de carbonos da cadeia hidrofóbica dos tensoativos, este comportamento tem sido observado para muitas séries homólogas de tensoativos iônicos (Zana, 1980; Evans, 1956; Vikingstad, 1978; Vikingstad, 1980). Isso ocorre porque o grau de associação do contra-íon ($\beta_{mic} = 1 - \alpha_{mic}$) depende da densidade de carga superficial da micela. Quanto maior a densidade de carga da superfície, menor a área superficial ocupada por grupo polar e maior o grau de associação do contra-íon (Rosen, 1989).

O aumento do comprimento da cadeia hidrofóbica leva a uma maior proximidade entre os grupos hidrofílicos. Zana (1980) realizou cálculos teóricos de raio micelar, número de agregação e área superficial disponível por grupo polar, a partir, do comprimento da cadeia carbônica e dos volumes dos grupos polar e apolar de tensoativos catiônicos. Os resultados dos cálculos mostraram que a área deve diminuir com o aumento da cadeia alifática do tensoativo, variando entre 75,3 e 74,0 $Å^2$/molécula para

C_{14}'Me_3Cl e C_{16}'Me_3Cl, respectivamente. A diminuição da área superficial disponível por grupo polar aumenta a densidade de carga superficial, ou seja, diminui o grau de dissociação micelar (Rosen, 1989).

4.3.3.3 Parâmetros termodinâmicos de micelização: energia livre de Gibbs, $\Delta G°_{mic}$, Entalpia, $\Delta H°_{mic}$, e entropia, $\Delta S°_{mic}$

Um melhor entendimento do processo de micelização é necessário para explicar os efeitos dos fatores estruturais e do meio sobre as propriedades da solução, sendo muito importante o papel dos parâmetros termodinâmicos de micelização $\Delta G°_{mic}$, $\Delta H°_{mic}$ e $\Delta S°_{mic}$.

Energia livre de Gibbs, $\Delta G°_{mic}$

A formação das micelas está associada a uma variação grande e negativa da energia livre de Gibbs, $\Delta G°_{mic}$ (Paula et al., 1995). Os valores negativos de $\Delta G°_{mic}$ (a 25 °C) se devem, principalmente, aos valores grandes e positivos da entropia de micelização, $\Delta S°_{mic}$. Portanto, o processo de micelização é governado principalmente pelo ganho de entropia associado a ele (Rosen, 1989).

Em meio aquoso, esse aumento da entropia na micelização pode ser explicado por: (a) liberação das moléculas de água que estavam solvatando as cadeias hidrofóbicas dos monômeros (também chamado de efeito hidrofóbico); (b) aumento dos graus de liberdade da cadeia hidrofóbica no interior apolar das micelas (Rosen, 1989).

A partir dos valores de cmc e α_{mic} é possível calcular a energia livre de Gibbs no processo de micelização e a contribuição dos segmentos do tensoativo nesta energia. Para tensoativos iônicos, $\Delta G°_{mic}$ é calculado pela Equação 4.9 (Attwood & Florence, 1983):

$$\Delta G^0_{mic} = (2 - \alpha_{mic}) RT \ln \chi_{c.m.c.} \qquad \text{Equação 4.9}$$

Sendo: α_{mic}: grau de dissociação

R: constante universal dos gases

T: temperatura em K

χ_{cmc}: cmc expressa em fração molar

A Tabela 4.12 mostra os valores de $\Delta G°_{mic}$, calculados a partir de medidas de condutância e calorimetria, em H_2O, e RMN de ^1H, em D_2O, a 25 °C.

Tabela 4.12 - Valores de energia livre de Gibbs de micelização, $\Delta G°_{mic}$, calculados a partir de dados de condutância, calorimetria e RMN

	$\Delta G°_{mic}$, kJ mol^{-1}				
Solvente	**H_2O [a]**			**D_2O [b]**	
Tensoativo	Condutância	Calorimetria	FEM	Calorimetria	RMN de ^1H
$C_{10}ABzMe_2Cl$	-32,82	-32,72	----	-33,29	-33,68
$C_{12}ABzMe_2Cl$	-40,13	-40,05	-40,23	-40,57	-41,02
$C_{14}ABzMe_2Cl$	-47,72	-47,98	-46,65	-49,04	-49,16
$C_{16}ABzMe_2Cl$	-53,70	-53,51	-53,22	-53,78	-54,27
$C_{10}AMe_3Cl$	-29,62	-29,12	----	-29,73	-30,58
$C_{12}AMe_3Cl$	-36,64	-36,30	-36,56	-36,83	-37,12
$C_{14}AMe_3Cl$	-43,44	-43,30	-42,77	-43,44	-43,53
$C_{16}AMe_3Cl$	-49,84	-49,92	-48,68	-50,81	-50,22
$C_{10}'BzMe_2Cl$	-30,41	-30,45		-31,32	----
$C_{12}'BzMe_2Cl$	-38,52	-38,61	----	-39,60	-38,58
$C_{14}'BzMe_2Cl$	-45,01	-44,05	----	-46,26	----
$C_{16}'BzMe_2Cl$	-52,33	-53,07	----	-53,86	-56,12 [c]
$C_{10}'Me3Cl$	----	----	----	----	----
$C_{12}'Me3Cl$	----	-30,46 [d]	-31,45 [e]	-31,56	-31,87
$C_{14}'Me3Cl$	----	-36,63 [d]	-38,46 [e]	-37,97	----
$C_{16}'Me3Cl$	----	-43,15 [d]	-43,85 [e]	-44,27	-44,38 [c]

a- Experiências realizadas em H_2O;
b- Experiências realizadas em D_2O;
c- Energias calculadas a partir de valores de cmc determinadas por RMN de ^1H por Okano (1997);
d- Calculados a partir de valores de cmc determinados por calorimetria e α_{mic} calculados a partir de medidas de FEM;
e- Gaillon et al., 1997, $\Delta G°_{mic}$ calculada a partir de dados de medidas de FEM.

De acordo com os dados da Tabela 4.12 existe uma boa concordância entre os valores de ΔG°_{mic} calculados a partir de dados de diferentes técnicas, pois os valores de cmc são bastante próximos.

Os valores de ΔG°_{mic} são menores em D_2O que em H_2O, indicando que a micelização no primeiro solvente é mais favorável, devido a maior estruturação deste solvente, item 4.3.3.1. Ou seja, a cadeia hidrofóbica é desestabilizada em D_2O, isto é, possui um caráter hidrofóbico maior em D_2O (Mukerjee et al,. 1966).

Como mostrado para a adsorção na superfície, a energia livre de micelização pode ser considerada uma soma de contribuições dos diferentes segmentos do tensoativo, semelhante a Equação 4.5 (Hiemenz, 1986; Rosen, 1989; Tanford, 1991):

$$\Delta G^{\circ}_{mic} = \Delta G^{\circ}_{cabeça} + \Delta G^{\circ}_{CH3} + N_{CH2}\,\Delta G^{\circ}_{CH2} \qquad \text{Equação 4.10}$$

Sendo: $\Delta G^{\circ}_{cabeça}$: contribuição do grupo polar

ΔG°_{CH3}: contribuição do grupo metila terminal

ΔG°_{CH2}: contribuição dos grupos metilenos da cadeia hidrofóbica

N_{CH2}: número de CH_2 da cadeia hidrofóbica

Os gráficos de ΔG°_{mic} em função do N_{CH2} dos tensoativos estudados são lineares (Figura 4.19). O coeficiente linear desta reta fornece a energia livre de Gibbs para a transferência do grupo metila terminal, ΔG°_{CH3}, e do grupo polar, $\Delta G^{\circ}_{cabeça}$, do seio da solução aquosa para a micela. O coeficiente angular fornece a contribuição dos grupos metilenos da cadeia hidrofóbica, ΔG°_{CH2}. Os valores destas contribuições para os tensoativos estudados e para os tensoativos análogos são listados na Tabela 4.13.

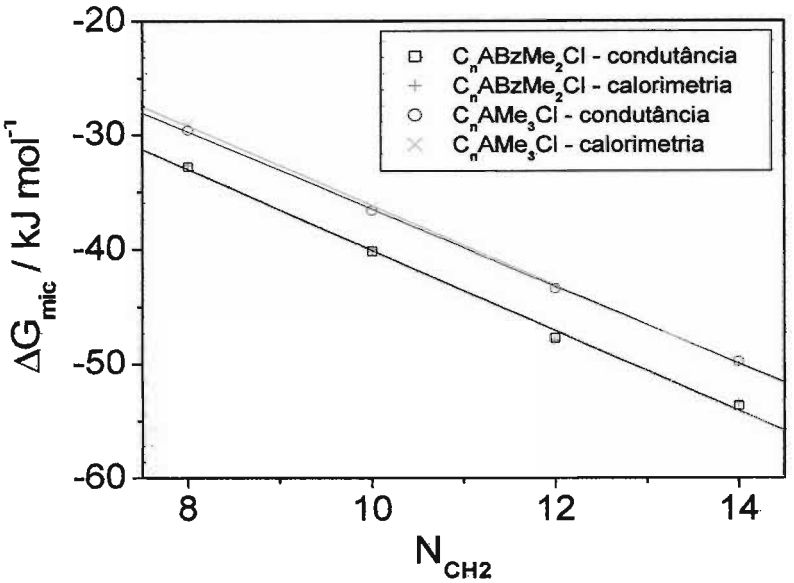


Figura 4.19 - Relação entre $\Delta G°_{mic}$ e o número de grupos metileno da cadeia hidrofóbica do tensoativo

Tabela 4.13 – Contribuições dos segmentos do tensoativo na energia livre de micelização de Gibbs, $\Delta G°_{mic}$, em H_2O a 25 °C

Tensoativo	Técnica	$\Delta G°_{CH2}$, kJ/mol	$\Delta G°_{g\ polar} + \Delta G°_{CH3}$ kJ/mol	r [a]
C_nABzMe_2Cl	Condutância	-3,5 ± 0,1	-5 ± 1	-0,9987
	Calorimetria	-3,5 ± 0,2	-5 ± 2	-0,9975
	FEM	-3,25 ± 0,02	-7,7 ± 0,3	-0,9999
C_nAMe_3Cl	Condutância	-3,37 ± 0,05	-2,8 ± 0,6	-0,9998
	Calorimetria	-3,5 ± 0,5	-1,5 ± 0,5	-0,9998
	FEM	-3,03 ± 0,04	-6,3 ± 0,5	-0,9999
$C_n'BzMe_2Cl$	Condutância	-3,6 ± 0,1	2 ± 1	-0,9913
	Calorimetria	-3,7 ± 0,2	2 ± 3	-0,9960
$C_n'Me_3Cl$	Condutância	-3,1 ± 0,2 [b]	2 ± 3 [b]	-0,9972
	Calorimetria	-3,17 ± 0,05	4,5 ± 0,7	-0,9999

a- Coeficiente de correlação;

b- Valores calculados a partir de α_{mic} calculados por medidas de FEM realizadas por Gaillon et al., 1997.

Os valores de $\Delta G°_{CH2}$ das quatro séries de tensoativos estão na faixa de 3 kJ mol^{-1}, semelhante aos valores encontrados para outros tensoativos

iônicos (Rosen, 1989). Entretanto, os valores de (ΔG^{o}_{CH3} + $\Delta G^{o}_{cabeça}$) dos tensoativos contendo o grupo 2-amidoetila são mais favoráveis ($|\Delta G^{o}|_{CH3+cabeça\ (CnABzMe2Cl)}$ > $|\Delta G^{o}|_{CH3+cabeça\ (Cn'BzMe2Cl)}$ e $|\Delta G^{o}|_{CH3+cabeça\ (CnAMe3Cl)}$ > $|\Delta G^{o}|_{CH3+cabeça\ (Cn'Me3Cl)}$). Como ΔG^{o}_{CH3} é independente do comprimento da cadeia carbônica do tensoativo, sua contribuição pode ser considerada constante e as diferenças nos valores de (ΔG^{o}_{CH3} + $\Delta G^{o}_{cabeça}$), refletem *principalmente* mudanças nos valores de $\Delta G^{o}_{cabeça}$.

Esta diferença indica que a transferência do grupo polar dos tensoativos contendo o espaçador (grupo 2-amidoetila) é mais favorável que a dos demais tensoativos catiônicos. Isto ocorre devido a maior hidrofobicidade do grupo polar destes tensoativos e a formação de ligações de H entre os monômeros do tensoativo na micela, isto será discutido adiante (ver Tabela 4.16 e discussão dos dados da tabela).

A comparação entre os tensoativos contendo o grupo benzildimetilamônio com aqueles contendo o grupo trimetilamônio mostra que $|\Delta G^{o}|_{CH3+cabeça}$ é maior para o primeiro ($|\Delta G^{o}|_{CH3+cabeça\ (CnABzMe2Cl)}$ > $|\Delta G^{o}|_{CH3+cabeça\ (CnAMe3Cl)}$ e $|\Delta G^{o}|_{CH3+cabeça\ (Cn'BzMe2Cl)}$ > $|\Delta G^{o}|_{CH3+cabeça\ (Cn'Me3Cl)}$), ou seja, a transferência (do seio aquoso para a micela) do grupo polar dos tensoativos contendo o grupo benzildimetilamônio é mais favorável que a dos tensoativos contendo o grupo trimetilamônio, devido a maior hidrofobicidade do primeiro.

Entalpia de micelização, ΔH^{o}_{mic}

A entalpia de micelização pode ser determinada por dois métodos diferentes:

a- através de medidas calorimétricas, no qual ΔH^{o}_{mic} é determinado *diretamente*

b- através da variação da cmc e de α_{mic} com a temperatura, usando a equação modificada de van't Hoff, Equação 4.15

a- Medidas calorimétricas

As Figuras 4.20 e 4.21 são exemplos de curvas de titulação calorimétrica para as séries C_nABzMe_2Cl e C_nAMe_3Cl.

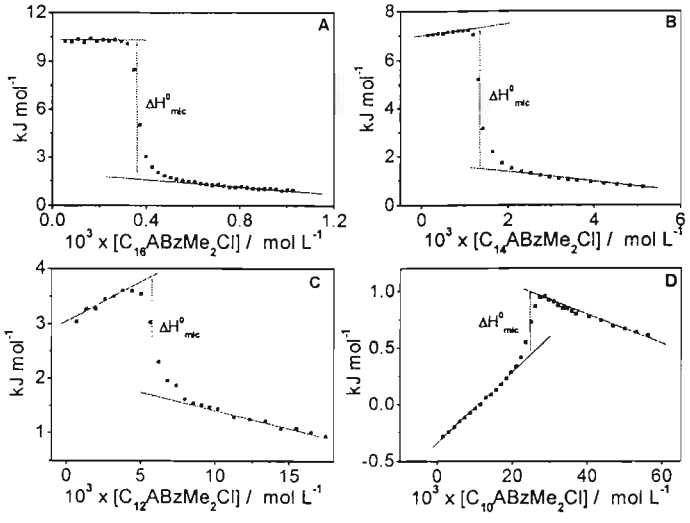


Figura 4.20 - Curva de titulação calorimétrica para C_nABzMe_2Cl. Parte (A): $C_{16}ABzMe_2Cl$, (B): $C_{14}ABzMe_2Cl$, (C): $C_{12}ABzMe_2Cl$ e (D): $C_{10}ABzMe_2Cl$

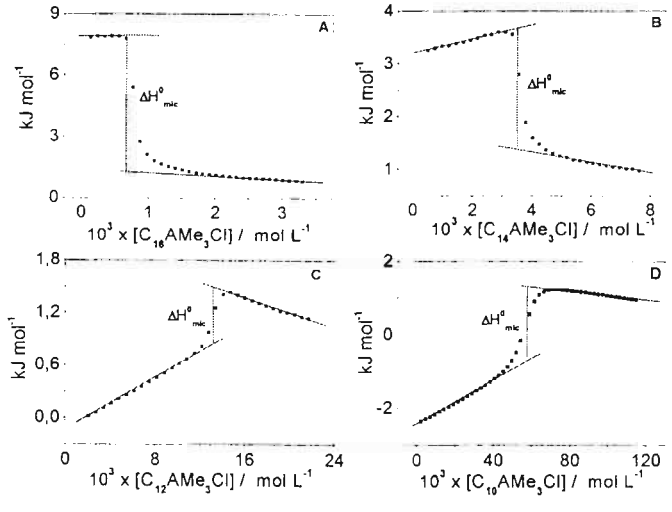


Figura 4.21 - Curva de titulação calorimétrica para C_nAMe_3Cl. Parte (A): $C_{16}AMe_3Cl$, (B): $C_{14}AMe_3Cl$, (C): $C_{12}AMe_3Cl$ e (D): $C_{10}AMe_3Cl$

As curvas de titulação calorimétrica podem ser divididas em duas faixas, acima e abaixo da cmc, com uma mudança brusca na região da cmc. Os formatos das curvas dependem do comprimento do grupo hidrofóbico, uma variável estrutural que define cmc, α_{mic} e N_{ag}. Quando a cmc é pequena, as soluções tanto na cela do calorímetro, como na seringa de injeção são bastante diluídas, podendo ser consideradas ideais. Assim, as partes antes e depois da cmc são lineares, ou seja, independentes da [tensoativo], como mostrado na Figura 4.20A e Figura 4.21A, para $C_{16}ABzMe_2Cl$ e $C_{16}AMe_3Cl$, respectivamente. Na medida em que a cmc aumenta, a solução de tensoativo na seringa e na cela do calorímetro (com o aumento do número de injeções) não pode ser assumida como ideal, dando origem à curvas dependentes da [tensoativo]. O calor de diluição (H_{dil}) aumenta levemente com o aumento da concentração de tensoativo na cela do calorímetro e a variação de H_{dil} é mais gradual na região da cmc, Figura 4.20B e Figura 4.21B.

Os tensoativos com os valores mais altos de cmc apresentam o maior desvio da idealidade $C_{10}ABzMe_2Cl$, $C_{10}AMe_3Cl$ e $C_{12}AMe_3Cl$ (Figura 4.20D e Figura 4.21B e C), a cmc é menos definida e seu valor pode ser dependente da concentração (Nusselder & Engberts, 1992, Bijma et al., 1997, Blandamer, et al., 1998, Bach et al., 1995). Exemplos de tensoativos que apresentam este formato de curva de titulação calorimétrica são: cloreto de 4-n-decilamônio (Mehrian, et al., 1993), metilsulfonato de 4-n-dodecil-1-metilpiridíneo e brometo de deciltrimetilamônio (Bjima et al., 1997).

Portanto, a calorimetria é uma boa técnica para determinar a concentração micelar crítica de tensoativos que possuem valores de cmc pequenos, mas não é muito confiável para tensoativos que possuem valores altos (Bach et al., 1995). Como discutido anteriormente (item 4.3.3.1), a cmc pode ser calculada a partir do máximo ou mínimo da primeira derivada das curvas de titulação calorimétrica, sendo ΔH°_{mic} a diferença entre as partes inicial e final da curva de titulação calorimétrica, na cmc.

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

b- Medidas de condutância

A entalpia de micelização também foi calculada através da variação da cmc e de α_{mic} (calculados por condutância) com a temperatura, usando a equação modificada de van't Hoff (Equação 4.15).

A equação de van´t Hoff é uma expressão do coeficiente angular do gráfico de lnK em função da temperatura:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$ Equação 4.11

Sabendo que:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT^2}$$ Equação 4.12

Temos:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G^0}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2}$$ Equação 4.13

Para tensoativos iônicos, $\Delta G°_{mic}$ é dado por:

$$\Delta G°_{mic} = (1 + \beta_{mic})\, RT \ln \chi_{cmc}$$ Equação 4.14

Sendo: $\beta_{mic} = 1 - \alpha_{mic}$

Portanto:

$$\Delta H^0{}_{mic} = -RT^2\left[(2-\alpha_{mic})\frac{d \ln \chi_{cmc}}{dT} + \ln \chi_{cmc}\frac{d(1-\alpha_{mic})}{dT}\right]$$ Equação 4.15

Há sérias restrições quanto à qualidade dos valores de $\Delta H°_{mic}$ obtidos pela equação de van't Hoff. Neste tratamento, as mudanças do número de agregação, forma e grau de associação, que influem no valor de $\Delta H°_{mic}$ não são explicitamente considerados. Na determinação direta de $\Delta H°_{mic}$ por calorimetria, as conseqüências dos efeitos acima citados acabam sendo inclusas na medida (Chatterjee et al., 2001).

Entropia de micelização, ΔS^0_{mic}

A entropia de micelização, ΔS^0_{mic}, pode ser calculada a partir de dados de ΔH^0_{mic} e ΔG^0_{mic} através da Equação 4.16:

$$\Delta G^0_{mic} = \Delta H^0_{mic} - T\Delta S^0_{mic} \qquad \text{Equação 4.16}$$

Em primeiro lugar, serão discutidos os parâmetros termodinâmicos de micelização para as séries C_nABzMe_2Cl, C_nAMe_2Cl, C_nBzMe_2Cl e C_nMe_3Cl em H_2O e em D_2O a 25 °C, determinados por calorimetria. Posteriormente, serão comparados os valores de $\Delta H°_{mic}$, dos tensoativos C_nABzMe_2Cl e C_nAMe_2Cl, determinados por calorimetria e calculados pela equação de van't Hoff a partir de medidas de condutância, na faixa de temperatura de 15 a 75 °C.

Parâmetros termodinâmicos a 25°C determinados por calorimetria

Para quantificar a contribuição do grupo amida na micelização, determinamos os entalpogramas das séries de tensoativos: C_nABzMe_2Cl, C_nAMe_3Cl, $C_n'BzMe_2Cl$ e $C_n'Me_3Cl$ a 25 °C.

