UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Tiago Luiz Ferreira

Estudos de sistemas micelares usando voltametria com microeletrodos

São Paulo
Data do depósito na SPG:
04/07/2008

Tiago Luiz Ferreira

Estudos de sistemas micelares usando voltametria com microeletrodos

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química (Química Analítica)

Orientador: Prof. Dr. Mauro Bertotti

São Paulo
2008

Tiago Luiz Ferreira

Estudos de sistema micelares usando voltametria com microeletrodos

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química (Química Analítica)

Aprovado em: _____.

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Acreditando obter algum entendimento sobre a essência da vida, Tsui-Yen deixou o monastério ainda jovem e viajou através da China. Ele retornou após muitos anos e então seu velho mestre o perguntou: “Conte-me sobre a essência da vida!” Tsui-Yen respondeu: “Quando não há nuvens sobre a montanha, a luz da lua atravessa a superfície do lago”. O mestre olhou para o seu discípulo com raiva: “Você está ficando velho, seu cabelo está branco, lhe restam poucos dentes na boca e ainda não entendeu nada sobre a essência da vida.” Tsui-Yen abaixou seus olhos, lágrimas escorreram por sua face. Após alguns minutos ele perguntou: “Mestre, por favor, diga-me sobre a essência da vida.” “Quando não há nuvens sobre a montanha,” respondeu o mestre, “a luz da lua atravessa a superfície do lago!”

(tradicional Koan chinês)

Aos meus pais, Odete e Odair

Ao meu irmão, Fernando

À minha esposa, Helena

Ao Prof. Mauro Bertotti
Pelos ensinamentos transmitidos
Pela paciência, confiança e atenção dispensadas
E pela amizade

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Omar Abou El Seoud, pelas longas conversas sobre tensoativos, micelas e afins. Por ceder amostras de tensoativos sem as quais este projeto não teria sido desenvolvido.

Ao Prof. Dr. Roberto Tokoro, pelas conversas quase que diárias e por todo conhecimento que me passou durante este tempo no laboratório.

Ao Prof. Dr. Eduardo Mathias Richter, por ter cedido as microestruturas geradoras-coletoras que foram usadas nos estudos sobre o cálculo do coeficiente de difusão do ferrocínio.

À Profª Drª Susana Inês Córdoba de Torresi e ao Prof. Dr. Reinaldo Camino Bazito, pelas críticas e apontamentos durante meu exame de qualificação.

Aos amigos do Laboratório de Sensores Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos, Thiago, Maiara, Juan, Roselyn, Ana, Bruno, Fernanda, Eric e aos antigos membros do grupo, Denise, Valber, Dennys, José Roberto, Luís, Vânia, Alexandra, Fernanda, Renato, Eduardo, Lúcio, Audrei, Bianca, pela alegria do convívio.

Ao Bruno, pela síntese e purificação do brometo de decil trimetil amônio.

Ao Paulo e ao César, pelo auxílio com os tensoativos.

Às técnicas, Cristina e Lúcia, por toda ajuda no laboratório e pelas conversas descontraídas.

Aos irmãos de som, Ricardo e Ivã, do BR66.

Aos meus amigos que por serem tantos não vou enumerá-los aqui.

À toda a minha família, que depois do meu casamento ficou enorme.

Resumo

Neste trabalho são apresentados resultados sobre o uso da voltametria com microeletrodos para o estudo de sistemas micelares. Estes estudos se basearam na obtenção de coeficientes de difusão de micelas em solução aquosa. Para tanto, o ferroceno foi utilizado como sonda eletroativa, haja vista que esta molécula é pouco solúvel em água e possui grande afinidade pelo interior micelar.

A partir de experimentos envolvendo o tensoativo brometo de hexadecil trimetil amônio (C_{16}TABr) pôde-se calcular parâmetros como o coeficiente de difusão do agregado na concentração micelar crítica e o coeficiente de interação intermicelar com a aplicação dos dados de coeficiente de difusão obtidos pela teoria de interação linear. O coeficiente de interação intermicelar permitiu a estimativa da concentração de eletrólito necessária para a mudança morfológica da micela (micela esférica para micela alongada). O raio hidronâmico da micela foi o calculado a partir da relação Stokes-Einstein. Um estudo complementar envolveu a adição de n-decanol à solução de tensoativo, e comparações dos coeficientes de difusão obtidos na presença e na ausência do álcool foram efetuadas.

Estudos subseqüentes foram realizados empregando outros tensoativos (C_{14}TABr, C_{12}TABr e C_{10}TABr) com a finalidade de verificar a dependência do coeficiente de difusão micelar com o comprimento da cauda hidrofóbica da molécula do tensoativo. A influência de outros parâmetros como o raio hidrodinâmico e a concentração de eletrólito necessária para a transição morfológica com o comprimento da cauda hidrofóbica também foi estudada.

Em experimentos voltamétricos envolvendo a oxidação eletroquímica do ferroceno em meio de C_{16}TABr e de SDS (dodecil sulfato de sódio) foi verificado que o sinal anódico ocorre em potenciais menos positivos em soluções de SDS, fato justificado pela interação da micela de SDS, negativamente carregada, com a superfície do eletrodo positivamente carregado.

A investigação da interação do produto de oxidação eletroquímica do ferroceno, o íon ferrocínio, com as micelas de C_{16}TABr foi realizada em experimentos envolvendo uma microestrutura geradora-coletora. Esta estrutura consiste em dois eletrodos de área similar separados por um canal de espessura micrométrica. A utilização deste dispositivo possibilitou a obtenção do coeficiente de difusão do ferrocínio e, a partir deste dado, foi possível fazer inferências sobre a afinidade deste íon pelo interior micelar.

Palavras-chave: Voltametria, microeletrodos, coeficiente de difusão, tensoativos, micela.

Abstract

Voltammetry with platinum disc microelectrodes was employed to gain information on diffusion coefficients, D, of micelles in aqueous solution. Owing to the low solubility in water and high affinity for the micellar core, ferrocene was used as electroactive probe.

Diffusion coefficients of hexadecyl trimethyl ammonium bromide (C_{16}TABr) were determined in solutions containing the surfactant in different concentrations and the data were fitted according to the linear interaction theory. This procedure allowed the diffusion coefficient at the critical micelle concentration to be found, as well as the intermicellar interaction parameter. The latter was used to estimate the minimum concentration of electrolyte that promotes morphological changes in the micelles (sphere to rod transition). The micellar hydrodynamic radius was calculated by using the Stokes-Einstein equation. A complementary study involved the addition of n-decanol to surfactant solutions and the diffusion coefficient was compared with the one obtained in the absence of the fatty alcohol.

Experiments were also performed in solutions containing other surfactants (C_{14}TABr, C_{12}TABr e C_{10}TABr) to investigate the dependence of D on the length of the hydrophobic tail. The influence of the hydrodynamic radii and supporting electrolyte concentration for the sphere to rod transition on the surfactant tail was also studied.

A brief study on the electrochemical oxidation of ferrocene at two different micellar media (C_{16}TABr and SDS – sodium dodecyl sulfate) was done. The voltammetric experiments showed that the anodic process occurs at less

positive potentials in solutions containing SDS and a likely explanation involves the electrostatic interaction between the micelle and the electrode surface.

Experiments with a homemade twin-electrode thin-layer cell (TETLC) were performed in order to evaluate the interaction of ferrocinium, the product of ferrocene oxidation, with C_{16}TABr micelles. The diffusion coefficient of ferrocinium was obtained and the affinity of this generated electroactive species with the micellar core was discussed.

Keywords: Voltammetry, microelectrodes, diffusion coefficient, surfactants, micelle.

Índice de Figuras

Figura 1 *– Regimes de difusão de um eletrodo convencional e de um microeletrodo em tempos longos. 8*

Figura 2 *– Representação pictorial dos fenômenos de interdifusão (A) e intradifusão (B), onde ∇c representa o vetor gradiente de concentração, (●) representa uma molécula e (●) uma molécula marcada radioativamente. 12*

Figura 3 *– Estruturas moleculares dos tensoativos: brometo de cetil trimetil amônio ($C_{16}TABr$), dodecil sulfato de sódio (SDS) e Triton X-100, respectivamente. 13*

Figura 4 *– Representação de uma micela circular típica (A) e de micela cilíndrica (B). 15*

Figura 5 *– Esquema da metodologia usada para a determinação do coeficiente de difusão micelar do $C_{16}TABr$. 26*

Figura 6 *– Voltamogramas cíclicos registrados em solução de $[Fe(CN)_6]^{-3}$ 0,025 mol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} para diversos microeletrodos ($v = 5$ mV s^{-1})..... 27*

Figura 7 *– Dependência da corrente limite com o raio dos microeletrodos para dados retirados dos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 6. ..... 28*

Figura 8 *– Voltamograma cíclico realizado em solução de ferroceno 0,0015 mol L^{-1} em $C_{16}TABr$ 0,15 mol L^{-1} para microeletrodo de 25 μm de raio ($v = 5$ mV s^{-1}). O gráfico menor mostra a dependência da corrente limite com o raio do microeletrodo para voltamogramas registrados nesta solução. 29*

Figura 9 *– Dependência do potencial com o log (I/I_L-I), usado para calcular o $E_{1/2}$ e o número de elétrons envolvidos no processo ($r = 0,996$). 30*

Figura 10 *– Voltamogramas cíclicos obtidos em soluções de ferroceno/$C_{16}TABr$ usando microeletrodo de platina ($r = 25$ μm). As concentrações de $C_{16}TABr$ e*

ferroceno são dadas em mol L^{-1}, respectivamente: 0,20/0,0020 (A); 0,17/0,0017 (B); 0,15/0,0015 (C); 0,12/0,0012 (D); 0,10/0,0010 (E); 0,07/0,0007 (F); 0,05/0,0005 (G). 31

***Figura 11** – Dependência da corrente limite e do coeficiente de difusão micelar do C_{16}TABr em função da concentração do tensoativo..... 32*

***Figura 12** – Dependência do coeficiente de difusão micelar do C_{16}TABr com a concentração de KCl para as seguintes concentrações de C_{16}TABr e ferroceno, respectivamente: (■) 0,05/0,0005; (●) 0,10/0,0010 e (▲) 0,15/0,0015 mol L^{-1} 34*

***Figura 13** – Dependência do coeficiente de difusão micelar do C_{16}TABr com a concentração de tensoativo em diferentes concentrações de KCl. 35*

***Figura 14** – Dependência do coeficiente de interação intermicelar (K_D) com a concentração de KCl em meio de C_{16}TABr. 36*

***Figura 15** – Dependência do coeficiente de difusão micelar do C_{16}TABr com a concentração de eletrólito: KBr (■), KCl (●) e KF(▲)). [C_{16}TABr] = 0,05 mol L^{-1}. 38*

***Figura 16** – Dependência do coeficiente de difusão micelar do C_{16}TABr com a concentração de KBr para as seguintes concentrações de C_{16}TABr e ferroceno, respectivamente: (■) 0,05/0,0005; (●) 0,10/0,0010; (▲) 0,15/0,0015 mol L^{-1}... 39*

***Figura 17** – Dependência do coeficiente de difusão micelar do C_{16}TABr com a concentração de tensoativo em diferentes concentrações de KBr. 40*

***Figura 18** – Dependência do coeficiente de interação intermicelar (k_D) com a concentração de KBr em meio de C_{16}TABr. 41*

***Figura 19** – Voltamogramas registrados em solução de C_{16}TABr 0,2 mol L^{-1} contendo ferroceno na concentração de 0,002 mol L^{-1}. usando um microeletrodo de disco de platina (r = 10 μm). As concentrações de decanol*

são: (—) 0; (—) 0,01 e (—) 0,05 mol L^{-1}. Velocidade de varredura de potencial: 50 mV s^{-1}. 44

***Figura 20** – Estrutura molecular do n-decanol. 44*

***Figura 21** – Representação pictorial do efeito da solubilização do n-decanol em solução de C_{16}TABr. 45*

***Figura 22** – Dependência do coeficiente de difusão da micela de C_{16}TABr na presença de n-decanol em função da concentração de KBr. As concentrações, em mol L^{-1} de C_{16}TABr, ferroceno e n-decanol são, respectivamente: 0,05/0,0005/0,0025, (▲); 0,10/0,0010/0,0050, (●); 0,15/0,0015/0,0075 (■). ... 46*

***Figura 23** – Dependência do coeficiente de difusão da micela de C_{16}TABr na presença de n-decanol em função da concentração de C_{16}TABr em 3 concentrações diferentes de KBr: (—) 0; (—) 0,006 e (—) 0,010 mol L-1. ..... 47*

***Figura 24** – Dependência do parâmetro de interação intermicelar no sistema C_{16}TABr/decanol em função da concentração de KBr. 48*

***Figura 25** – Estrutura molecular dos tensoativos citados na Tabela 4. ..... 51*

***Figura 26** – Voltamogramas cíclicos obtidos em soluções de ferroceno/C_{14}TABr usando microeletrodo de Pt (r = 14 μm). As concentrações de C_{14}TABr e ferroceno são dadas em mol L^{-1}, respectivamente: 0,111/0,00145; 0,093/0,00120; 0,083/0,00110; 0,074/0,00095. ..... 53*

***Figura 27** - Dependência do coeficiente de difusão micelar do C_{14}TABr com a concentração de NaBr para as seguintes concentrações de C_{14}TABr e ferroceno, respectivamente: (▲) 0,111/0,00145; (●) 0,102/0,00133 e (■) 0,074/0,00095 mol L^{-1} 54*

***Figura 28** – Dependência do coeficiente de difusão micelar do C_{14}TABr com a concentração de tensoativo em diferentes concentrações de NaBr. 55*

Figura 29 *- Dependência do coeficiente de interação intermicelar (k_D) com a concentração de NaBr em meio de C_{14}TABr..... 57*

Figura 30 *– Voltamogramas cíclicos obtidos em soluções de ferroceno/C_{12}TABr usando microeletrodo de platina (r = 12 μm), As concentrações de C_{12}TABr e ferroceno são dadas em mol L^{-1}, respectivamente: 0,28/0,0047; 0,20/0,0033; 0,16/0,0026. ..... 58*

Figura 31 *- Dependência do coeficiente de difusão micelar do C_{12}TABr com a concentração de KCl para as seguintes concentrações de C_{12}TABr e ferroceno, respectivamente: (▲) 0,20/0,0033; (●)0,16/0,0026 e (■) 0,28/0,0047 mol L^{-1}. 59*

Figura 32 *– Dependência do coeficiente de difusão micelar do C_{12}TABr com a concentração de tensoativo em diferentes concentrações de NaBr..... 60*

Figura 33 *- Dependência do coeficiente de interação intermicelar (k_D) com a concentração de NaBr em meio de C_{12}TABr..... 62*

Figura 34 *– Espectros registrados em soluções de C_{12}TABr 0,32 mol L^{-1} +ferroceno 5,43 mmol L^{-1} e C_{10}TABr 0,828 mol L^{-1} e concentração desconhecida de ferroceno. 63*

Figura 35 *– Voltamogramas cíclicos obtidos em soluções de ferroceno/C_{10}TABr usando microeletrodo de platina (r = 12 μm), As concentrações de C_{10}TABr e ferroceno são dadas em mol L^{-1}, respectivamente: 0,828/0,012; 0,690/0,010; 0,552/0,008; 0,414/0,006. ..... 63*

Figura 36 *– Dependência do coeficiente de difusão micelar do C_{10}TABr com a concentração de KCl para as seguintes concentrações de C_{10}TABr e ferroceno, respectivamente: (■)0,828/0,012; (●)0,690/0,010; (▲)0,552/0,008; (♦)0,414/0,006 mol L^{-1}. 64*

Figura 37 *– Dependência do coeficiente de difusão micelar do C_{10}TABr com a concentração de tensoativo em diferentes concentrações de NaBr..... 65*

Figura 38 *– Dependência do coeficiente de interação intermicelar (k_D) com a concentração de NaBr em meio de C_{10}TABr..... 66*

Figura 39 *– Dependência dos parâmetros apresentados na Tabela 9 com o comprimento da cauda hidrofóbica dos tensoativos estudados. Em preto estão representados os dados obtidos via voltametria com microeletrodos. Em vermelho, teóricos. 69*

Figura 40 – *Dependência do logaritmo da concentração de brometo necessária para a transição morfológica da micela com o comprimento da cauda hidrofóbica do tensoativo..... 71*

Figura 41 *– Voltamogramas registrados em solução de SDS 0,15 mol L^{-1} na ausência de ferroceno (—) e contendo ferroceno na concentração de 0,0015 mol L^{-1} (—) usando um microeletrodo de disco de ouro (r = 12,5 μm). Velocidade de varredura de potencial: 50 mV s^{-1}..... 72*

Figura 42 *– Voltamogramas registrados em diferentes soluções de SDS/ferroceno respectivamente (—) 0,15/0,0015; (—) 0,10/0,0010 e (—) 0,05/0,0005 mol L^{-1} usando um microeletrodo de disco de ouro (r = 12,5 μm). Velocidade de varredura de potencial: 50 mV s^{-1}..... 73*

Figura 43 *– Voltamogramas registrados em solução de SDS 0,15 mol L^{-1} contendo ferroceno na concentração de 0,0015 mol L^{-1} usando um microeletrodo de disco de ouro (r = 12,5 μm). As concentrações de NaBr são: (—) 0; (—) 0,008 e (—) 0,040 mol L^{-1}. Velocidade de varredura de potencial: 50 mV s^{-1}. 74*

Figura 44 *– Voltamogramas registrados em solução de SDS 0,15 mol L^{-1}(—) e $C_{16}TABr$ 0,15 mol L^{-1} (—), ambas contendo ferroceno na concentração de 0,0015 mol L^{-1} usando um microeletrodo de disco de ouro (r = 12,5 μm). Velocidade de varredura de potencial: 50 mV s^{-1}..... 75*

Figura 45 *– Ilustração da superfície de um eletrodo rotativo de disco-anel..... 76*

Figura 46 *– Voltamogramas registrados em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,070 mol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} usando eletrodo rotativo de disco-anel de carbono vítreo. As velocidades de rotação do eletrodo são: (—) 100; (—) 400; (—) 900; (—) 1600; (—) 2500; (—) 3600 e (—) 4900 rpm. Potencial no anel: 0,5 V. Velocidade de varredura de potencial: 50 mV s^{-1}..... 77*

Figura 47 *– Dependência da corrente-limite do disco (■) e do anel (●) em função da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo para solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,070 mol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1}. 78*

Figura 48 *– Voltamogramas registrados em solução de $C_{16}TABr$ 0,15 mol L^{-1} contendo ferroceno na concentração de 0,0015 mol L^{-1} usando eletrodo rotativo de disco-anel de carbono vítreo. As velocidades de rotação do eletrodo são: (—) 400; (—) 900; (—) 1600; (—) 2500 e (—) 3600 rpm. Potencial no anel: 0 V. Velocidade de varredura de potencial: 50 mV s^{-1}..... 80*

Figura 49 *– Dependência da corrente-limite do disco (■) e do anel (●) em função da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo para solução de ferroceno 0,0015 mol L^{-1} em $C_{16}TABr$ 0,15 mol L^{-1}. 81*

Figura 50 *– Representação da microestrutura geradora-coletora. a-) Entrada da solução de trabalho e b-) saída do fluxo, onde os eletrodos de referência e auxiliar são colocados. 83*

Figura 51 *– Voltamogramas registrados em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,001 mol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} usando microestrutura geradora-coletora. Velocidade de varredura de potencial: 50 mV s^{-1}. 84*

Figura 52 *- Representação da difusão de espécies eletroquimicamente geradas (A e B) na microestrutura utilizada entre os eletrodos gerador (W1) e coletor (W2), separados pela distância d. 85*

Figura 53 *– Sinal de excitação do experimento cronoamperométrico em W1 (A). Curvas cronoamperométricas obtidas em W1 e W2 utilizando-se solução de $Fe(CN)_6^{3-}$ 1 mmol L^{-1} + KCl 0,1 mol L^{-1} em duas condições diferentes: W2 em circuito aberto (B) e W2 polarizado em 0,5 V (C). Espaçamento entre os eletrodos de (37 ± 2) µm. 87*

Figura 54 *– Dependência do tempo com a corrente no eletrodo coletor (W2) durante a geração de $Fe(CN)_6^{4\cdot}$, Espaçamento entre os eletrodos de (37 ± 2) µm. Outras condições experimentais vide Figura 53C. 89*

Figura 55 *– Dependência do tempo com a corrente no eletrodo coletor (W2) durante a geração de $Fe(CN)_6^{4-}$ para duas estruturas com diferentes distâncias entre os eletrodos ((36 ± 2) (–) e (65 ± 3) (–) µm). Outras condições experimentais vide Figura 53C. 90*

Figura 56 *– Dependência do tempo com a corrente registrada no eletrodo coletor após a geração de $Fe(CN)_6^{4-}$ a partir de $Fe(CN)_6^{3-}$ 1 mmol L^{-1} + KCl 0,1 mol L^{-1} antes (a) e após a adição de glicerol (10 (b), 30 (c) 60 (d) e 70 (d) %, m/v). Distância entre os eletrodos = (55 ± 3) µm. Outras condições experimentais vide Figura 53C. A Figura menor mostra a dependência de D com 1/η. 93*

Figura 57 *– Dependência do tempo com a corrente registrada no eletrodo coletor (polarizado em 0,0 V) após a geração de ferrocínio em W1 em t = 10,0 s (polarizado em 0,5 V) em uma solução contendo ferroceno 1,5 mmol* L^{-1} *+* C_{16}*TABr 0,15 mol* L^{-1} *(A). Dependência do tempo com a corrente registrada no eletrodo coletor (polarizado em 0,5 V) após a geração de ferroceno em W1 em t = 30,0 s (em 0,5 V) em uma solução contendo ferroceno 1,5 mmol* L^{-1} *+* C_{16}*TABr 0,15 mol* L^{-1} *(B). Os esquemas mostram os processos eletroquímicos e difusionais das espécies, os círculos cinzas e brancos representam ferroceno e ferrocínio, respectivamente. Distância entre os eletrodos = (55 ± 3)* μ*m. 95*

Índice de Tabelas

Tabela 1 *– Parâmetros calculados a partir do estudo do sistema micelar* C_{16}*TABr/KCl. 37*

Tabela 2 *– Parâmetros calculados a partir do estudo do sistema micelar* C_{16}*TABr/KBr. 41*

Tabela 3 *– Parâmetros calculados a partir do estudo do sistema micelar* C_{16}*TABr/n-decanol/KBr. 47*

Tabela 4 *– Fronteira da transição morfológica de micelas esféricas – micelas alongadas para diferentes tipos de tensoativos catiônicos. 50*

Tabela 5 *– Número de agregação na concentração micelar crítica para alguns tensoativos. 52*

Tabela 6 *– Valores de coeficiente de difusão micelar na CMC e do parâmetro de interação intermicelar obtidos em soluções micelares de* C_{14}*TABr em diferentes concentrações de NaBr. 55*

Tabela 7 *– Valores de coeficiente de difusão micelar na cmc e do parâmetro de interação intermicelar obtidos em soluções micelares de* C_{12}*TABr em diferentes concentrações de NaBr. 61*

Tabela 8 *– Valores de coeficiente de difusão micelar na cmc e do parâmetro de interação intermicelar obtidos em soluções micelares de* C_{10}*TABr em diferentes concentrações de NaBr. 65*

Tabela 9 *– Valores de raio hidrodinâmico micelar, coeficiente de difusão micelar e do número de agregação obtidos para os quatro tensoativos catiônicos estudados em suas respectivas concentrações micelares críticas.. 67*

Tabela 10 *– Valores de concentração de eletrólito necessária para ocorrer a transição morfológica da micela para os quatro tensoativos catiônicos estudados..... 70*

Tabela 11 *– Fatores de coleta obtidos em diferentes velocidades de rotação do eletrodo em solução de ferricianeto. 79*

Tabela 12 *– Fatores de coleta obtidos em diferentes velocidades de rotação do eletrodo em solução de C_{16}TABr contendo ferroceno..... 82*

Tabela 13 *– Valores de coeficiente de difusão de diferentes espécies eletroativa..... 92*

1. Introdução 1

1.1. Fenômenos de transporte de massa 1

1.2. O comportamento dos microeletrodos 5

1.3. Determinação de coeficientes de difusão por métodos eletroquímicos ... 9

1.4. Interdifusão e intradifusão 11

1.5. Tensoativos 12

1.6. Dinâmica das micelas 17

1.7. A difusão dos agregados micelares 18

1.8. Medição do coeficiente de difusão micelar por métodos eletroquímicos 19

1.9. Teoria de interação linear 21

2. Objetivos 23

3. Parte Experimental 24

4. Resultados e discussão 27

4.1. Funcionamento dos microeletrodos 27

4.2. Comportamento eletroquímico do ferroceno em solução de C_{16}TABr ... 28

4.3. Estudos sobre o efeito da adição de eletrólito em soluções de C_{16}TABr 33

4.3.1. Sistema C_{16}TABr/KCl 33

4.3.2. Sistema C_{16}TABr / KBr 38

4.3.3. Sistema C_{16}TABr / decanol 43

4.4. Variação da estrutura molecular do tensoativo 49

4.4.1. Sistema C_{14}TABr / NaBr 52

4.4.2. Sistema C_{12}TABr / NaBr 57

4.4.3. Sistema C_{10}TABr / NaBr 62

4.4.4. Comparação entre os tensoativos catiônicos estudados: C_{16}TABr, C_{14}TABr, C_{12}TABr e C_{10}TABr 66
4.5. Comparação dos perfis voltamétricos da redução do ferroceno em meio de SDS e de C_{16}TABr 71
4.6. Estudos sobre o íon ferrocínio 75
4.6.1. Estudos envolvendo eletrodo rotativo disco-anel 76
4.6.2 Estudos usando microestrutura geradora-coletora 82
4.6.2.1. Determinação do coeficiente de difusão do ferrocínio em meio micelar 93
5. Conclusões 97
6. Perspectivas 99
7. Referências 101

1. Introdução

1.1. Fenômenos de transporte de massa

A interpretação e a discussão de experimentos envolvendo a técnica de voltametria exigem o entendimento de fenômenos de transporte de massa. Os processos de eletrodo são reações que podem ser divididas em, no mínimo, três passos consecutivos: a chegada do reagente ao eletrodo, a transferência de elétrons entre o reagente e o eletrodo, e a saída do produto das proximidades do eletrodo. A velocidade global de um processo de eletrodo depende da cinética destes três passos. Os fenômenos de adsorção podem ser também considerados, sendo um fator a mais para a interpretação do processo de transferência eletrônica com reações químicas acopladas. Há três modos de transporte de massa: convecção, migração e difusão (Delahay, 1980).