Os valores de cmc, ΔH^0_{mic}, ΔG^0_{mic} e $T\Delta S^0_{mic}$ em H_2O e D_2O são mostrados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Parâmetros da micelização dos tensoativos C_nABzMe_2Cl, C_nAMe_3Cl, C_nBzMe_2Cl e C_nMe_3Cl obtidos por calorimetria a 25 °C em H_2O e D_2O.

	H_2O			D_2O		
Tensoativo	ΔH^0_{mic}, kJ mol^{-1}	ΔG^0_{mic}, kJ mol^{-1} [a]	$T\Delta S^0_{mic}$, kJ mol^{-1}	ΔH^0_{mic}, kJ mol^{-1}	ΔG^0_{mic}, kJ mol^{-1} [a]	$T\Delta S^0_{mic}$, kJ mol^{-1}
$C_{10}ABzMe_2Cl$	0,58	-32,72	33,3	1,68	-33,29	34,97
$C_{12}ABzMe_2Cl$	-2,33	-40,05	37,72	-1,00	-40,57	39,57
$C_{14}ABzMe_2Cl$	-5,95	-47,98	42,03	-4,40	-49,04	44,64
$C_{16}ABzMe_2Cl$	-8,75	-53,51	44,76	-7,72	-53,78	46,06
$C_{10}AMe_3Cl$	2,31	-27,76	30,07	3,06	-29,73	32,79
$C_{12}AMe_3Cl$	0,63	-36,30	36,95	1,55	-36,83	38,38
$C_{14}AMe_3Cl$	-2,38	-42,30	40,92	-1,04	-43,44	42,40
$C_{16}AMe_3Cl$	-6,63	-49,92	43,29	-3,26	-50,81	46,56
$C_{10}'BzMe_2Cl$	4,03	-30,45	34,48	4,89	-31,32	36,21
$C_{12}'BzMe_2Cl$	2,05	-38,61	40,66	3,42	-39,6	43,02
$C_{14}'BzMe_2Cl$	-1,73	-44,05	42,32	0,49	-46,26	46,75
$C_{16}'BzMe_2Cl$	-4,56	-53,07	48,51	-1,94	-53,86	51,92
$C_{10}'Me_3Cl$	---	---	---	---	---	---
$C_{12}'Me_3Cl$	4,15	-30,46 [b]	34,61	5,36	-31,56 [b]	36,92
$C_{14}'Me_3Cl$	1,8	-36,63 [b]	38,43	2,96	-37,97 [b]	40,93
$C_{16}'Me_3Cl$	-1,42	-43,15 [b]	41,73	0,940	-44,27 [b]	45,21

a- Os valores de ΔG^0_{mic} foram calculados a partir de valores de cmc em mol L^{-1}
b- Valores calculados a partir de α_{mic} calculados por FEM.

Os valores de ΔH^0_{mic} e $T\Delta S^0_{mic}$, maiores em D_2O, podem ser atribuídos ao efeito hidrofóbico mais pronunciado, promovido pelas ligações de H mais fortes em D_2O (solvente mais estruturado) (Maa & Chen, 1986; Chang & Kaler, 1985). Os resultados apresentados na Tabela 4.14 indicam que os valores de ΔG^0_{mic} são negativos e que $|T\Delta S^0_{mic}| > |\Delta H^0_{mic}|$, ou seja, a micelização desses tensoativos é um processo espontâneo, sendo a entropia a principal força dirigente da mesma, a 25 °C.

A entalpia e entropia de micelização contêm contribuições da transferência, dos segmentos de tensoativo, da solução aquosa para a micela (Hiemenz & Rajagopalan, 1997; Rosen, 1989). Portanto, de maneira análoga a Equação 4.10, podemos escrever:

$$\Delta H^0_{mic} = \Delta H^0_{cabeça} + \Delta H^0_{CH3} + N_{CH2}.\Delta H^0_{CH2} \qquad \text{Equação 4.17}$$

$$T\Delta S^0_{mic} = T\Delta_{cabeça} + T\Delta S^0_{CH3} + N_{CH2}.T\Delta S^0_{CH2} \qquad \text{Equação 4.18}$$

Os termos empregados têm o mesmo significado discutido anteriormente para ΔG^0_{mic} (item 4.3.3.3). Os gráficos de ΔH^0_{mic} e/ou $T\Delta S^0_{mic}$ em função de N_{CH2} são lineares, seus coeficientes lineares e angulares fornecem as contribuições da cabeça + CH_3 terminal e dos grupos CH_2 da cadeia hidrofóbica. Um exemplo deste gráfico é apresentado na Figura 4.22, os resultados são apresentados na Tabela 4.15.

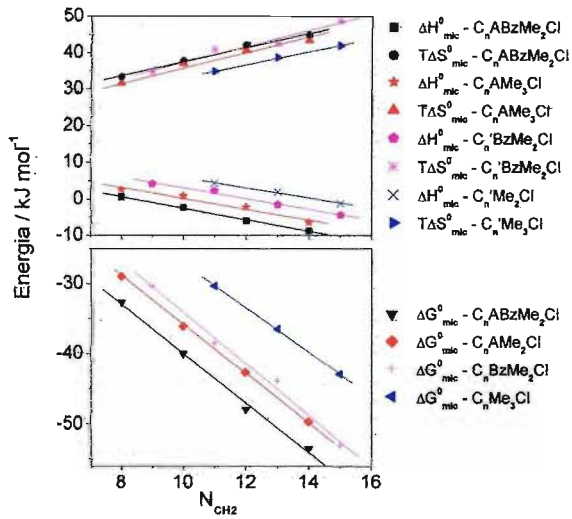


Figura 4.22 – Relação entre os parâmetros termodinâmicos, ΔH^o_{mic}, ΔG^o_{mic} e $T\Delta S^o_{mic}$ e o número de CH_2 da cadeia hidrofóbica, determinados por calorimetria

Tabela 4.15 - Comparação entre as contribuições dos segmentos de tensoativo para os parâmetros termodinâmicos de micelização

Tensoativo	ΔH^0_{CH2}, kJ mol^{-1}	ΔG^0_{CH2}, kJ mol^{-1}	$T\Delta S^0_{CH2}$, kJ mol^{-1}	ΔH^0_g polar+ CH3, kJ mol^{-1}	$\Delta G^0_{g\ polar}$ + CH3, kJ mol^{-1}	$T\Delta S^0_g$ polar + CH3, kJ mol^{-1}
C_nABzMe_2Cl	1,58±0,05	-3,5±0,2	1,9±0,1	13,3±0,6	-5±2	18 ±2
C_nAMe_3Cl	-1,5±0,2	-3,47±0,04	2,2±0,4	15±2	-1,5±0,5	14±4
$C_n'BzMe_2Cl$	-1,5±0,1	-3,7±0,2	2,2±0,3	18±1	2±3	15±4
$C_n'Me_3Cl$	-1,4±0,1	-3,17±0,05	1,8±0,1	20±2	4,5± 0,6	15±1

Para todas as séries de tensoativos, os 3 parâmetros de transferência do grupo ***CH_2*** do seio aquoso para as micelas concordam entre si e estão de acordo com os valores obtidos para outros sistemas. Por exemplo, ΔG^0_{CH2} para a transferência de n-alcanos da solução aquosa para o líquido puro, -3.56 kJ mol^{-1} (Nelson e de Ligny, 1968); ΔH^o_{CH2} para formação de micelas de n-alquilmetilsulfóxido, óxido de n-alquil(dimetil)fosfina e brometos de N-alquilpiridíneo, -1.4, -1.1 e -1.5 kJ mol^{-1} , respectivamente (Clint et al., 1974; Lah, J et al. 2000); $T\Delta S^o_{CH2}$ para formação de micelas de n-alquilmetilsulfóxido e óxido de n-alquil(dimetil)fosfina, 1.87 e 2.04 kJ mol^{-1}, respectivamente (Clint et. al., 1974). Esta concordância era esperada, já que a transferência de CH_2 da solução aquosa para a micela é independente do grupo polar (Rosen 1989).

Entretanto, os parâmetros termodinâmicos da transferência da cabeça polar dos tensoativos contendo o grupo 2-amidoetila são diferentes dos tensoativos sem tal grupo.

Tabela 4.16 – Diferenças entre as contribuições do grupo polar, nos parâmetros termodinâmicos de micelização, dos tensoativos com e sem o grupo 2-amidoetila.

$\Delta\Delta G^0 = \Delta G^0_{CH3+cab}(C_nABzMe_2Cl) - \Delta G^0_{CH3+cab}(C_n'BzMe_2Cl)$	~ -7
$\Delta\Delta H^0 = \Delta H^0_{CH3+cab}(C_nABzMe_2Cl) - \Delta H^0_{CH3+cab}(C_n'BzMe_2Cl)$	~ -4,7
$\Delta\Delta TS^0 = T\Delta S^0_{CH3+cab}(C_nABzMe_2Cl) - T\Delta S^0_{CH3+cab}(C_n'BzMe_2Cl)$	~ 3
$\Delta\Delta G^0 = \Delta G^0_{CH3+cab}(C_nAMe_3Cl) - \Delta G^0_{CH3+cab}(C_n'Me_3Cl)$	~ -6
$\Delta\Delta H^0 = \Delta H^0_{CH3+cab}(C_nAMe_3Cl) - \Delta H^0_{CH3+cab}(C_n'Me_3Cl)$	~ -5
$\Delta\Delta TS^0 = T\Delta S^0_{CH3+cab}(C_nAMe_3Cl) - T\Delta S^0_{CH3+cab}(C_n'Me_3Cl)$	~ 2

A partir dos valores contidos na Tabela 4.16, temos: a energia de transferência do grupo polar dos tensoativos contendo o grupo 2-amidoetila ocorre devido ao ganho na entalpia (de ~ 4,7 e 5 kJ/mol para C_nABzMe_2Cl e C_nAMe_3Cl, respectivamente) e em $T\Delta S^0_{CH3+cabeça}$ (de 3 e 2 kJ/mol para C_nABzMe_2Cl e C_nAMe_3Cl, respectivamente), o que está de acordo com a seguinte análise:

a- Em geral, a transferência do grupo polar tem entalpia desfavorável, devido a menor polaridade da água interfacial. Para os tensoativos contendo o grupo 2-amidoetila, uma parte desta perda é compensada pelo ganho, devido à formação de ligações de H, entre os grupos amida do tensoativo. O ganho na entalpia está de acordo com a energia de ligações de H fracas (por exemplo, a entalpia de dissociação da ligação de H no par fenol/benzeno é -5 kJ mol^{-1}, Arnett, et al. 1970).

b- A micelização leva a um ganho na entropia. Entretanto, a liberação de parte da água de hidratação dos grupos CH_2 do espaçador (grupo 2-amidoetila) e a formação de ligações de H (entre os grupos amida dos tensoativos) liberando água de hidratação do grupo amida, deve contribuir para aumentar ainda mais o valor de $T\Delta S^0_{CH3+cabeça}$.

Parâmetros termodinâmicos no intervalo de 15 a 75 °C

Como discutido anteriormente, a 25 °C, o processo de micelização é atribuído a fatores entrópicos. Em temperaturas mais elevadas, a água é bem menos estruturada, o que diminui a importância desses fatores. Conseqüentemente, a agregação passa a ser controlada pela entalpia (Paula, e. al., 1995). Assim, os parâmetros termodinâmicos de agregação das séries C_nABzMe_2Cl e C_nBzMe_2Cl foram determinados por condutância e calorimetria nas temperaturas 15, 35, 45, 55, 65 e 75 °C.

As Figuras 4.23 e 4.24 são exemplos típicos da variação da entalpia em função da concentração de tensoativo, em diversas temperaturas. Em temperaturas baixas, ΔH^o_{mic} é positivo, com o aumento da temperatura, passa pelo zero e depois muda de sinal.

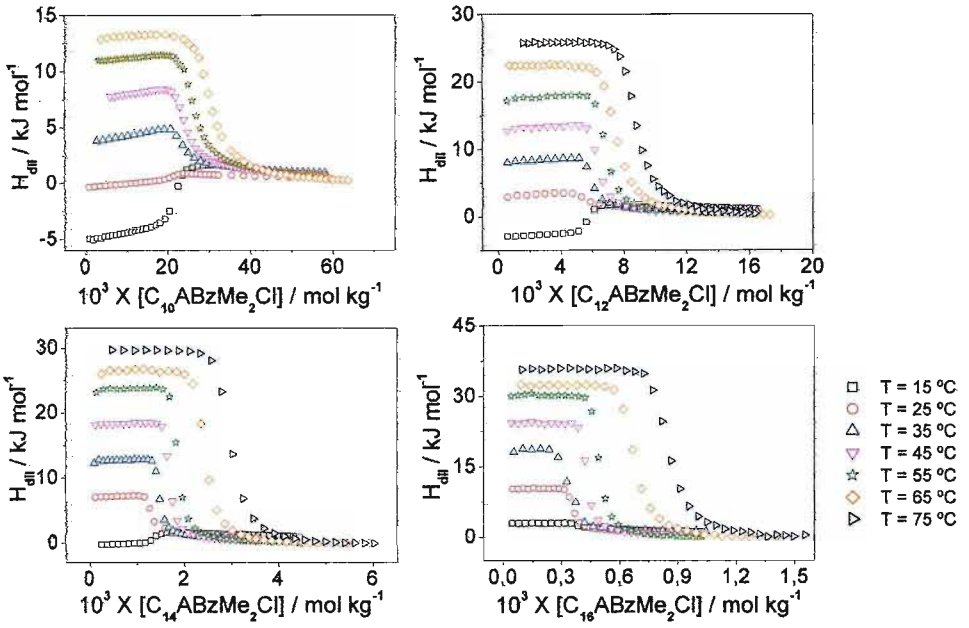


Figura 4.23 - Curvas de titulação calorimétricas da série C_nABzMe_2Cl no intervalo de 15 a 75 °C

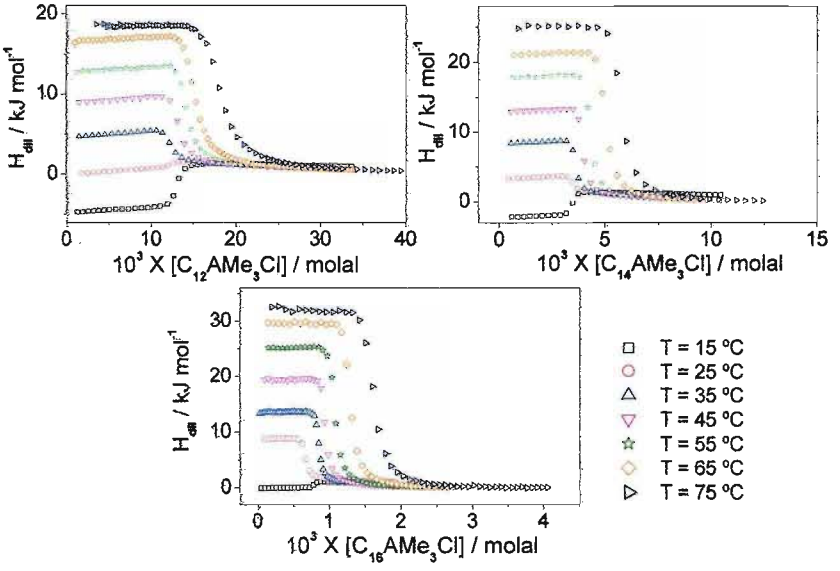


Figura 4.24 - Curvas de titulação calorimétricas da série C_nAMe_3Cl no intervalo de 15 a 75 °C

A Figura 4.25 e a Figura 4.26 são exemplos típicos da variação da condutividade específica em função da concentração de tensoativo em diversas temperaturas.

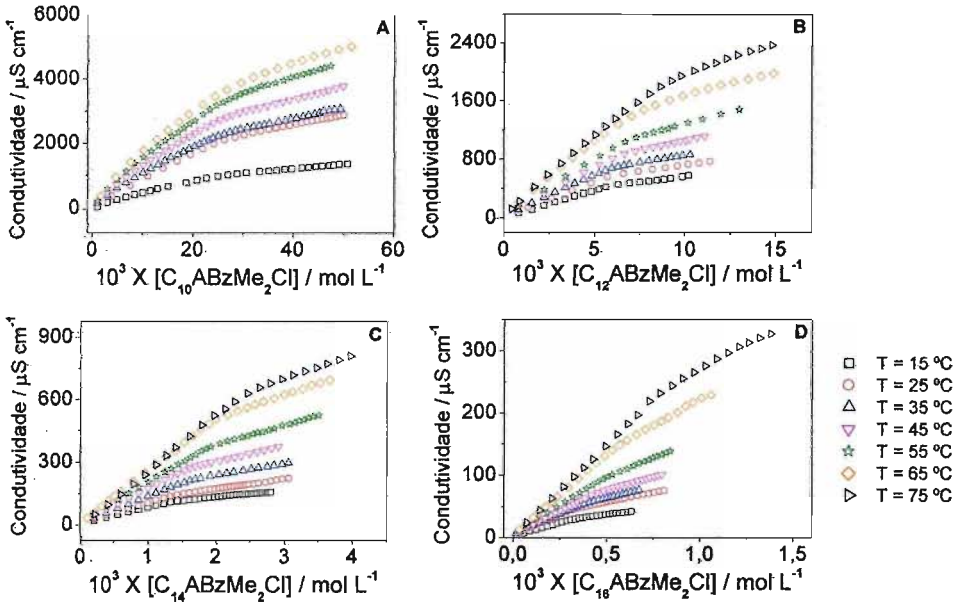


Figura 4.25 – Curvas de condutância versus concentração do tensoativo da série C_nABzMe_2Cl no intervalo de 15 a 75 °C.

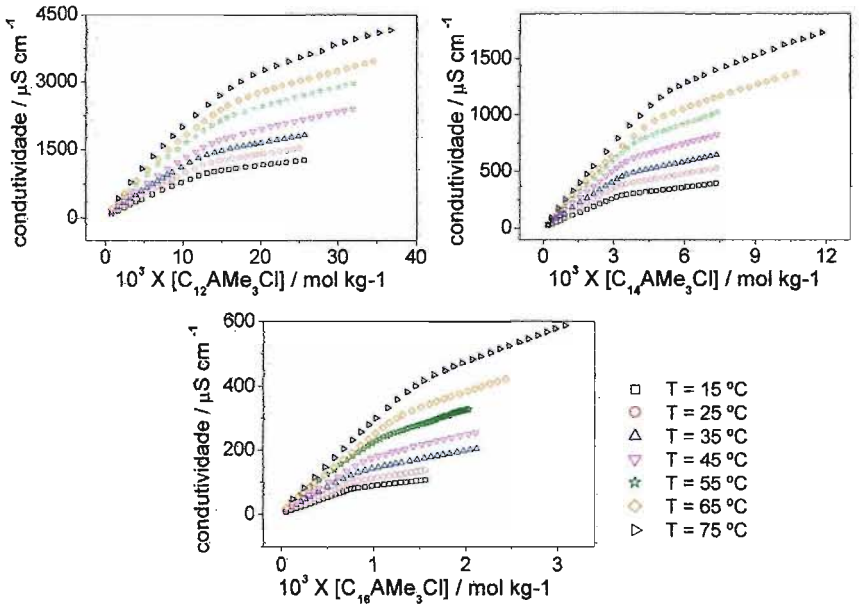


Figura 4.26 - Curvas de condutância versus concentração do tensoativo da série C_nAMe_3Cl no intervalo de 15 a 75 °C.

A partir da dependência de $\Delta H°_{mic}$ sobre a temperatura é possível calcular a capacidade calorífica micelar, $\Delta C_{p,\ mic}$, pela Equação 4.19 (Paula, et. al., 1995):

$$\Delta C_{p,mic} = \left(\frac{\partial \Delta H_{mic}}{\partial T} \right)_P \qquad \text{Equação 4.19}$$

A Tabela 4.17 contém os dados obtidos pelas duas técnicas, sendo os valores de cmc dados em molal e molar.