A convecção é resultado da agitação da solução por um dispositivo mecânico ou, na ausência deste elemento externo, esta é causada pela diferença das densidades entre dois pontos em função de um gradiente de temperatura ou de concentração.

A migração é o movimento de partículas carregadas sob a ação de um campo elétrico. Este fenômeno complica a interpretação de resultados obtidos por voltametria e é vantajoso que seus efeitos sejam minimizados. Para tanto, um grande excesso de eletrólito suporte que não interfira no processo de eletrodo é adicionado à solução. Sais de metais alcalinos cujos íons dificilmente se reduzem ou se oxidam são empregados para este fim. Deste modo, a migração do reagente estudado se torna irrisória e a dupla camada

elétrica entre o eletrodo e a solução é composta quase que somente pelo eletrólito suporte.

A difusão é um movimento natural observado sempre que existe uma diferença de concentração do soluto, mais rigorosamente, quando houver uma diferença de potencial químico de uma dada espécie entre dois pontos em uma solução (Brett e Brett, 1998). Este fenômeno é descrito pela primeira lei de Fick que, em uma dimensão, pode ser definida pela equação:

$$J = -D\frac{\partial c}{\partial x} \qquad (1)$$

onde J é o fluxo das espécies, $\delta c/\delta x$ é o gradiente de concentração na direção x e D é o coeficiente de proporcionalidade conhecido como coeficiente de difusão. Valores típicos de D em soluções aquosas estão em torno de 10^{-5} – 10^{-6} cm^2 s^{-1}. A variação da concentração com o tempo devido à difusão é dada pela segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad (2)$$

Em um processo de eletrodo, o gradiente de concentração é estabelecido quando há consumo da espécie eletroativa na superfície do eletrodo. Um caso particular acontece quando $(\delta c/\delta t) = 0$, o que significa a obtenção de uma resposta de estado estacionário e, desta forma, os valores de corrente não variam com o tempo. Este tipo de comportamento pode ser conseguido empregando-se eletrodos hidrodinâmicos ou microeletrodos.

Considerando-se a técnica de cronoamperometria, quando o potencial aplicado à célula é mudado de uma condição na qual não há reação de espécies eletroativas presentes na proximidade do eletrodo para outra condição onde estas espécies sofrem processo eletroquímico, a variação da corrente elétrica em função do tempo é dada pela equação de Cottrell:

$$I = nFAJ = \frac{nFAD^{1/2}c_{\infty}}{(\pi t)^{1/2}} \qquad (3)$$

onde F é a constante de Faraday e I é a corrente medida no tempo t em um eletrodo de área A, sendo este valor diretamente proporcional a c_{∞}, a concentração da espécie eletroativa no seio da solução.

Para eletrodos esféricos de raio r_0, a equação de Cottrell recebe um novo termo:

$$I = nFAJ = nFADc_{\infty}\left[\frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} + \frac{1}{r_0}\right] \qquad (4)$$

Deste modo, nota-se que em tempos curtos o primeiro termo é dominante e em tempos longos a corrente se torna independente do tempo. Entretanto, se r_0 for muito pequeno (um microeletrodo) o segundo termo se torna dominante.

O gradiente de concentração causado por uma reação eletródica tende a zero com o aumento da distância entre o eletrodo e a solução. Para

comparação entre diferentes tipos de eletrodo e entre metodologias experimentais define-se uma camada de difusão de espessura δ:

$$D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_0 = D\frac{(c_\infty - c_0)}{\delta} \qquad (5)$$

onde o índice '∞' se refere ao seio da solução e o '0' à superfície do eletrodo. Quando $c_0 = 0$:

$$D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_0 = D\frac{c_\infty}{\delta} = k_{tm}c_\infty \qquad (6)$$

onde k_{tm} é o coeficiente de transporte de massa ($k_{tm} = D/\delta$). Sendo assim, a espessura da camada de difusão e o coeficiente de transporte de massa podem ser obtidos via equação de Cottrell pelas seguintes equações:

$$\delta = (\pi D t)^{1/2} \qquad (7)$$

$$k_{tm} = (D/\pi t)^{1/2} \qquad (8)$$

1.2. O comportamento dos microeletrodos

Microeletrodos normalmente são definidos como dispositivos que apresentam área eletroativa da ordem de micrômetros (Pons e Fleischmann, 1987). Muitas propriedades indesejáveis decorrentes das técnicas eletroquímicas e eletroanalíticas podem ser reduzidas ou até eliminadas empregando-se microeletrodos. As vantagens do emprego destes dispositivos em comparação com macroeletrodos são (Forster e Keyes, 2007):

(i) queda ôhmica é reduzida devido à pequena área do eletrodo, tornando possível a realização de experimentos na ausência de eletrólito suporte ou em solventes orgânicos apolares.

(ii) baixa contribuição da corrente capacitiva, ou seja, a energia necessária para se carregar a dupla camada elétrica entre o eletrodo e a solução é insignificante devido à área diminuta do eletrodo. Como conseqüência, os microeletrodos exibem uma relação sinal-ruído bastante favorável.

(iii) alta eficiência do transporte de massa em processos de eletrodo, permitindo que condições de estado estacionário de corrente sejam rapidamente estabelecidas.

(iv) microeletrodos podem ser construídos facilmente e com custo relativamente baixo.

A característica que determina o comportamento de um eletrodo é o transporte de massa do seio da solução até a superfície do dispositivo. Quando o potencial em um eletrodo é mudado de uma condição onde não há reação eletródica para outra na qual se obtém a corrente, a concentração da espécie

eletroativa na superfície do eletrodo se torna zero e o gradiente de concentração se desenvolve até certa distância da superfície do eletrodo, em direção ao seio da solução; esta distância aumenta com o aumento do tempo de eletrólise. O volume dentro do qual o fluxo difusional da substância se estabelece é chamado de camada de difusão. O fluxo da espécie eletroativa em direção ao eletrodo é descrito pelo produto do coeficiente de difusão da espécie e sua concentração no seio da solução dividido pela espessura da camada de difusão, δ (Equação 6). Esta quantidade é definida para difusão planar semi-infinita pela Equação 7.

Quando a geometria do eletrodo é aproximada para o modelo de um eletrodo plano de largura infinita com o fluxo de espécie eletroativa perpendicular ao plano do eletrodo, então o fluxo de material é uniforme em toda a superfície do eletrodo e a concentração da espécie eletroativa atinge o valor da concentração no seio da solução em distâncias bem curtas, ou seja, a camada de difusão é bem estreita. Entretanto, o fluxo de material não é uniforme para outras geometrias. Por exemplo, ao se limitar o tamanho do eletrodo, como num eletrodo convexo envolto por um isolante, o fluxo nas bordas é diferente daquele nas regiões mais centrais do eletrodo (efeito de borda). Deste modo, existem dois casos limitantes, quando δ é muito menor que r e quando δ é muito maior que r.

Para $\delta << r$, a perturbação do fluxo linear causada pela difusão hemisférica nas bordas do eletrodo se estende por uma distância curta, da mesma ordem de grandeza de δ. Deste modo, apenas uma pequena extensão da superfície do eletrodo é afetada, e o comportamento do eletrodo pode ser aproximado pelo modelo da difusão infinita.

Para δ >> r, o efeito de borda exerce papel predominante e o fluxo difusional é constante com o tempo, porém não é homogêneo por toda a superfície do eletrodo; ele aumenta progressivamente do centro para as bordas do eletrodo. A concentração da espécie eletroativa atinge o valor limite descrito pela equação de estado estacionário, que corresponde a $(\delta c/\delta t) = 0$ na Equação 2.

Os efeitos descritos acima demonstram que a espessura da camada de difusão depende do tempo. Por esta razão, a diferenciação entre os dois casos acima também é dependente do tempo. Em tempos suficientemente curtos, qualquer eletrodo planar, não importando quão pequeno ele seja (dentro das limitações do modelo de difusão), se comporta como um eletrodo de largura infinita. Em tempos longos, o comportamento do eletrodo gradualmente muda em direção ao segundo caso. De fato, a simples relação entre δ e r é suficiente para descrever o comportamento do eletrodo. Após tempos suficientemente longos, um estado estacionário é estabelecido para eletrodos com algumas geometrias (planar ou esférica, por exemplo). Todavia, para um eletrodo cilíndrico infinito não se alcançam condições de estado estacionário (Stulik, Amatore *et al.*, 2000).

Eletrodos esféricos exibem um padrão de fluxo de material especialmente simples, onde o gradiente de concentração é igual ao produto da concentração da espécie eletroativa no seio da solução, c_∞, com a soma dos recíprocos de δ e de r (Equação 9).

$$\left(\frac{\partial c(x,t)}{\partial x}\right)_{x=r} = c_{\infty}\left[\frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} + \frac{1}{r}\right] = c_{\infty}\left[\frac{1}{\delta} + \frac{1}{r}\right] \qquad (9)$$

O primeiro termo predomina em tempos curtos, enquanto o segundo em tempos suficientemente longos (Stulik, Amatore *et al.*, 2000).

Logo, o tempo necessário para que condições de estado estacionário de corrente sejam alcançadas depende das dimensões do eletrodo. Quanto menor o eletrodo, mais curto é o tempo ou, mais precisamente, o tempo é proporcional ao quadrado do raio do eletrodo, ou seja, à área do eletrodo (Figura 1).

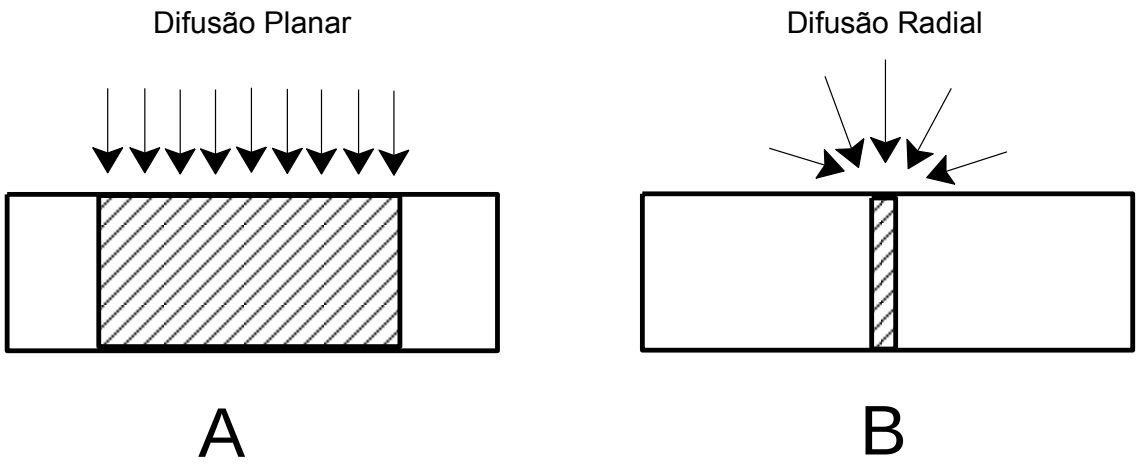


Figura 1 *– Regimes de difusão de um eletrodo convencional e de um microeletrodo em tempos longos.*

1.3. Determinação de coeficientes de difusão por métodos eletroquímicos

A determinação de coeficientes de difusão (D) não é normalmente considerada em estudos de processos de eletrodo. No entanto, muitas informações podem ser obtidas a partir do valor de corrente obtido. Por exemplo, para determinar o número de elétrons envolvidos em uma reação eletródica (n) ou para o cálculo da área do eletrodo (A) a partir dos valores de corrente, se faz necessário o conhecimento do valor preciso de D da espécie eletroativa (Adams, 1969). Em teoria, conhecendo-se a área do eletrodo e o número de elétrons que participam da reação eletródica, o valor de D pode ser obtido por diversas técnicas eletroquímicas desde que a etapa lenta do processo de eletrodo seja o transporte de massa. Dentre as técnicas utilizadas, as mais precisas para o cálculo de D são as que empregam eletrodos rotativos e microeletrodos e as respectivas equações que correlacionam a corrente limite com o coeficiente de difusão são apresentadas abaixo.

$$I_L = 1{,}554\pi r^2 nFc_\infty D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \qquad (10)$$

$$I_L = 4nFc_\infty Dr \qquad (11)$$

onde r é o raio do microeletrodo de disco, D é o coeficiente de difusão, ν é a viscosidade cinemática da solução e ω é a freqüência de rotação do eletrodo. Os outros parâmetros têm o significado usual.

Outros métodos permitem a obtenção de D sem o prévio conhecimento dos valores de n e de c_∞. É possível a determinação de D comparando-se a

resposta da corrente faradaica transiente (proporcional a $D^{1/2}$) com a resposta de corrente estacionária (que varia com D) (Biondi e Bellugi, 1970; Kakihana, Ikeuchi *et al.*, 1981; Baranski, Fawcett *et al.*, 1985; Amatore, Azzabi *et al.*, 1990) porém, na maioria dos casos, estes estudos requerem pelo menos duas medições separadas, como por exemplo, experimentos com eletrodos de diferentes geometrias ou tamanhos (eletrodo planar, eletrodo rotativo, microeletrodo) ou empregando técnicas eletroquímicas diferentes (cronoamperometria e voltametria). Eventualmente, há necessidade da adição de espécies eletroativas padrão à solução de trabalho. A literatura reporta que o valor de D de uma espécie pode ser obtido a partir de experimentos cronoamperométricos onde é necessário apenas o conhecimento do raio do microeletrodo (Denuault, Mirkin *et al.*, 1991).

Mais comumente são empregadas células eletroquímicas que operem no modo gerador-coletor. Neste caso, a solução contém uma espécie eletroativa (O) e durante a aplicação de potencial suficientemente negativo em um dos eletrodos ocorre redução ($O + e^- \leftrightarrows R$). No outro eletrodo, o potencial é fixado em um valor em que a espécie gerada eletroquimicamente (R) possa ser oxidada na superfície do substrato (química ou eletroquimicamente, e neste caso o substrato é um condutor que pode ser polarizado empregando-se um bipotenciostato), regenera-se a espécie O. Deste modo, pode-se determinar o valor de D da espécie eletroquimicamente gerada em solução ao se medir o tempo que a esta espécie leva para alcançar o outro eletrodo. O uso da microscopia eletroquímica permite a determinação de D sem o conhecimento da concentração da espécie eletroativa ou do número de elétrons que

participam da reação eletroquímica (Bard, Denault *et al.*, 1991; Martin e Unwin, 1998a; b).

1.4. Interdifusão e intradifusão

Ao estudar a difusão é importante ter em mente que o fenômeno acontece de duas maneiras distintas: a interdifusão e a intradifusão.

A interdifusão (chamada também de *mutual diffusion* ou difusão em tempo curto) existe quando há gradiente de concentração na solução, seja por movimentos térmicos aleatórios ou por troca das substâncias presentes na solução, como em uma reação eletródica. A intradifusão (*self-diffusion* ou difusão em tempo longo) se refere à troca natural de espécies sem que haja gradiente de concentração. Um exemplo para intradifusão seria o contato entre uma solução de sacarose 1 mol L^{-1} com outra solução de sacarose na mesma concentração contendo uma porção de moléculas marcadas com ^{14}C (Figura 2) (Leaist e Hao, 1994).

Um fato interessante acerca destes dois fenômenos é que a interdifusão independe da concentração da espécie que difunde, dependendo apenas do meio em que a espécie está inserida. A intradifusão, por outro lado, é dependente não só do meio em que a espécie se encontra, mas também da concentração da mesma, pois as interações entre as partículas exercem papel importante na difusão das moléculas quando o gradiente de concentração não é a força motriz. Neste caso, a difusão é tão mais pronunciada quanto menor for a concentração da espécie. Deste modo, enquanto a interdifusão é importante para uma série de estudos envolvendo processos de transporte de

massa, a intradifusão fornece informações sobre a solvatação e sobre a estrutura e dinâmica de soluções.

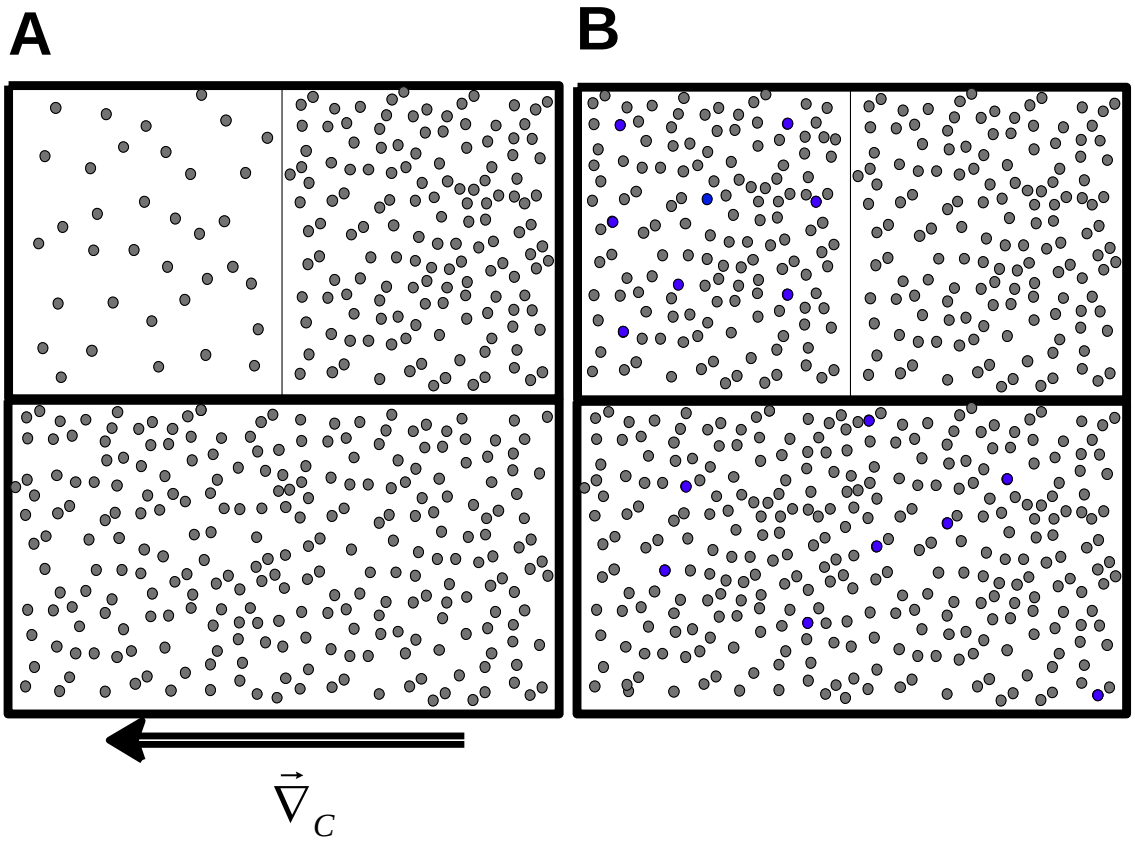


Figura 2 *– Representação pictorial dos fenômenos de interdifusão (A) e intradifusão (B), onde ∇c representa o vetor gradiente de concentração, (●) representa uma molécula e (●) uma molécula marcada radioativamente.*

1.5. Tensoativos

A palavra tensoativo deriva da palavra inglesa *surfactant* que significa *surface-active agent,* ou seja, agentes com atividade em superfície. Tensoativos possuem na sua estrutura um grupamento polar ou carregado e uma porção apolar na mesma molécula. Ter atividade em superfícies significa que estas moléculas adsorvem na interface entre duas fases, sejam elas ar e água, óleo e água ou eletrodo e solução. A força motriz da adsorção é a

diminuição da tensão interfacial, ou seja, a minimização da energia livre interfacial (Rusling, 1994).

As moléculas de tensoativos têm a característica única de formar diferentes tipos de agregados dependendo de sua natureza e de sua diversidade estrutural. As propriedades únicas destes compostos, também chamados de detergentes, decorrem das regiões hidrofóbica e hidrofílica distintas em sua estrutura. A região hidrofílica da molécula é chamada de cabeça, podendo ter carga positiva, negativa, neutra ou anfotérica ou zwitteriônica (com as duas cargas, positiva e negativa, na cabeça). A região hidrofóbica é chamada de cauda e consiste em uma ou mais cadeias carbônicas, geralmente contendo de 6 a 22 átomos de carbono, podendo a cadeia ser linear ou ramificada. Algumas estruturas de tensoativos são mostradas na Figura 3 (Rusling, 1994).

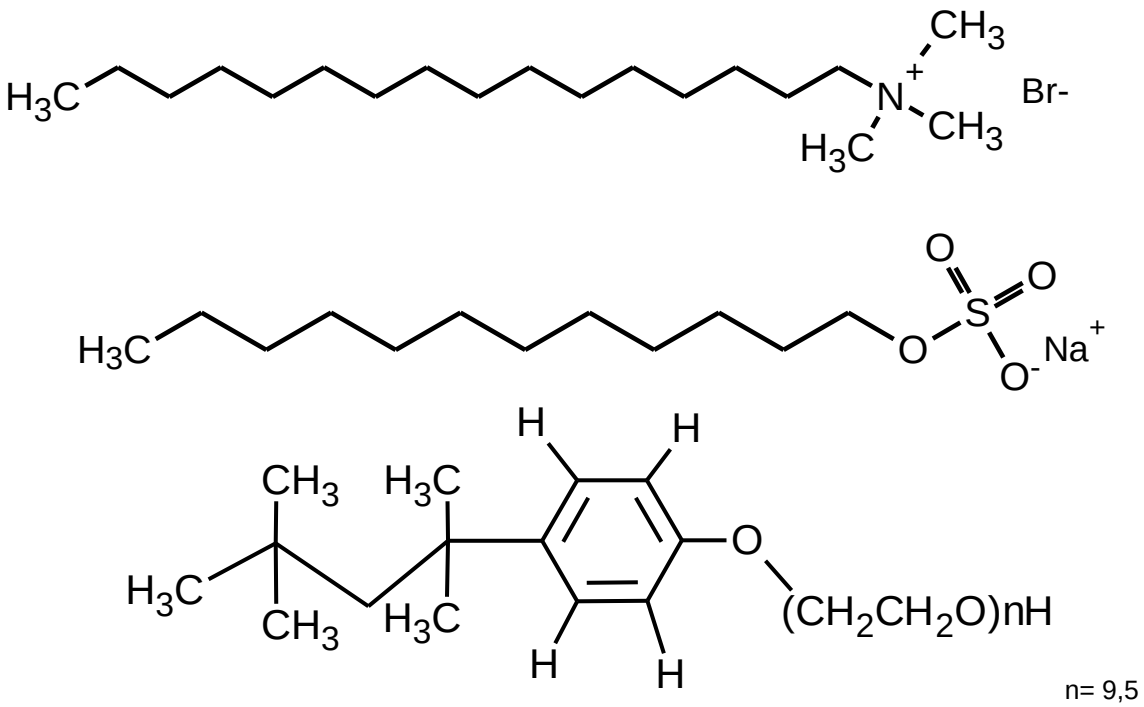


Figura 3 *– Estruturas moleculares dos tensoativos: brometo de cetil trimetil amônio (C_{16}TABr), dodecil sulfato de sódio (SDS) e Triton X-100, respectivamente.*

Em solução, as moléculas de tensoativo se adsorvem preferencialmente nas interfaces, devido ao caráter hidrofóbico das caudas do tensoativo, resultando na diminuição da tensão superficial do líquido. Porém, se todas as interfaces disponíveis estiverem saturadas, a diminuição da energia livre pode ser conseguida por outros caminhos. A manifestação física de um dos possíveis mecanismos é a cristalização ou precipitação do tensoativo na solução, ou seja, uma separação de fase. Um mecanismo alternativo é a formação de agregados moleculares ou micelas que permanecem termodinamicamente estáveis como espécies dispersas em solução com propriedades distintas daquelas de um monômero. A faixa de concentração onde ocorre a formação de micelas é denominada concentração micelar crítica (CMC). Quando a concentração de tensoativos solúveis em água é aumentada, a concentração micelar crítica pode ser estimada monitorando-se propriedades físicas da solução como a condutividade e a tensão superficial. Estas apresentam descontinuidade quando a CMC é alcançada, indicando a presença de micelas na solução (Myers, 1999).

A micela em solução aquosa pode ser descrita como um agregado de monômeros de tensoativo, onde as caudas tendem a se reunir umas às outras e formam a parte central do agregado, enquanto que as cabeças formam a região externa do agregado. Logo acima da CMC, a estrutura da micela é considerada esférica, embora haja controvérsia sobre sua morfologia exata. Como exemplo, há evidências de que as micelas possuam uma superfície rugosa com penetração considerável de moléculas de água entre as cabeças (Fendler e Fendler, 1975; Fendler, 1982).