Tabela 4.17 - Valores de número de agregação, N_{ag}, concentração micelar crítica, cmc, grau de dissociação, α_{mic}, determinados por condutância e calorimetria

Tensoativo	T, °C	N_{ag}	Calorimetria [a]		Condutância [b]		
			10^3xcmc, mol kg^{-1}	10^3xcmc, mol L^{-1}	10^3xcmc, mol kg^{-1}	10^3xcmc, mol L^{-1}	α_{mic}
$C_{10}ABzMe_2Cl$	15	31	22,1	25,0	23,8	21,8	0,27
	25	29	21,6	24,6	25,0	24,0	0,29
	35	27	24,3	28,4	24,4	22,8	0,30
	45	24	23,4	27,3	24,6	22,3	0,33
	55	22	26,2	30,5	23,6	23,2	0,35
	65	20	30,0	31,7	23,9	23,1	0,38
$C_{12}ABzMe_2Cl$	15	54	5,75	6,06	5,86	5,85	0,22
	25	49	5,76	6,00	5,93	5,90	0,23
	35	44	5,97	6,25	5,86	5,84	0,25
	45	40	6,39	6,68	6,34	6,26	0,27
	55	35	6,85	7,14	6,77	6,69	0,29
	65	30	7,49	7,82	7,12	5,96	0,32
	75	26	8,71	9,04	8,82	8,59	0,34
$C_{14}ABzMe_2Cl$	15	120	1,38	1,40	1,41	1,41	0,16
	25	110	1,31	1,33	1,41	1,41	0,18
	35	100	1,49	1,51	1,62	1,61	0,21
	45	91	1,70	1,71	1,61	1,60	0,22
	55	81	1,88	1,88	1,87	1,84	0,24
	65	71	2,44	2,40	2,01	1,98	0,25
	75	61	2,98	2,90	2,41	2,35	0,26
$C_{16}ABzMe_2Cl$	10	124			0,317	0,317	0,18
	13				0,313	0,309	0,18
	15	120	0,380	0,357	0,311	0,314	0,16
	18				0,298	0,299	0,19
	23				0,310	0,309	0,19
	25	110	0,363	0,365	0,350	0,350	0,19
	28				0,329	0,328	0,20
	33				0,340	0,326	0,20
	35	100	0,338	0,349	0,355	0,357	0,21
	38				0,363	0,362	0,20
	43				0,393	0,390	0,21
	45	91	0,435	0,447	0,435	0,432	0,22
	48				0,420	0,415	0,21
	53				0,464	0,448	0,21
	55	81	0,497	0,505	0,535	0,502	0,24
	58				0,517	0,511	0,23
	63				0,555	0,548	0,23
	65	71	0,668	0,638	0,634	0,590	0,25
	68				0,710	0,683	0,21
	73				0,869	0,845	0,25
	75	61	0,849	0,828	0,947	0,922	0,26
$C_{12}AMe_3Cl$	15	54	13,1	14,0	12,3	12,5	0,23

Continua

Continuação

Tensoativo	T, °C	N_{ag} [a]	Calorimetria [b]		Condutância [c]		
$C_{12}AMe_3Cl$	25	49	12,3	13,1	11,9	12,1	0,25
	35	44	11,8	12,5	12,3	12,5	0,27
	45	40	13,3	14,1	12,4	12,6	0,27
	55	35	14,2	15,0	13,4	13,5	0,28
	65	30	15,1	15,8	14,9	14,9	0,31
	75	26	18,2	19,0	15,9	16,0	0,31
$C_{14}AMe_3Cl$	15	120	3,47	3,56	3,28	3,28	0,21
	25	110	3,43	3,27	3,18	3,17	0,21
	35	100	3,64	3,05	3,30	3,28	0,22
	45	91	3,98	3,35	3,55	3,52	0,23
	55	81	4,34	3,61	3,84	3,81	0,24
	65	71	5,06	4,20	4,33	4,24	0,24
	75	61	5,79	4,76	4,78	4,66	0,25
$C_{16}AMe_3Cl$	10	124			0,791	0,791	0,17
	13				0,780	0,781	0,18
	15	120	0,805	0,811	0,779	0,778	0,18
	18				0,775	0,773	0,17
	23				0,788	0,785	0,18
	25	110	0,764	0,787	0,802	0,800	0,20
	28				0,823	0,815	0,20
	33				0,820	0,819	0,20
	35	100	0,868	0,870	0,832	0,830	0,20
	38				0,848	0,846	0,19
	43				0,931	0,920	0,20
	45	91	0,960	0,958	0,941	0,928	0,20
	48				0,925	0,914	0,20
	53				1,06	1,05	0,22
	55	81	1,10	1,09	1,03	1,02	0,23
	58				1,14	1,12	0,22
	63				1,15	1,15	0,21
	65	71	1,30	1,29	1,25	1,23	0,22
	68				1,25	1,23	0,21
	73				1,34	1,31	0,22
	75	61	1,63	1,60	1,42	1,39	0,22

a- Valores de número de agregação estimados conforme descrito no apêndice A.3
b- Incerteza da cmc calculada por calorimetria: 0,5% (calculada através de quadruplicata das medidas);
c- Incerteza da cmc calculada por condutância: 0,4% (calculada através de quadruplicata das medidas);
d- Incerteza α_{mic}: 3% (calculada através de quadruplicata das medidas);
e- Não foi possível realizar as experiências de calorimetria para $C_{10}AMe_3Cl$, pois com o aumento da temperatura a cmc deste tensoativo se torna muito alta, gerando o problema citado no item 4.3.3.3.1 (Tabela 4.9).

Detalhes da estimativa do N_{ag} em diferentes temperaturas são apresentados no Apêndice A.3.

Segundo os dados da Tabela 4.17, os valores de cmc determinados pelas duas técnicas apresentam boa concordância em todas as temperaturas estudadas.

O aumento de T resulta em uma diminuição do N_{ag} e um aumento de α_{mic}. A cmc não varia linearmente com a temperatura e exibe um mínimo na temperatura em que ΔH^{o}_{mic} se aproxima de zero (Figura 4.27). O aumento da temperatura provoca dois efeitos contrários:

(i) Diminuição da hidratação do grupo polar dos tensoativos, este efeito favorece a micelização (a cmc diminui);

(ii) Diminuição da hidratação hidrofóbica da cadeia carbônica do tensoativo, devido à diminuição da estrutura da água, isto leva a um aumento da cmc.

A elevação de T, aumenta a contribuição deste último fator, assim a cmc atinge um valor mínimo (onde os dois efeitos têm contribuições parecidas) e depois aumenta, com a elevação de T (Muller, 1993; La Mesa, 1990; Chen et al., 1998).

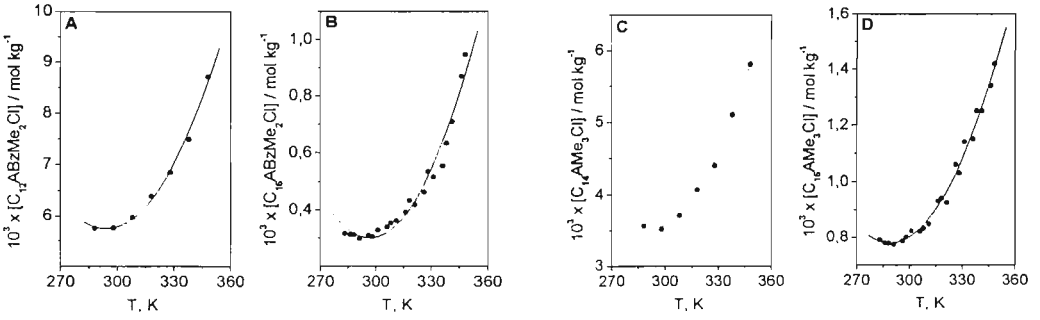


Figura 4.27 - Dependência da cmc com a temperatura. Parte A: Dados de calorimetria para $C_{12}ABzMe_2Cl$. Parte B: Dados de condutância para $C_{16}ABzMe_2Cl$. Parte C: Dados de calorimetria para $C_{14}AMe_3Cl$. Parte D: Dados de condutância para $C_{16}AMe_3Cl$

A Tabela 4.18 contém os valores dos parâmetros termodinâmicos determinados por calorimetria e condutância.

Tabela 4.18 - Parâmetros termodinâmicos determinados por calorimetria e condutância no intervalo de 15 a 75 °C

Tensoativo	T, °C	Calorimetria				Condutância		
		ΔG°_{mic} [a, b]	ΔH°_{mic} [a, b]	$T\Delta S^{\circ}_{mic}$ [a, b]	$\Delta C_p^{\circ}{}_{mic}$ [b, c]	ΔG°_{mic} [d]	ΔH°_{mic}	$T\Delta S^{\circ}_{mic}$
$C_{10}ABzMe_2Cl$	15	-32,4	5,3	37,7	--505	-32,1	-14,3	17,9
	25	-33,3	0,6	33,8	-450	-32,7	-14,0	18,6
	35	-33,7	-3,8	29,9	-395	-33,7	-13,9	19,8
	45	-34,3	-7,3	27,0	-340	-34,1	-13,5	20,6
	55	-34,5	-10,3	24,1	-285	-34,9	-13,2	21,8
	65	-34,2	-13,3	20,9	--230	-35,3	-12,6	22,7
$C_{12}ABzMe_2Cl$	15	-39,1	4,1	43,2	-643	-39,0	-9,5	29,5
	25	-40,2	-2,3	37,9	-589	-40,1	-14,2	25,9
	35	-40,9	-7,7	33,2	-534	-41,0	-19,5	21,6
	45	-41,5	-12,8	28,7	-480	-41,5	-25,1	16,5
	55	-42,0	-17,3	24,7	-426	-42,0	-31,2	10,7
	65	-42,0	-19,8	22,2	-371	-42,3	-37,7	4,7
	75	-42,1	-24,7	17,4	-317	-42,0	-44,4	-2,4
$C_{14}ABzMe_2Cl$	15	-45,9	1,7	47,6	-782	-45,9	-13,2	32,7
	25	-47,5	-6,0	41,5	-692	-47,2	-17,0	30,2
	35	-48,2	-11,7	36,5	-602	-47,9	-21,0	26,9
	45	-48,6	-17,5	31,1	-513	-48,9	-25,4	23,5
	55	-49,1	-23,1	26,1	-423	-49,2	-30,1	19,1
	65	-49,0	-26,0	23,0	-334	-50,0	-35,2	14,8
	75	-49,2	-30,2	19	-244	-50,3	-40,7	9,6
$C_{16}ABzMe_2Cl$	10					-51,7	-5,6	46,1
	13					-52,3	-8,0	44,3
	15	-52,4	-1,0	51,4	-927	-53,3	-9,6	43,6
	18					-53,1	-12,2	41,0
	23					-53,4	-16,6	37,3
	25	-53,8	-8,8	44,9	-825	-53,8	-18,5	36,1
	28					-54,2	-21,2	33,0
	33					-55,0	-26,2	28,8
	35	-55,0	-16,9	38,2	-723	-54,8	-28,1	26,7
	38					-55,6	-31,4	24,2
	43					-55,8	-36,7	19,0
	45	-55,3	-23,4	31,9	-621	-55,3	-38,8	16,6
	48					-56,3	-42,5	13,8
	53					-56,7	-48,6	8,17
	55	-55,8	-28,7	27,0	-519	-55,4	-50,3	5,13
	58					-56,4	-54,4	2,00
	63					-56,9	-61,1	-4,14
	65	-55,7	-31,6	24,1	-417	-56,0	-63,1	-7,16
	68					-57,2	-68,4	-11,6
	73					-55,7	-74,3	18,6
	75	-55.8	-36.4	19.4	-315	-55.3	-76.8	-21.5
$C_{12}AMe_3Cl$	15	-35,38	5,33	40,71	-556,7	-35,7	-7,67	48,69
	25	-36,57	0,65	37,22	-505,3	-36,8	-8,25	49,76
	35	-37,45	-4,07	33,38	-453,9	-37,4	-8,79	50,38

Continua

Continuação

Tensoativo	T, °C	Calorimetria				Condutância		
		$\Delta G°_{mic}$ a, b	$\Delta H°_{mic}$ a, b	$T\Delta S°_{mic}$ a, b	$\Delta C_p°_{mic}$ b, c	$\Delta G°_{mic}$ d	$\Delta H°_{mic}$	$T\Delta S°_{mic}$
$C_{12}AMe_3Cl$	45	-38,12	-8,79	29,33	-403	-38,4	-9,34	51,44
	55	-38,73	-12,51	26,22	-351	-38,9	-9,82	51,93
	65	-39,05	-16,37	22,68	-300	-39,2	-10,33	52,15
	75	-39,29	-17,99	21,30	-248	-39,8	-10,82	52,84
$C_{14}AMe_3Cl$	15	-41,59	3,37	44,96	-611	-41,9	-4,80	54,85
	25	-43,09	-2,38	40,71	-563	-43,4	-5,15	56,42
	35	-43,96	-7,76	36,20	-515	-44,4	-5,48	57,41
	45	-44,66	-12,5	32,16	-467	-45,2	-5,80	58,16
	55	-45,34	-17,34	28,00	-419	-45,8	-6,11	58,85
	65	-45,96	-20,93	25,03	-371	-46,7	-6,41	59,65
	75	-46,31	-24,39	21,92	-323	-47,2	-6,72	60,16
$C_{16}AMe_3Cl$	10					-48,0	-5,39	61,00
	13					-48,3	-5,51	61,26
	15	-48,45	1,1	49,55	-808	-48,6	-5,59	61,61
	18					-49,4	-5,71	62,44
	23					-49,9	-5,90	62,89
	25	-50,05	-6,63	43,42	-720	-49,8	-5,97	62,83
	28					-50,2	-6,08	63,21
	33					-51,1	-6,28	64,06
	35	-51,14	-12,37	38,77	-632	-51,3	-6,35	64,32
	38					-51,8	-6,47	64,79
	43					-51,9	-6,62	64,91
	45	-52,08	-19	33,08	-544	-52,1	-6,70	65,15
	48					-52,7	-6,83	65,71
	53					-52,5	-6,96	65,54
	55	-52,27	-24,47	27,80	456	-52,6	-7,07	65,58
	58					-52,9	-7,12	65,89
	63					-53,8	-7,33	66,78
	65	-53,21	-28,8	24,41	367	-53,3	-7,36	66,32
	68					-54,3	-7,49	67,25
	73					-54,3	-7,66	67,29
	75	-53,72	-31,00	22,72	-279	-54,5	-7,73	67,47

a- ΔG^0_{mic}, ΔH^0_{mic} e $T\Delta S^0_{mic}$ em KJ mol^{-1} e $\Delta C_p°_{mic}$ em J mol^{-1}
b- Incertezas de ΔG^0_{mic}, ΔH^0_{mic} e $T\Delta S^0_{mic}$ calculados por calorimetria: 0,1%, 1% e 0,2%, respectivamente (calculadas através de quadruplicatas das medidas);
c- Incertezas de $\Delta C_p°_{mic}$ < 2% para C_nABzMe_2Cl e < 1% para C_nAMe_3Cl (incertezas são o desvio padrão);
d- Incerteza de ΔG^0_{mic} calculados por condutância: 0,3% (calculada através de quadruplicata das medidas).

Todos os valores de $\Delta C_p°_{mic}$ são negativos, de acordo com a transferência das moléculas de tensoativo do estado hidratado hidrofobicamente (ordenado) no seio da solução aquosa para o interior micelar (desidratado) (Paula et al., 1995; Kresheck, 1988; Naghibi et al., 1995; Chatterjee et al., 2001). A 25 °C foram calculados os seguintes

valores de $\Delta C_p°_{mic}$: -450, -589, -692 e -825 $Jmol^{-1}K^{-1}$, para $C_{10}ABzMe_2Cl$, $C_{12}ABzMe_2Cl$, $C_{14}ABzMe_2Cl$ e $C_{16}ABzMe_2Cl$, respectivamente, e, -505, -563 e -720 $Jmol^{-1}K^{-1}$, para $C_{12}AMe_3Cl$, $C_{14}AMe_3Cl$ e $C_{16}AMe_3Cl$, respectivamente. Outros valores de $\Delta C_p°_{mic}$ calculados através de medidas de calorimetria: -430, -390, -595 e -741 $Jmol^{-1}K^{-1}$, para decanoato de sódio (Lisi et. al. 1979), cloreto de deciltrimetilamônio (Mehrian et al. 1993), dodecilsulfato de sódio (Chatterjee et al. 2001) e cloreto de cetilpiridíneo (Chatterjee et al. 2001), respectivamente. Os resultados indicam que o efeito da temperatura nas propriedades micelares é mais influenciado pelo comprimento da cadeia alquílica do que pela natureza do grupo hidrofílico (Király & Dékany 2001).

Na temperatura ambiente, a variação de $\Delta Cp°_{mic}$ é uma função linear da superfície hidrofóbica não exposta à água na micela (Paula et al. 1995; De Lisi et. al. 1979; Desnoyers, 1979; Mehrian et al. 1993; Shimizu et. al., no prelo). Por exemplo, $\Delta Cp°_{mic}$, a 25 °C, para $C_{12}ABzMe_2Cl$ é -589 J mol^{-1} K^{-1}, indicando que ~17 átomos de hidrogênio (correspondente ao grupo metila terminal mais sete grupos metilenos) não estão em contato com a água na micela. Conseqüentemente, os 3 grupos CH_2 restantes mais o grupo amida devem estar hidratados no agregado. Este é um cálculo simplificado, pois: (a) dados de RMN indicaram que o grupo benzila está voltado para o interior micelar, o que pode contribuir para $\Delta Cp°_{mic}$; (b) a contribuição do contra-íon para $\Delta Cp°_{mic}$ também deve ser considerada. Esta contribuição foi calculada em ~ -54J mol^{-1} K^{-1}, baseado no $\Delta Cp°$ de hidratação do íon cloreto, -70 mol^{-1} K^{-1} (Marcus, 1994), reduzindo em um grupo metileno o número de segmentos expostos à água.

Os valores de $\Delta G°_{mic}$ calculados pelos resultados das duas técnicas estão em excelente concordância, pois as cmc são bem próximas e foi usado α_{mic} calculado por condutância para ambas as técnicas.

Por outro lado, os valores de $\Delta H°_{mic}$ e conseqüentemente de $T\Delta S°_{mic}$ não estão em concordância. Na calorimetria $\Delta H°_{mic}$ é determinado diretamente e na condutância indiretamente, ou seja, calculado a partir da dependência da cmc com a temperatura usando a equação modificada de

van't Hoff (Equação 4.15). Para verificar se a qualidade dos valores obtidos depende do número de pontos empregados no ajuste da curva de cmc versus T, foram calculados valores de $\Delta H°_{mic}$ baseados em valores de cmc determinados em 7 e em 21 temperaturas para C_nABzMe_2Cl e C_nAMe_3Cl.

Tabela 4.19 – Comparação entre entalpias de micelização, $\Delta H°_{mic}$, determinadas por calorimetria e calculadas pela equação de van't Hoff, usando 7 temperaturas e 21 temperaturas, no intervalo 15-75 °C.

	$\Delta H°_{mic}$, kJ mol^{-1}					
T, °C	$C_{16}ABzMe_2Cl$			$C_{16}AMe_3Cl$		
	Calorimetria	Condutância		Calorimetria	Condutância	
		7 T	21 T		7 T	21 T
15	-1,0	-25	-9,6	1,1	-5,2	-5,6
25	-8,8	-27	-19	-6,6	-5,6	-6,0
35	-17	-30	-28	-13	-6,0	-6,4
45	-23	-34	-39	-19	-6,3	-6,7
55	-29	-37	-50	-25	-6,6	-7,1
65	-32	-41	-63	-29	-6,9	-7,4
75	-36	-45	-77	-31	-7,2	-7,7

Como pode ser observado na Tabela 4.19, o aumento do número de temperaturas (pontos) do gráfico de cmc em função da temperatura não melhorou a qualidade dos dados. A diferença entre os valores de $\Delta H°_{mic}$ determinados por calorimetria e calculados pela equação de van't Hoff permaneceu. Portanto, a diferença não é causada pelo pequeno número de temperaturas (pontos) usado na regressão não-linear de cmc em função de T. Essas diferenças são atribuídas ao fato do N_{ag} e de α_{mic} não serem *explicitamente* considerados neste tratamento. Na determinação direta por calorimetria a conseqüência dos efeitos citados está inclusa na medida (Kresheck, 1988; Naghibi et al., 1995; Chatterjee et al., 2001). Assim, pelo menos para as séries aqui estudadas, a condutividade não é um método confiável para determinar $\Delta H°_{mic}$ e, conseqüentemente, $\Delta S°_{mic}$. Portanto, na

análise dos parâmetros termodinâmicos, a seguir, são considerados apenas os resultados de calorimetria.

Com exceção de $C_{16}ABzMe_2Cl$, cuja entalpia é endotérmica em toda a faixa de temperatura estudada, $\Delta H°_{mic}$ diminui em função do aumento de T e muda de sinal com o aumento da temperatura. Ou seja, a entalpia de micelização é endotérmica em temperaturas baixas, tornando-se exotérmica em temperaturas maiores. Por outro lado, $\Delta S°_{mic}$ é sempre positivo e sua magnitude diminui em função de aumento de T.

O processo de micelização é um processo complexo no qual a cadeia hidrofóbica do tensoativo, a cabeça, os contra-íons e a água possuem papéis importantes. Valores positivos de $\Delta H°_{mic}$ e $\Delta S°_{mic}$ refletem a importância das interações hidrofóbicas, enquanto valores negativos de $\Delta H°_{mic}$ refletem a impotância das interações de dispersão de London (Evans & Ninham, 1983; Nusselder & Engberts, 1992). As interações eletrostáticas também contribuem no valor de $\Delta H°_{mic}$. Estas interações envolvem forças de repulsão (exotérmica) entre as cabeças iônicas, entre os contra-íons e atração (endotérmica) entre as cabeças e os contra-íons. Este comportamento não intuitivo ocorre devido ao sinal negativo da derivada da constante dielétrica da água em função da temperatura (Grosmaire et al. 2002; Gurney, 1953).

O termo $\Delta S°_{mic}$ associado com a transferência dos monômeros do tensoativo do seio da solução para a micela contém as seguintes contribuições: liberação das moléculas de água que estavam solvatando a cadeia hidrofóbica do tensoativo; reajuste da hidratação da cabeça de acordo com a densidade de carga da superfície, devido à associação do monômero e à associação do contra-íon; aumento dos graus de liberdade da cadeia hidrofóbica do tensoativo na micela e diminuição dos graus de liberdade das cabeças na interface. O resultado da soma destes processos é um aumento nos graus de liberdade do sistema, isto é, entropia positiva.

A mesma linha de raciocínio explica as mudanças nas contribuições relativas de $\Delta H°_{mic}$ e $T\Delta S°_{mic}$ para $\Delta G°_{mic}$ em função do aumento de T. O aumento da temperatura diminui a contribuição do termo entrópico devido à

diminuição da estrutura de água. Logo, em temperaturas altas o processo de micelização passa a ser dominado pela entalpia, quando a estrutura da água já está bastante perturbada (Lah et al., 2000; Király & Dékany, 2001).