O núcleo hidrofóbico das micelas tem seu raio limitado pelo comprimento da cadeia carbônica estendida. A capa que envolve as micelas iônicas, chamada de camada de Stern, é parcialmente neutralizada, cerca de 60-90%, pelos contra-íons em soluções aquosas de tensoativo na ausência de sal (Fendler, 1982). A carga superficial das micelas iônicas resulta num potencial elétrico da ordem de 100 mV na interface micela-água com a mesma carga do grupamento cabeça do tensoativo (Gratzel, 1989). Com a adição de sal à solução, o potencial superficial é parcialmente neutralizado. Esta atenuação na repulsão coulômbica entre os grupamentos cabeça adjacentes favorece a formação de micelas maiores e com possível mudança de morfologia (Figura 4). Uma solução que possui micelas em uma distribuição de tamanhos bem estreita é geralmente chamada monodispersa (Myers, 1999).

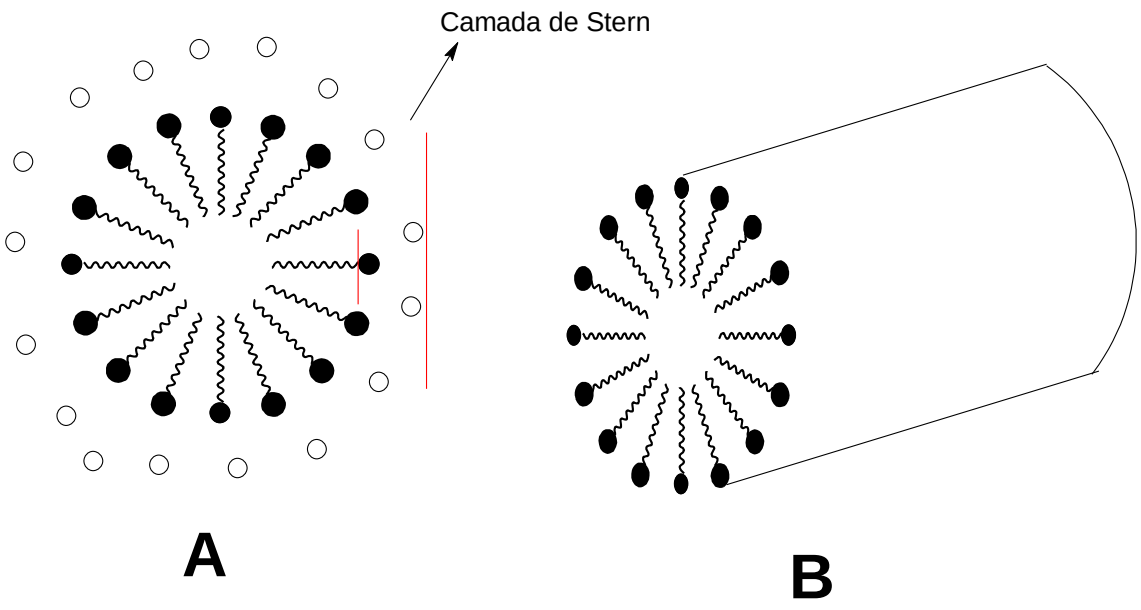


Figura 4 *– Representação de uma micela circular típica (A) e de micela cilíndrica (B).*

Com o aumento da concentração de tensoativo ou de sal (ou ambos) em água, micelas esféricas gradualmente são transformadas em micelas maiores

com o aumento do número de agregação (número de monômeros que compõem a micela), e micelas de forma alongada. Sob algumas condições experimentais, micelas esféricas e micelas alongadas podem coexistir em solução (Rusling, Shi *et al.*, 1988). Os sistemas que contêm duas distribuições distintas de tamanhos de micelas são chamados de polidispersos. Aumentando-se ainda mais a concentração de tensoativo podem ser formadas fases lamelares líquido-cristalinas (Fendler e Fendler, 1975).

Para tensoativos solúveis em água como C_{16}TABr (brometo de hexadecil trimetil amônio) e SDS (dodecil sulfato de sódio), o processo de micelização é espontâneo, ou seja, a energia livre padrão (ΔG^o) do processo é negativa (Equação 12).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \qquad (12)$$

A entropia de micelização é alta e positiva, sendo que mais de 90% da energia livre de micelização está contida no termo $T\Delta S^o$ (Hiemenz, 1986). De fato, a presença do grupo hidrofóbico na molécula do tensoativo em solução causa uma distorção desfavorável na estrutura das moléculas de água, diminuindo a entropia do sistema. Esta só é reestabelecida quando as moléculas são transportadas até a interface ou, em concentrações maiores que a CMC, unindo-se as cadeias carbônicas com formação de agregados micelares. Esta associação das caudas dos tensoativos é chamada de efeito hidrofóbico, ou interação hidrofóbica (Tanford, 1980).

1.6. Dinâmica das micelas

Uma característica importante da micela é a existência de um equilíbrio dinâmico entre o agregado e moléculas livres de tensoativo em solução, ou seja, a micela não é uma estrutura estática. A saída de um monômero que compõe uma micela ocorre na escala de tempo de microssegundos e sua recaptura ocorre a velocidades similares àquelas provindas de processos controlados por difusão (por volta de $k = 10^8 – 10^9$ mol L^{-1} s^{-1}) (Zana e Lang, 1980; Fendler, 1985). O tempo de vida de uma micela é da ordem de milissegundos (Myers, 1999).

Equilíbrios entre solutos e micelas são de importância fundamental em diversos campos de pesquisa onde tensoativos são aplicados. A velocidade de entrada/saída de solutos nas micelas vem sendo determinada por diversas técnicas, como decaimento de fluorescência, fotólise de relâmpago a laser (flash fotólise), entre outros (Fendler e Fendler, 1975; Zana e Lang, 1980; Fendler, 1982; 1985). Com estes estudos surgiu um modelo similar ao equilíbrio micela-monômero para explicar a relação entre micelas e solutos. Para compostos aromáticos, hidrocarbonetos aromáticos halogenados, cetonas, e dienos alifáticos, as constantes de velocidade para a entrada em micelas como C_{16}TABr e SDS são bem altas, essencialmente controladas por difusão (cerca de 10^{10} mol L^{-1} s^{-1}) (Zana e Lang, 1980; Fendler, 1985). A taxa de entrada não depende muito da estrutura molecular. A constante de velocidade para a saída do soluto da micela é da ordem de 10^3 até 10^7 mol L^{-1} s^{-1}. Estes valores diminuem quanto mais insolúvel em água for o soluto. Geralmente considera-se que solutos apolares como hidrocarbonetos aromáticos residam próximo ao lado hidrofóbico da camada de Stern, perto da

superfície da micela. Solutos com caudas hidrocarbônicas têm a velocidade de saída menor, proporcionalmente ao comprimento da cadeia hidrocarbônica. Tendo em vista que o tempo de recaptura (tempo de entrada) é independente da estrutura da molécula, solutos com cauda carbônica mais longa apresentam constantes de ligação maiores ($K = k_{entrada} / k_{saída}$) e tempos de residência mais longos (Zana e Lang, 1980).

Muitos solutos iônicos possuem forte atração coulômbica com superfícies de micelas com a carga contrária. Como exemplo, o tris(2,2'-bipiridil)-cobalto(II), $Co(bpy)_3^{+2}$, se liga fortemente a micelas de SDS. Todavia, a repulsão das cargas entre íons e superfícies de micelas iônicas de mesma carga pode ser superada por interações hidrofóbicas fortes, como no caso da ligação do $Co(bpy)_3^{+2}$ às micelas de $C_{16}TABr$ em soluções de KBr 0,1 mol L^{-1} (Kamau, Leipert *et al.*, 1987). Este fato mostra que tanto as interações coulômbicas quanto as hidrofóbicas são importantes para a solubilização.

1.7. A difusão dos agregados micelares

A difusão é de importância fundamental para aplicações em meio de tensoativos. A partir dos valores dos coeficientes de difusão dos agregados micelares obtidos usando sondas eletroativas pode-se estimar o raio hidrodinâmico das micelas com a relação de Stokes-Einstein (Equação 13).

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_H^0} \qquad (13)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, η é a viscosidade da solução e R_H^0 é o raio hidrodinâmico.

Por não se tratar de uma estrutura estática, a medição do coeficiente de difusão da micela envolve algumas complicações que decorrem da troca de monômeros e do seu tempo de vida.

Muitas técnicas são usadas para estudar a difusão de micelas. As técnicas mais comumente empregadas incluem espalhamento de luz (Corti e Degiorgio, 1981; Dorshow, Bunton *et al.*, 1983), espalhamento de nêutrons (Aswal, Goyal *et al.*, 1995; Aswal e Goyal, 2002; Aswal, 2003), dispersão de Taylor usando marcador (Tominaga e Nishinaka, 1993) e medições de fronteira móvel (Leaist, 1991). Com estas técnicas é obtido o coeficiente de difusão em tempos curtos (*mutual diffusion coefficient* – D_m), excetuando-se a dispersão de Taylor usando marcador. Com base em medidas eletroquímicas efetuadas em sistemas micelares usando sondas eletroativas que se incorporam ao interior das micelas são obtidos coeficientes de difusão em tempos longos (self-diffusion coefficient – D_s), pois um gradiente de concentração de micelas nunca é criado na superfície do eletrodo, e sim um gradiente de concentração da sonda.

1.8. Medição do coeficiente de difusão micelar por métodos eletroquímicos

O primeiro trabalho que reporta o uso de métodos eletroquímicos para o estudo de coeficientes de difusão micelares empregou a técnica de polarografia. Neste estudo, os autores calcularam os coeficientes de difusão de 3 tensoativos diferentes: decil, dodecil e tetradecil sulfato de sódio empregando lauratos de metais divalentes como sondas para o estudo (Hoyer e Novodoff, 1968).

Recentemente, o estudo de sistemas micelares por técnicas eletroquímicas variadas ainda faz o uso de sondas eletroativas. É desejável que as sondas tenham as seguintes características: (i) alta afinidade pela interior da micela; (ii) o tamanho deve ser compatível com as dimensões do interior do agregado, para não causar distorções na estrutura micelar. Alguns destes estudos estão voltados para a determinação da CMC (Mandal, Nair *et al.*, 1988; Mandal e Nair, 1991) ou do coeficiente de partição micela-água da sonda eletroativa (Zana e Mackay, 1986). A sonda eletroativa mais usada é o ferroceno (Zana e Mackay, 1986; Mandal, Nair *et al.*, 1988; Mandal e Nair, 1991; Charlton e Doherty, 1999; 2000), devido às suas características eletroquímicas favoráveis e sua baixa solubilidade em água, porém outros compostos orgânicos também vêm sendo utilizados para este fim (Kaifer e Bard, 1985; Zana e Mackay, 1986; Rusling, Shi *et al.*, 1988).

Dentre as técnicas eletroquímicas, a voltametria com microeletrodos possui atrativos especiais na medição de coeficientes de difusão micelares, pois os dados experimentais são obtidos em situação de estado estacionário com soluções quiescentes. Técnicas hidrodinâmicas como a voltametria empregando eletrodos rotativos permitem a obtenção de dados com estas mesmas características (Eddowes e Gratzel, 1983; 1984; Charlton e Doherty, 1999; 2000), todavia a geometria micelar pode ser significativamente influenciada pelo regime de convecção forçada, com conseqüente distorção dos resultados experimentais. Alguns pesquisadores empregaram a voltametria com microeletrodos para o estudo da difusão de micelas de dodecil sulfato de sódio (Yang, Lu *et al.*, 2004; Yang, Zhao *et al.*, 2004a; Yang, Zhao *et al.*, 2004b).

1.9. Teoria de interação linear

É bem sabido que a estrutura micelar e as interações intermicelares são criticamente dependentes de variáveis experimentais, incluindo: natureza do tensoativo e sua concentração, natureza do aditivo e sua concentração, temperatura e condições de cisalhamento da solução (Myers, 1999). Geralmente assume-se que, em estudos voltamétricos de sistemas micelares, a interação intermicelar não afeta o comportamento eletroquímico da sonda; porém, estudos eletroquímicos demonstram que esta suposição não é sempre válida (Charlton e Doherty, 1999; 2000). Mesmo em concentrações muito próximas à CMC, as micelas interagem fortemente entre si. Em conseqüência deste fato, o coeficiente de difusão micelar medido é menor do que aquele na CMC. Para contornar este problema, é preciso medir o coeficiente de difusão micelar em diferentes concentrações de tensoativo e aplicar a teoria de interação linear (Dickinson, 1983). Esta teoria possibilita a estimativa do valor do coeficiente de difusão micelar na CMC, por extrapolação. A Equação 14 mostra a dependência do coeficiente de difusão micelar com a concentração.

$$D_s = D_s^0[1 - k_D(C_s - CMC)] \qquad (14)$$

onde D_s é o coeficiente de difusão micelar obtido pela medição, D_s^0 é o coeficiente de difusão micelar na CMC, k_D é o parâmetro de interação intermicelar, C_s é a concentração total de tensoativo e CMC é a concentração micelar crítica.

O tratamento de dados de coeficientes de difusão micelares usando a teoria de interação linear permite investigar a influência de parâmetros experimentais como concentração do tensoativo, natureza e concentração do aditivo nas propriedades morfológicas do agregado micelar.

2. Objetivos

- investigar a viabilidade do uso da voltametria com microeletrodos como um método simples para estudar as propriedades do agregado micelar em solução (coeficiente de difusão micelar, raio hidrodinâmico micelar e alterações morfológicas causadas por aditivos) empregando o ferroceno como sonda eletroativa.

- verificar como o comprimento da cauda e a natureza do contra-íon afetam o coeficiente de difusão do agregado micelar.

3. Parte Experimental

Microeletrodos: Foram utilizados microeletrodos de diferentes materiais (platina, ouro e fibra de carbono) e de diversos raios (5 – 50 μm). Os microeletrodos foram fabricados encapsulando a microfibra em capilares de vidro sob aquecimento, no caso de fibras metálicas, ou usando resina epóxi, no caso de fibras de carbono (Silva, Alves *et al.*, 1998). Estes eletrodos são então polidos em suspensão de alumina de diâmetro adequado (0,3 μm) e testados em soluções padrão de $K_3Fe(CN)_6$ em KCl 0,1 mol L^{-1}, cujo comportamento eletroquímico é bem conhecido (Adams, 1969; Baur e Wightman, 1991; Winkler, 1995).

Eletrodo de referência: foi utilizado um eletrodo de Ag / AgCl saturado fabricado pela eletrodeposição de AgCl em um fio de Ag. Este conjunto foi acondicionado em uma ponteira de micropipeta contendo solução saturada de KCl. O contato elétrico do eletrodo com a solução externa foi feito usando-se um pedaço de separador de bateria (Pedrotti, Angnes *et al.*, 1996).

Eletrodo auxiliar: consistiu em um fio de platina imobilizado em tubo de vidro.

Eletrodo rotativo disco-anel: foi utilizado um modulo rotativo da PINE® com um dispositivo contendo eletrodos de disco e anel, também da PINE®.

Instrumentação: Os experimentos foram realizados no potenciostato PGSTAT 30 da AUTOLAB®. Para o registro dos voltamogramas foi utilizada célula eletroquímica convencional com sistema de 3 eletrodos inserida em gaiola de Faraday para minimizar ruídos eletrônicos. Todos os experimentos

foram realizados em temperatura de 25,0 ± 0,5ºC, utilizando-se para tanto um banho termostático modelo 5321-3 da marca Ética equipamentos científicos®.

Reagentes e soluções: Todos os reagentes utilizados possuiram grau de pureza analítico e todas as soluções foram preparadas com água desionizada pelo sistema Nanopure® da Barnstead®.

Os tensoativos da classe dos brometos de alquil trimetil amônio utilizados foram: C_{10}TABr (brometo de decil trimetil amônio), C_{12}TABr (brometo de dodecil trimetil amônio), C_{14}TABr (brometo de tetradecil trimetil amônio) e C_{16}TABr (brometo de hexadecil trimetil amônio), dentre os quais apenas o C_{16}TABr foi obtido comercialmente. Os demais foram sintetizados e cedidos pelo grupo de pesquisa do Prof. Dr. Omar Abou El Seoud.

Cálculo de coeficientes de difusão micelares usando sonda eletroativa: O método se baseia no uso de uma sonda eletroquímica insolúvel em água que tem grande afinidade pelo interior da micela (parte hidrofóbica). Esta sonda é eletroativa em uma dada faixa de potencial e difunde no interior das micelas sob a ação de um campo elétrico.

A sonda escolhida para o desenvolvimento do método foi o ferroceno, devido à sua baixa solubilidade em água (Charlton e Doherty, 1999; 2000) e ao seu comportamento eletroquímico bem definido (Adams, 1969). As dimensões desta sonda são compatíveis ao interior do agregado micelar, ou seja, sua presença não altera significativamente as dimensões da micela.

As soluções de tensoativo foram preparadas de modo que houvesse em média uma molécula de sonda para cada micela em solução. No caso do C_{16}TABr, sabendo que o número de agregação micelar (número de monômeros que compõem uma micela) tem valor reportado entre 92

(Hansson, Jonsson *et al.*, 2000) e 95 (Lianos e Zana, 1981) na CMC, os estudos foram realizados com soluções contendo o tensoativo em concentração 100 vezes maior do que da sonda eletroquímica, a fim de equalizar a concentração da sonda com a concentração micelar (Figura 5).

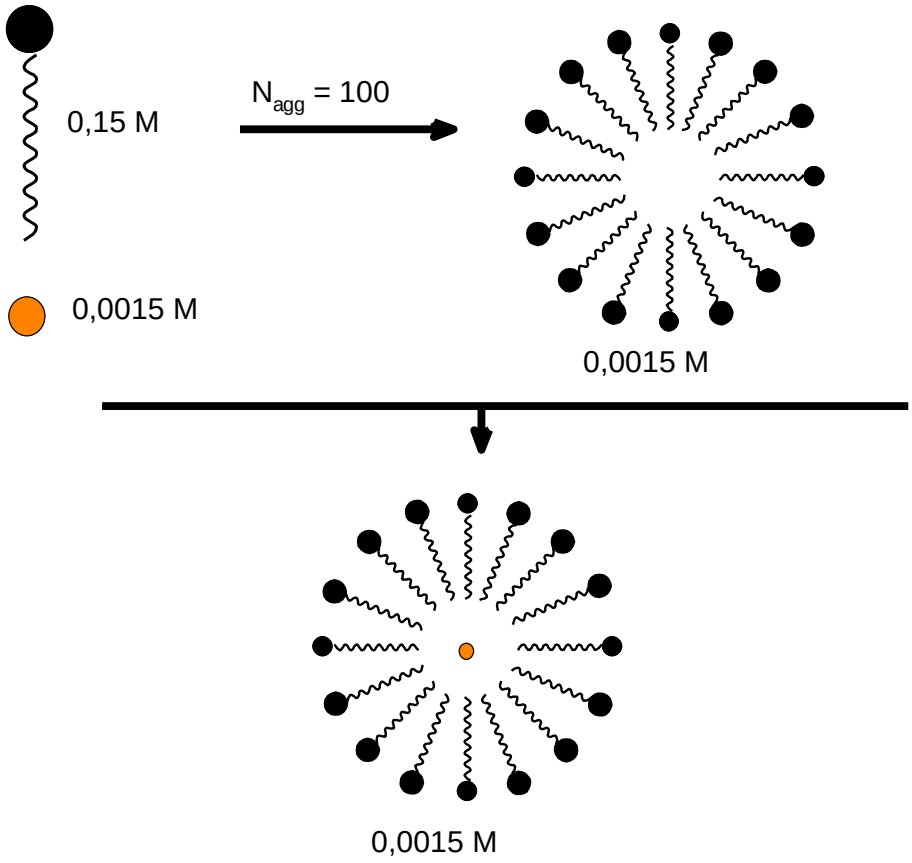


Figura 5 *– Esquema da metodologia usada para a determinação do coeficiente de difusão micelar do C_{16}TABr.*

A mesma metodologia foi usada para os demais tensoativos estudados.

Microestrutura geradora coletora: As microestruturas utilizadas nos estudos envolvendo o íon ferrocínio foram fabricadas segundo o procedimento descrito na literatura (Paixao, Richter *et al.*, 2006a) e cedidas pelo Prof. Dr. Eduardo Mathias Richter.

4. Resultados e discussão

4.1. Funcionamento dos microeletrodos

A verificação do bom funcionamento dos microeletrodos foi realizada pelo registro de voltamogramas em soluções de ferricianeto de potássio, um sistema sabidamente controlado por transporte de massa (Adams, 1969; Winkler, 1995). Uma série de voltamogramas foi obtida empregando-se microeletrodos com fibras de diferentes dimensões (Figura 6).

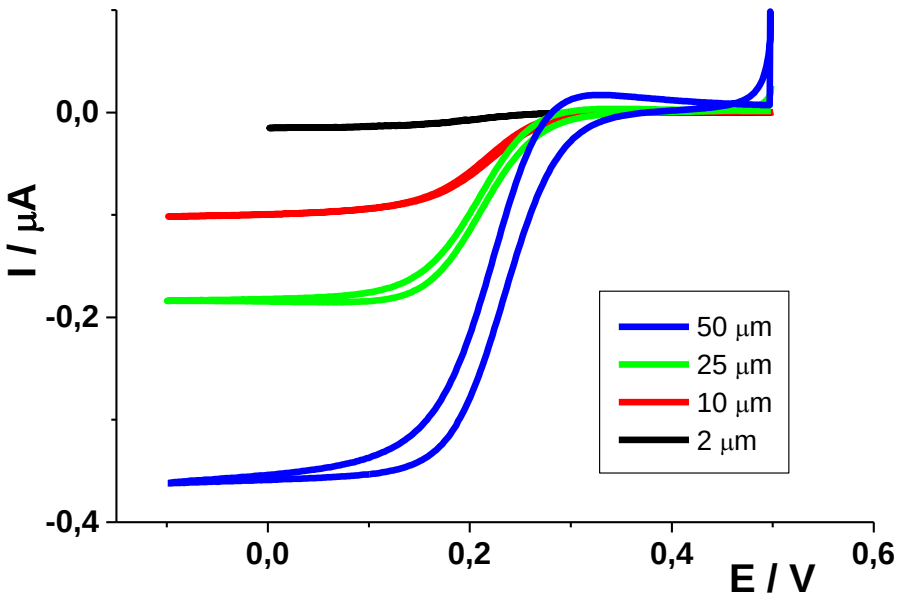


Figura 6 *– Voltamogramas cíclicos registrados em solução de* $[Fe(CN)_6]^{-3}$ *0,025 mol* L^{-1} *em KCl 0,1 mol* L^{-1} *para diversos microeletrodos (v = 5 mV* s^{-1}*).*

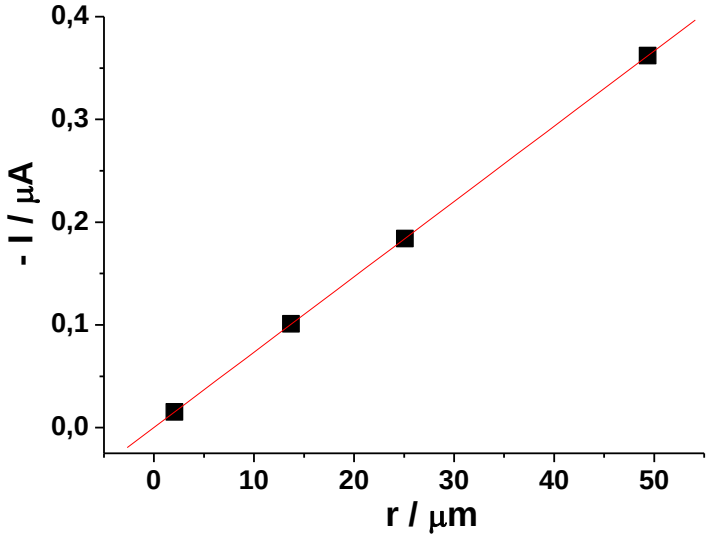


Figura 7 *– Dependência da corrente limite com o raio dos microeletrodos para dados retirados dos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 6.*

A corrente limite medida experimentalmente é diretamente proporcional ao raio do microeletrodo (r), segundo a Equação 11. Deste modo, o bom funcionamento dos dispositivos foi comprovado pela Figura 7, que mostra a dependência linear de I_L com o raio do microeletrodo (R = 0,9999) (Winkler, 1995).

4.2. Comportamento eletroquímico do ferroceno em solução de C_{16}TABr

Experimentos similares aos anteriores foram executados para verificar se a oxidação anódica do conjunto ferroceno / C_{16}TABr em meio aquoso também era controlada por transporte de massa (Figura 8). Para tanto, a dependência da corrente limite com o raio dos microeletrodos deve fornecer uma reta (Figura 8 – gráfico menor).

O voltamograma apresentado forneceu $E_{1/2}$ = 0,243 V. O número de elétrons calculado para a oxidação anódica do ferroceno solubilizado em meio

micelar foi próximo de 1, uma vez que o gráfico E x log (I/I_L-I) forneceu reta com coeficiente angular de 65 mV (Brett e Brett, 1998), conforme mostrado na Figura 9.

Os resultados mostram que a oxidação do ferroceno em meio micelar de C_{16}TABr é controlada por difusão, ou seja, a corrente limite obtida nos voltamogramas é dependente do transporte do material eletroativo (ferroceno dentro das micelas) à superfície do eletrodo.

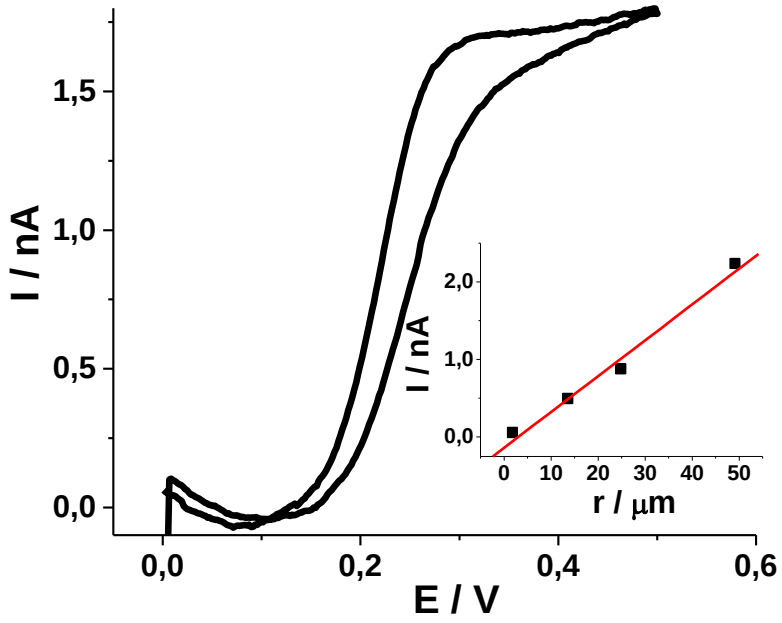


Figura 8 *– Voltamograma cíclico realizado em solução de ferroceno 0,0015 mol L^{-1} em C_{16}TABr 0,15 mol L^{-1} para microeletrodo de 25 μm de raio (v = 5 mV s^{-1}). O gráfico menor mostra a dependência da corrente limite com o raio do microeletrodo para voltamogramas registrados nesta solução.*

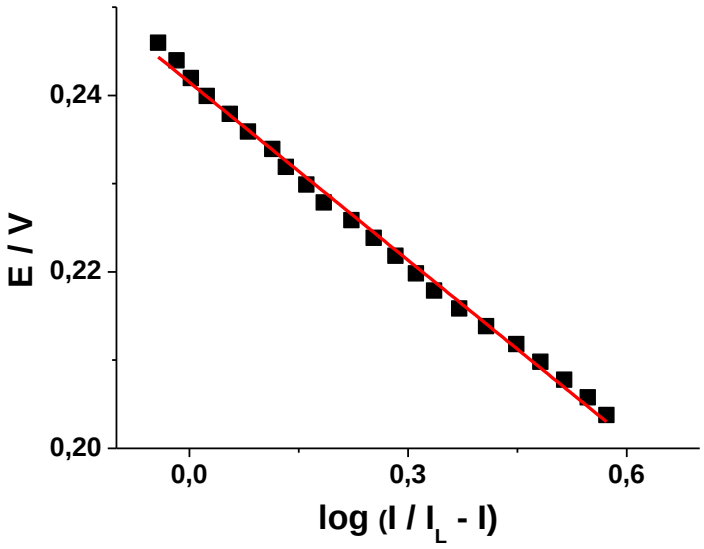


Figura 9 *– Dependência do potencial com o log (I/I_L-I), usado para calcular o $E_{1/2}$ e o número de elétrons envolvidos no processo (r = 0,996).*

Na Figura 10 são mostrados voltamogramas obtidos em diferentes concentrações de ferroceno, mantendo-se a relação de uma molécula de sonda para 100 moléculas de tensoativo descrita anteriormente (esta relação é válida desde que se conheça o número de agregação do tensoativo). A análise da Figura 11 indica que a corrente limite não aumenta linearmente com a concentração da espécie eletroativa, diferentemente do que acontece em sistemas convencionais (ferricianeto) em que a dependência linear é mantida (ou seja, onde o valor de D não varia). Com estes dados foram obtidos os valores de D para cada condição estudada e verificou-se que eles diminuem com o aumento da concentração de tensoativo. Isto se deve às interações entre as micelas, as quais afetam a difusão. Estas interações são tão mais intensas quanto maior a concentração do tensoativo. Como não há gradiente de concentração de micelas, a difusão é afetada pela interação entre as espécies que difundem (micela + sonda), provocando a troca de posição entre

estas espécies na solução de acordo com o modelo de intradifusão (Leaist e Hao, 1994). De fato, durante a eletrólise ocorre a formação de um gradiente de concentração de ferroceno e, como o tempo de entrada e saída do ferroceno na micela é curto, jamais se forma um gradiente de concentração de micelas na superfície do eletrodo.

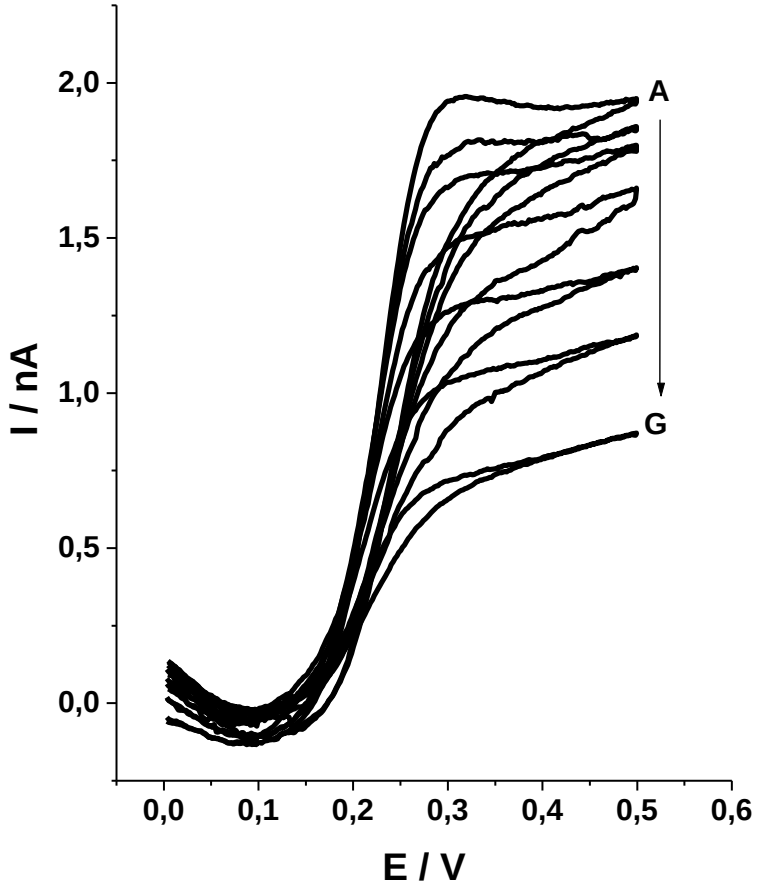


Figura 10 *– Voltamogramas cíclicos obtidos em soluções de ferroceno/C_{16}TABr usando microeletrodo de platina (r = 25 μm). As concentrações de C_{16}TABr e ferroceno são dadas em mol L^{-1}, respectivamente: 0,20/0,0020 (A); 0,17/0,0017 (B); 0,15/0,0015 (C); 0,12/0,0012 (D); 0,10/0,0010 (E); 0,07/0,0007 (F); 0,05/0,0005 (G).*

Diferentemente do que ocorre no caso da dependência da corrente limite com a concentração do tensoativo, a dependência do coeficiente de difusão

com a concentração do tensoativo é linear (Figura 11), concordando com a teoria de interação linear (Dickinson, 1983).

O coeficiente de difusão micelar é calculado diretamente usando a equação que rege o comportamento da corrente limite de um microeletrodo (Equação 11), onde C é a concentração da sonda (ferroceno) e o D obtido é o D micelar, pois a sonda se move sob ação do campo elétrico aplicado quando está no interior da micela, devido à sua alta afinidade pelo interior micelar. Cumpre ressaltar o fato de que os valores obtidos para D são significantemente mais baixos do que os normalmente encontrados para o ferroceno livre em solução aquosa (D = 6,9 x 10^{-6} cm^2 s^{-1}) (Bond, Mclennan *et al.*, 1987). Tal fato se deve à alta afinidade da sonda pela micela, ou seja, a espécie que difunde sob a ação do campo elétrico é a micela com a sonda em seu interior.

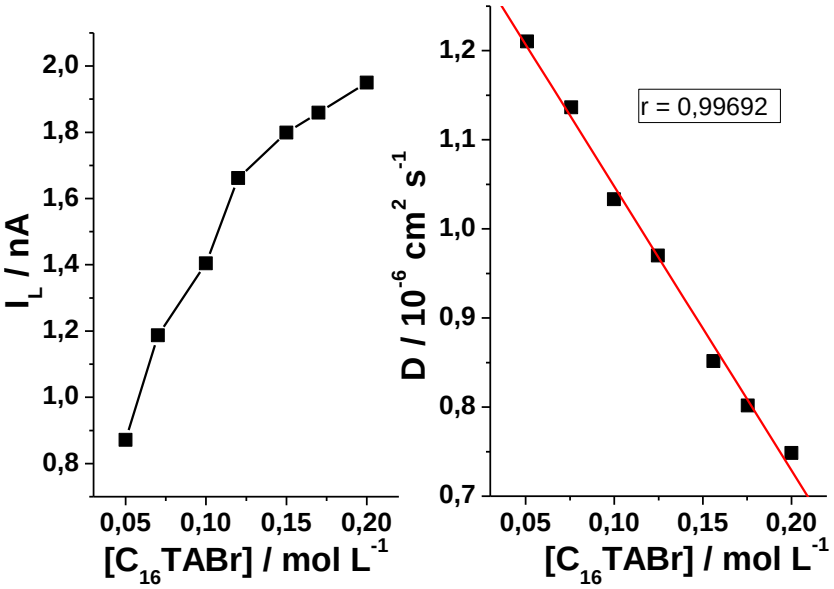


Figura 11 *– Dependência da corrente limite e do coeficiente de difusão micelar do C_{16}TABr em função da concentração do tensoativo.*

4.3. Estudos sobre o efeito da adição de eletrólito em soluções de $C_{16}TABr$

Estudos sobre o efeito da adição de eletrólito sobre o coeficiente de difusão micelar do $C_{16}TABr$ foram feitos com a finalidade de avaliar como a natureza e a concentração do contra-íon influenciam o valor do coeficiente de difusão micelar medido e o reflexo nas dimensões e na morfologia dos agregados.

4.3.1. Sistema $C_{16}TABr/KCl$

Os experimentos voltamétricos foram realizados em três concentrações diferentes de tensoativo para cada concentração de KCl. Os valores obtidos foram inseridos na Equação 14, que rege a teoria de interação micelar (Dickinson, 1983), possibilitando o cálculo do coeficiente de difusão micelar na CMC (D^0).

Com os resultados obtidos (Figura 12), verificou-se que a adição de baixa quantidade de eletrólito acarreta aumento do valor de D e este valor tende a diminuir a partir de uma dada concentração de KCl. Este fato se deve à competição entre dois fenômenos: (i) a adição de eletrólito faz com que o cloreto neutralize a repulsão entre os grupamentos positivamente carregados da micela, diminuindo o seu volume e aumentando a mobilidade. Nessa faixa de concentração ocorre a troca do brometo pelo cloreto como contra-íon do tensoativo; (ii) a adição de mais eletrólito faz com que o cloreto penetre em maior extensão na superfície micelar, aumentando o número de agregação e,

conseqüentemente, aumentando o tamanho da micela e diminuindo a mobilidade dos agregados.

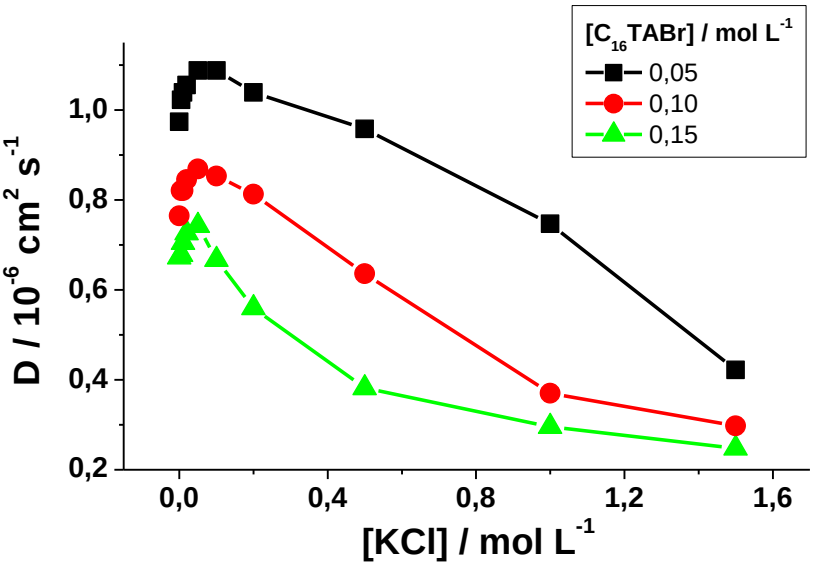


Figura 12 *– Dependência do coeficiente de difusão micelar do C_{16}TABr com a concentração de KCl para as seguintes concentrações de C_{16}TABr e ferroceno, respectivamente: (■) 0,05/0,0005; (●) 0,10/0,0010 e (▲) 0,15/0,0015 mol L^{-1}*

A Figura 13 mostra a aplicação da teoria de interação linear nos dados obtidos em diferentes concentrações de KCl para as três concentrações de C_{16}TABr estudadas. Com base na teoria de interação linear, foi possível determinar o coeficiente de difusão da micela de C_{16}TABr na CMC, condição onde não há interações entre as micelas (D^0). O valor de D^0 é obtido pela equação da reta quando x corresponde ao valor da CMC, 0,87 mmol L^{-1} (Hansson, Jonsson *et al.*, 2000). O parâmetro de interação intermicelar (k_D) é calculado através da inclinação da reta obtida (o coeficiente angular da reta corresponde ao produto do coeficiente linear e k_D).

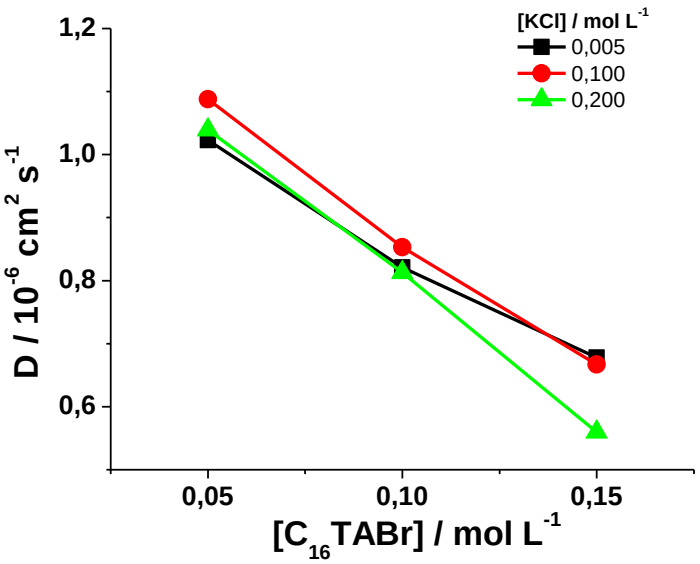


Figura 13 *– Dependência do coeficiente de difusão micelar do C_{16}TABr com a concentração de tensoativo em diferentes concentrações de KCl.*

A dependência de k_D com a concentração de KCl fornece informações sobre como as interações entre as micelas são atenuadas com a adição de eletrólito (Figura 14). As interações entre os agregados micelares se tornam progressivamente mais fracas com o aumento da concentração do sal, até atingir um valor mínimo. O aumento súbito no valor de k_D observado na Figura 14 pode levar à conclusão errônea de que a adição de sal a partir do valor mínimo de k_D faz com que as micelas interajam mais fortemente entre si. Na verdade, o que ocorre são mudanças morfológicas nos agregados micelares originadas pela adição de eletrólito. A literatura reporta que a região onde o valor de k_D é mínimo corresponde à transição da micela esférica para micela mais alongada em sistemas similares (Dickinson, 1983; Dorshow, Bunton *et al.*, 1983). Como a teoria de interação linear se baseia na relação de Stokes-Einstein, em que se assume que as partículas são esféricas e difundem em um

meio contínuo, esta não pode ser empregada nas regiões mais concentradas de eletrólito, onde predominam agregados não esféricos.

Pela análise da Figura 14, percebe-se que entre 0,02 e 0,05 mol L^{-1} de KCl se localiza o mínimo valor de k_D, sendo esse valor concordante com aquele obtido para o sistema C_{16}TABr/KCl usando um indicador solvatocrômico ácido-base (0,06 mol L^{-1}) (Johnson, Drummond *et al.*, 1995).

Uma vez que para o cálculo de D assume-se que a partícula deve ser esférica, os valores de D^0, e conseqüentemente os valores de k_D e R_h^0, só podem ser considerados em condições onde o agregado micelar permanece esférico (concentrações de KCl menores que 0,05 mol L^{-1}).

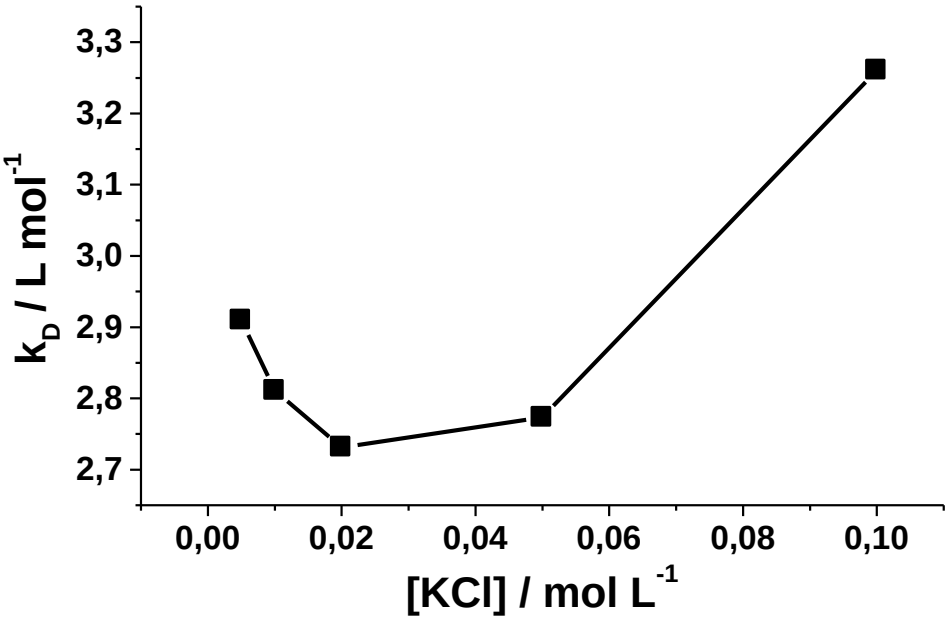


Figura 14 *– Dependência do coeficiente de interação intermicelar (K_D) com a concentração de KCl em meio de C_{16}TABr.*

Com os valores do coeficiente de difusão micelar na CMC e com o valor da viscosidade da solução, pode-se calcular o raio hidrodinâmico da micela usando a relação Stokes-Einstein (Equação 13).

A Tabela 1 mostra a comparação dos valores do coeficiente de difusão micelar na CMC e do raio hidrodinâmico para micelas de C_{16}TABr em diferentes concentrações de KCl.

Tabela 1 *– Parâmetros calculados a partir do estudo do sistema micelar C_{16}TABr/KCl.*

[KCl] / mol L^{-1}	r	D^0 / 10^{-6} cm^2 s^{-1}	k_D / L mol^{-1}	R_h^0 / Å
0	0,9755	1,10	2,73	18,0
0,005	0,9951	1,18	2,91	16,8
0,01	0,9847	1,19	2,81	16,6
0,02	0,9873	1,20	2,73	16,5
0,05	0,9883	1,24	2,77	15,8

Um breve estudo sobre a natureza do eletrólito foi realizado e notou-se que o coeficiente de difusão micelar do C_{16}TABr diminui muito mais rapidamente com a adição de KBr do que com KCl, fato que pode ser justificado pois o raio hidratado do ânion brometo é menor que o do ânion cloreto, portanto seu efeito sobre a neutralização dos grupos positivamente carregados do tensoativo é mais pronunciado. O mesmo efeito foi observado para o ânion fluoreto, ou seja, a densidade de carga do ânion fluoreto é menor que a densidade dos outros dois ânions estudados. Deste modo, o número de agregação micelar para o C_{16}TABr aumenta mais rapidamente com a adição de sais de brometo quando comparado aos sais de cloreto e fluoreto (Figura 15).

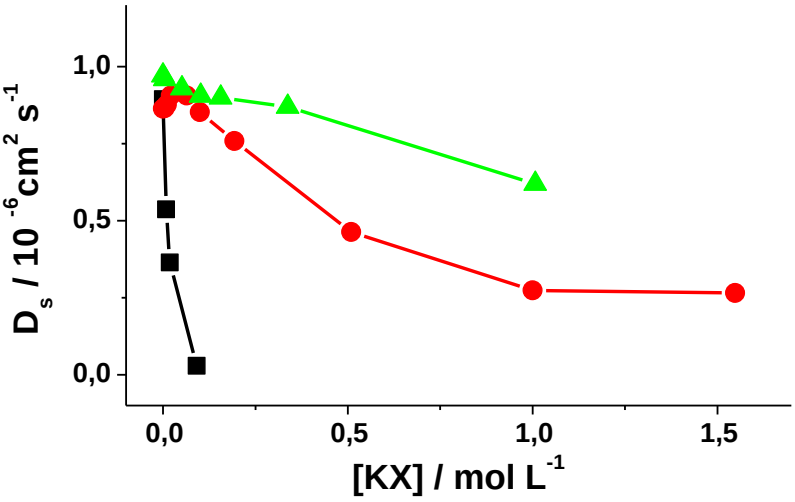


Figura 15 *– Dependência do coeficiente de difusão micelar do C_{16}TABr com a concentração de eletrólito: KBr (■), KCl (●) e KF(▲)). [C_{16}TABr] = 0,05 mol L^{-1}.*

4.3.2. Sistema C_{16}TABr / KBr

Similarmente aos experimentos anteriores, os estudos apresentados nesta seção visaram à investigação sobre alterações das propriedades das micelas de C_{16}TABr com a adição de íons brometo, uma vez que já se sabe que estas são bem mais sensíveis à adição de brometo do que de cloreto (Figura 15).

A Figura 16 mostra a dependência do coeficiente de difusão micelar em função da concentração de KBr. Verifica-se um comportamento diferente do observado no sistema C_{16}TABr / KCl. O aumento dos valores de D em concentrações mais baixas de KBr não é tão pronunciado como no caso do KCl, fato já esperado pois não existe troca do contra-íon do tensoativo. A diminuição do valor de D com o aumento da concentração de eletrólito devido à atenuação da repulsão entre as micelas foi também observada.

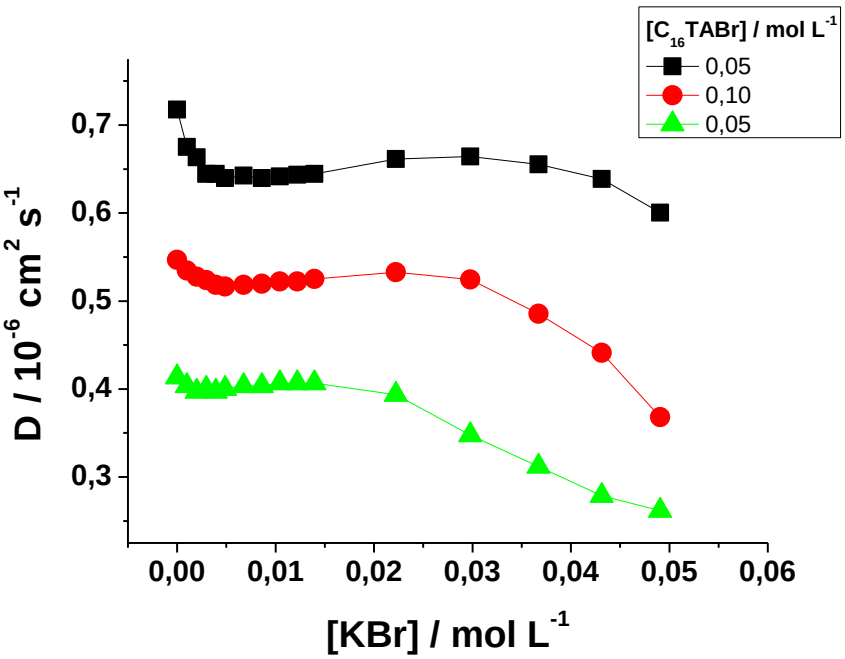


Figura 16 *– Dependência do coeficiente de difusão micelar do C_{16}TABr com a concentração de KBr para as seguintes concentrações de C_{16}TABr e ferroceno, respectivamente: (■) 0,05/0,0005; (●) 0,10/0,0010; (▲) 0,15/0,0015 mol L^{-1}.*

O próximo passo consistiu na aplicação da teoria de interação linear aos dados obtidos nas 3 diferentes concentrações de tensoativo e os resultados são apresentados na Figura 17. A linearidade da dependência de D com a concentração de C_{16}TABr foi observada até concentrações ao redor de 0,04 mol L^{-1}.

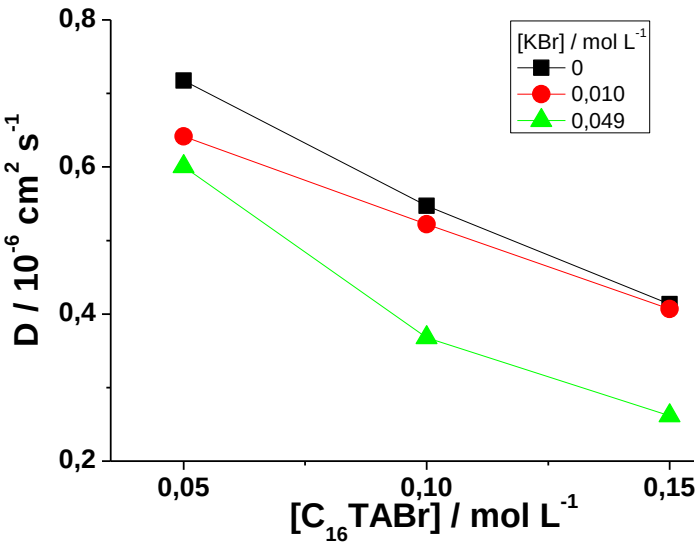


Figura 17 *– Dependência do coeficiente de difusão micelar do $C_{16}TABr$ com a concentração de tensoativo em diferentes concentrações de KBr.*

A dependência de k_D com a concentração de KBr é apresentada na Figura 18. Nota-se que esse parâmetro apresenta seu mínimo na concentração de 0,01 mol L^{-1} de KBr, valor este que corresponde à transição de micela esférica para micela alongada. Este resultado é concordante com o reportado a partir de medições de tensão superficial (Okuda, Imae *et al.*, 1987).