Apesar da contribuição da desidratação da cadeia alquílica para ΔH^{o}_{mic} diminuir com o aumento da temperatura, ela é compensada pelas interações de dispersão de London (Nusselder & Engberts, 1992).

4.3.4 Constante de equilíbrio de formação da micela, K, número de agregação, N_{ag}, hidratação do monômero por RMN de ^{1}H e ^{13}C

Além de fornecer informações a respeito da conformação do tensoativo na micela (item 4.3.1.3), a ressonância magnética nuclear também fornece informações sobre o processo de agregação.

O estudo da dependência de alguns de seus parâmetros (como deslocamento químico e tempo de relaxação transversal aparente) sobre a [tensoativo] fornece alguns parâmetros micelares como: constante de formação da micela, K, número de agregação, N_{ag}, deslocamento do monômero, δ_{mon}, e deslocamento da micela, δ_{mon}.

Esses dados são obtidos através de um ajuste não-linear de dados de deslocamento químico observado, δ_{obs}, em função da [tensoativo]. Esse ajuste foi feito com base na lei de ação de massas, item 1.2.2 (Chachaty, 1987; Seob et al., 1993; Okano, et al., 1997; Bazito, et al. 1997).

A RMN pode detectar um fenômeno se a escala de tempo do mesmo (τ = 1/k) for menor que 10^{-3} s (Zuman & Patel, 1984). Como a constante de troca do monômero entre a solução e a micela é maior que 10^{3} s^{-1} (k = 10^{6} a 10^{10} s^{-1} (Verall, 1995 e Zana, 1995)), a RMN não consegue diferenciar entre os monômeros nos dois sítios (seio aquoso e micela). Como conseqüência, observa-se espectros onde as posições dos picos são determinados pelo descolcamento químico de cada segmento, e a fração de tensoativo em cada "sítio", portanto:

$$\delta_{obs} = \delta_{mon}\frac{c_{mon}}{c_{tot}} + \delta_{mic}\frac{c_{mic}}{c_{tot}}$$ Equação 4.20

Sendo: δ_{obs}: deslocamento químico observado;

δ_{mon}: deslocamento químico do monômero;

δ_{mic}: deslocamento químico da micela;

c_{mon} = concentração do monômero

c_{mic} = concentração das micelas

Assim, as curvas experimentais (δ_{obs} versus C_{tot}, Figura 3.17) podem ser simuladas se os quatro termos do lado direto da equação anterior forem conhecidos. Estes podem ser calculados da seguinte maneira:

De acordo com a lei de ação das massas, desprezando os efeitos do contra-íon e assumindo a formação da micela com um N_{ag} médio, podemos escrever:

$$N_{ag}\ \text{monômero} \rightleftharpoons \text{micela}$$

K é dado por:

$$K = \frac{C_{mic}}{C_{mon}^{N_{ag}}}$$ Equação 4.21

$$C_{tot} = c_{mon} + N_{ag}c_{mic}$$ Equação 4.22

Para estimar o valor de C_{mon} em função da C_{tot}, é necessário encontrar as raízes da

Equação 4.23.

$$C_{mon} = C_{tot}\left(\frac{1}{1 + KN_{ag}C_{mon}^{(N_{ag}-1)}}\right) \qquad \text{Equação 4.23}$$

Equação 4.23 pode ser resolvida usando a técnica de encontrar raízes de Wegstein [Myers et. al., 1976] *desde que K e* N_{ag} *sejam conhecidos.* A manipulação das equações anteriores leva a Equação 4.24:

$$\delta_{obs} = \frac{C_{mon}}{C_{tot}}(\delta_{mon} + \delta_{mic}N_{ag}KC_{mon}^{(N_{ag}-1)}) \qquad \text{Equação 4.24}$$

A princípio, os melhores valores de K, N_{ag}, δ_{mon} e δ_{mic} podem ser determinados através de uma regressão não linear. No entanto, K e N_{ag} são muito mais correlacionados que qualquer outro par de parâmetros, por exemplo, δ_{mon} e/ou δ_{mic} com K e/ou com N_{ag}. Ou seja, a equação anterior pode levar a várias combinações de K e N_{ag} *bastante diferentes* que reproduzem os dados satisfatoriamente. Conseqüentemente, diversos mínimos locais de ΣQ^2 (soma ao quadrado dos resíduos), correspondentes a diferentes combinações de K e N_{ag} são obtidos, resultando em um N_{ag} muito diferente daqueles calculados teoricamente ou obtidos por FEM, como descrito anteriormente.

Uma das maneiras de resolver este problema é calcular o N_{ag} a partir de um método independente e usar este como parâmetro fixo na equação anterior (Okano et al., 1997 e 2000; Bazito et al., 1997). Um outro procedimento, que pode ser adotado para resolver esta questão, é a determinação de tais parâmetros em dois estágios. No primeiro obtêm-se valores inicias com precisão aceitável, estes servem como dados de entrada para o segundo estágio da regressão.

Este procedimento foi aplicado com algum sucesso para dados de RMN de ^{13}C de alguns tensoativos (Chokappa & Das, 1994). Neste trabalho, valores iniciais de N_{ag} foram escolhidos baseando-se em valores obtidos por fluorescência ou espalhamento de luz. Foram varridos

intervalos de K e N_{ag}, os valores correspondentes de δ_{mon} e δ_{mic} foram calculados através do método de regressão não-linear de Levenberg-Marquadt. O problema principal deste trabalho é o seguinte: Como valores iniciais (initial guesses) errados podem levar a falsos mínimos, é crucial empregar valores confiáveis para o sucesso do cálculo. Nesse caso, o N_{ag} é disponível por uma técnica independente, mas não está claro como foi obtido o valor inicial de K. Este fato e o fato da regressão não-linear ter sido aplicada *separadamente para cada núcleo do tensoativo*, provavelmente explicam os resultados obtidos, no qual N_{ag} e log K variaram (entre os diversos núcleos) em 231% e 258%, respectivamente.

O problema acima exposto foi resolvido da seguinte maneira: (i) Calcular o valor inicial do N_{ag} a partir dos volumes do monômero e da micela; (ii) Calcular valores inicias de cmc, δ_{mon} e δ_{mic} a partir dos dados de RMN; (iii) Calcular o valor inicial de K a partir dos valores inicias de N_{ag} e cmc (calculados em i e ii); (iv) usar os valores inicias, para iterar *simultaneamente todos os segmentos do tensoativo* e obter os valores finais de K, N_{ag}, δ_{mon} e δ_{mic} a patir da Equação 4.24. A seguir, será apresentado o detalhamento de cada etapa:

(i) Valor iniciais de N_{ag}:

Este parâmetro foi calculado (Spartan Pro, versão 1.0.5) considerando a micela esférica, com os monômeros presentes no agregado na conformação trans (item 4.3.1.1). Os valores de N_{ag} estão na Tabela 4.2.

(ii) Valores iniciais de δ_{mic} e cmc:

Estes valores foram calculados por um procedimento semelhante ao usado por Carpena, et al. (2002) no tratamento de dados de condutância. A semelhança entre estas duas abordagens está no fato das curvas de condutância versus [tensoativo] e δ_{obs} versus 1/[tensoativo] serem compostas por duas retas (com intersecção na cmc), cuja derivada pode ser descrita por uma sigmóide de Boltzmann, dada pela equação:

$$f(x) = \frac{A_1 - A_2}{(1 + e^{\frac{(x - x_0)}{\Delta x}}) + A_2}$$ Equação 4.25

Sendo: A_1 e A_2: retas abaixo e acima de cmc, respectivamente

x: concentração do tensoativo

x_0: ponto central da transição

Δx: largura da faixa de transição

Se a derivada dos dados se comporta como uma sigmóide, os próprios dados devem ser a integral da sigmóide. A integração da Equação 4.25 leva a Equação 4.26:

$$\delta_{obs} = \delta_{mic} + \frac{A_1}{C_{tot}} + \left[\frac{(A_2 - A_1)}{\Delta cmc}\right] \ln\left\{\frac{1 + e^{\left(\Delta cmc\left(\frac{1}{Ctot} - \frac{1}{cmc}\right)\right)}}{1 + e^{\left(-\frac{\Delta cmc}{cmc}\right)}}\right\}$$ Equação 4.26

Sendo:

A_1 e A_2: os coeficientes angulares das duas retas do gráfico de δ_{obs} versus 1/[tensoativo]

Δcmc: largura da faixa da transição da cmc (= ±15%)

Os valores necessários para resolver a Equação 4.26 (algoritmo de Levenberg-Marquadt) são: δ_{obs} e $1/C_{tot}$ (experimentais), os valores de entrada para A_1, A_2, cmc, δ_{mic} e Δ_{cmc}. A curva de δ_{obs} versus $1/C_{tot}$ fornece A_1, A_2, cmc e δ_{mic}. Na iteração, não foram impostos limites na variação de nenhum dos parâmetros acima mencionados.

(iii) Valores iniciais de K

A constante de formação da micela foi obtida através da Equação 4.27, usando os valores iniciais de N_{ag} e cmc, obtidos conforme os itens (i) e (ii).

$$cmc = \frac{C^0}{K^{\left(\frac{1}{N_{ag}-1}\right)}}$$ Equação 4.27

Sendo C°a concentração no estado padrão, C° = 1 mol L^{-1}

(iv) Cálculo dos valores finais (melhores) de cada parâmetro

Os valores dos parâmetros finais foram calculados através da Equação 4.24, por iteração. Para cada segmento do tensoativo, foram usados como dados de entrada: $1/C_{tot}$ e o correspondente δ_{obs}; δ_{mon} (intercepto do gráfico de δ_{obs} versus C_{tot}); N_{ag} (ponto i), δ_{mic} (ponto ii) e K (ponto iii). O programa varre intervalos pré-selecionados de N_{ag} e cmc e calcula, para cada par, o valor de K correspondente (ponto iii) e C_{mon} (Equação 4.23) usando estes dados como valores de entrada na Equação 4.24. A melhor combinação de N_{ag} e cmc é aquela que corresponde ao menor valor de ΣQ^2.

A seguir, o par de N_{ag}-cmc que resulta no menor valor de ΣQ^2, juntamente com os valores correspondentes de δ_{mon} e δ_{mic} são usados como valores iniciais na próxima etapa do procedimento numérico, no qual os quatro parâmetros foram iterados simultaneamente até que a convergência fosse atingida.

Uma curva típica de logK x N_{agg} x ΣQ^2 é apresentada na Figura 4.28, a seta indica o par correspondente ao mínimo de ΣQ^2. Na Figura 4.29 são apresentados exemplos do ajuste das curvas por este procedimento.

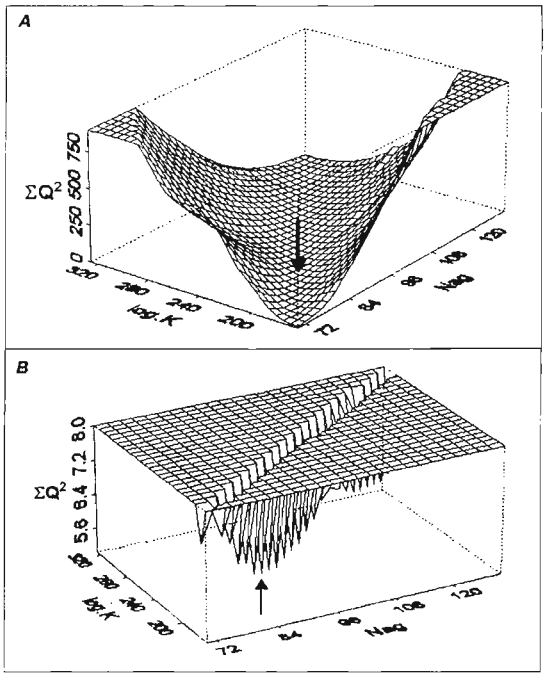


Figura 4.28 - Curva típica de logK x N_{ag} x ΣQ^2 para o tensoativo $C_{14}ABzMe_2Cl$. A seta indica o ponto de mínimo de ΣQ^2

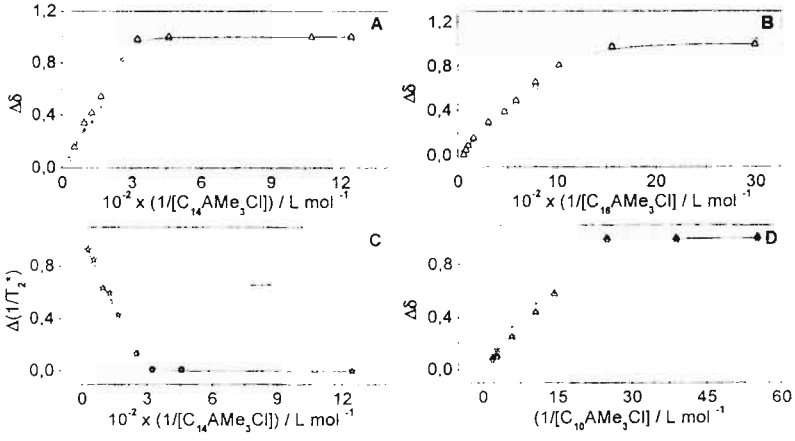


Figura 4.29 - Curva típica do ajuste da lei de ação de massas para os dados de RMN: A: deslocamentos químicos de RMN de ^1H $C_{14}AMe_3Cl$, B: $C_{16}AMe_3Cl$, C: tempos de relaxação transversal aparente dos prótons de $C_{14}AMe_3Cl$ e D: deslocamentos químicos de ^{13}C para $C_{10}AMe_3Cl$. $\Delta\delta = (\delta_{obs} - \delta_{mon})/(\delta_{mic} - \delta_{mon})$, $\Delta 1/T_2^* = (1/T_2^*{}_{obs} - 1/T_2^*{}_{mon})/(1/T_2^*{}_{mic} - 1/T_2^*{}_{mon})$

Como um teste adicional para este procedimento, analisamos os dados de ^{13}C de soluções de brometo de nonilamônio, e octanoato de sódio, determinados por Lindman et. al. (1979). Os resultados para os tensoativos catiônicos são listados na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 - Log K, N_{ag}, δ_{mon} e (δ_{mic} - δ_{mon}) calculados a partir de dados de RMN de ^{13}C do brometo de nonilamônio

CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_3^+ Cl^- C_9 C_8 C_7 C_6 C_5 C_4 C_3 C_2 C_1				
Carbon	**Log K**	**N_{agg}**	δ_{mon}, ppm[a]	δ_{mic} - δ_{mon}, ppm
Todos carbonos[a]	29,1 ± 0,2	34[a]		--
C_1	7,3[b]	10[b]	41 ± 1	0,[a] 0,2[b]
C_2	11,5[b], 21,4[c]	15,[b] 25,6[c]	28,4 ± 0,8	0,5,[a] 0,60[b] 0,57[c]
C_3	31,8[b]	37[b]	27,2 ± 0,6	1,1,[a] 1,1[b]
C_4	28,2[b], 29,7[c]	33,[b] 34,7,[c]	30,1 ± 0,7	1,2,[a] 1,2[b] 1,2,[c]
C_5	28,2[b]	33[b]	30,0 ± 0,5	1,1,[a] 1,1[b]
C_6	28,0[b]	33[b]	29,8 ± 0,5	1,1,[a] 1,1[b]
C_7	28,5,[b] 28,29,[c]	33,[b] 33,7,[c]	32,7 ± 0,9	0,9,[a] 0,90,[b] 0,88[c]
C_8	30,1[b]	35[b]	23,7 ± 0,6	0,6,[a] 0,6[b]
C_9	23.7[b]	28[b]	15.1 ± 0.3	0.4,[a] 0.4[b]

a- Mínimo da curva de logK-Nagg-ΣQ^2 corresponde a N_{agg} = 33.5 ± 0.1; b- Dados de Lindaman et al., 1979; c- Dados de Chokappa, 1994.

A cmc do brometo de nonilamônio não é conhecida, mas deve ser menor que a do cloreto correspondente, de maneira similar ao brometo e cloreto de dodecilamônio, cuja cmc é igual a 1.20 x 10^{-2} e 1.46 x 10^{-2} mol L^{-1}, respectivamente (Mukerjee & Mysels, 1971). A cmc do brometo de nonilamônio, calculado por iteração é igual a 0,127 mo L^{-1}, enquanto que a cmc do cloreto correspondente é 0,134 mol L^{-1} (determinado por osmometria) (Ballesteros et al., 1999). Portanto, a cmc calculada por iteração concorda com o que é conhecido sobre os haletos de alquilamônio.

Dependendo do núcleo de carbono empregado, N_{ag} do octanoato de sódio variou entre 6 a 18 (usando dados de 7 carbonos) (Lindman et al., 1979), ou entre 9 e 10,2 (dados de 3 carbonos) (Chokappa & Das, 1994). Nossa análise destes dados, empregando todos os núcleos de C, gerou os seguintes resultados: N_{ag} = 9, log K = 1.64 e cmc = 0.434 mol L^{-1}, em

concordância com o valor de 0,351 mol L^{-1}, determinado por Ballesteros et al. (1999).

Uma vez estabelecida a validade do método de cálculo, outros aspectos da experiência foram analisados. A princípio qualquer parâmetro de RMN, sensível a micelização, pode ser usado para determinar K, N_{ag} e cmc. Nesta tese, foi estudada a variação de δ de ^1H, ^{13}C e do tempo de relaxação transversal aparente, $1/T_2^*$, em função da [tensoativo]. O referido tempo pode ser usado, pois é sensível a mudanças na mobilidade dos segmentos dos tensoativos. Nas Tabelas 4.21 a 4.23 estão listados os dados obtidos para as duas séries.

Não foi possível acompanhar a variação dos deslocamentos químicos dos prótons aromáticos, pois com o aumento da concentração, os prótons em posição *meta* e *para* do anel aromático se deslocam mais (para campo mais alto) que os prótons na posição *orto*, (como descrito no item 4.3.1.3). Em uma dada concentração os picos destes prótons se sobrepõem (Figura 4.30), deste modo, não é possível distingui-los e a atribuição destes prótons é prejudicada.

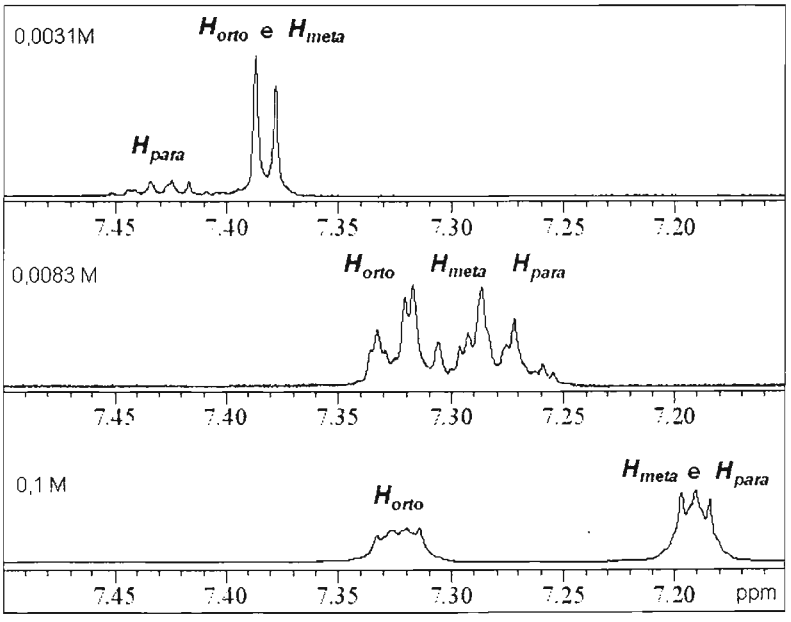
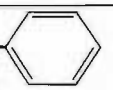


Figura 4.30 - Região aromática dos espectros de RMN de ^1H do $C_{12}ABzMe_2Cl$ em concentrações abaixo e acima da cmc

Tabela 4.21 – Constante de equilíbrio de formação da micela, K, concentração micelar crítica, cmc, deslocamento químico do monômero, δ_{mon}, deslocamento químico da micela menos do monômero (δ_{mic} - δ_{mon}), determinados através de dados de RMN de ^{1}H.[a]