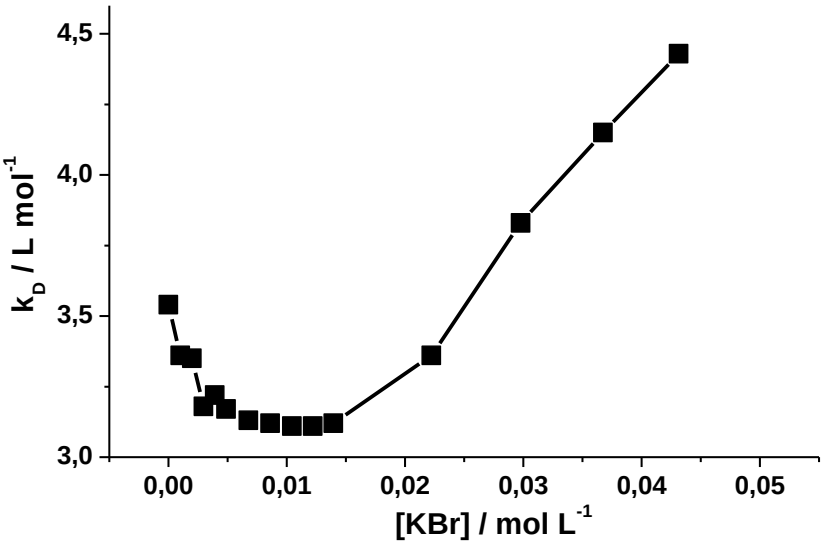


Figura 18 *– Dependência do coeficiente de interação intermicelar (k_D) com a concentração de KBr em meio de C_{16}TABr.*

Os parâmetros calculados (D_0, k_D e R_h^0) em diferentes concentrações de KBr são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 *– Parâmetros calculados a partir do estudo do sistema micelar C_{16}TABr/KBr.*

[KBr] / mol L-1	r	D^0 / 10^{-6} cm^2 s^{-1}	k_D / L mol^{-1}	R_h^0 / Å
0	0,9976	0,86	3,54	23,0
0,001	0,9998	0,84	3,36	23,5
0,002	0,9999	0,83	3,35	23,9
0,003	0,9999	0,81	3,18	24,4
0,004	0,9999	0,80	3,22	24,8
0,005	0,9998	0,79	3,17	25,1
0,007	0,9998	0,79	3,13	25,0
0,009	0,9999	0,79	3,12	25,1
0,010	0,9999	0,79	3,11	25,1

Analisando os dados obtidos nos dois sistemas estudados (C_{16}TABr em meio de KCl e em meio de KBr), algumas diferenças marcantes são percebidas.

Primeiramente, o coeficiente de difusão é muito mais sensível à adição de brometo do que de cloreto (ou fluoreto). Este fato já foi comentado anteriormente e se deve à diferença dos raios iônicos hidratados entre os ânions. Sendo assim, como o ânion brometo hidratado é menor, ele é mais penetrante e consegue atenuar as repulsões entre as cabeças positivamente carregadas no tensoativo com maior facilidade.

Outra diferença é que a transição micela esférica - micela alongada se dá em concentrações menores de brometo comparando-se com cloreto e isto também se deve à maior eficiência do brometo em neutralizar a carga superficial do agregado micelar. Este efeito de transição de morfologia da micela se dá pela existência de um excesso de carga negativa na superfície do agregado.

Pela análise dos valores de r nas Tabelas 1 e 2, nota-se que a dependência de D em função da concentração de C_{16}TABr apresenta maior linearidade com a adição de brometo que nos estudos com cloreto. Uma justificativa para este resultado experimental é a molécula de C_{16}TABr se apresenta pouco dissociada em solução. Sendo assim, a adição de cloreto faz com que haja liberação do brometo associado para a solução ou ainda troca deste ânion pelo cloreto da solução. Tendo em vista que as soluções de trabalho de C_{16}TABr apresentavam concentrações ao redor de 0,1 mol L^{-1}, este desvio de linearidade pode ser atribuído à maior concentração de brometo em solução assim que se aumenta a concentração de cloreto.

4.3.3. Sistema C_{16}TABr / decanol

Alguns trabalhos dedicam esforços no estudo da solubilização de moléculas orgânicas em soluções aquosas de micelas e os compostos que vêm sendo mais estudados são álcoois e aminas graxos (Prasad, Singh *et al.*, 1993; Kumar, Aswal *et al.*, 1994; David, Kumar *et al.*, 1997; Wall e Zukoski, 1999). Geralmente, é aceito que esses compostos se intercalam com as moléculas do tensoativo iônico separando suas cabeças carregadas e assim diminuindo a densidade de carga superficial da micela (Prasad e Singh, 1990; Prasad, Singh *et al.*, 1993). Muitas publicações mostram que a adição de álcoois de cadeia longa aumenta o número de agregação das micelas produzindo grandes micelas mistas de tensoativo e álcool graxo (Lianos e Zana, 1980; Hirsch, Candau *et al.*, 1984). Essas mudanças nas dimensões do agregado são comumente explicadas em termos da localização da molécula de álcool no agregado micelar após a sua solubilização.

Experimentos preliminares visaram ao estudo da influência do n-decanol em soluções micelares de C_{16}TABr. Para tanto, foram obtidos voltamogramas com microeletrodo de disco de platina em solução de C_{16}TABr contendo ferroceno na ausência e na presença de n-decanol em duas concentrações diferentes (Figura 19). Com a adição do álcool graxo no meio micelar foi claramente notada uma diminuição no valor da corrente limite nos voltamogramas. Esta observação é explicada pois apesar de a molécula de n-decanol ser insolúvel em água, esta possui uma cadeia carbônica apolar com um grupo polar na extremidade (Figura 20), assim como as moléculas de tensoativo mostradas anteriormente. Deste modo, a solubilização das moléculas de n-decanol se dá pela intercalação destas com as moléculas de

tensoativo. Logo, os grupamentos positivamente carregados ficam mais separados e a densidade de carga superficial da micela é atenuada, acarretando em aumento de suas dimensões e, por conseqüência, diminuição do coeficiente de difusão do agregado (Elworthy, Florence *et al.*, 1968; Desai, Varade *et al.*, 2005) (Figura 21).

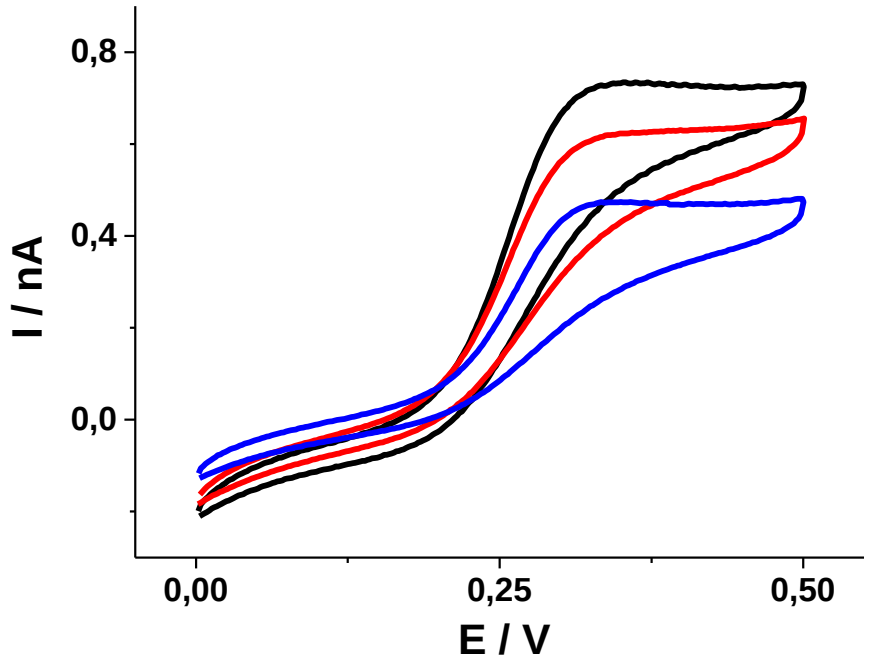


Figura 19 *– Voltamogramas registrados em solução de C_{16}TABr 0,2 mol L^{-1} contendo ferroceno na concentração de 0,002 mol L^{-1}. usando um microeletrodo de disco de platina (r = 10 μm). As concentrações de decanol são: (—) 0; (—) 0,01 e (—) 0,05 mol L^{-1}. Velocidade de varredura de potencial: 50 mV s^{-1}.*

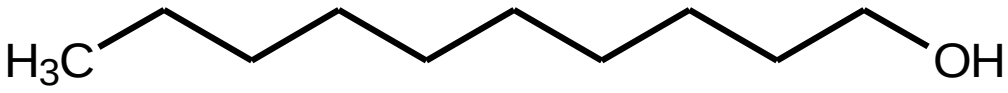


Figura 20 *– Estrutura molecular do n-decanol.*

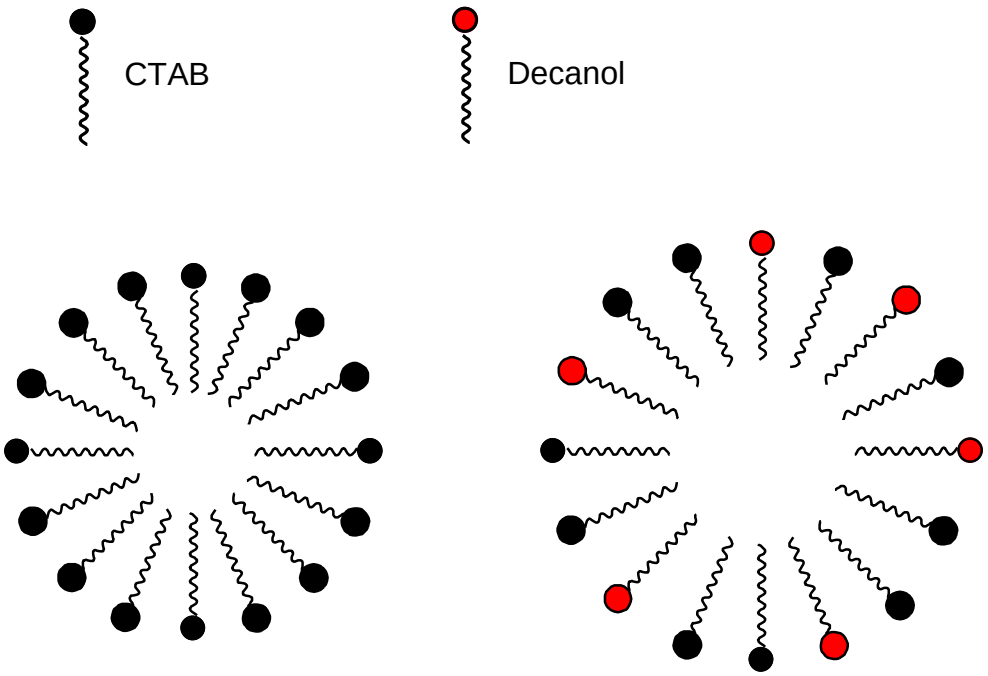


Figura 21 *– Representação pictorial do efeito da solubilização do n-decanol em solução de C_{16}TABr.*

Para investigar a influência da concentração de brometo sobre as micelas de C_{16}TABr na presença de n-decanol, experimentos voltamétricos envolvendo estes aditivos foram efetuados. A relação das concentrações de tensoativo e álcool foi mantida constante (20:1, respectivamente) para garantir a formação de micelas com composições similares independentemente da concentração do tensoativo. Assim como mostrado em seções anteriores, trabalhou-se com três concentrações diferentes de C_{16}TABr. A Figura 22 mostra a dependência do coeficiente de difusão das micelas de C_{16}TABr na presença de n-decanol em função da concentração de KBr. Os resultados obtidos apresentam comportamento similar aos obtidos para o sistema C_{16}TABr/KBr na ausência de n-decanol. No entanto, verifica-se que os valores dos coeficientes de difusão obtidos na Figura 22 são menores do que aqueles apresentados para o sistema C_{16}TABr/KBr na ausência de n-decanol, reforçando a idéia de que a adição de álcool graxo promove aumento das

dimensões da micela, ou seja, as interações eletrostáticas entre as micelas são moduladas pelo aditivo orgânico devido ao efeito deste na diminuição na densidade de carga superficial da micela.

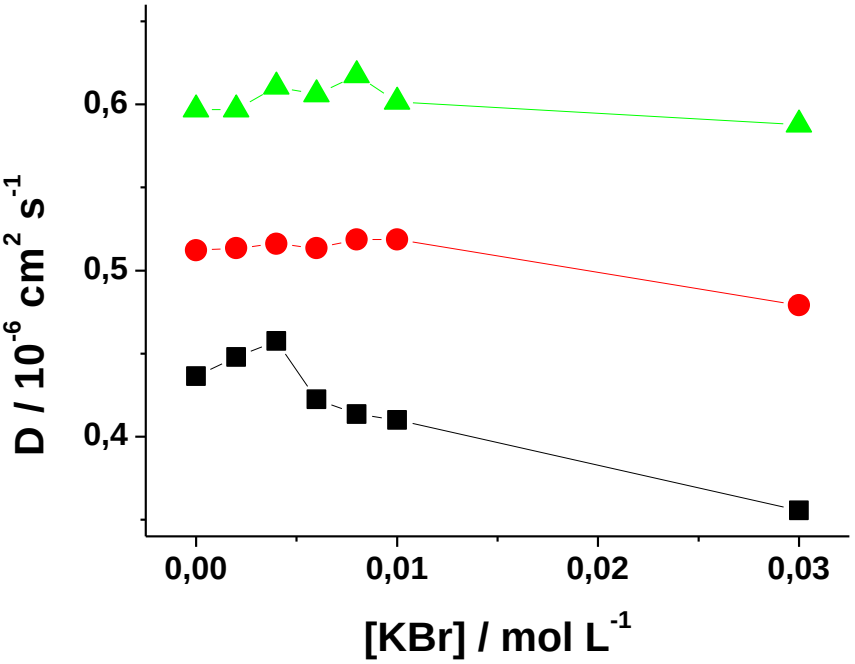


Figura 22 *– Dependência do coeficiente de difusão da micela de C_{16}TABr na presença de n-decanol em função da concentração de KBr. As concentrações, em mol L^{-1} de C_{16}TABr, ferroceno e n-decanol são, respectivamente: 0,05/0,0005/0,0025, (▲); 0,10/0,0010/0,0050, (●); 0,15/0,0015/0,0075 (■).*

Os dados de coeficiente de difusão micelares obtidos no sistema C_{16}TABr/KBr/n-decanol foram aplicados à teoria de interação linear, podendo-se assim calcular o coeficiente de difusão micelar na CMC (D_s^0) e o parâmetro de interação intermicelar (k_D) para diferentes concentrações de KBr neste sistema. (Figura 23 e Tabela 3).

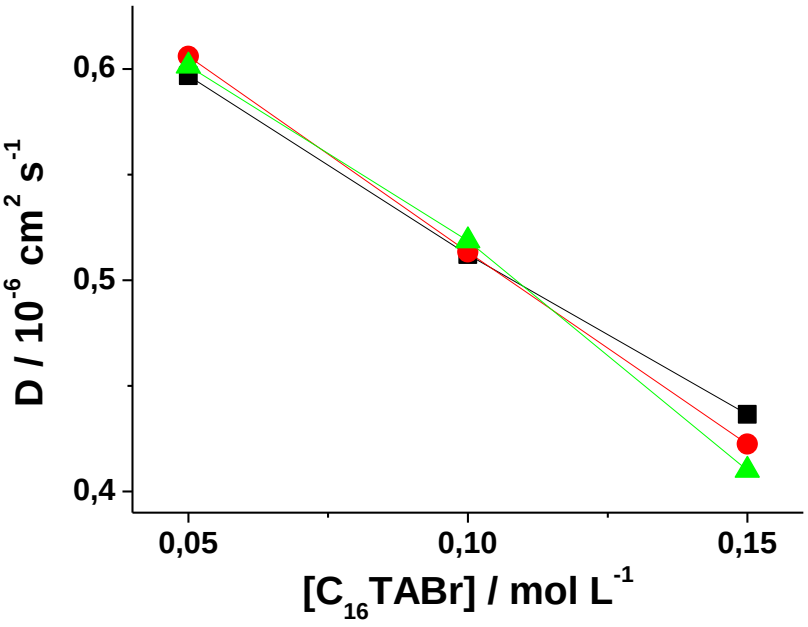


Figura 23 *– Dependência do coeficiente de difusão da micela de C_{16}TABr na presença de n-decanol em função da concentração de C_{16}TABr em 3 concentrações diferentes de KBr: (—) 0; (—) 0,006 e (—) 0,010 mol L-1.*

Tabela 3 *– Parâmetros calculados a partir do estudo do sistema micelar C_{16}TABr/n-decanol/KBr.*

[KBr] / mol L^{-1}	R	D_s^0 / 10^{-6} cm^2 s^{-1}	k_D / L mol^{-1}	R_h^0 / Å
0	0,9995	0,67	2,37	29,6
0,002	0,9976	0,67	2,25	29,6
0,004	0,9909	0,66	2,24	30,0

A dependência do k_D em função da concentração de KBr para o sistema C_{16}TABr/n-decanol é mostrada na Figura 24. O valor mínimo de k_D foi observado na concentração de KBr por volta de 0,004 mol L^{-1}. Este valor de concentração é menor do que o obtido na situação de ausência de n-decanol (0,01 mol L^{-1}), demonstrando que a adição do álcool graxo ao sistema não só aumenta as dimensões da micela de C_{16}TABr como também diminui a densidade de carga superficial do agregado. Confirma-se, desta maneira, o fato

que as interações coulômbicas entre a superfície carregada da micela e o contra-íon têm papel importante nas propriedades estruturais da micela, ou seja, a transição morfológica de micela esférica para micela alongada de C_{16}TABr se dá em concentração menor de KBr na presença de decanol.

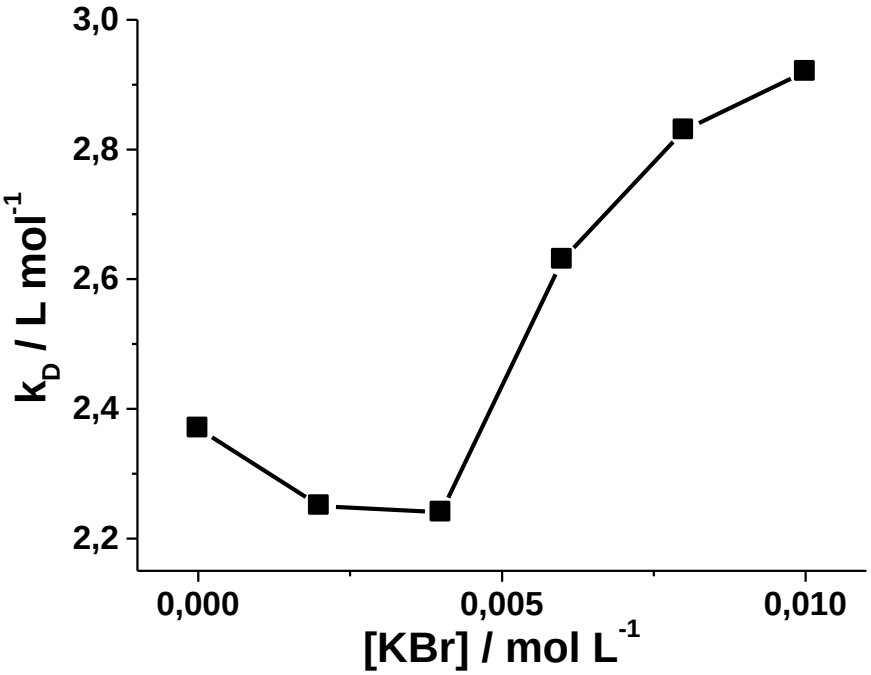


Figura 24 *– Dependência do parâmetro de interação intermicelar no sistema C_{16}TABr/decanol em função da concentração de KBr.*

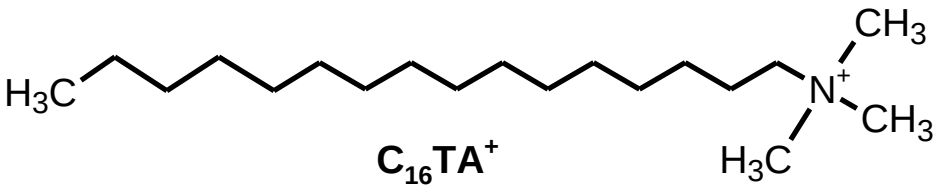
É importante ressaltar que o efeito do brometo sobre as micelas de C_{16}TABr é o de atenuar as interações intermicelares, ou seja, o aumento aparente de k_D observado na Figura 24 não se deve ao fato de as micelas começarem a interagir mais fortemente entre si, mas sim a fuga do modelo predito pela teoria de interação linear, o qual se baseia em espécies esféricas. Portanto, essa não adequação ao modelo é traduzida como uma transição morfológica do agregado micelar.

4.4. Variação da estrutura molecular do tensoativo

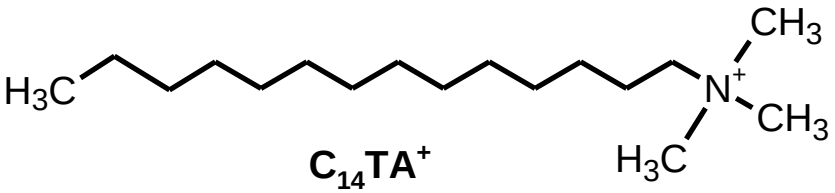
As características estruturais da molécula também são fatores que afetam as propriedades morfológicas do agregado micelar. Por exemplo, dentro da classe dos tensoativos catiônicos derivados do íon quaternário de amônio (da qual faz parte o C_{16}TABr - brometo de hexadecil trimetil amônio), ao se variar a natureza do contra-íon, o comprimento da cauda hidrofóbica e o tamanho da cabeça hidrofílica (variando o número e o tamanho dos demais radicais ligados ao átomo de nitrogênio) consegue-se alterar parâmetros como a concentração micelar crítica (CMC), o tamanho do agregado micelar e a fronteira de mudança morfológica causada por adição de eletrólito, entre outros (Tabela 4 e Figura 25).

Tabela 4 – *Fronteira da transição morfológica de micelas esféricas – micelas alongadas para diferentes tipos de tensoativos catiônicos.*

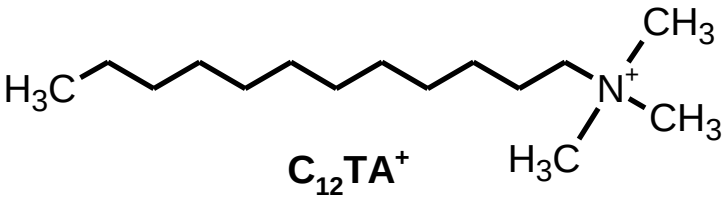
	Transição morfológica (mol L^{-1})	Ref
C_{16}TABr	0,01 (KBr)	(Okuda, Imae *et al.*, 1987)
C_{16}TABr	0,02-0,05 (KCl)	Nesta tese
C_{16}TACl	1,2 (NaCl)	(Charlton e Doherty, 1999)
C_{14}TABr	0,12 (NaBr)	(Okuda, Imae *et al.*, 1987)
C_{12}TABr	1,8 (NaBr)	(Ozeki e Ikeda, 1982; Zielinski, Ikeda *et al.*, 1988)
C_{10}TABr	Não há	-
C_{12}TACl	Não há	(Ozeki e Ikeda, 1982)
C_{12}DACl	0,80 (NaCl)	(Ikeda, Ozeki *et al.*, 1980)
C_{12}ACl	0,06 (NaCl)	(Ikeda, Ozeki *et al.*, 1980)



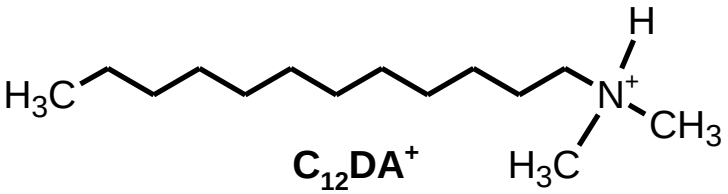
$C_{16}TA^+$



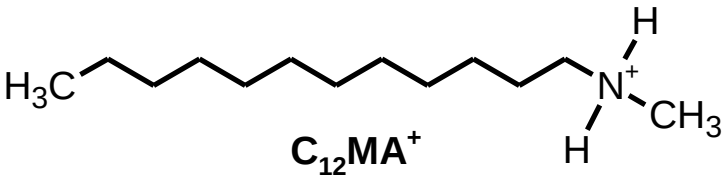
$C_{14}TA^+$



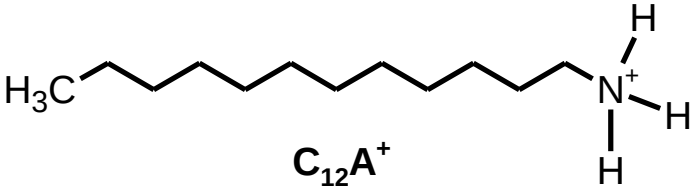
$C_{12}TA^+$



$C_{12}DA^+$



$C_{12}MA^+$



$C_{12}A^+$

Figura 25 *– Estrutura molecular dos tensoativos citados na Tabela 4.*

Desta forma, os experimentos mostrados a seguir têm como objetivo a comparação sistemática do comprimento da cauda hidrofóbica com o coeficiente de difusão e a fronteira de mudança morfológica causada por adição de eletrólito.