CH_3-$(CH_2)_{n-8}$-$(CH_2)_4$-CH_2-CH_2-CO-NH-CH_2-CH_2-$N^+(CH_3)_2$-CH_2-  Cl^- H_A H_{B1} H_{B2} H_C H_D H_E H_F H_G H_H					
Próton	**Parâ-metro**	**$C_{10}ABzMe_2Cl$**	**$C_{12}ABzMe_2Cl$**	**$C_{14}ABzMe_2Cl$**	**$C_{16}ABzMe_2Cl$**
	logK	62,8 ± 0,5	129,9 ± 0,6	24,0 ± 0,6	349 ± 1
	10^3xcmc, mol L^{-1}	24 (24)[b]	5,4 (5,9)[b]	1,2 (1,4)[b]	0,30 (0,35)[b]
	N_{ag}	40 (43) [c]	58 (61) [c]	83 (82) [c]	100 (107) [c]
H_A	δ_{mon} $\Delta\delta$ [d]	309,9 ± 0,7 6	311,2 ± 0,9 12	311,4 ± 0,7 15	312 ± 1 14
H_{B1}	δ_{mon} $\Delta\delta$ [d]	505,7 ± 0,7 1	506,4 ± 0,8 7	511,3 ± 0,7 14	514 ± 1 17
H_{B2}	δ_{mon} $\Delta\delta$ [d]	504,8 ± 0,7 -18	507,3 ± 0,9 -25	510,5 ± 0,8 -23	512 ± 1 -26
H_C	δ_{mon} $\Delta\delta$ [d]	673,0 ± 0,8 -39	673,6 ± 0,9 -46	672,93 ± 0,81 -50	673 ± 1 -53
H_D	δ_{mon} $\Delta\delta$ [d]	1018,7 ± 0,7 -39	1019,2 ± 0,9 -49	1018,7 ± 0,8 -53	1018 ± 1 -58
H_E	δ_{mon} $\Delta\delta$ [d]	1767,1 ± 0,8 -16	1768 -25	1768, ± 0,9 -28	1769 ± 2 -32
H_F	δ_{mon} $\Delta\delta$ [d]	1612,92 ± 0,76 -40	1612,3 ± 0,9 -51	1611,5 ± 0,8 -55	1609 ±1 -57
H_G	δ_{mon} $\Delta\delta$ [d]	1433,2 ± 0,7 -7	1433,3 ± 0,9 -15	1433,7 ± 0,8 -19	1431 ± 1 -19
H_H	δ_{mon} $\Delta\delta$ [d]	2160,3 ± 0,7 -4	2159,8 ± 0,8 -9	2160,0 ± 07 -10	2156 ± 1 -9
CH_3-$(CH_2)_{n-4}$-CH_2-CH_2-CO-NH-CH_2-CH_2-$N^+(CH_3)_3$ Cl^- H_A H_B H_C H_D H_E H_F H_G					
	Paramet er	**$C_{10}AMe_3Cl$**	**$C_{12}AMe_3Cl$**	**$C_{14}AMe_3Cl$**	**$C_{16}AMe_3Cl$**
	logK	54,3 ± 0,2	127,0 ± 0,3	212 ± 1	308 ± 1
	10^3 cmc, mol L^{-1}	46 (52) [b]	12 (12) [b]	3,4 (3,2) [b]	0,81 (0,80) [b]
	N_{ag}	42 (43)[c]	67 (68)[c]	87 (80)[c]	101 (117)[c]
H_A	δ_{mon} $\Delta\delta$ [d]	316,0 ± 0,2 7,2	315,8 ± 0,1 6,6	315,9 ± 0,3 7,7	324,4 ± 0,4 7,7
H_B	δ_{mon} $\Delta\delta$ [d]	523,7 ± 0,2 5,3	522, 6 ± 0,1 5,0	522,9 ± 0,2 7,4	532,6 ± 0,4 9,3
H_C	δ_{mon} $\Delta\delta$ [d]	677,0 ± 0,2 3,3	677,7 ± 0,1 2,0	677,9 ± 0,2 2,6	677,2 ± 0,3 3, 8
H_D	δ_{mon} $\Delta\delta$ [d]	1021,5 ± 0,2 -0,1	1021, 5 ± 0,1 -3,6	1021, 5 ± 0,2 -3,5	1020, 6 ± 0,3 -3,1
H_E	δ_{mon} $\Delta\delta$ [d]	1730,5 ± 0,1 5,5	1730,1 ± 0,2 2,1	1730,1 ± 0,2 2,1	1728,8 ± 0,4 2,3

Continua

Continuação

H_F	δ_{mon} $\Delta\delta$ [d]	1627 ± 0,3 31,1	1626,2 ± 0,3 18,4	1626,1 ± 0,3 25,5	1726,3 ± 0,3 5,5
H_G	δ_{mon} $\Delta\delta$ [d]	1477,4 ± 0, 2 30,5	1476,6 ± 0,3 18,4	1476,7 ± 0,4 22,7	1476,6 ± 0,4 23,8

a- A 500,13 MHz e 25 °C para CnABzMe2Cl e 30 °C para C_nAMe_3Cl. Os deslocamentos químicos do monômero e da micela são dados em Hz a partir do TMS. As incertezas são os desviso padrão;
b- Cmc determinada por condutância a 25 °C;
c- Mínimo da soma de ΣQ^2 no ponto em que N_{ag} = 39,80 ± 0,02; 58,30 ± 0,02; 83,00 ± 0,01 e 100,30 ± 0,01 para $C_{10}ABzMe_2Cl$, $C_{12}ABzMe_2Cl$, $C_{14}ABzMe_2Cl$ e $C_{16}ABzMe_2Cl$, respectivamente, e 41,9 ± 0,2; 67,1 ± 0,2; 86,9 ± 0,1; e 100,6 ± 0,3 para $C_{10}AMe_3Cl$, $C_{12}AMe_3Cl$, $C_{14}AMe_3Cl$ e $C_{16}AMe_3Cl$, respectivamente;
d- $\Delta\delta = \delta_{mic} - \delta_{mon}$ em Hz. As incertezas são similares as de δ_{mon}.

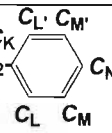
A largura a meia atura ($\pi\Delta\nu_{1/2}$) foi convertida em tempos de relaxação transversal aparente, $1/T_2^*$, através da relação ($\pi\Delta\nu_{1/2} = 1/T_2^*$). Foi determinada a largura a meia altura dos picos dos grupos H_A, H_G e H_H, um tripleto e dois singletos bem definidos, respectivamente. Não foi possível determinar $\Delta\nu_{1/2}$ dos prótons da cadeia hidrofóbica, pois os picos correspondentes a estes grupos não são bem definidos. Na série C_nABzMe_2Cl, existe o agravante da divisão destes picos após a cmc (como discutido no item 4.3.1.3).

Tabela 4.22 - Constante de equilíbrio de formação da micela, K, concentração micelar crítica, cmc, $1/T_2{}^*_{mon}$, ($1/T_2{}^*_{mic}$ - $1/T_2{}^*_{mon}$), determinados a partir dos tempos de relaxação transversal aparente dos prótons ($1/T_2{}^*$)[a]

CH_3-$(CH_2)_{n-8}$-$(CH_2)_4$-CH_2-CH_2-CO-NH-CH_2-CH_2-$N^+(CH_3)_2$-CH_2-⟨⟩ Cl^- H_A H_{B1} H_{B2} H_C H_D H_E H_F H_G H_H					
Próton	**Parâmetro**	**$C_{10}ABzMe_2Cl$**	**$C_{12}ABzMe_2Cl$**	**$C_{14}ABzMe_2Cl$**	**$C_{16}ABzMe_2Cl$**
	logK	79 ± 6 (62,8)[b]	145 ± 5 (129,9)[b]	246 ± 7 (240,0)[b]	371 ± 20 (349)[b]
	10^3 x cmc, mol L^{-1}	19 (24)[b]	5,9 (5,4)[b]	1,1 (1,2)[b]	0,34 (0,30)[b]
	N_{ag}[c]	46	66	84	108
H_A	$1/T_2{}^*_{mon}$	2,6 ± 0,2	2,8 ± 0,2	3,4 ± 0,2	5,1 ± 0,9
	$\Delta 1/T_2{}^*$ [d]	2,1	2,0	1,9	1,3
H_G	$1/T_2{}^*_{mon}$	5,2 ± 0,2	5,3 ± 0,3	6,1 ± 0,2	7,1 ± 0,7
	$\Delta 1/T_2{}^*$ [d]	3,0	3,3	2,6	2,7
H_H	$1/T_2{}^*_{mon}$	4,72 ± 0,2	5,25 ± 0,2	5,83 ± 0,3	3,44 ± 0,7
	$\Delta 1/T_2{}^*$ [d]	3,6	3,8	3,6	7,2
CH_3-$(CH_2)_{n-4}$-CH_2-CH_2-CO-NH-CH_2-CH_2-$N^+(CH_3)_3$ Cl^- H_A H_B H_C H_D H_E H_F H_G					
		$C_{10}AMe_3Cl$	**$C_{12}AMe_3Cl$**	**$C_{14}AMe_3Cl$**	**$C_{16}AMe_3Cl$**
	logK	57 ± 3 (54,3)[b]	123 ± 5 (127,0)[b]	198 ± 5 (214)[b]	320±7 (307)[b]
	10^3 cmc, mol L^{-1}	41,0 (46)[b]	11,1 (12)[b]	3,83 (3,4)[b]	0,84 (0,81)[b]
	N_{ag}[c]	42 (42)[b]	64 (67)[b]	83 (87)[b]	105 (101)[b]
H_A	$1/T_2{}^*_{mon}$	4,2 ± 0,2	5,0 ± 0,2	4,0 ± 0,1	5,4 ± 0,3
	$\Delta 1/T_2{}^*$ [d]	5,4	1,9	1,7	1,0
H_G	$1/T_2{}^*_{mon}$	5,5 ± 0,2	5,6 ± 0,2	5,3 ± 0,1	5,6 ± 0,3
	$\Delta 1/T_2{}^*$ [d]	4, 7	1,3	1,0	0,4

a- A 500,13 MHz e 25 °C para C_nABzMe_2Cl e 30 °C para C_nAMe_3Cl. $1/T_2{}^*$ em s^{-1};
b- Valores entre parênteses referem-se a valores de K e cmc determinados a partir da dependência de δ_{obs} em função da [tensoativo], vide Tabela 4.21;
c- Mínimo na curva de logK-Nag-ΣQ^2 em N_{ag} = 46 ± 3; 66 ± 2; 84 ± 2 e 108 ± 4 para $C_{10}ABzMe_2Cl$, $C_{12}ABzMe_2Cl$, $C_{14}ABzMe_2Cl$ e $C_{16}ABzMe_2Cl$, respectivamente, e 42,4 ± 0,3; 63,8 ± 0,2; 82,5 ± 0,1 e 104,8± 0,2 para $C_{10}AMe_3Cl$, $C_{12}AMe_3Cl$, $C_{14}AMe_3Cl$, e $C_{16}AMe_3Cl$, respectivamente;
d- $\Delta 1/T_2{}^* = 1/T_2{}^*_{mic} - 1/T_2{}^*_{mon}$. As incertezas são semelhantes as de $1/T_2{}^*_{mon}$.

Tabela 4.23 - Constante de equilíbrio de formação da micela, K, concentração micelar crítica, cmc, deslocamento químico do monômero, δ_{mon}, deslocamento químico da micela menos do monômero (δ_{mic} - δ_{mon}), determinados através de dados de RMN de ^{13}C.[a]

C_nABzMe_2Cl	CH_3-CH_2-CH_2-$(CH_2)_{n-6}$-CH_2-CH_2-CO-NH-CH_2-CH_2-$N^+(CH_3)_2$-CH_2-  Cl^- C_A C_B C_C C_D C_E C_F C_G C_H C_I C_J C_K C_L C_M C_N $C_{L'}$ $C_{M'}$
C_nAMe_3Cl	CH_3-CH_2-CH_2-$(CH_2)_4$-CH_2-CH_2-CO-NH-CH_2-CH_2-$N^+(CH_3)_3$ Cl^- C_A C_B C_C C_D C_E C_F C_G C_H C_I

Proton	Parameter	$C_{10}ABzMe_2Cl$	$C_{12}ABzMe_2Cl$	$C_{10}AMe_3Cl$
	logK	71,3 ± 0,1 (62,8)[b]	130,2 ± 0,1 (129,3)[b]	49,5 ± 0,3 (54,3)[b]
	10^3 x cmc, mol L^{-1}	24 (24)[b]	5,7 (5,4)[b]	46 (46)[b]
	N_{ag}	45 (40)[c]	59 (58)[c]	44 (42)[c]
C_A	δ_{mon} δ_{mic} - δ_{mon}	1088,1 ± 0,4 38,3	1089,3 ± 0,6 36,4	1813,72 ± 0,02 48,21
C_B	δ_{mon} δ_{mic} - δ_{mon}	1738,7 ± 0,4 47,2	1740,5 ±0,6 48,5 ± 0,8	2897,46 ± 0,02 64,70
C_C	δ_{mon} δ_{mic} - δ_{mon}	2425,7 ± 0,4 62,6	2430,3 ± 0,6 63,3	4041,15 ± 0,02 89,00
C_E	δ_{mon} δ_{mic} - δ_{mon}	1969,4 ± 0,4 29,8	1968,2 ± 0,6 32,0	3280,82 ±0,02 39,47
C_F	δ_{mon} δ_{mic} - δ_{mon}	2758,8 ± 0,4 8,4	2758,3 ± 0,6 8,1	4605,63 ± 0,02 29,94
C_G	δ_{mon} δ_{mic} - δ_{mon}	2581,13 ± 0,4 0,7 ± 0,6	2581,6 ± 0,6 -1,3	4333,08 ± 0,02 -3,72 ±
C_H	δ_{mon} δ_{mic} - δ_{mon}	4746,5 ± 0,4 -13,8	4749,0 ± 0,6 -20,6	8205,50 ± 0,02 -4,26
C_I	δ_{mon} δ_{mic} - δ_{mon}	3844,5 ± 0,4 29,1	3843,1 ± 0,6 30,1	6838,19 ± 0,02 5,05
C_J	δ_{mon} δ_{mic} - δ_{mon}	5264,7 ± 0,4 -59,1	5264,7 ± 0,6 -63,2	---
C_K	δ_{mon} δ_{mic} - δ_{mon}	9641,1 ± 0,4 35,5	9640,8 ± 0,6 39,2	---
C_L	δ_{mon} δ_{mic} - δ_{mon}	10109,0 ± 0,4 10,2	10108,5 ± 0,6 11,8	---
C_M	δ_{mon} δ_{mic} - δ_{mon}	9832,8 ± 0,4 -13,8	9833,5 ± 0,6 -16,6	---
C_N	δ_{mon} δ_{mic} - δ_{mon}	9963,5 ± 0,4 -34,4	9964,1 ± 0,6 -39,7	---
CO	δ_{mon} δ_{mic} - δ_{mon}	13496,4 ± 0,4 -183,2	13497,3 ± 0,6 -186,5	22491,71 ± 0,03 -243,02

a- A 75 MHz e 25 °C para C_nABzMe_2Cl e 125,76 MHz e 30 °C para $C_{10}AMe_3Cl$. Todos os deslocamentos são dados em Hz;

b- Valores entre parênteses referem-se a valores de K, cmc e N_{ag} determinados a partir da dependência de δ_{obs} em função da [tensoativo].

A partir dos resultados das Tabelas 4.21 a 4.23, algumas conclusões podem ser tiradas:

(i) Os desvios padrão em logK, δ_{mon}, e δ_{mic} são pequenos. A mesma curva foi empregada para ajustar os pontos de todos os segmentos de tensoativo, portanto, a lei de ação das massas aplica-se com sucesso para descrever a agregação destes tensoativos;

(ii) A concordância entre os valores obtidos a partir de δ, de ^1H e ^{13}C, e $1/T_2^*$ mostra que qualquer propriedade sensível à agregação pode ser usada, com sucesso, para estudar o sistema.

(iii) Entre os grupos estudados, o grupo metila, H_A, da cadeia acílica dos tensoativos da série C_nABzMe_2Cl, apresentou o menor alargamento do pico no espectro de RMN de ^1H, em conseqüência da grande mobilidade destes grupos no centro micelar. Por outro lado, o maior alargamento dos picos foi observado para o metileno do grupo benzila, H_H, de acordo com a volta do grupo benzila para o interior micelar, com discutido no item 4.3.1.3. Como não foi possível determinar $1/T_2^*$ para todos os segmentos do tensoativo, principalmente os da cadeia hidrofóbica (devido aos problemas citados anteriormente) não é possível discutir outros aspectos relacionados a $1/T_2^*$, por exemplo, sua variação ao longo dos grupos metilenos da cadeia acílica.

(iv) Como esperado, K aumenta em função do aumento da cadeia carbônica do tensoativo. A partir deste dado e de α_{mic}, $\Delta G°_{mic}$ pode ser calculado e dividido em contribuições dos diferentes segmentos do tensoativo (item 4.3.3.3). Para a série C_nABzMe_2Cl, os valores são: -3,5 ± 0,1 e -3.5 ± 0,2 kJ mol^{-1} ($\Delta G°_{CH2}$); -5 ± 1 e -6 ± 3 kJ mol^{-1} ($\Delta G°_{cabeça}$ + $\Delta G°_{CH3}$). Para a série C_nAMe_3Cl os valores são -3.24 ± 0,04 e -3,27 ± 0,02 kJ mol^{-1} ($\Delta G°_{CH2}$); -4,1 ± 0,4 e -4,4 ± 0,2 kJ mol^{-1} ($\Delta G°_{cabeça}$ + $\Delta G°_{CH3}$), calculados por RMN e condutividade, respectivamente. Isto mostra o poder da RMN em estudar soluções micelares e que o procedimento usado para calcular os parâmetros micelares é correto.

Nas Tabelas 4.21 a 4.23 estão listadas as diferenças (δ_{mic} - δ_{mon}) que podem ser usadas para investigar a hidratação do monômero. Essas

variações têm sido explicadas em termos de (i) "efeito do meio" e (ii) "efeitos conformacionais".

(i) O primeiro refere-se a transferência do monômero do meio aquoso para um "óleo", o interior micelar, ou seja, a substituição de parte do contato hidrocarbono/água no monômero pelo contato hidrocarbono/hidrocarbono na micela. Essa dessolvatação deve levar a um deslocamento dos picos para campos mais baixos (longe do TMS).

(ii) O segundo refere-se a mudanças na conformação da cadeia hidrofóbica, de gauche (no monômero) para trans (na micela). Este aumento é maior para os segmentos no meio da cadeia, levando a um deslocamento dos picos para campos mais baixos (Levy et al.,1974; Drakenberg et al., 1976; Lindman et al., 1979; Uzu et al., 1989).

Portanto, segundo os pontos (i) e (ii), a micelização deve levar a um deslocamento para campo mais baixo, a não ser que haja um outro mecanismo que contribua para os deslocamentos químicos como, por exemplo, a anisotropia do grupo fenila da série C_nABzMe_2Cl.

Em primeiro lugar será analisada a série homóloga com o grupo hidrofílico trimetilamônio, pois nesta série a relação entre (δ_{mic} - δ_{mon}) e a estrutura micelar é mais fácil de ser visualizada. Os valores de (δ_{mic} - δ_{mon}) da série contendo o grupo trimetilamônio são muito pequenos e na maioria positivos (Figura 4.31). Este comportamento também foi observado para outros tensoativos, como brometos de trialquildodecilamônio (Okano et al., 1997; Bazito et al., 1997), brometos de trialquilhexadecilamônio (Bacaloglu et al., 1989) e hexilsulfato de sódio (Ruso et al., 2000). Os núcleos de ^1H próximos ao N quaternário possuem os maiores valores de (δ_{mic} - δ_{mon}). Essas diferenças positivas refletem principalmente o decréscimo da polaridade do meio que acompanha a transferência do monômero para a micela. O maior efeito é observado nos grupos próximos ao N quaternário, pois estes estão sujeitos a um forte efeito indutivo (-I), que é sensível a mudança na hidratação (Okano et al. 1997; Bazito et al., 1997).

Na série de tensoativos contendo o grupo benzildimetilamônio, a presença do anel aromático altera bastante os valores de (δ_{mic} - δ_{mon})

quando comparados com a série contendo o grupo trimetilamônio. Todos os núcleos de ^1H da primeira série, com exceção dos núcleos H_A e H_{B1}, apresentam valores de (δ_{mic} - δ_{mon}) negativos, ou seja, estes grupos se deslocam para campos mais altos (δ menor) na micelização (estão mais blindados). Isto ocorre devido ao efeito anisotrópico do anel aromático que está voltado para o interior da micela, e, é responsável pela blindagem/desblindagem dos prótons dos diferentes segmentos do tensoativo, como discutido no item 4.3.1.3.