4.4.1. Sistema C_{14}TABr / NaBr

O primeiro passo para o estudo deste sistema micelar, bem como nos anteriormente estudados, foi a obtenção de voltamogramas em diferentes concentrações de tensoativo, mantendo-se sempre a relação de uma molécula de ferroceno para cada micela. Assim como no caso do C_{16}TABr, os voltamogramas com o C_{14}TABr apresentaram um perfil satisfatório, típico de sistemas controlados por difusão (Figura 26). Sabendo-se o valor do número de agregação da micela de C_{14}TABr na CMC (Tabela 5), a concentração da sonda hidrofóbica foi normalizada para que houvesse em média uma molécula de ferroceno por micela em solução.

Tabela 5 *– Número de agregação na concentração micelar crítica para alguns tensoativos.*

Tensoativo	**N_{agg}** (Lianos e Zana, 1981)	**N_{agg}** (Hansson, Jonsson *et al.*, 2000)
C_{16}TABr	92	95
C_{14}TABr	72	74
C_{12}TABr	54	56
C_{10}TABr	39	-
SDS	60	-

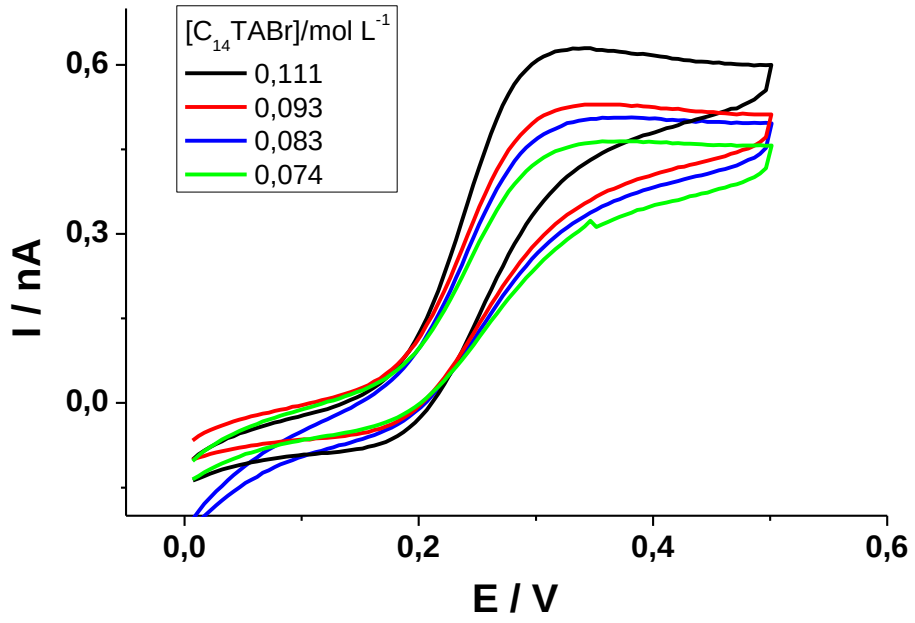


Figura 26 *– Voltamogramas cíclicos obtidos em soluções de ferroceno/C_{14}TABr usando microeletrodo de Pt (r = 14 μm). As concentrações de C_{14}TABr e ferroceno são dadas em mol L^{-1}, respectivamente: 0,111/0,00145; 0,093/0,00120; 0,083/0,00110; 0,074/0,00095.*

Em seguida, estudos para avaliação do efeito da adição de eletrólito sobre o coeficiente de difusão micelar do C_{14}TABr foram feitos com a finalidade de verificar como a concentração do íon brometo influencia o coeficiente de difusão micelar medido, e como isso se reflete nas dimensões e na alteração da morfologia dos agregados (Dickinson, 1983).

A Figura 27 mostra a dependência do coeficiente de difusão micelar do C_{14}TABr em função da concentração de NaBr. É possível notar que o valor do coeficiente de difusão micelar é tanto menor quanto maior a concentração do tensoativo. Isto se deve a interações intermicelares, que são tão mais intensas quanto maior a concentração de micelas em solução. Percebe-se também que os valores dos coeficientes de difusão para os agregados deste tensoativo são maiores do que aqueles apresentados para o C_{16}TABr. Este é um comportamento esperado, tendo em vista que o comprimento da cauda

hidrofóbica do C_{14}TABr é menor, produzindo desta forma agregados menores. Outra informação que pode ser extraída desta figura é que há um leve aumento de D em baixas concentrações de NaBr (entre 0 e 0,1 mol L^{-1}) e em concentrações maiores o valor de D segue diminuindo. Este comportamento se deve à competição entre dois efeitos: o brometo age neutralizando a repulsão entre os grupamentos positivamente carregados da micela de C_{14}TABr, diminuindo o volume desta e aumentando conseqüentemente o valor de D; por sua vez, a adição de mais brometo faz com que o este ânion penetre em maior extensão na superfície micelar, aumentando o número de agregação da micela, ou seja, a micela aumenta de tamanho. Dependendo da faixa de concentração do ânion, um destes efeitos se torna mais favorável que o outro.

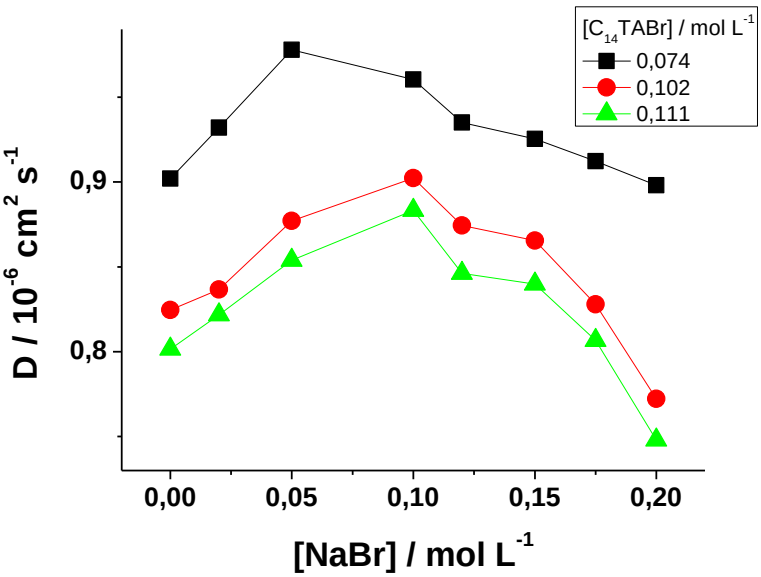


Figura 27 *- Dependência do coeficiente de difusão micelar do C_{14}TABr com a concentração de NaBr para as seguintes concentrações de C_{14}TABr e ferroceno, respectivamente: (▲) 0,111/0,00145; (●) 0,102/0,00133 e (■) 0,074/0,00095 mol L^{-1}.*

A aplicação da teoria de interação linear sob os dados obtidos forneceu os resultados ilustrados a seguir (Figura 28 e Tabela 6).

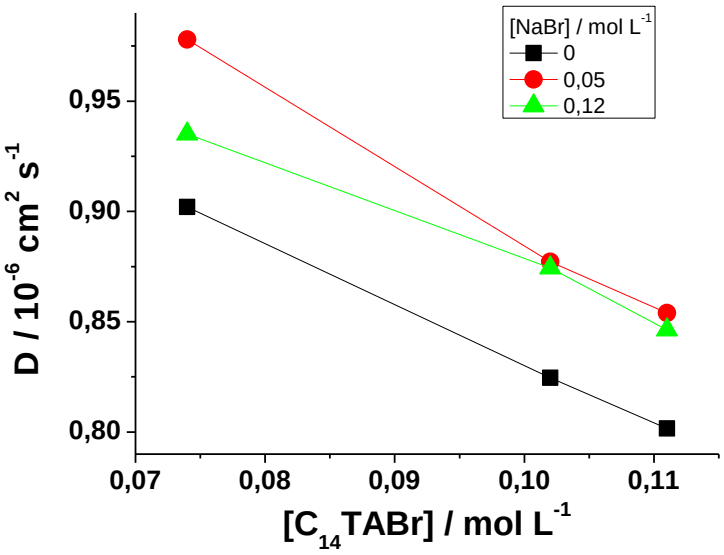


Figura 28 *– Dependência do coeficiente de difusão micelar do C_{14}TABr com a concentração de tensoativo em diferentes concentrações de NaBr.*

Tabela 6 – *Valores de coeficiente de difusão micelar na CMC e do parâmetro de interação intermicelar obtidos em soluções micelares de C_{14}TABr em diferentes concentrações de NaBr.*

[NaBr] / mol L^{-1}	r	D_s^0 / 10^{-6} cm^2 s^{-1}	R_H^0 (Å)	k_D / L mol^{-1}
0	0,9981	1,08	20,2	2,42
0,020	0,9877	1,13	19,3	2,23
0,050	0,9940	1,11	19,6	2,00
0,100	0,9940	1,12	19,5	1,85
0,120	0,9974	1,13	19,3	2,12
0,150	0,9985	1,10	19,8	2,08
0,175	0,9896	1,16	18,8	2,47
0,200	0,9734	1,15	18,9	3,28

A variação do parâmetro de interação intermicelar (k_D) em função da concentração de eletrólito pode fornecer informações importantes sobre a morfologia da micela. No caso do sistema estudado, bem como nos estudos envolvendo o C_{16}TABr, o brometo age sobre as cabeças positivamente

carregadas do C_{14}TABr que compõem a superfície da micela e diminui a repulsão entre os agregados em solução, fazendo com que estes se aproximem mais uns dos outros. A interação repulsiva entre as micelas diminui conforme se aumenta a concentração de sal até se alcançar uma região onde o valor de k_D não se altera mais, ou seja, a interação entre as micelas não diminui mais com o aumento da concentração de eletrólito. Nesta região, o aumento aparente do valor de k_D com a adição de eletrólito é apontado como a fronteira da mudança morfológica do agregado micelar da forma esférica para uma forma mais alongada pois, a teoria de interação linear está fundamentada na relação de Stokes-Einstein, que trata a micela como uma esfera rígida. Na Figura 29 é mostrado como o valor de k_D diminui com o aumento da concentração de NaBr e também o aparente aumento do valor deste parâmetro na região próxima a 0,10 mol L^{-1} do sal. Este valor é considerado satisfatório quando comparado ao valor reportado por espalhamento estático de luz para a transição morfológica deste tensoativo, 0,12 mol L^{-1} (Imae e Ikeda, 1986).

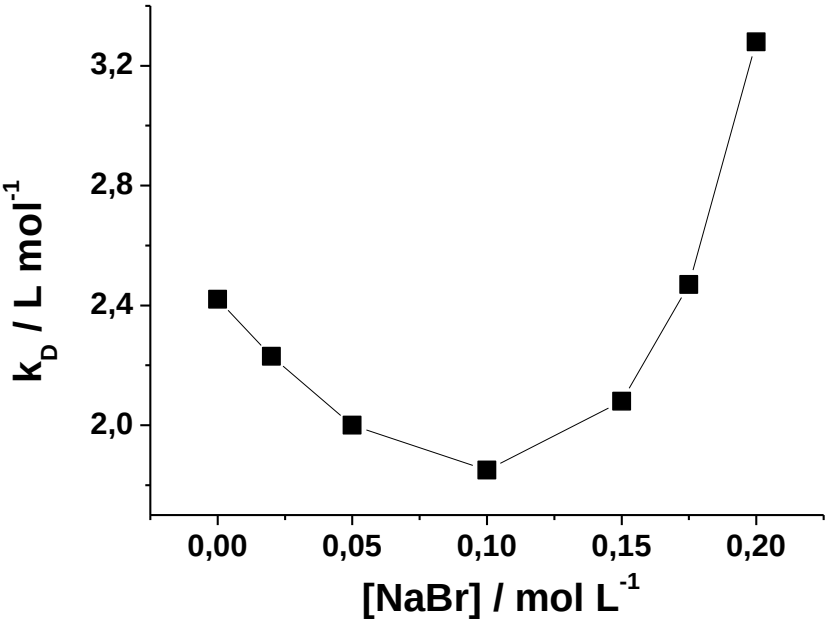


Figura 29 *- Dependência do coeficiente de interação intermicelar (k_D) com a concentração de NaBr em meio de C_{14}TABr.*

4.4.2. Sistema C_{12}TABr / NaBr

Dando continuidade aos experimentos visando avaliar o efeito do tamanho da cauda hidrofóbica, o próximo tensoativo estudado foi o C_{12}TABr, com 12 carbonos na cadeia alifática. Novamente, voltamogramas em diferentes concentrações de tensoativo foram obtidos, mantendo-se sempre a relação de uma molécula de ferroceno para cada micela. Estes apresentaram perfil típico de sistemas controlados por difusão, conforme mostrado na Figura 30.

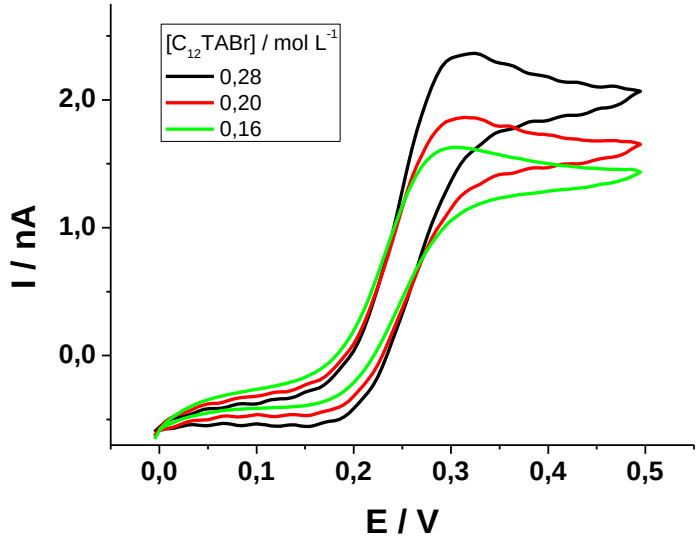


Figura 30 *– Voltamogramas cíclicos obtidos em soluções de ferroceno/C_{12}TABr usando microeletrodo de platina (r = 12 μm), As concentrações de C_{12}TABr e ferroceno são dadas em mol L^{-1}, respectivamente: 0,28/0,0047; 0,20/0,0033; 0,16/0,0026.*

A Figura 31 mostra como a concentração de NaBr afeta o coeficiente de difusão da micela de C_{12}TABr. Nota-se novamente que o valor do coeficiente de difusão micelar é tanto menor quanto maior a concentração do tensoativo, fato que se deve a interações intermicelares. Os valores dos coeficientes de difusão para os agregados deste tensoativo são maiores do que aqueles apresentados para o C_{14}TABr e para o C_{16}TABr. Este comportamento já era esperado, devido à diminuição da cauda hidrofóbica e conseqüente diminuição do tamanho do agregado micelar. Porém, o aumento de D foi percebido em na faixa entre 0 e 0,5 mol L^{-1} de NaBr. Isto se deve à ação do brometo na superfície do agregado micelar, neutralizando a repulsão entre os grupamentos positivamente carregados da micela e diminuindo o volume desta com o conseqüente aumento no valor de D. Em concentrações mais altas do sal, o ânion penetra em maior extensão na superfície micelar, aumentando o número de agregação da micela. É interessante notar que foi necessária uma maior

quantidade de sal para se realizar este estudo envolvendo o C_{12}TABr de 0 a 1,8 mol L^{-1} de NaBr, enquanto que para os demais tensoativos essa faixa foi mais restrita (0 – 0,20 mol L^{-1} de NaBr para C_{14}TABr e 0 – 0,05 mol L^{-1} de KBr para C_{16}TABr). Uma discussão detalhada sobre estes dados é apresentada em um tópico posterior.

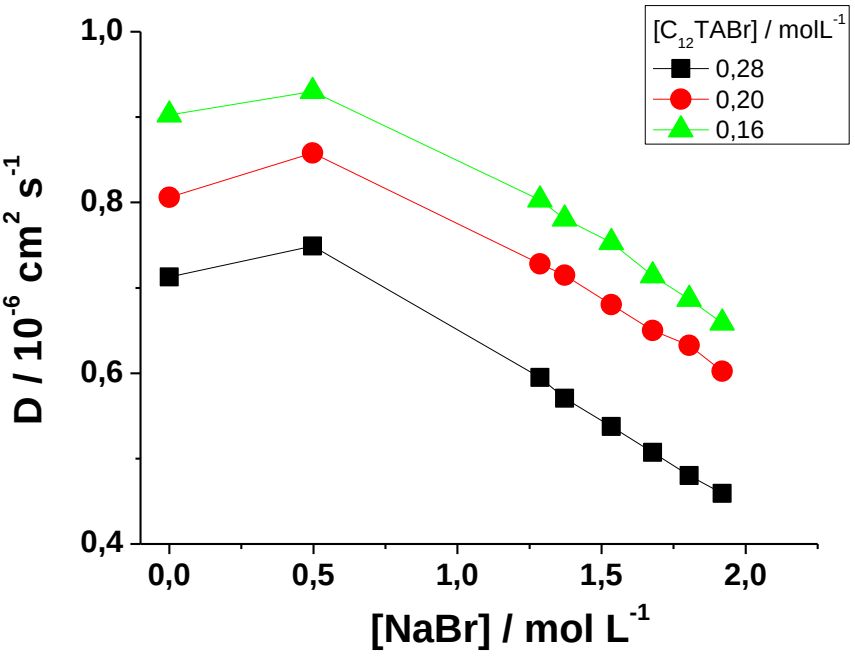


Figura 31 *- Dependência do coeficiente de difusão micelar do C_{12}TABr com a concentração de KCl para as seguintes concentrações de C_{12}TABr e ferroceno, respectivamente: (▲) 0,20/0,0033; (●) 0,16/0,0026 e (■) 0,28/0,0047 mol L^{-1}.*

Para a obtenção do coeficiente de difusão micelar na CMC (D_s^0) e o parâmetro de interação intermicelar (k_D) para diferentes concentrações de NaBr (Tabela 4), os dados mostrados na Figura 31 foram aplicados à teoria de interação linear (Figura 32).

Com os dados mostrados na Tabela 7, percebe-se novamente que o raio hidrodinâmico (R_H^0) aumenta com o aumento da concentração de NaBr devido à atenuação da carga superficial da micela por ação dos íons brometo. Como

discutido no sistema C_{14}TABr / NaBr, a presença do sal aumenta o número de agregação da micela.

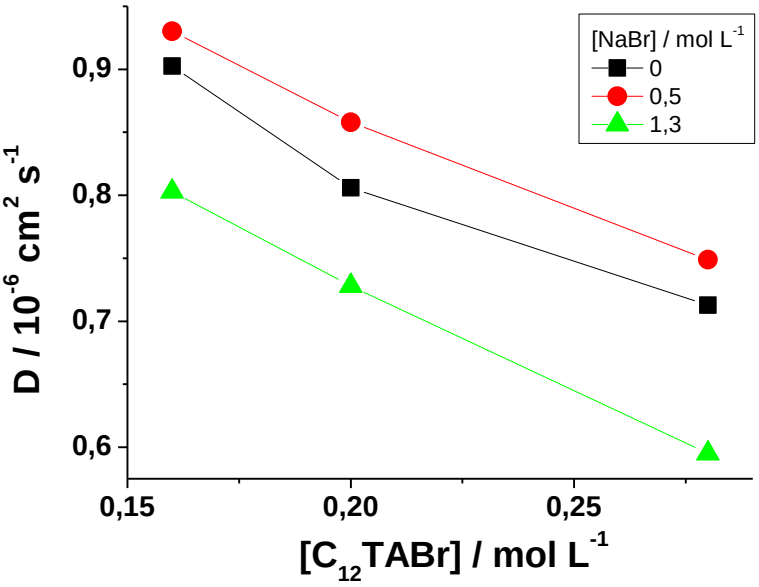


Figura 32 *– Dependência do coeficiente de difusão micelar do C_{12}TABr com a concentração de tensoativo em diferentes concentrações de NaBr.*

Tabela 7 – *Valores de coeficiente de difusão micelar na cmc e do parâmetro de interação intermicelar obtidos em soluções micelares de C_{12}TABr em diferentes concentrações de NaBr.*

[NaBr] / mol L^{-1}	r	D_s^0 / 10^{-6} cm^2 s^{-1}	R_H^0 (Å)	k_D / L mol^{-1}
0,0	0,9806	1,16	18,8	1,83
0,5	0,9985	1,18	18,5	1,86
1,3	0,9896	1,08	20,2	1,70
1,4	0,9734	1,12	19,4	1,72
1,5	0,9939	1,05	20,7	1,67
1,6	0,9975	0,98	22,2	1,61
1,7	0,9968	0,96	22,7	1,65
1,8	0,9995	0,93	23,4	1,69

A variação do parâmetro de interação intermicelar (k_D) em função da concentração de eletrólito (Figura 33) foi estudada para estimativa da concentração de NaBr necessária para ocorrer a transição morfológica da micela de C_{12}TABr. A mudança na forma da micela se dá quando o valor do parâmetro de interação intermicelar, k_D, começa a aumentar, ou seja, como a teoria de interação linear se baseia na relação de Stokes-Einstein e esta trata de esferas rígidas, a magnitude de k_D já não reflete mais a ação do eletrólito sobre a superfície micelar. O que de fato ocorre é a mudança de forma da micela esférica para uma forma mais alongada, de modo que esta possa abrigar mais monômeros em sua composição. O valor de k_D atinge seu valor mínimo em 1,6 mol L^{-1} de NaBr, concordando com o apresentado por outros pesquisadores, usando espalhamento dinâmico de luz e medidas de velocidade de ultra-som, que reportam o valor de 1,8 mol L^{-1} para a transição (Ozeki e Ikeda, 1982; Zielinski, Ikeda *et al.*, 1988)

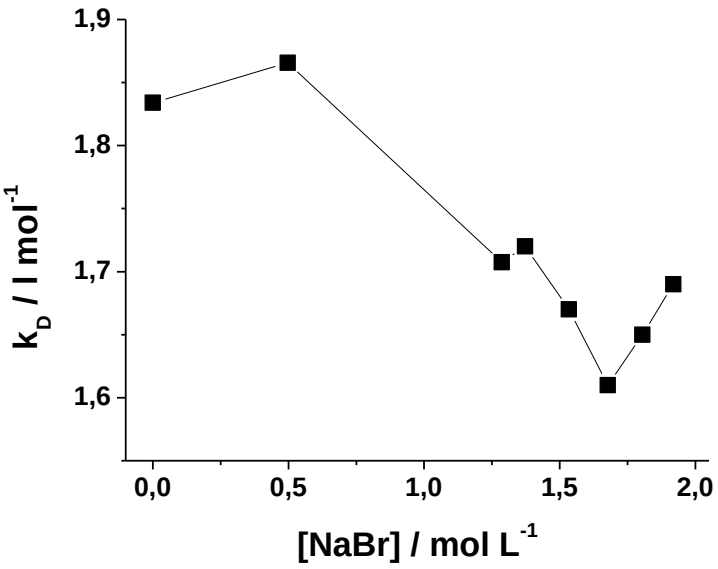


Figura 33 *- Dependência do coeficiente de interação intermicelar (k_D) com a concentração de NaBr em meio de C_{12}TABr.*

4.4.3. Sistema C_{10}TABr / NaBr

O último tensoativo estudado desta classe foi o C_{10}TABr, com 10 carbonos na cauda hidrofóbica. O preparo da solução-estoque deste tensoativo seguiu o mesmo procedimento que o das outras soluções de trabalho, ou seja, garantir que houvesse uma molécula de sonda para cada micela. Todavia, a quantidade necessária de ferroceno para alcançar a concentração desejada da sonda não se dissolveu por completo. Por este motivo, a concentração de ferroceno dissolvido foi estimada por experimento espectrofotométrico mostrado na Figura 34. Na solução de C_{12}TABr a concentração de ferroceno é conhecida (5,43 mmol L^{-1}) e, sendo assim, a concentração de sonda dissolvida na solução de C_{10}TABr foi calculada por comparação dos valores de absorbância dos respectivos espectros.

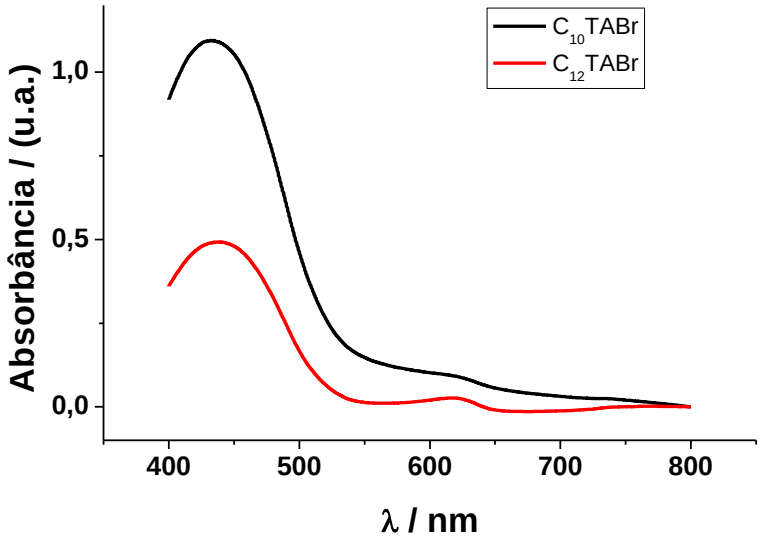


Figura 34 *– Espectros registrados em soluções de C_{12}TABr 0,32 mol L^{-1} +ferroceno 5,43 mmol L^{-1} e C_{10}TABr 0,828 mol L^{-1} e concentração desconhecida de ferroceno.*

A concentração da sonda na solução de C_{10}TABr foi estimada como 12,0 mmol L^{-1}. Após a retirada do ferroceno não dissolvido por filtração, os voltamogramas ilustrados na Figura 35 foram registrados.