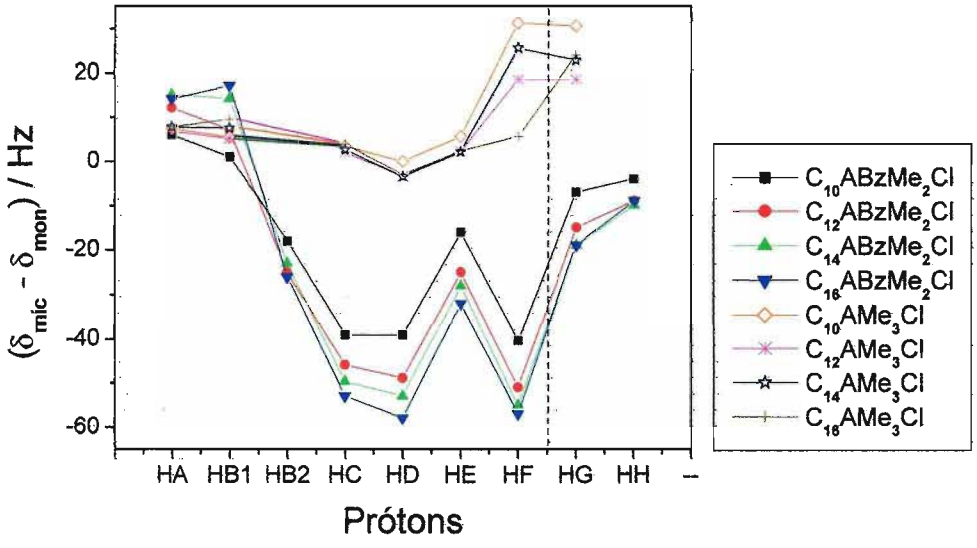


Figura 4.31 – Valores de (δ_{mic} - δ_{mon}) dos tensoativos das séries C_nABzMe_2Cl e C_nAMe_3Cl em D_2O

A contribuição dos efeitos do meio pode ser estimada pela comparação entre (δ_{mic} - δ_{mon}) e ($\delta_{solvente}$ - δ_{mon}), como mostrado na Figura 4.34. Nestas experiências foram usados dois solventes, $CDCl_3$ como modelo para o interior micelar, e uma mistura de CD_3OD/D_2O (50% álcool, por volume) como modelo para a região interfacial (Tada et al., 2001). Nessas figuras pode ser observado que: (i) Para a maioria dos prótons (δ_{CDCl3} - δ_{mon}), ($\delta_{CD3OD/D2O}$ - δ_{mon}) >> (δ_{mic} - δ_{mon}); (ii) $\Delta\delta_{solvente}$ são semelhantes para a maioria dos prótons, exceto os ligados diretamente ao

nitrogênio quanternário. O efeito sacador de elétrons (-I) deste íon é bastante sensível a sua solvatação, bem diferente em $CDCl_3$ e na mistura binária; (iii) o resultado anterior pode significar que os prótons H_A-H_D estão no mesmo ambiente em $CDCl_3$ e CD_3OD/D_2O, ou que eles tem pouco contato com o solvente no estado de monômero. A primeira hipótese pode ser facilmente eliminada, baseado nas diferenças de polaridade entre os dois solventes utilizados. A segunda hipótese indica que o monômero não está estendido na solução, mas está numa forma compactada, para diminuir a hidratação hidrofóbica desfavorável da sua cadeia alquílica. Esta conclusão concorda com a de estudos anteriores de RMN de tensoativos catiônicos (Bacaloglu et al., 1991; Okano et al., 1997; Bazito et al., 1997). Também existe a possibilidade da ligação de H entre os grupos amida dos monômeros diminuir ainda mais o efeito do meio, pois (δ_{mic} - δ_{mon}) para $C_{12}AMe_3Cl$ é bem menor que para o brometo de dodeciltrimetilamônio (Bazito et al., 1997).

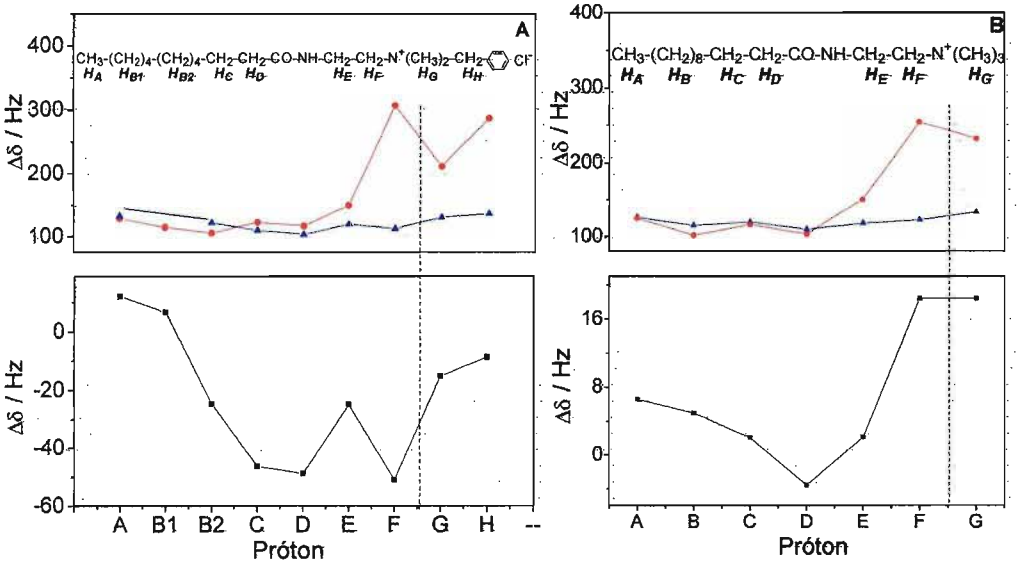


Figura 4.32 - Efeito do meio para os prótons dos tensoativos C_nABzMe_2Cl (parte A) e C_nAMe_3Cl (parte B). A linha tracejada indica a posição do nitrogênio quaternário. ■: (δ_{mic} - δ_{mon}), ●: (δ_{CDCl3} – δ_{mon}), ▲: ($\delta_{CD3OD/D2O}$ - δ_{mon})

5 Conclusões

Foram sintetizadas duas séries de tensoativos catiônicos contendo um espaçador, o grupo 2-amidoetila (-CO-NH-CH_2-CH_2-). Foram estudados os processos de adsorção na interface solução/ar e a formação de agregados micelares das duas séries de tensoativos. As séries estudadas foram C_nABzMe_2Cl e C_nAMe_3Cl, onde C_n é um grupo acila de 10 a 16 carbonos. Os resultados obtidos foram comparados com séries de estrutura similar, porém sem o grupo espaçador, $C_n'BzMe_2Cl$ e $C_n'Me_3Cl$, onde C_n' é um grupo alquila contendo de 10 a 16 carbonos.

Estudou-se o comportamento desses tensoativos em solução aquosa através de diversas técnicas, como: calorimetria, condutância, IV de FT, potenciometria, RMN e tensão superficial. Os resultados dos estudos físico-químicos das soluções aquosas desses tensoativos são inéditos.

A localização média da interface micelar e a conformação do grupo hidrofílico na micela foram investigados por IV e RMN. A frequência de estiramento da banda I da amida ($\nu_{C=O}$) é sensível ao grau de hidratação da carbonila, sendo menor quando a carbonila está mais solvatada. O aumento da $\nu_{C=O}$ com a micelização ($\nu_{C=O}$ variou entre 1628 e 1639 cm^{-1} para C_nABzMe_2Cl e entre 1626 e 1632 cm^{-1} para C_nAMe_3Cl) indica que parte da água de hidratação da carbonila é perdida na micelização (devido à formação de ligações de H entre os grupos amida dos monômeros na micela), mas que a carbonila continua hidratada no agregado, e, portanto deve estar localizada próxima a interface micelar. Números de agregação calculados teoricamente com base na interface localizada no N do grupo amida concordam com esta conclusão.

O anel aromático possui um efeito anisotrópico e pode afetar (proteção e/ou desproteção) nos deslocamentos químicos dos prótons de sua vizinhaça. Os espectros de RMN de ^1H dos tensoativos da série C_nABzMe_2Cl, abaixo e acima da cmc indicaram que os prótons do anel aromático na posição "meta" e "para" estão em um meio menos polar que os prótons na posição "orto", na micela, e que parte dos prótons da cadeia hidrofóbica são blindados e parte são desblindados no processo de

micelização. Isso ocorre, pois, no agregado, o grupo benzila encontra-se voltado para o interior micelar.

Os resultados de IV e RMN eliminaram estruturas micelares nas quais a interface está localizada no íon quaternário de nitrogênio, e/ou onde o grupo benzila aponta para a pseudo-fase aquosa. A formação de ligações de H entre os monômeros foi confirmada pelos parâmetros termodinâmicos de micelização (mais favoráveis para as séries C_nABzMe_2Cl e C_nAMe_3Cl que para $C_n'BzMe_2Cl$ e $C_n'Me_3Cl$) calculados por todas as técnicas empregadas. As diferenças nos valores de $\Delta G^0_{cabeça+CH3}$ (-5 a -7 kJ mol^{-1}) dos tensoativos com e sem o grupo amida estão de acordo com a energia de ligações de H fracas.

Houve convergência entre os valores de cmc, e as energias livre de Gibbs para formação da micela, calculados pelas diversas técnicas. A condutância fornece valores confiáveis de α_{mic}, mas não de entalpia e, por conseqüência, entropia de micelização, pois na equação modificada de van´t Hoff não são consideradas mudanças de N_{ag} e α_{mic} com a temperatura. A calorimetria, por outro lado, fornece valores confiáveis de cmc e parâmetros termodinâmicos micelares. Além de mostrar a conformação mais provável para o grupo fenila da série C_nABzMe_2Cl, a RMN fornece dados sobre a micela e a hidratação dos monômeros. O presente trabalho mostra a natureza complementar de técnicas de estudo de sistemas organizados.

6 Referências

ALARGOVA, R.G., KOCHIJASHKY, I. I., ZANA, R. *Langmuir*, v. 14, p. 1575, 1998.

ALMGREN, M.; SWARUP, S. *J. Phys. Chem.*, v.87, p.876, 1983.

ANACKER, E. W.; UNDERWOOD, A. L. *J. Phys. Chem.*, v. 85, p. 2463, 1981.

ARNETT, E. M.; JORES, L.; MITCHELL, E.; MURTY, T. S. S. R.; GORRIE, T. M. ; SCHLEYER, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 92, p. 2365, 1970.

ATTWOOD, D., FLORENCE, A. T. *Surfactant Systems:* Their Chemistry, Pharmacy and Biology. 1. ed. London: Chapman & Hall, 1983, p. 72.

BACALOGLU, R.; BLASKÓ, A.; BUNTON, C. A.; CERICHELLI G.; SHIRAZI, A. Langmuir, v. 7, p. 1107, 1991.

BACALOGLU, R.; BLASKO, A., BUNTON,C.A., CERICHELLI, G., ORTEGA, F. *J. Phys. Chem.*, v.94, p.5062, 1990a.

BACALOGLU, R.; BUNTON, C.A.; CERICHELLI, G.; ORTEGA, F. *J. Phys. Chem.*, v. 94, p. 5068, 1990b.

BACALOGLU, R.; BUNTON, C. A.; ORTEGA, F. *J. Phys. Chem.*, v. 93, p.1490, 1989.

BACH, J.; BLANDAMER, M. J.; BJIMA, K.; ENGBERTS, J. B. F. N.,; KOOREMAN, P. A.; KACPERSKA, A.; RAO, K. C.; SUBHA, M. C. S. *J. Chem. Faraday Trans.*, v. 91, p. 1229, 1995.

BAILEY, A. V.; SUMRELL, G.; GURTNER, T. E. *J. Am. Oil Chem. Soc.* v. 51, p. 515, 1974.

BALLESTEROS, M.; CORONEL, C.; GALERA-GÓMEZ, P. A. *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 150, p. 143, 1990.

BAZITO, R. C., EL SEOUD, O. A., BARLOW, G. K., HALSTEAD, T. K. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v. 101, p. 1933, 1997.

BERR, S., JONES, R.R.M., JOHNSON, J. S. Jr. *J. Phys. Chem.*, v. 96, p. 5611, 1992.

BIJMA, K.; ENGBERTS J. B. F. N.; BLANDAMER, M. J.; CULLIS, P. M.; LAST, P. M.; IRLAM, K. D.; SOLDI, L. G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* v. 93, p. 1579, 1997.

BLANDAMER, M. J.; CULLIS, P. M.; ENGBERTS, J. B. F. N. *Ibid*, v. 94, p. 2261, 1998.

BLOIS, D. W. SWARBRICK, J. J. Colooid Interface Sci., v. 6, p. 227, 1971.

BÖCKER, J., SCHLENKRICH, M., BOP, P., BRICKMANN, J. *J. Phys. Chem.* v. 96, p. 9915, 1992.

BONAN, C.; GERMANI, R.; PONTI, P. P.; SAVELLI, G.; CERICHELLI, G.; BACALOGLU, R.; BUNTON, C.A. *J. Phys. Chem.*, v. 94, p. 5331, 1990.

BRAUN, S. KALINOWSKI, H.-O.; BERGER, S. *100 and More Basic NMR Experiments*, 1. ed. Weinheim: VCH, 1996.

BROXTON, T. J.; CHRISTIE, J. R.; THEODORIDIS, D. *J. Phys. Org. Chem.*, v. 6, p. 535, 1993.

BUCKINGHAM, S. A.; GARVEY, C. J.; WARR, G. G. *J. Phys. Chem.* v. 97, p. 10236, 1993.

CANDAU, S.J. in ZANA, R. (ed.) "*Surfactant Solutions: New Methods of Investigation*". New York: Marcel Dekker, 1987.

CARPENA, P.; AGUIAR, J.; BERNAOLA-GALVÁN, P.; RUIZ, C. C. *Langmuir,* v. 18, p. 6054, 2002.

CASEY, M., LEONARD, J., LYGO, B., PROCTER, G. *Advanced Practical Organic Chemistry.* 1.ed. London: Blackie, 1990.

CHACHATY, C. *Prog. NMR Spectroscopy*, v. 19, p. 183, 1987.

CHANG, N. J., KALER, E. W. *J. Phys. Chem.* v. 89, p. 2996, 1985.

CHASTON, S. J. *Chem. Educ.*, v. 70, p. 879, 1993.

CHATTERJEE, A., MOULIK, S. P., SANYAL, S. K., MISHRA, B. K., PURI, P. M. *J. Phys. Chem.*, v. 105, p. 12823, 2001.

CHEN, L-J.; LIN, S-Y; HUANG, C-C. *J. Phys. Chem. B*, v. 102, p. 4350, 1998.

CHEN, C. Y. S., SWENSON, C. A. *J. Phys. Chem.* V. 73 p. 2999, 1969.

CHOKAPPA, D. K.; DAS, S. *Indian J.Chem.* v. 33A, p. 795, 1994.

CHOU, S. I., SHAH, D. O. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 80, p. 49, 1981.

CLINT, J. H.; WALKER, T. *J. Chem. Soc. Farad. I*, v. 71, p. 946, 1974.

DE LISI, R.; OSTIGUY, C. PERRON, G.; DESNOYERS, J. E. *J. Colloid Interface Sci.* V. 71, p. 147, 1979.

DRAKENBERG, T., PERSSON, B-O; LINDMAN, B. *J. Phys. Chem.*, v. 80, p. 21241, 1976.;

EATON, G.; SYMONS, M. C. R.; RASTOGI, P. P. *J. Chem. Soc., Farday Trans. 1*, v. 85, p. 3257, 1989.

EL SEOUD, O. A.; BLÁSKO, A.; BUNTON, C. A. *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.* v. 99, p. 1214, 1995.

ELVINGSON, C. *J. Phys. Chem.*, v. 91, p. 1455, 1987.

ELWORTH, P. H., FLORENCE, A. T., MACFARLANE, C. B. "*Solubiliation by Surface Active Agents*", London: Chapman & Hall, 1968.

EVANS,D. F., WENNERSTROM, H. *The Colloidal Domain. Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet.* 2.ed. New York: Wiley-VCH, 1999.

EVANS, D. F.; WENNERSTRÖM, H.; B. W., FOUDA, A. *J. Solution Chem.* v. 13, p. 187, 1984.

EVANS, D. F.; Ninham, B. W. *J. Phys. Chem.* v. 87, p. 5025, 1983.

EVANS, H. C. *J. Chem. Soc.*, MAR, p.579-586, 1956.

FRAHM,J.; DIEKMANN,S.; HAASE, A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v. 84, p. 566, 1980.

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

GAILLON, L.; HAMIDI, M.; LELIÈVRE, J., GABORIAUD, R. *J. Chim. Phys.* V. 94, p. 707, 1997.

GEER, R. D.; EYLAR,E.H.; ANACKER, E. W. *J. Phys. Chem.*, v. 5, p. 369, 1971.

GONZÁLEZ-PÉREZ, A., CASTILLO, J.L. del, CZAPKIEWICZ, J., RODRÍGUEZ, J.R. *J. Phys.Chem. B*, v. 105, p. 1720, 2001a.

GONZÁLEZ-PÉREZ, A., CZAPKIEWICZ, J., CASTILLO, J.L. del, RODRÍGUEZ, J.R. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects,* v. 193; p. 129, 2001b.

GREISS, W., *Fette, Seifen, Anstrichm.* v. 57, p. 24, 168, 236, 1955.

GREISS, W., *Fette, Seifen, Anstrichm.* v. 57, p. 24, 168, 236, 1955.

GROSMAIRE, L.; CHORRO, M.; CHORRO, C.; PARTYKA, S.; ZANA, R. *J. Colloid Interface Sc.,i* v.246, p.175, 2002.

GURNEY, R. *Ionic Processes in Solution.* New York: Dover, 1953, p. 16.

HADZI, D,; KOBILAROV *J. Chem. Soc. A,* p. 439, 1966.

HANSSON, P.; ALMGREN, M. *Langmuir,* v. 10, p. 2115, 1994.

HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry.* 3. ed. New York: Marcel Dekker, 1986. p. 297, 355.

HUELSEKOPF, M.; LUDWIG, R. *Mag. Res. Chem.* V. 39, p. 127, 2001.

HUNTER, R. J. *Foundations of Colloid Science* v.1. Oxford: Oxford University Press, 1986.

ISRAELACHVILI, J. N., MITCHELL, D. J., NINHAM, B. W. *J. Chem. Soc. , Faraday Trans. 2*, v.72, p.1525, 1976.

KIRÁLY, Z.; DÉKANY, I. *J. Colloid Interf. Sci.*, v. *242*, p. 214, 2001.

KOLLMAN, P. *Chem. Rev.* v. 93, p. 295, 1993.

KRESHECK, G. C. *J. Phys. Chem.* v. 102, p. 6596, 1988.

KREINER, C. F.; POLZHOFER, K.; LOEBERING, H. G.; DE 3339196 1985 Apud: SCIFINDER SCHOLAR. Disponível em: http://www.cas.org/SCIFINDER/SCHOLAR. Acesso em 12 junho 2002.

LAH, J., POHAR, C.; VESNAVER, G. *J. Phys. Chem. B*, v. 104, 2522, 2000.

LA MESA, C. *J. Phys. Chem.* v. 94, p. 323, 1990.

LEDBETTER, J. W. Jr; Bowen, J. R. Anal. Chem. V. 41, p. 1345, 1969.

LEIBNER, J. E.; JACOBUS, J. *J.Phys.Chem.,* v. 81, p. 130, 1977.

LEVY,G. C.; KOMOROSKI; R. A.; HALSTEAD, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 96, p. 5456, 1974.

LEO, A. J., HANSCH, C. *Perspect. Drug Discov.*, v. 17, p. 1, 1999.

LIANOS, P.; ZANA, R. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 88, p. 594, 1982.

LIDE,D.R. *Handbook of Chemistry and Physics.* 73. ed. Boca Raton: CRC Press, 1992.

LIMANOV, V.E., EPSHTEIN, A.E., YASKUSHKIN, M.I., TELEGIN, M. YU., KOTOV, V., FEDEROVA, T.A., SKVORTSOVA, E. K. *Khim.-Farm. Zh.*, v. 15, p. 28, 1981.

LINDMAN, B.; SODERMAN, O.; WENNERSTROM, H.; ZANA, R., eds. *Surfactant Solutions: New Methods of Investigation.* New York: Marcel Dekker, 1987. cap.

LINDMAN,B.; WENNERSTROM, H. *Topics in Current Chemistry*, eds. Berlin: Springer-Verlag, 1980.

LINDMAN, B.; PERSSON, B-O.; DRAKENBERG, T. *J. Phys. Chem.*, v. 83, p. 3011, 1979.

LUDWIG, R., O., WINTER, R., WEINHOLD, F., FARRAR, T. C. *J. Phys. Chem. B* v. 102, p. 9312, 1998.

MAA, Y. F.; CHEN, S. H. *J. Colloid Interface Sci.* v. 115, p. 437, 1987.

MAKHLOUFI, R., HIRSCH, E., CANDAU, S. J., BINANA-LIMBELE, W., ZANA, R, *J. Phys. Chem.*, v. 93, p. 8095, 1989.

MALLIARIS, A., LANG, J., ZANA, R. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 110, p. 237, 1986.

MALLIARIS, A., MOIGNE, J.L., STURM, J., ZANA, R. *J. Phys. Chem.,* v. 89, p. 2709, 1985.

MANOV, G. G.; BATES, R. G.; HAMMER, W. J.; ACREE, S. F. J. Am. Chem. Soc., v. 65, p. 1765, 1943.

MARCUS, Y. *Biophys. Chem.* v. 51, p. 111, 1994.

MEHRIAN, T.; DE KEIZER, A,; KORTEWEG, A. J.; LYKLEMA, J. *Colloids Surf A*, v. 71, p. 255, 1993.

MENGER, F .M. *Acc. Chem. Res.*, v.12, n.4, p.111-117, 1979.

MENGER, F. M.; DOLL, D. W. *J. Am. Chem. Soc.*, v.106, n.4, p.1109-1113, 1984.

MENGER, F. M.; JERKUMICA, J. M.; JOHNSTON, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, v.100, n.15, p.4676, 1978.

MIYAZAWA, T.; SHIMANOUCHI, T.; MIZUSHIMA, S. *J. Chem. Phys.*, v.29, p. 611, 1958.

MOD, R. R.; MAGNE, F. C.; SKAU, E. L.; SUMRELL, G. *J. Med. Chem.,* v. 14, p. 558, 1971.

MOROI, Y. *Micelles: Theoretical and applied aspects.* 1.ed. New York: Plenum Press, 1992.

MOROI, Y. *J. Colloid Interface Sci.,* v. 122, p. 308, 1988.

MOROI, Y.; MATSUOKA, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 67, p. 2057, 1994.

MOROI, Y., NISHIKIDO,N., UEHARA,H., MATUURA,R. *J. Colloid Interface Sci.*, v.50, p.254, 1975.

MULLER, N. *Langmuir* , v. 9, p. 96, 1993.

MYERS, D. *Surfaces, Interfaces, and Colloids. Principles and Applications.* 2.ed. New York: Wiley-VCH, 1999, p. 179, 214, 358.

MYERS, A. L.; SEIDER, W. D. *Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations*, New Jersey: Prentice-Hall Inc., 1976, p. 461.

MUKERJEE, P. *Adv. Colloid Interface Sci.*, v. 1, p. 241, 1967

MUKERJEE, P., KAPAUAN P., MEYER, H. G. *J. Phys. Chem.*, v. 70, p. 783, 1966.

MUKERJEE, P.; MYSELS, K.J. *Natl. Stand. Ref. Data Ser. US Natl. Bur. Stand*, v. 36, 1971.

NAGHIBI, H.; TAMURA, A.; STURTEVANT, J. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, v. 92, p. 5597, 1995.

NELSON, H. D.; DE LIGNY, C. L. *Rec. Tranv. Chim.* v. 87, p. 528, 1968.

NUSSELDER, J. J. H.; ENGBERTS, J. B. F. N. *J. Colloid Interface Sci.,* v. 148, p. 353, 1992.

OKANO, L.T., EL SEOUD, O. A., HALSTEAD, T. *Colloid Polym. Sci.*, v. 275, p. 138, 1997.

OKANO, L. T., QUINA, F. H., EL SEOUD, O. A. *Langmuir*, v. 16, p. 3119, 2000.

OSUGI, J.,, SATO, M., IFUKU, N. *Rev. Phys. Chem. Japan*, v. 35, p. 32, 1965.

PAULA, S., SÜS, W., TUCHTENHAGEN, J., BLUME, A. *J. Phys. Chem.* v. 99, p. 11742, 1995.

PERRIN,D.D., ARMAREGO,W.L.F. *Purification of Laboratory Chemicals.* 3. ed. Oxford: Pergamon Press, 1988.

PIRES, P.A.R. *Síntese e propriedades de soluções de tensoativos catiônicos derivados de (3-dimetilaminopropil)amidas de ácidos carboxílicos,* 2002, 163p. Dissertação de Doutorado - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

PIRES, P.A.R. *Efeito da estrutura de tensoativos catiônicos sobre as propriedades de suas soluções em água e em solventes orgânicos,*

1995. 133p. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

POSSIDONIO, S.; SIVIERO, F.; EL SEOUD, O. A. *J. Phys. Org. Chem.*, v. 12, p. 135, 1999

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.* Weinheim: VCH, 1991.

REICHARDT, C. *Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry.* 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, p. 15-19.

RODRIGUEZ, J., CZAPKIEWICZ, R. *Colloids Surf. A*, v. 101, 107, 1995.

ROHM & HAAS COMPANY *Amberlite Ion Exchange Resins Laboratory Guide.* Philadelphia: Rohm & Haas Company, 1977.

ROSEN, M. J., LI, F., MORRAL, S. W., VERSTEEG, D. J. *Environ. Sci. Technol.;* v. 35; p. 954, 2001.

ROSEN, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena.* 2. ed. New York: Wiley, 1989.

RÓZYCKA-ROSZAK, B., CIERPICKI, T. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 218, p. 529, 1999.

SASAKI, T.; HATTORI, M.; SASAKI, J.; NUKINA, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 48, p. 1397, 1975.

SCHWEITZER-STENNER, R., SIELER, G., MIRKIN, N. G., KRIMM, S. *J. Phys. Chem. A*, v. 102, p. 118, 1998.

SERJEANT, E. P. "*Potentiometry and Potentiometric Titrations*". New York: John Willey & Sons, 1984.

SEOB, Y., WOO, K. W. *Bull. Korean Chem. Soc.*, v. 14, p. 392, 1993.

SHAH, S. S.; SAEED, A.; SHARIF, Q. M. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* v. 155, p. 405, 1999.

SHEDLOVSKY,T.; SHEDLOVSKY, L. *Tech. Chem. N. Y.*, v.1(2A), p.163, 1971.

SHIMIZU, S.; PIRES, P. A. R.; EL SEOUD, O. A. *Langmuir*, v. 20, p. 9551 2004.

SHIMIZU, S.; PIRES, P. A. R.; LOH, W; EL SEOUD, O. A. *Colloid and Polym. Sci.*, v. 282, p. 1026, 2004.

SHIMIZU, S.; PIRES, P. A. R.; EL SEOUD, O. A. *Langmuir*, v. 19, p. 9645, 2003a.

SHIMIZU, S.; PIRES, P. A. R.; FISH, H.; HALSTEAD, T. K.; EL SEOUD, O. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* V. 5, p. 3498, 2003b.

SHIMIZU, S.; EL SEOUD, O. A. *Colloid and Polym. Sci.* v. 282, p. 21, 2003c.

SHIMIZU, S.; EL SEOUD, O. A. *Langmuir*, v. 19, p. 238, 2003d.

SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRILL, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds.* 5.ed. New York: Wiley, 1991.

SJOBLOM, J.; LINDBERG, R.; FRIBERG, S. E. *Adv. Colloid Interface Sci.*, v.65, p.125, 1996.

SMITH, G. D.; MITTAL,K.L., eds. *Solution Chemistry of Surfactants.* 1.ed. New York: Plenum Press, 1979.

SYMONS, M. C. R. *J. Mol. Structure*, v. 297, p. 133, 1993.

TADA, E.B.; NOVAKI, L. P. ; EL SEOUD, O. A. *Langmuir*, v. 17, p.652, 2001.

TANFORD, C. *The hydrophobic effect: Formation of micelles and biological membranes.* 2.ed. Florida: Krieger, 1991.

TSUBONE, K.; ROSEN, M. J. J Colloid Interface Sci. v. 244, p. 394, 2001.

TSUJIHIRO, M.; JP 05134458 1993 Apud: SCIFINDER SCHOLAR. Disponível em: http://www.cas.org/SCIFINDER/SCHOLAR. Acesso em 12 junho 2002.

UNDERWOOD, A. L.; ANACKER, E. W. *J. Colloid Interface Sci.*, v.100, p.128, 1984a.

UNDERWOOD, A. L.; ANACKER, E. W. *J. Phys. Chem.*, v.88, p.2390, 1984b.

UZU, Y.; SAITO Y.; YOKOI, M. *Bull. Chem. Soc. Japan*, v. 62, p. 1370, 1989.

VERRALL, R. E. *Chem. Soc. Rev.* p. 135, 1995

VOGEL, A. I. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry.* 5. ed. London: Longman, 1989, p. 693.

VIKINGSTAD, E., SKAUGE, A., HOILAND, H. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 66, p. 240, 1978.

VIKINGSTAD, E., SŒTERSDAL, H. *J. Colloid Interface Sci.*, v.77, p. 407, 1980.

YASUMASU, T; NIAGQASHIMA, H. M.; MATSUMO, T.; NAKAGAWA, R., JP 10081900 (1998) Apud: SCIFINDER SCHOLAR. Disponível em: http://www.cas.org/SCIFINDER/SCHOLAR. Acesso em 12 junho 2002.

WHITE, P.; BENSON, G. C. *J. Phys. Chem.*, v. 64, p. 599, 1960.

ZANA, R. J. Colloid Interface Sci. v. 246, p. 182, 2002.

ZANA, R. *J. Colloid Surf.* A v. 27, p. 123. 1997.

ZANA, R. *Adv. Colloid Interface Sci.* v. 57, p. 1, 1995.

ZANA,R., eds. *Surfactant Solutions: New Methods of Investigation.* New York: Marcel Dekker, 1987.

ZANA, R. *J. Colloid Interface Sci.* v. 78, p. 330. 1980.

ZUMAN P.; PATEL, R. *Techniques in Organic Reaction Kinetics.* New York: Wiley, 1984, p. 247.

Apêndice

A1. Obtenção do grau de dissociação micelar, α_{mic}, a partir de medidas de FEM (Gaillon et al., 1999)

Abaixo da cmc, o potencial medido (ΔE_{obs}) se relaciona à concentração pela equação de Nernst (Serjeant, 1984):

$$\Delta E_{obs} = \Delta E^0 - \frac{2{,}3RT}{nF} \log C_{tot} \qquad \text{Equação A.1}$$

Sendo: ΔE_{obs} = potencial medido;

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;

F = constante de Faraday;

C_{tot} = concentração total do tensoativo.

Acima da cmc, a concentração de moléculas de tensoativo livres (monômeros, $[Tens^+]_{livre}$) é:

$$[Tens^+]_{livre} = C_{tot} - N_{ag}\, C_{mic} \qquad \text{Equação A.2}$$

Sendo: $[Tens^+]_{livre}$ = concentração de monômeros do tensoativo;

C_{mic} = concentração de micelas.

A concentração de contra-íons livres, $[Cl^-]_{livre}$, é dada pela Equação A.3:

$$[Cl^-]_{livre} = \alpha_{mic}\, C_{tot} + (1 - \alpha_{mic})\, [Tens^+]_{livre} \qquad \text{Equação A.3}$$

Logo, os valores do potencial medido pelo eletrodo seletivo são dados por:

$$\Delta E' = \Delta E^0 - \frac{2{,}3RT}{nF}\log(\alpha_{mic}C_{tot} + (1-\alpha_{mic})[Tens^+]_{livre}) \qquad \text{Equação A.4}$$

Em concentrações muito acima da cmc, $\alpha_{mic}C_{tot}$ >> $(1 - \alpha_{mic})[Tens^+]_{livre}$, logo:

$$\Delta E \cong \Delta E^0 - \frac{2{,}3RT}{nF}\log(\alpha_{mic}C_{tot}) \qquad \text{Equação A.5}$$

Ou:

$$\Delta E \cong \underbrace{\Delta E^0 - \frac{2{,}3RT}{nF}\log(\alpha_{mic})}_{\Delta E'^0} - \frac{2{,}3RT}{nF}\log C_{tot} \qquad \text{Equação A.6}$$

Os gráfico de ΔE_{obs} versus $\log(C_{tot})$ é composto por duas retas paralelas, uma abaixo e outra acima da cmc (Figura A.1).

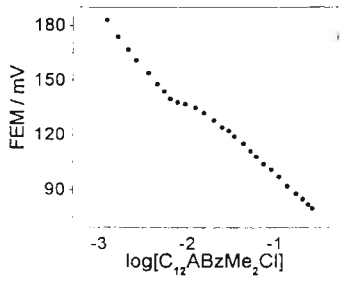


Figura A.1 - Gráfico típico da variação do potencial medido, ΔE_{obs}, em função do $\log[C_{12}ABzMe_2Cl]$

O grau de dissociação, α_{mic}, é calculado pela diferença entre os interceptos das duas retas:

$$\Delta E'^0 - \Delta E^0 = -\frac{2{,}3RT}{nF}\log(\alpha_{mic}) \qquad \text{Equação A.7}$$

A2. Cálculo do número de agregação, N_{ag}, a partir das medidas potenciométricas.

O conjunto de equações empregadas para calcular o número de agregação a partir das medidas potenciométricas é mostrado a seguir (Moroi et al., 1994):

O processo de formação de micelas monodispersas pode ser representado pelo equilíbrio:

$$N_{ag}[Tens^{+}]_{livre} + N_{ci}[Cl^{-}]_{livre} \underset{}{\overset{K_n}{\rightleftharpoons}} C_{mic}^{N_{ag}-N_{ci}} \qquad \text{Equação A.8}$$

Sendo: $[Tens^{+}]_{livre}$ = concentração do cátion do tensoativo livre;

C_{mic} = concentração de micela;

$[Cl^{-}]_{livre}$ = concentração do contra-íon livre;

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

A constante de micelização, K, pode ser escrita como:

$$K = \frac{C_{mic}}{[Tens^{+}]_{livre}^{N_{ag}}[Cl^{-}]_{livre}^{N_{ci}}} \qquad \text{Equação A.9}$$

A Equação A.10 deve ser satisfeita para manter a eletro-neutralidade do meio:

$$[Cl^{-}]_{livre} - [Tens^{+}]_{livre} - (N_{ag} - N_{ci})C_{mic} = 0 \qquad \text{Equação A.10}$$

O balanço de massa do íon tensoativo e do contra-íon é dado por:

$$C_{tot} = [Tens^{+}]_{livre} + N_{ag}C_{mic} \qquad \text{Equação A.11}$$

$$C_{tot} = [Cl^{-}]_{livre} + N_{ci}C_{mic} \qquad \text{Equação A.12}$$

Sendo: C_t = Concentração total do tensoativo

A combinação das Equações A.11 e A.12 resultam em:

$$[Tens^{+}]_{livre} = (1 - \frac{N_{ag}}{N_{ci}})C_{tot} + \frac{N_{ag}}{N_{ci}}[Cl^{-}]_{livre}$$ Equação A.13

$$[Cl^{-}]_{livre} = (1 - \frac{N_{ci}}{N_{ag}})C_{tot} + \frac{N_{ci}}{N_{ag}}[Tens^{+}]_{livre}$$ Equação A.14

K, pode ser calculada a partir da cmc pela equação (Shah et al., 1999):

$$1/K = 2N_{ag}(N_{ag} + N_{ci})(cmc)^{N_{ag}+N_{ci}}$$ Equação A.15

A partir de α_{mic} e de N_{ag}, o número de contra-íons associados à micela, N_{ci}, pode ser calculado (Equação A.16):

$$\alpha_{mic} = \frac{N_{ag} - N_{ci}}{N_{ag}}$$ Equação A.16

De acordo com as equações anteriores, as concentrações de cada espécie química podem ser calculadas a uma certa concentração de tensoativo, desde que sejam fornecidos três parâmetros da micelização: cmc, N_{ag} e α_{mic}. Além disso, é possível calcular um valor de N_{ag} que melhor reproduza matematicamente a curva experimental da variação da concentração de íons Cl^- livres ($[Cl^-]_{livre}$) em função da concentração total de tensoativo (C_{tot}).

Estes 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 Co, Seatle, USA). Nesse "script" a concentração de cada espécie química presente no meio foi calculada iterativamente, mantendo-se fixos os valores da cmc e α_{mic}. Os valores de N_{ag} foram variados até ser obtido o melhor ajuste entre os valores calculados de $[Cl^-]_{livre}$ e os experimentais, pela minimização da soma dos quadrados dos resíduos.

A3. Cálculo do N_{ag} em várias temperaturas

A princípio, o N_{ag} popderia ser calculado a partir de dados de calorimetria usando a lei de massas, da seguinte maneira:

Para um dado valor da constante de formação da micela, K, a concentração de monômeros de tensoativo, $[Tens^+]_{livre}$, e a concentração de micelas, C_{mic}, são calculadas em função da concentração total, C_{tot}, pela iteração da Equação A.17:

$$C_{tot} - [Tens^+]_{livre} = N_{ag}C_{mic} = N_{ag}\, K[Tens^+]_{livre}^{\,Nag} \qquad \text{Equação A.17}$$

Sendo: C_{tot}: concentração total;

$[Tens^+]_{livre}$: concentração de monômeros do tensoativo;

C_{mic}: concentração de micelas;

N_{ag}: Número de agregação;

K: constante de formação da micela.

A relação entre K e $\Delta G°_{mic}$ é dada por:

$$\Delta G_{mic} = -RT \ln K = RT \ln\left(\frac{[Tens^+]_{livre}^{\,Nag}}{C_{mic}}\right) \qquad \text{Equação A.18}$$

Embora existam relatos deste cálculo na literatura, este tratamento não é apropriado para tensoativos iônicos, pois α_{mic}, não é considerado (Paula, et al., 1995). Nesta interação, obtém-se a concentração do monômero, a concentração da micela, K e N_{ag} simultaneamente. Como mostrado no item 4.3.4 na parte de RMN, tal procedimento não fornece um único valor de K e N_{ag}, pois estas duas grandezas estão muito correlacionadas.

Portanto, foi utilizada uma aproximação para calcular o N_{ag} em diferentes temperaturas.

Os valores de N_{ag}, necessários para calcular α_{mic} foram obtidos usando a série $C_n'Me_3Cl$, n = 12, 14 e 16 como modelo (Malliaris et al., 1985), da seguinte maneira:

(i) Calculou-se N_{ag} para $C_{10}Me_3Cl$, em diferentes temperaturas, a partir da dependência linear dos valores de N_{ag} em função do número de carbonos, n_C, para os demais membros da série;

(ii) Para cada tensoativo da série $C_n'Me_3Cl$ foi construído um gráfico de N_{ag} versus T. Estes são lineares, $N_{ag} = a_1 + b_1 T$, sendo (a) e (b) os coeficientes linear e angular, respectivamente;

(iii) Plotou-se os coeficientes lineares de cada tensoativo (a_1 da curva de N_{ag} x T), em função do número de carbonos (a_1 x n_C). O gráfico é linear, fornecendo os seguintes coeficientes:
$N_{ag} = -158.94 + 18.32n_C$;

(iv) O mesmo foi feito com os coeficientes angulares (b_1 x n_C):
$N_{ag} = 1.03 - 0.125n_C$;

(v) Os coeficientes lineares e angulares calculados nos pontos (iii) e (iv) resultam na Equação A.19, que descreve a dependência do N_{ag} dos tensoativos da série $C_n'Me_3Cl$ com o número de carbonos (da cadeia hidrofóbica) e com a temperatura.

$$N_{ag} = -158,94 + 18,32\ n_C + (1,03 - 0,125\ n_C)\ T \qquad \text{Equação A.19}$$

(vi) Foi considerado que os tensoativos das séries C_nABzMe_2Cl e C_nAMe_3Cl obedecem a Equação A.19, a partir da qual os valores de N_{ag} para os tensoativos destas séries, foram calculados em diferentes temperaturas.

A validade desta aproximação foi verificada por medidas de espalhamento de luz para $C_{14}ABzMe_2Cl$ e $C_{14}AMe_2Cl$, na presença de 0,01 mol L^{-1} de NaCl, em diferentes temperaturas (detalhes no item A.4). Os resultados obtidos (N_{ag} = 128, 122, 118 e 107, a 15, 25, 35 e 45 °C, respectivamente para $C_{14}ABzMe_2Cl$ e 106, 107, 86, e 74 para $C_{14}AMe_3Cl$) apresentam uma dependência linear com a temperatura, sendo os coeficientes lineares iguais a 139 e 112 e os angulares iguais a -0.7 e -0,7 para $C_{14}ABzMe_2Cl$ e $C_{14}AMe_2Cl$, respectivamente. Os correspondentes coeficientes para $C_{14}Me_3Cl$ são: 94 e -0,74, respectivamente.

A concordância entre os valores dos coeficientes angulares é satisfatória, indicando que o N_{ag} destas séries possuem uma dependência similar com a temperatura. Os coeficientes lineares obtidos para os tensoativos contendo o grupo 2-amidoetila são maiores, pois as experiências de espalhamento de luz foram realizadas em solução salina, o que resulta em N_{ag} maiores que em água pura.

A4. Espalhamento estático de luz

Introdução

Na presente Tese, medidas de espalhamento estático de luz foram usadas para determinar os valores de N_{ag} dos tensoativos $C_{14}ABzMe_2Cl$ e $C_{14}AMe_2Cl$, conforme descrita no item A.3.

O espalhamento estático de luz fornece 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.

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.

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 A.20 (Hiemenz, 1986).

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_m} + 2B_{est}c \qquad \text{Equação A.20}$$

Sendo:

$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{N_{AV}\lambda^4} \qquad \text{Equação A.21}$$

$$R_\theta = \frac{i_s r^2}{I_0} \qquad \text{Equação A.22}$$

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;

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 (Figura A.3). A intersecção deste gráfico ($C \rightarrow 0$) 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.

Resultados

As determinações da cmc e de N_{ag}, dos tensoativos $C_{14}ABzMe_2Cl$ e $C_{14}AMe_3Cl$, em presença 0,01 mol L^{-1} de NaCl, foram realizadas medindo-se a intensidade de luz espalhada a 90° em diferentes concentrações de tensoativo. Foi utilizado um programa desenvolvido no laboratório, para a aquisição e tratamento dos dados.

Os gráficos da variação da intensidade de luz espalhada (I_s) em função da concentração de tensoativo são compostos por duas retas com intercessão na cmc Figura A.2.

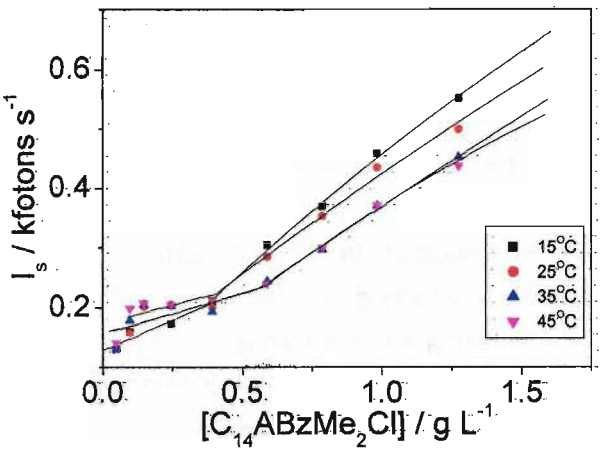


Figura A.2 – Exemplo típico da variação da intensidade de luz espalhada em função [C_{14}ABzMe$_2$Cl] em várias temperaturas.

Os valores de (I_s – $I_{s,cmc}$) em função de (c_{Tens} – cmc) na faixa de concentração de 0,05 a 1,5 e 0,5 a 4 g L^{-1} para C_{14}ABzMe$_2$Cl e C_{14}AMe$_3$Cl, respectivamente, foram utilizados para a obtenção da massa molar das micelas usando o tratamento de dados proposto por Debye (Hiemenz et al., 1997). Um exemplo do gráfico de Debye aparece na Figura A.3. O número de agregação, N_{ag} foi obtido dividindo-se a massa molar da micela pela massa molar do tensoativo (monômero).