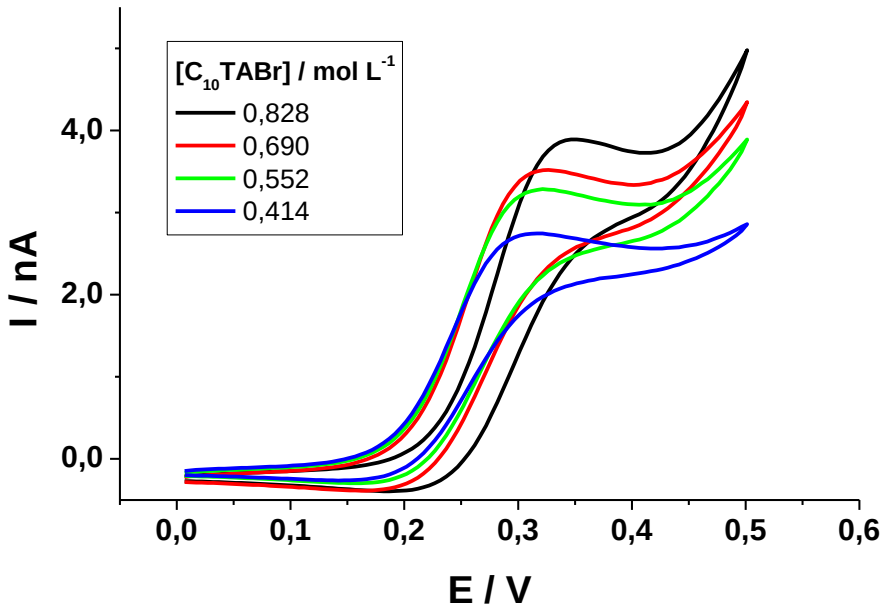


Figura 35 *– Voltamogramas cíclicos obtidos em soluções de ferroceno/C_{10}TABr usando microeletrodo de platina (r = 12 μm), As concentrações de C_{10}TABr e ferroceno são dadas em mol L^{-1}, respectivamente: 0,828/0,012; 0,690/0,010; 0,552/0,008; 0,414/0,006.*

O próximo passo foi verificar como o coeficiente de difusão da micela varia com a concentração de NaBr. Pela análise da Figura 36 nota-se que o aumento do valor de D com a concentração de eletrólito se estende por um intervalo maior de concentração do que aqueles verificados para os outros tensoativos desta classe. Este comportamento se deve ao fato de a adição de brometo promover a atenuação da repulsão entre os grupamentos positivamente carregados da micela, diminuindo o seu volume e aumentando a mobilidade. Com a diminuição da cadeia carbônica a quantidade de brometo necessária para esta atenuação fica cada vez maior, pois quanto menor a cauda, menor o número de agregação da micela e, por conseqüência, as cabeças estão mais distantes umas das outras.

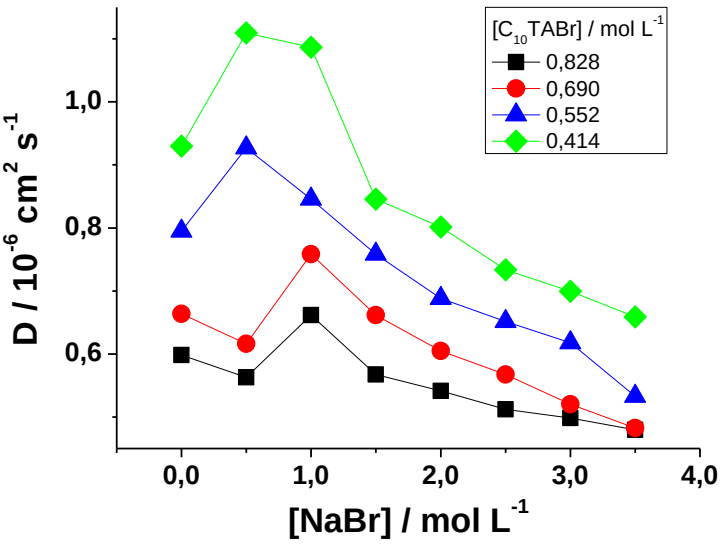


Figura 36 *– Dependência do coeficiente de difusão micelar do C_{10}TABr com a concentração de KCl para as seguintes concentrações de C_{10}TABr e ferroceno, respectivamente: (■)0,828/0,012; (●)0,690/0,010; (▲)0,552/0,008; (♦)0,414/0,006 mol L^{-1}.*

Em seguida, os dados obtidos de coeficientes de difusão foram dispostos em função da concentração de tensoativo (Figura 37) com a

finalidade de verificação da linearidade dos dados e aplicação da teoria de interação linear. Os valores do coeficiente de difusão na CMC e do parâmetro de interação micelar são apresentados na Tabela 8.

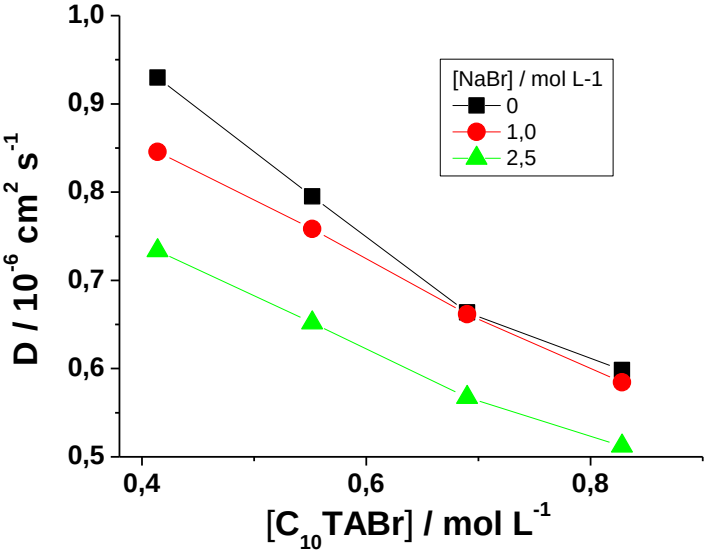


Figura 37 *– Dependência do coeficiente de difusão micelar do C_{10}TABr com a concentração de tensoativo em diferentes concentrações de NaBr.*

Tabela 8 – *Valores de coeficiente de difusão micelar na cmc e do parâmetro de interação intermicelar obtidos em soluções micelares de C_{10}TABr em diferentes concentrações de NaBr.*

[NaBr] / mol L^{-1}	r	D_s^0 / 10^{-6} cm^2 s^{-1}	R_H^0 (Å)	k_D / L mol^{-1}
0,0	0,9929	1,23	17,7	0,68
0,5	0,9882	1,29	16,9	0,60
1,0	0,9991	1,20	18,1	0,59
1,5	0,9998	1,08	20,2	0,57
2,0	0,9917	1,01	21,6	0,57
2,5	0,9960	0,91	23,9	0,53
3,0	0,9744	0,86	25,3	0,68
3,5	0,9049	0,77	28,3	0,60

A Figura 38 ilustra a variação do parâmetro de interação intermicelar (k_D) em função da concentração de NaBr. Nota-se que o valor de k_D diminui continuamente em função da concentração do eletrólito, ou seja, não ocorre transição morfológica da micela de C_{10}TABr no intervalo de concentração de NaBr estudado.

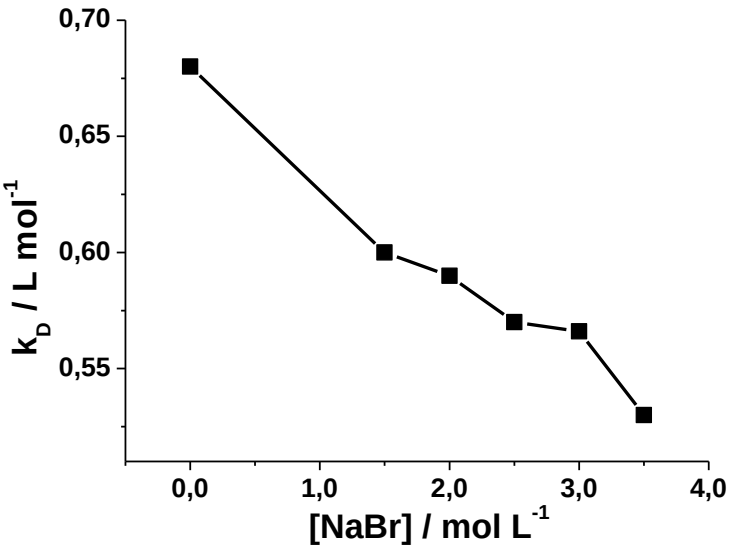


Figura 38 *– Dependência do coeficiente de interação intermicelar (k_D) com a concentração de NaBr em meio de C_{10}TABr.*

4.4.4. Comparação entre os tensoativos catiônicos estudados: C_{16}TABr, C_{14}TABr, C_{12}TABr e C_{10}TABr

A variação sistemática da cauda hidrofóbica dos tensoativos conduziu a resultados interessantes sobre a relação deste parâmetro com as propriedades das micelas geradas a partir de tensoativos da classe dos brometos de alquil trimetil amônio. Na Tabela 9 são mostrados alguns resultados dos diferentes tensoativos estudados.

Tabela 9 – *Valores de raio hidrodinâmico micelar, coeficiente de difusão micelar e do número de agregação obtidos para os quatro tensoativos catiônicos estudados em suas respectivas concentrações micelares críticas.*

Tensoativo	**R_H^0/ Å**	**D_s^0/ 10^{-6} cm^2 s^{-1}**	**N_{agg}**
C_{16}TABr	25,3	0,86	97
C_{14}TABr	20,2	1,08	68
C_{12}TABr	18,8	1,16	55
C_{10}TABr	17,7	1,23	42

***** na ausência de eletrólito

Com os dados de D_s^0 obtidos nota-se que quanto maior a cauda hidrofóbica, menor o coeficiente de difusão do agregado. Esta observação é coerente pois o tamanho do agregado é definido pelo comprimento da cadeia carbônica. Além disso, tensoativos com caudas hidrofóbicas maiores apresentam maior número de agregação, ou seja, não só o tamanho do agregado aumenta, mas também a quantidade de monômeros que fazem parte de sua composição. Estas conclusões estão de acordo com dados reportados de coeficientes de difusão micelares variando-se a cauda hidrofóbica em tensoativos aniônicos (Missel, Mazer *et al.*, 1983) e por dados de número de agregação de hidróxidos de alquil trimetil amônio com as mesmas caudas dos tensoativos da Tabela 9 (Lianos e Zana, 1983).

Na Figura 39 é representada graficamente a variação dos dados obtidos com o comprimento da cauda do tensoativo. Em preto estão representados os resultados obtidos a partir dos experimentos voltamétricos e em vermelho, parâmetros obtidos por cálculos teóricos (Hansson, Jonsson *et al.*, 2000). Como os termos têm relação direta com o comprimento da cadeia carbônica do

tensoativo, e são interdependentes entre si, esta variação deve ser linear em todos os casos. A diferença entre os dados teóricos e experimentais é pequena, demonstrando a possibilidade do cálculo de parâmetros como R_H^0 e N_{agg} em condições de CMC usando dados de coeficientes de difusão micelares obtidos via voltametria com microeletrodos.

Os resultados mostram o papel da cauda hidrofóbica do tensoativo sobre as propriedades do agregado micelar. No que diz respeito à transição morfológica do agregado micelar, foi verificado que ela acontece em concentrações cada vez maiores de brometo à medida que se aumenta a cauda hidrofóbica do tensoativo (Tabela 10). Este comportamento se justifica pois a adição de íons brometo às soluções micelares estudadas promove o aumento do número de agregação por efeito de compensação de carga. Porém, quanto menor a cauda do tensoativo, uma quantidade maior de monômeros consegue compor o agregado micelar sem alterar sua forma esférica, ou seja, a morfologia esférica é mantida em concentrações mais altas de brometo, apesar da micela aumentar de tamanho.

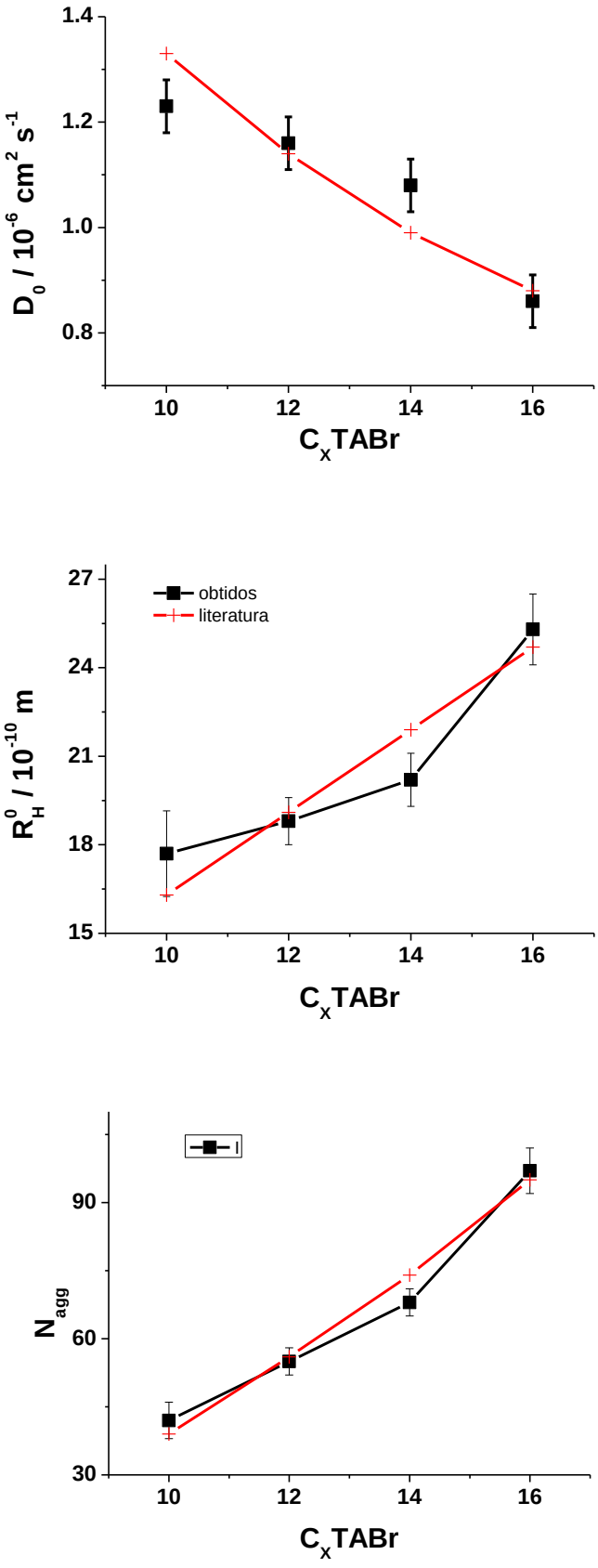


Figura 39 *– Dependência dos parâmetros apresentados na Tabela 9 com o comprimento da cauda hidrofóbica dos tensoativos estudados. Em preto estão representados os dados obtidos via voltametria com microeletrodos. Em vermelho, teóricos.*

Tabela 10 – *Valores de concentração de eletrólito necessária para ocorrer a transição morfológica da micela para os quatro tensoativos catiônicos estudados.*

Tensoativo	**Transição morfológica (mol L^{-1})**
$C_{16}TABr$	0,01 (KBr)
$C_{14}TABr$	0,10 (NaBr)
$C_{12}TABr$	1,6 (NaBr)
$C_{10}TABr$	Não há

No caso do $C_{10}TABr$ não houve transição morfológica da micela no intervalo de concentração de eletrólito estudada (0 – 3,5 mol L^{-1}). No entanto, a concentração necessária para tanto pôde ser estimada a partir dos dados obtidos para os demais tensoativos estudados. A Figura 40 mostra que existe depêndencia linear do comprimento da cauda hidrofóbica com o logaritmo da concentração de brometo necessária à transição morfológica do agregado. Deste modo, a concentração de brometo estimada para a ocorrência da transição morfológica em micelas de $C_{10}TABr$ foi de 18,3 mol L^{-1}, concentração esta impraticável pois supera a solubilidade de qualquer sal de brometo em água.

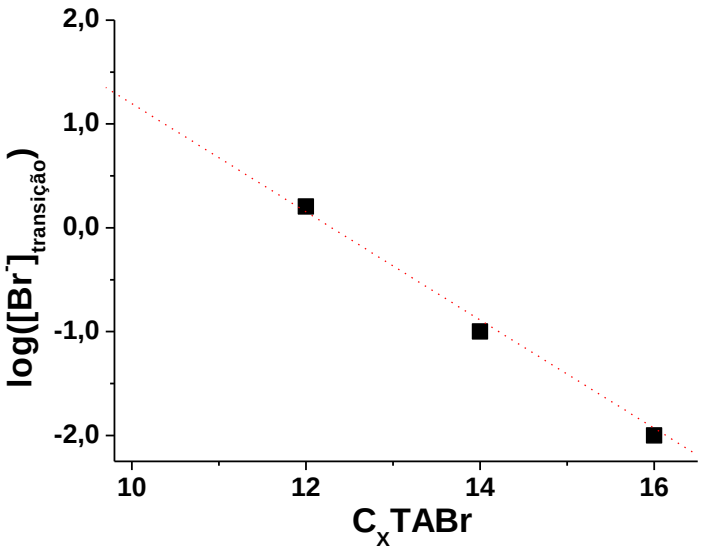


Figura 40 – *Dependência do logaritmo da concentração de brometo necessária para a transição morfológica da micela com o comprimento da cauda hidrofóbica do tensoativo.*

4.5. Comparação dos perfis voltamétricos da redução do ferroceno em meio de SDS e de C_{16}TABr

Os experimentos aqui descritos foram voltados a comparação dos perfis voltamétricos do ferroceno em soluções micelares de SDS e de C_{16}TABr.

Estudos iniciais objetivaram a obtenção de voltamograma em solução de SDS contendo ferroceno usando microeletrodo de disco de ouro (Figura 41). Observou-se que o voltamograma apresenta perfil diferente daquele obtido em solução de C_{16}TABr. Na região entre 0 e 0,2 V, o voltamograma apresenta um componente catódico de natureza desconhecida em soluções de 0,15 e 0,10 mol L^{-1} de SDS. Este fato foi verificado também em soluções micelares na ausência de ferroceno.

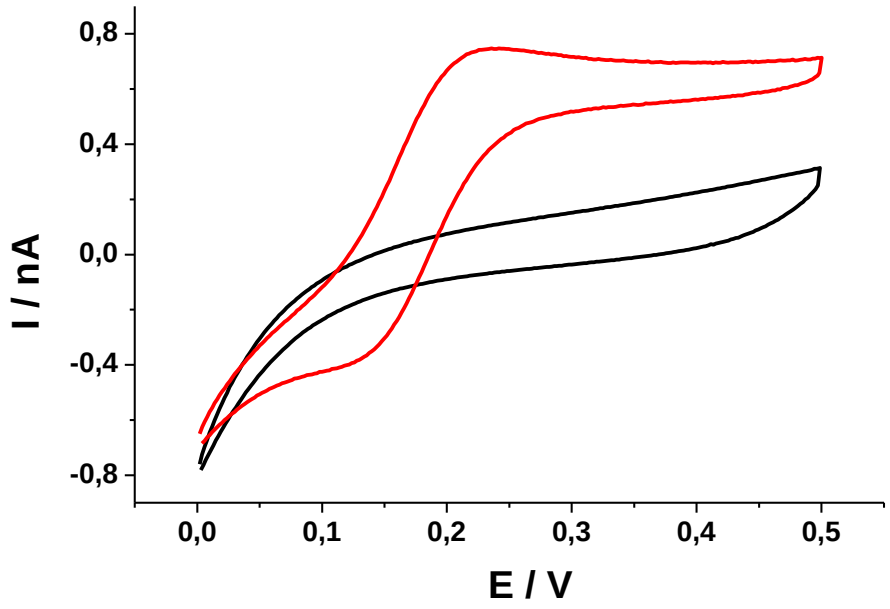


Figura 41 *– Voltamogramas registrados em solução de SDS 0,15 mol L^{-1} na ausência de ferroceno (—) e contendo ferroceno na concentração de 0,0015 mol L^{-1} (—) usando um microeletrodo de disco de ouro (r = 12,5 μm). Velocidade de varredura de potencial: 50 mV s^{-1}.*

A Figura 42 mostra voltamogramas obtidos em diferentes concentrações de SDS. Verificou-se que na concentração de 0,05 mol L^{-1} do tensoativo, essa anomalia não foi observada. Este fato experimental sugere uma possível adsorção de moléculas de SDS na superfície do microeletrodo de ouro, que acontece a partir de uma certa concentração de tensoativo. Uma outra justificativa seria o fato de a dupla camada elétrica entre o eletrodo e a solução ser composta por moléculas de tensoativo. Como o eletrodo é polarizado positivamente, a compensação de carga seria promovida pelos íons DS^- (ânion dodecil sulfato)

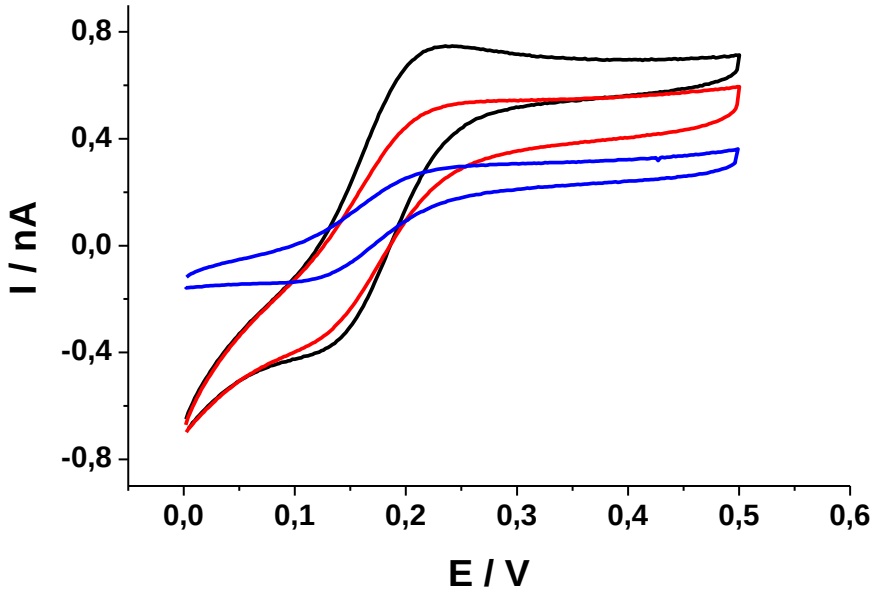


Figura 42 *– Voltamogramas registrados em diferentes soluções de SDS/ferroceno respectivamente (—) 0,15/0,0015; (—) 0,10/0,0010 e (—) 0,05/0,0005 mol* L^{-1} *usando um microeletrodo de disco de ouro (r = 12,5* μ*m). Velocidade de varredura de potencial: 50 mV* s^{-1}*.*

Com a finalidade de avaliar o efeito da adição de eletrólito em sistemas micelares de SDS, voltamogramas foram registrados em diversas concentrações de eletrólito. O sal escolhido foi o NaBr para que fosse mantido o contra-íon do tensoativo.

Com os voltamogramas mostrados na Figura 43 verifica-se que o comportamento na região entre 0 – 0,2 V (Figura 8) é gradualmente atenuado com o aumento da concentração de eletrólito e desaparece em meio de NaBr 0,040 mol L^{-1}. Esta observação é coerente com uma possível adsorção de SDS na superfície do microeletrodo pois a adição de NaBr favoreceria a dessorção do ânion dodecil sulfato da superfície do microeletrodo e o balanço de carga da dupla camada seria promovido pelos ânions brometo.

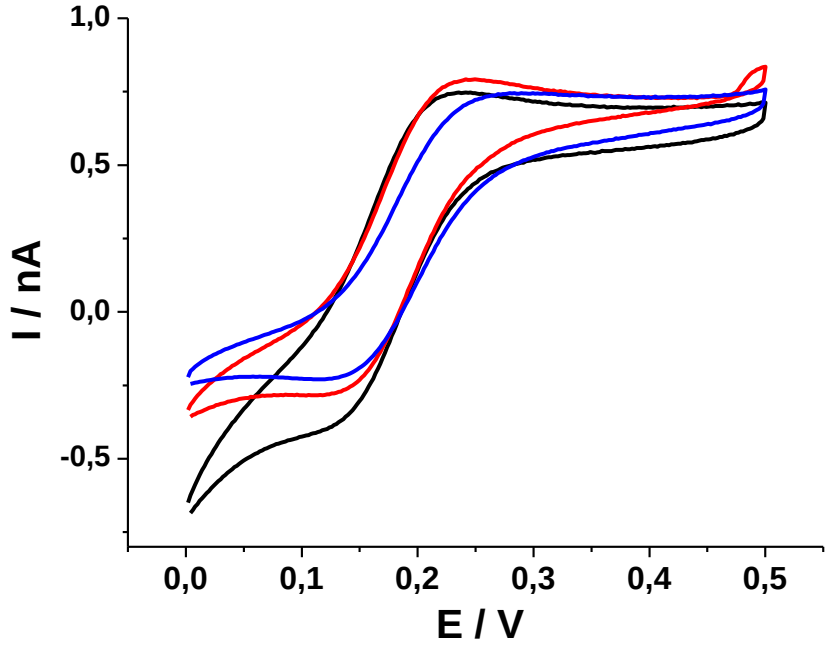


Figura 43 *– Voltamogramas registrados em solução de SDS 0,15 mol L^{-1} contendo ferroceno na concentração de 0,0015 mol L^{-1} usando um microeletrodo de disco de ouro (r = 12,5 μm). As concentrações de NaBr são: (—) 0; (—) 0,008 e (—) 0,040 mol L^{-1}. Velocidade de varredura de potencial: 50 mV s^{-1}.*

Constatou-se também que o potencial de meia onda para a oxidação do ferroceno é menos positivo em meio de SDS (+0,170 V) quando comparado com soluções de C_{16}TABr (+0,243 V), conforme mostra a Figura 44. Uma explicação para este fato reside em uma eventual facilitação do processo de oxidação do ferroceno quando incorporado às micelas negativamente carregadas de SDS.