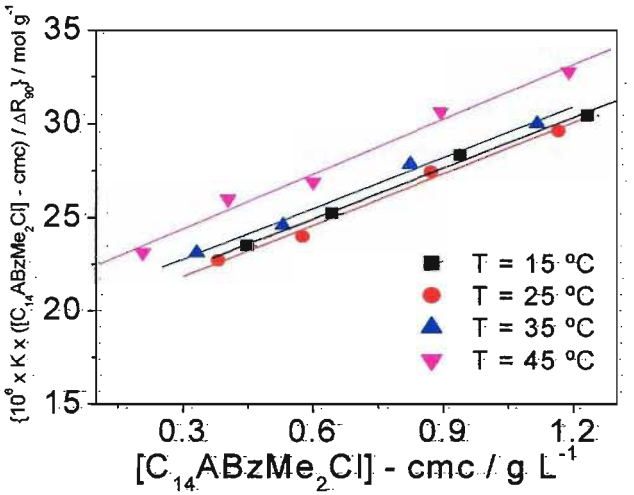


Figura A.3 - Gráfio de Debye para C_{14}ABzMe$_2$Cl

O espalhamento de luz de moléculas em solução ocorre, entre outros fatores, devido a 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, uma redução da intensidade de luz espalhada. As interações eletrostáticas entre as partículas podem ser reduzidas através da adição de eletrólitos, que produzem uma compressão da dupla camada elétrica (Hiemenz, 1986). Para isto, o "solvente" utilizado no presente trabalho foi NaCl a 0,01 mol/L.

No entanto, a presença de eletrólitos aumenta o N_{ag} das micelas, além de alterar o valor de α_{mic} (Hiemenz, 1986) e diminuir a cmc, como pode ser observado na segunda coluna da Tabela A.1. Isso ocorre devido ao decréscimo da repulsão eletrostática entre os grupos iônicos na micela (Rosen, 1989).

Tabela A.1 – Resultados do espalhamento estático de luz para $C_{14}ABzMe_2Cl$ e $C_{14}AMe_3Cl$, em 0,01 mol L^{-1} NaCl

T, °C	10^3 x cmc, mol L^{-1} [a]	N_{ag}	10^2 x B_{est}, [b] cm^3 mol g^{-1}
15	0,80 (1,4)	128	1,0
25	0,95 (1,3)	122	0,93
35	1,1 (1,5)	118	0,91
45	1,4 (1,7)	107	0,93
15	1,8 (3,6)	106	0,74
25	2,0 (3,3)	107	0,89
35	1,6 (3,1)	86	1,0
45	2,6 (3,4)	74	0,35

a- Valores entre parênteses foram determinados por calorimetria na ausência de NaCl.

b- B_{est} é o segundo coeficiente virial.

A5. Gráficos

A5.1. Tensão superficial

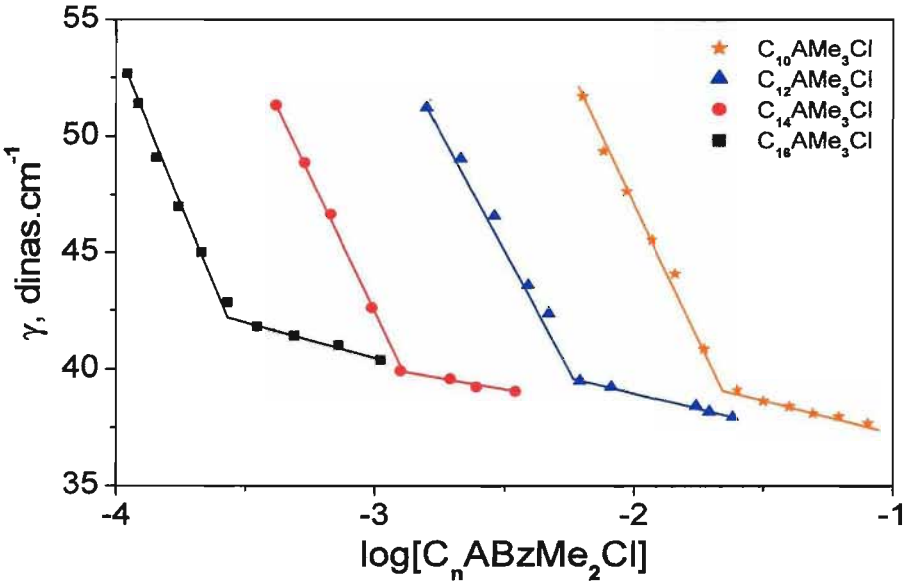


Figura A.4 – Curva de tensão superficial em função do log[C_nABzMe_2Cl]

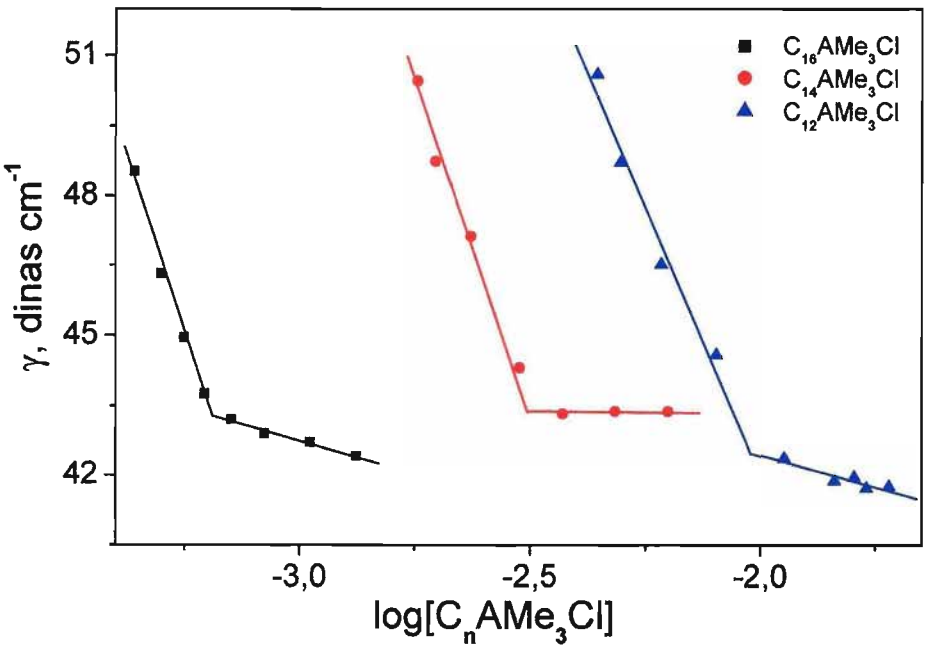


Figura A.5 – Curva de tensão superficial em função do log[C_nAMe_3Cl]

A5.2. Potenciometria, FEM

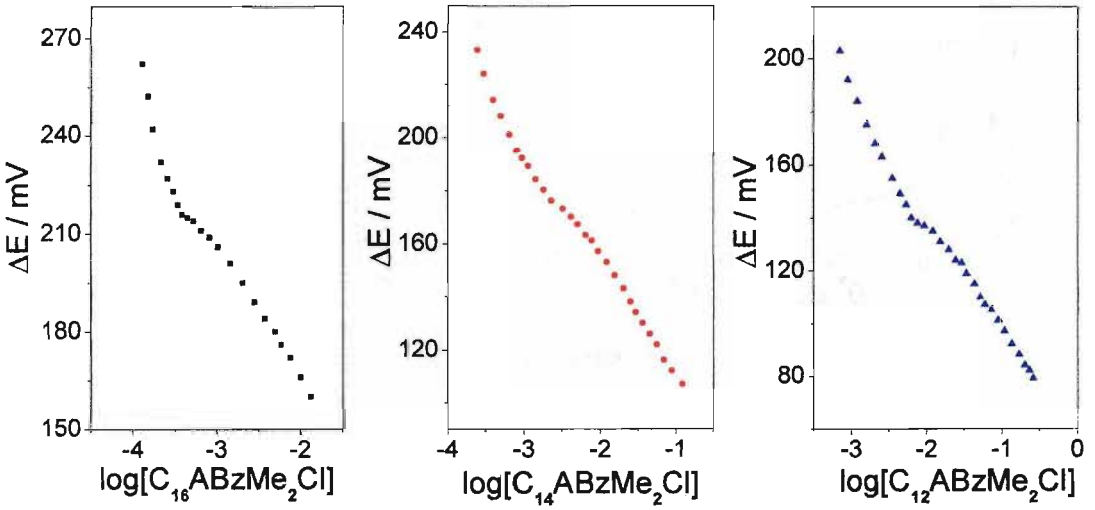


Figura A.6 – Curva de tensão superficial em função do log[C_nABzMe_2Cl]

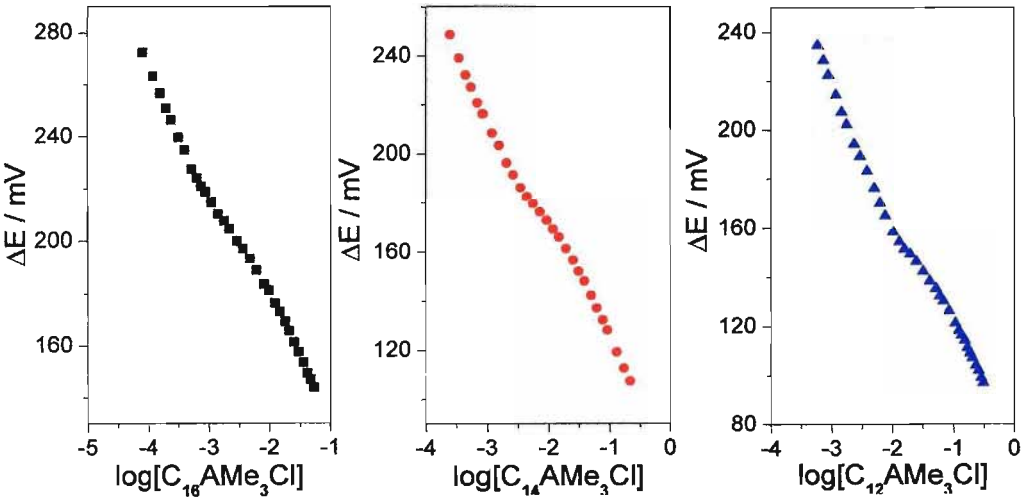


Figura A.7 – Curva de tensão superficial em função do log[C_nAMe_3Cl]

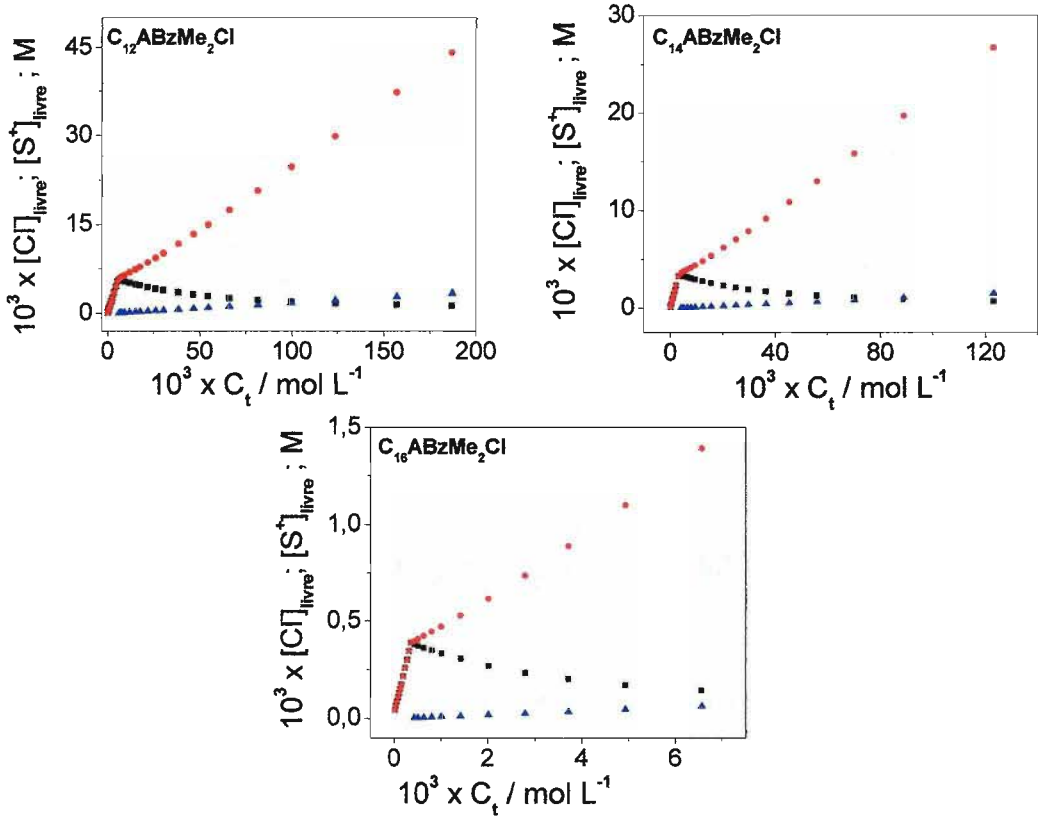


Figura A.8 – Dependência das concentrações do contra-íon livre, $[Cl^-]_{livre}$ (●), do cátion livre, $[S^+]_{livre}$ (■), e da molaridade iônica média do tensoativo, ($M_{livre} = [Cl^-]_{livre} \times [S^+]_{livre})^{0.5}$ (▲), em função da [tensoativo] da série C_nABzMe_2Cl.

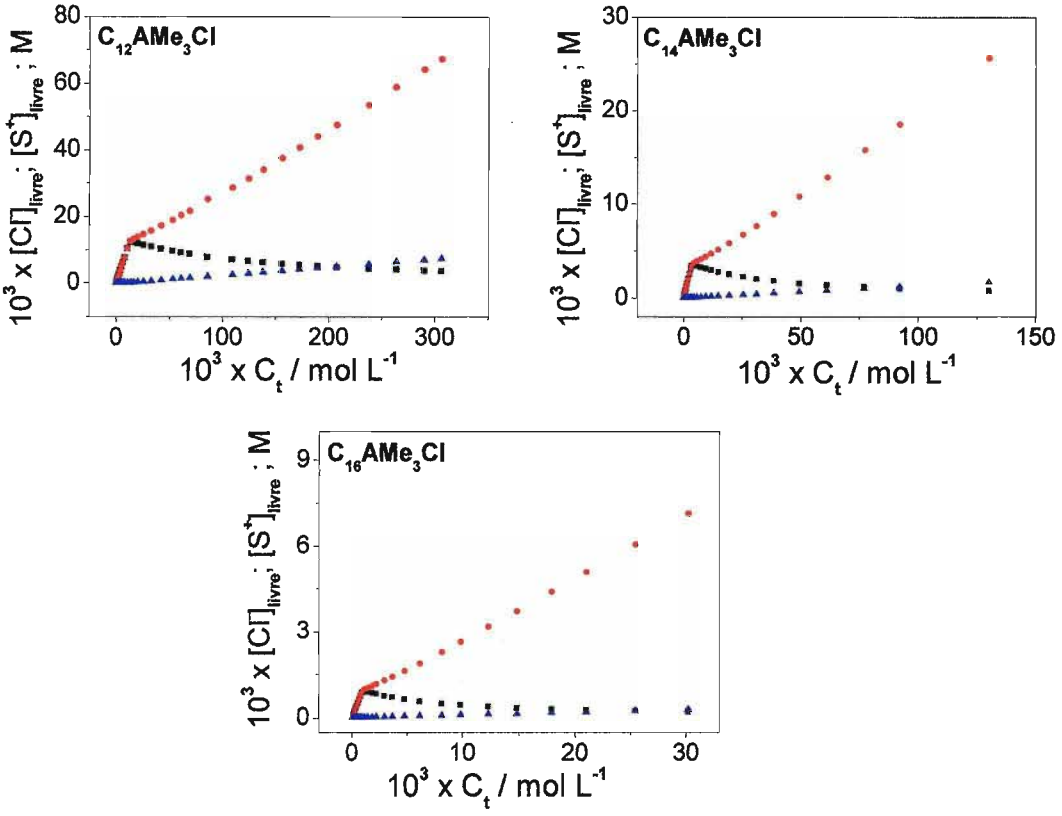


Figura A.9 – Dependência das concentrações do contra-íon livre, $[Cl^-]_{livre}$ (●), do cátion livre, $[S^+]_{livre}$ (■), e da molaridade iônica média do tensoativo, (M_{livre} = $[Cl^-]_{livre}$ x $[S^+]_{livre})^{0.5}$ (▲), em função da [tensoativo] da série C_nAMe_3Cl.

A5.3. Ressonância Magnética Nuclear

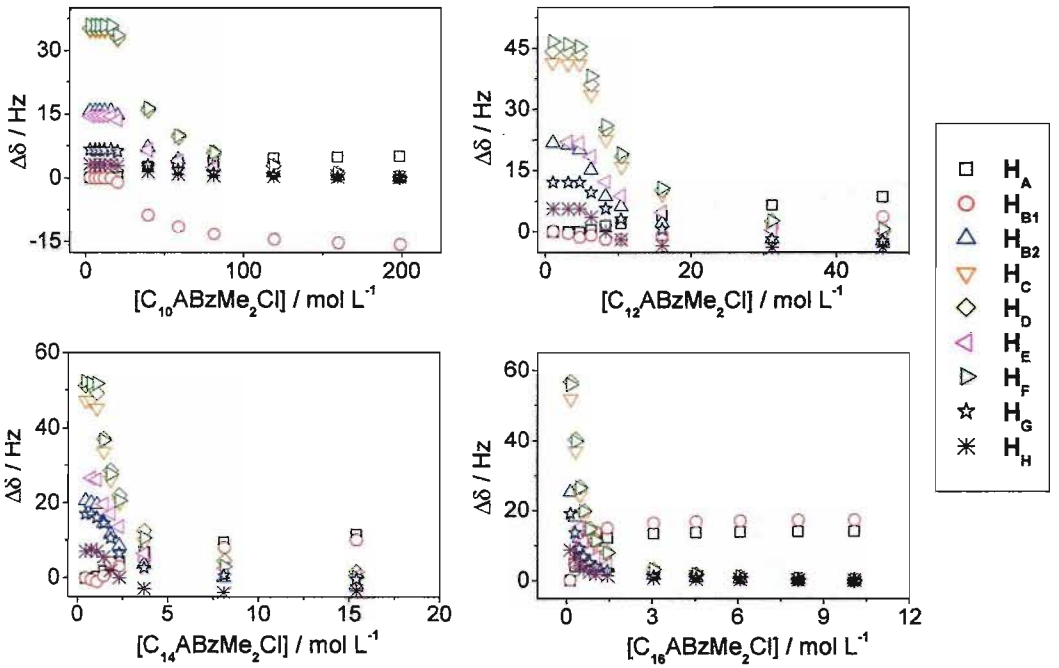


Figura A.10 – Curva típica da dependência dos deslocamentos químicos em função da [tensoativo] para os tensoativos da série C_nABzMe_2Cl. $\Delta\delta = \delta_{obs} - \delta_x$, sendo δ_x o valor do menor deslocamento químico observado.

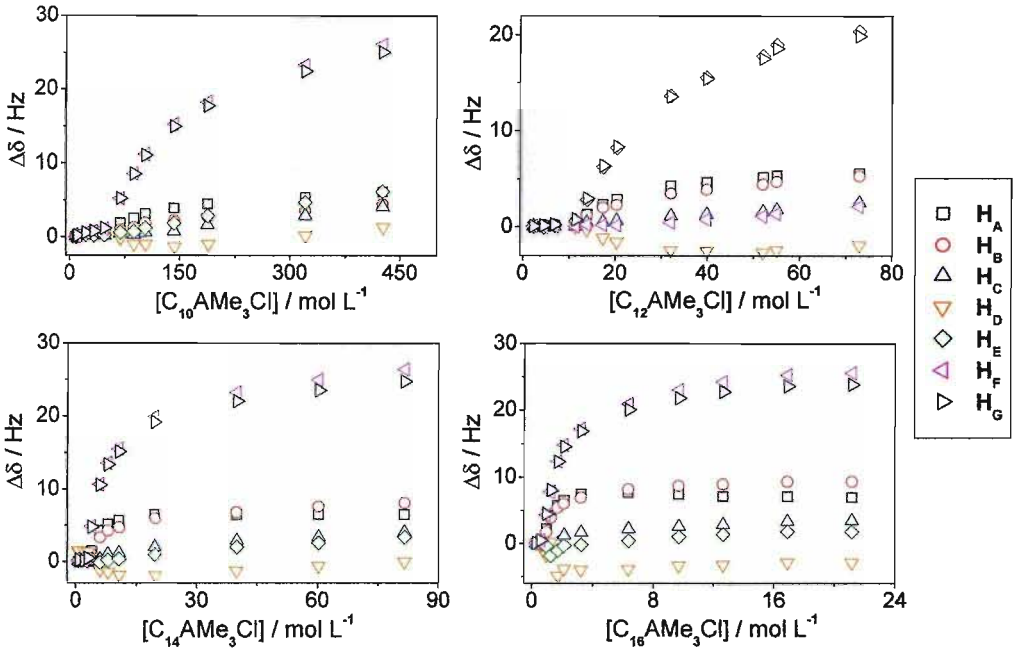


Figura A.11 – Curva típica da dependência dos deslocamentos químicos em função da [tensoativo] para os tensoativos da série C_nAMe_3Cl. $\Delta\delta = \delta_{obs} - \delta_x$, sendo δ_x o valor do menor deslocamento químico observado.