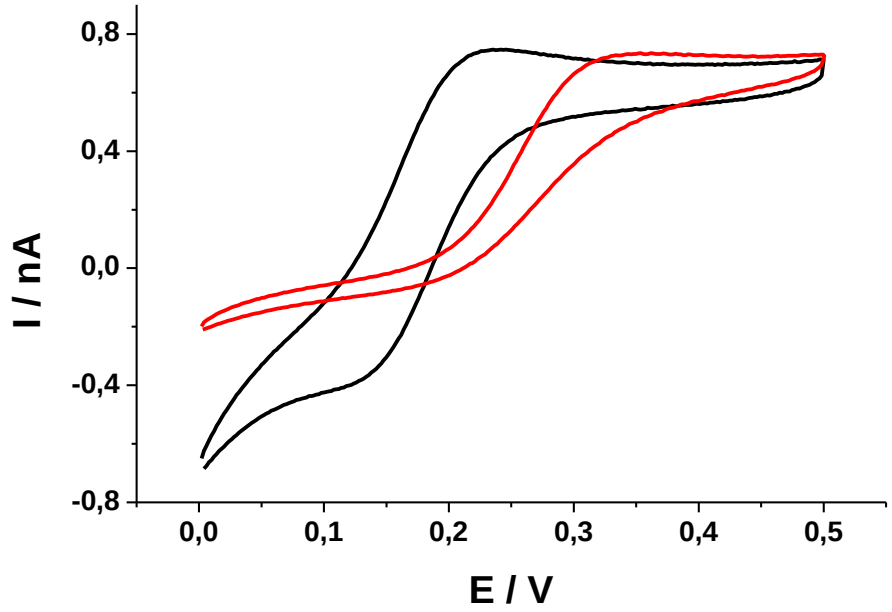


Figura 44 *– Voltamogramas registrados em solução de SDS 0,15 mol* L^{-1}*(—) e* C_{16}*TABr 0,15 mol* L^{-1} *(—), ambas contendo ferroceno na concentração de 0,0015 mol* L^{-1} *usando um microeletrodo de disco de ouro (r = 12,5* μ*m). Velocidade de varredura de potencial: 50 mV* s^{-1}*.*

A análise da Figura 44 reforça a idéia de uma possível adsorção de monômeros de SDS na superfície do microeletrodo. A adsorção de monômeros de SDS em superfícies de ouro já foi evidenciada por outros grupos de pesquisa (Burgess, Zamlynny *et al.*, 2001; Soares, Gomes *et al.*, 2007).

4.6. Estudos sobre o íon ferrocínio

Os experimentos aqui descritos visaram à investigação sobre o íon ferrocínio. As principais questões são: (i) desvendar como o produto da oxidação do ferroceno se encontra na solução micelar: dentro do agregado micelar ou no seio da solução, (ii) verificar a estabilidade do íon ferrocínio após a geração eletroquímica.

4.6.1. Estudos envolvendo eletrodo rotativo disco-anel

A técnica comumente usada para investigar o produto formado em processos eletródicos é a voltametria com eletrodo rotativo de disco-anel. Esta técnica se baseia na utilização de um disposivo rotativo no qual se adaptam dois eletrodos de trabalho independentes e concêntricos, um disco e um anel. A rotação do dispositivo faz com que a espécie gerada no disco seja transportada até a superfície do anel por convecção. Deste modo, o potencial é varrido no disco enquanto que no anel é fixado em valor no qual a espécie formada eletroquimicamente no disco seja eletroativa (Figura 45).

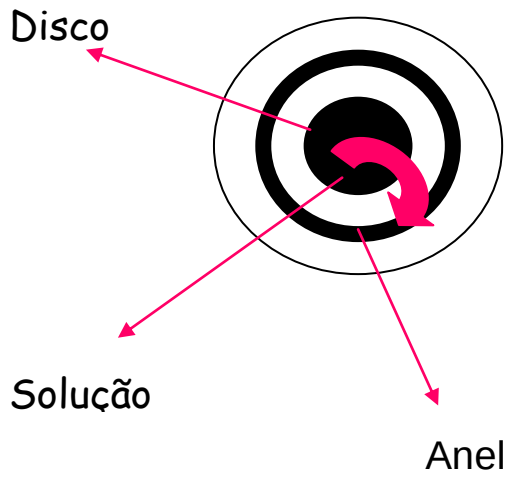


Figura 45 *– Ilustração da superfície de um eletrodo rotativo de disco-anel.*

Estudos iniciais envolveram a obtenção de voltamogramas em solução de ferricianeto de potássio, em diferentes velocidades de rotação, para verificar o bom funcionamento do dispositivo. Analisando-se a Figura 46, nota-se que os voltamogramas apresentam perfil bem definido. Enquanto o potencial no disco

era varrido no intervalo de 0,6 a 0,0 V gerando $[Fe^{II}(CN)_6]^{-4}$, o potencial no anel era mantido em 0,6 V, regenerando $[Fe^{III}(CN)_6]^{-3}$.

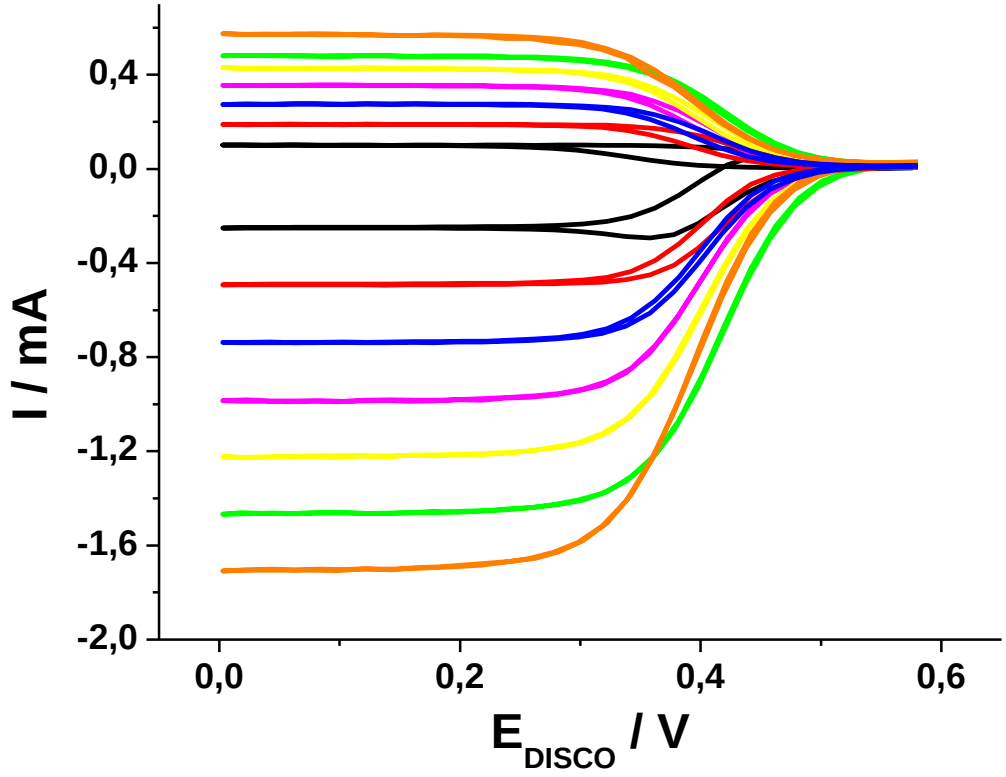


Figura 46 *– Voltamogramas registrados em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,070 mol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} usando eletrodo rotativo de disco-anel de carbono vítreo. As velocidades de rotação do eletrodo são: (—) 100; (—) 400; (—) 900; (—) 1600; (—) 2500; (—) 3600 e (—) 4900 rpm. Potencial no anel: 0,5 V. Velocidade de varredura de potencial: 50 mV s^{-1}.*

Desta forma:

$[Fe^{III}(CN)_6]^{-3} + e^- \rightleftharpoons [Fe^{II}(CN)_6]^{-4}$ (reação no disco)

$[Fe^{II}(CN)_6]^{-4} \rightleftharpoons [Fe^{III}(CN)_6]^{-3} + e^-$ (reação no anel)

A Figura 47 mostra a dependência das correntes-limite do disco e do anel em função da raiz quadrada da velocidade de rotação. Verificou-se que há

relação linear entre estes parâmetros, o que caracteriza processos governados por difusão.

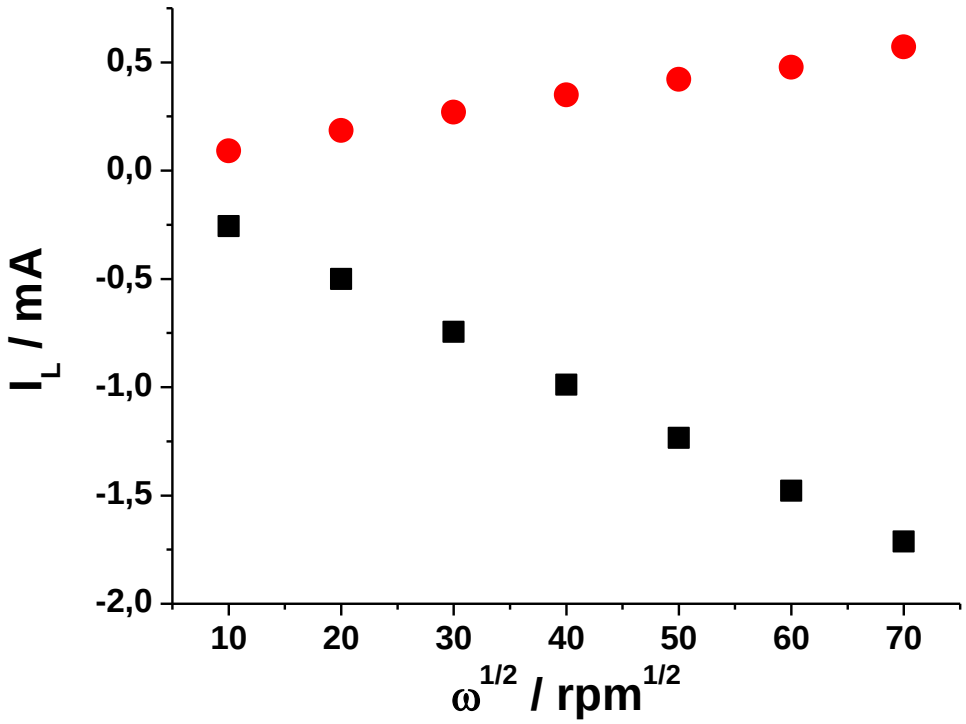


Figura 47 *– Dependência da corrente-limite do disco (■) e do anel (●) em função da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo para solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,070 mol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1}.*

Uma fração da espécie gerada no disco se perde para o seio da solução pelo transporte convectivo, não alcançando o eletrodo coletor. Deste modo, é importante saber quanto da espécie gerada disco é regenerada no anel e esta informação é dada pelo fator de coleta (N) (Brett e Brett, 1998).

$$N = \left| \frac{n_1 I_{anel}}{n_2 I_{disco}} \right| \qquad (15)$$

onde n_1 e n_2 representam o número de elétrons das reações nos eletrodos detector e gerador, respectivamente.

A Tabela 11 mostra os fatores de coleta do ferrocianeto para as diferentes velocidades de rotação do eletrodo.

Tabela 11 – *Fatores de coleta obtidos em diferentes velocidades de rotação do eletrodo em solução de ferricianeto.*

$\omega^{1/2}$ / $rpm^{1/2}$	N
10	0,36
20	0,37
30	0,36
40	0,35
50	0,34
60	0,32
70	0,33

A seguir são mostrados voltamogramas registrados em solução de C_{16}TABr contendo ferroceno (Figura 48). Como visto anteriormente em solução de ferricianeto, neste caso os voltamogramas também apresentaram perfil bem definido. O potencial no disco foi varrido no intervalo de 0,0 a 0,5 V gerando o íon ferrocínio (Fc^+) enquanto que o potencial no anel foi mantido em 0,0 V, regenerando ferroceno (Fc).

Desta forma:

$Fc \rightleftharpoons Fc^+ + e^-$ (reação no disco)

$Fc^+ + e^- \rightleftharpoons Fc$ (reação no anel)

Assim como no caso anterior, verificou-se a dependência linear das correntes-limite do disco e do anel com a raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo, mostrando que se trata de um sistema reversível (o que já mostrado anteriormente empregando-se a voltametria com microeletrodos) (Figura 49).

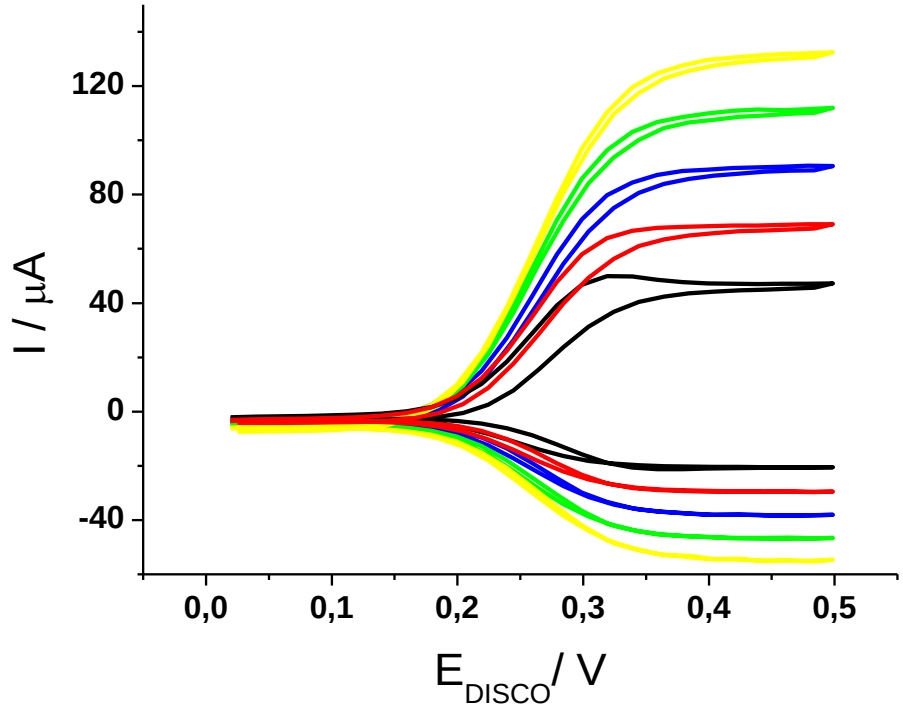


Figura 48 *– Voltamogramas registrados em solução de $C_{16}TABr$ 0,15 mol L^{-1} contendo ferroceno na concentração de 0,0015 mol L^{-1} usando eletrodo rotativo de disco-anel de carbono vítreo. As velocidades de rotação do eletrodo são: (—) 400; (—) 900; (—) 1600; (—) 2500 e (—) 3600 rpm. Potencial no anel: 0 V. Velocidade de varredura de potencial: 50 mV s^{-1}.*

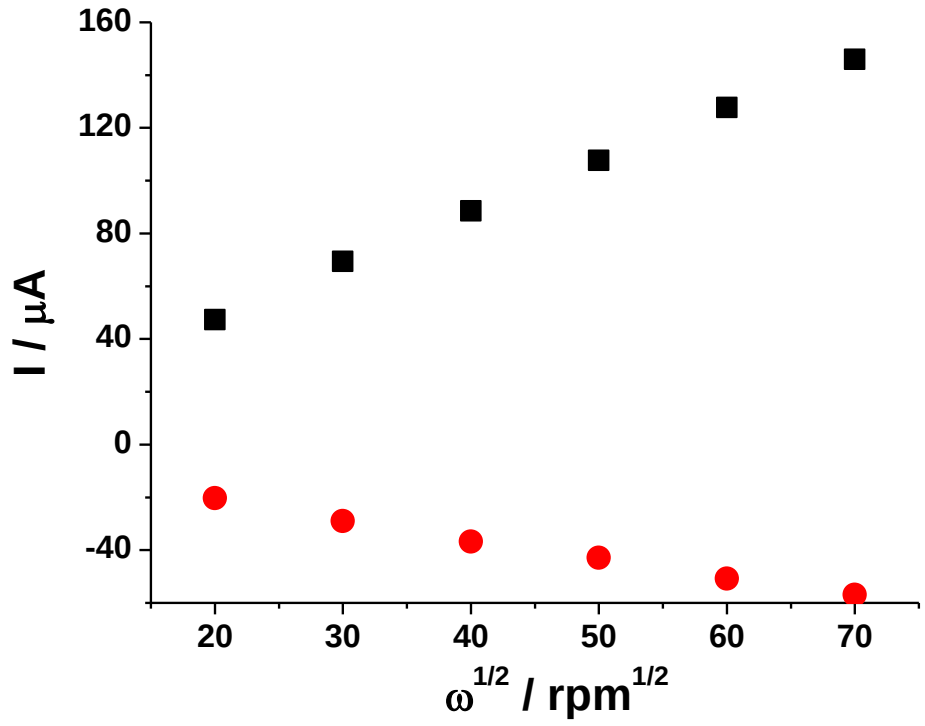


Figura 49 *– Dependência da corrente-limite do disco (■) e do anel (●) em função da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo para solução de ferroceno 0,0015 mol L^{-1} em C_{16}TABr 0,15 mol L^{-1}.*

Os fatores de coleta no sistema Fc/Fc^{+} em meio micelar de C_{16}TABr também foram calculados e estes são mostrados na Tabela 12. Nota-se que os valores de fator de coleta praticamente não variam em função da velocidade de rotação do eletrodo, demonstrando que o íon ferrocínio é estável em solução. Entretanto, os valores de N para este sistema são relativamente maiores do que os obtidos para o sistema $[Fe^{III}(CN)_6]^{-3}$ / $[Fe^{II}(CN)_6]^{-4}$. Esta constatação sugere que o íon ferrocínio não tem afinidade pelo interior do agregado micelar e difunde mais rapidamente que o ferroceno (que difunde no interior das micelas de C_{16}TABr). Deste modo, o conhecimento do valor de D do íon ferrocínio é importante para avaliar a afinidade desta espécie com o interior do agregado micelar e os experimentos descritos a seguir tiveram este objetivo.

Tabela 12 – *Fatores de coleta obtidos em diferentes velocidades de rotação do eletrodo em solução de C_{16}TABr contendo ferroceno.*

$\omega^{1/2}$ / $rpm^{1/2}$	N
20	0,43
30	0,42
40	0,42
50	0,40
60	0,40
70	0,39

4.6.2. Estudos usando microestrutura geradora-coletora

Estudos usando microestrutura geradora-coletora foram efetuados com a finalidade de determinar o tempo que o íon ferrocínio gerado em um eletrodo leva para ser detectado em outro eletrodo situado bem próximo ao primeiro. Este dado pode ser usado para o cálculo do coeficiente de difusão do ferrocínio, parâmetro a ser usado para a avaliação da afinidade entre este íon e as micelas de C_{16}TABr.

O dispositivo contém dois eletrodos delgados fabricados a partir de CDs graváveis de ouro (Angnes, Richter *et al.*, 2000) colocados bem próximos um do outro, delimitando um canal com separação entre 10 e 50 μm separação. Este espaçamento é conseguido usando máscaras de toner, que também garantem que os dois eletrodos tenham áreas eletroativas bastante similares (Lowinsohn, Richter *et al.*, 2006). A solução de trabalho é bombeada vagarosamente para dentro do canal e os demais eletrodos (referência e

auxiliar) são acoplados em um reservatório situado na saída do canal (Figura 50).

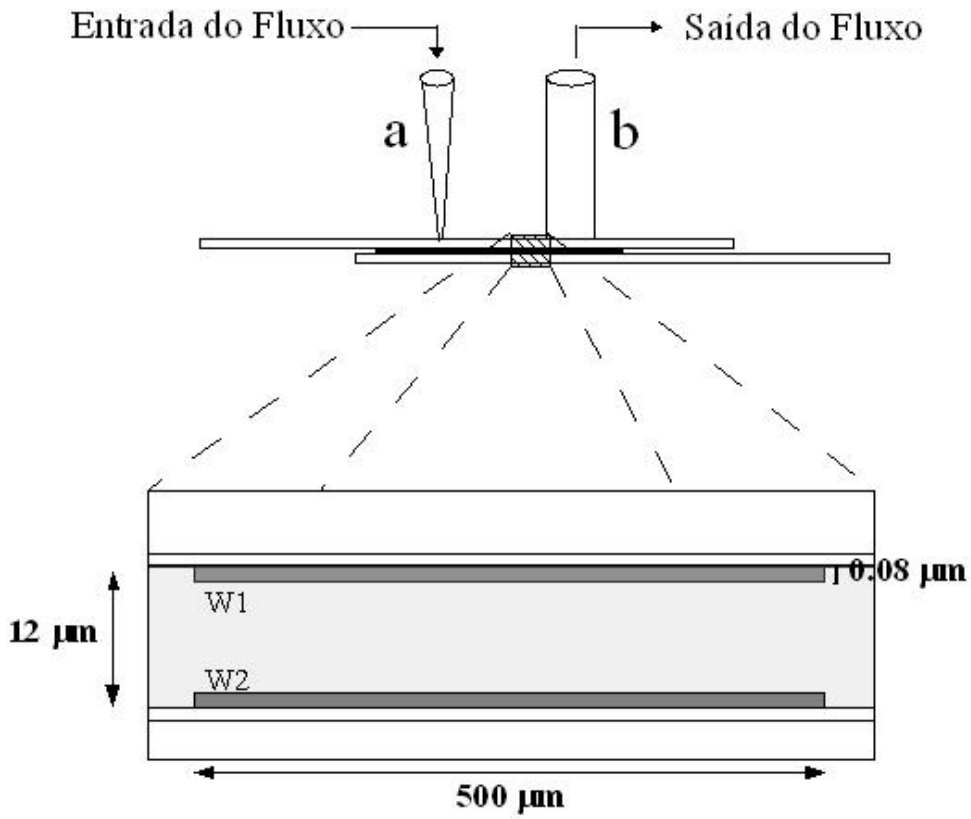


Figura 50 *– Representação da microestrutura geradora-coletora. a-) Entrada da solução de trabalho e b-) saída do fluxo, onde os eletrodos de referência e auxiliar são colocados.*

Na caracterização deste dispositivo demonstru-se que o fator de coleta é muito próximo de 1, ou seja, praticamente todo o material gerado no eletrodo é coletado no outro (Paixao, Richter *et al.*, 2006b; a), ou seja, devido ao fato de os eletrodos estarem muito próximos um do outro, o dispositivo funciona como uma célula de camada delgada.

A Figura 51 mostra voltamogramas obtidos em solução de ferricianeto usando a microestrutura, onde se pode observar que os registros apresentam quase o mesmo valor de corrente só que com sinais opostos. Comprova-se, desta maneira, que o fator de coleta se aproxima de 1.

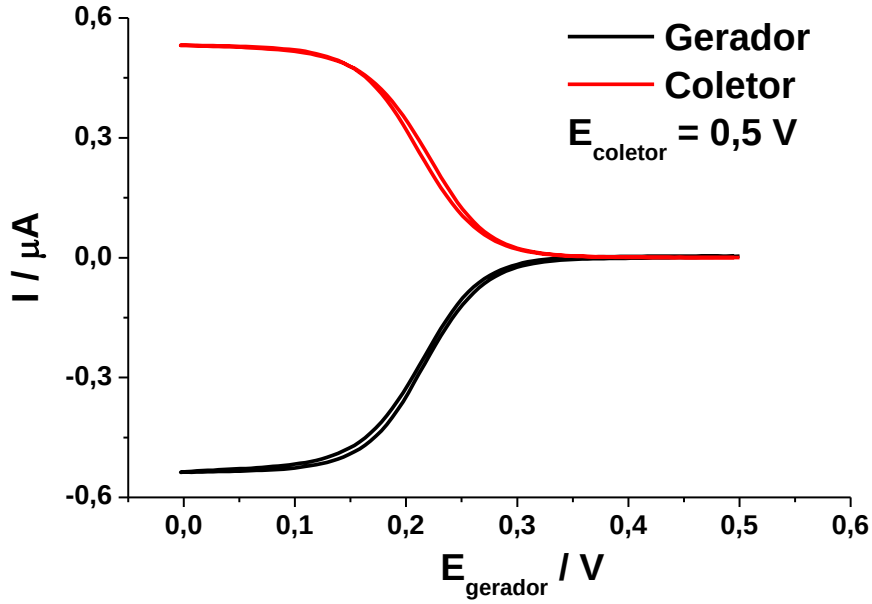


Figura 51 *– Voltamogramas registrados em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,001 mol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} usando microestrutura geradora-coletora. Velocidade de varredura de potencial: 50 mV s^{-1}.*

Desta forma:

$$[Fe^{III}(CN)_6]^{-3} + e^- \rightleftharpoons [Fe^{II}(CN)_6]^{-4} \quad \text{(no gerador)}$$

$$[Fe^{II}(CN)_6]^{-4} \rightleftharpoons [Fe^{III}(CN)_6]^{-3} + e^- \quad \text{(no coletor)}$$

A Figura 52 ilustra como as espécies difundem entre os eletrodos na microestrutura.

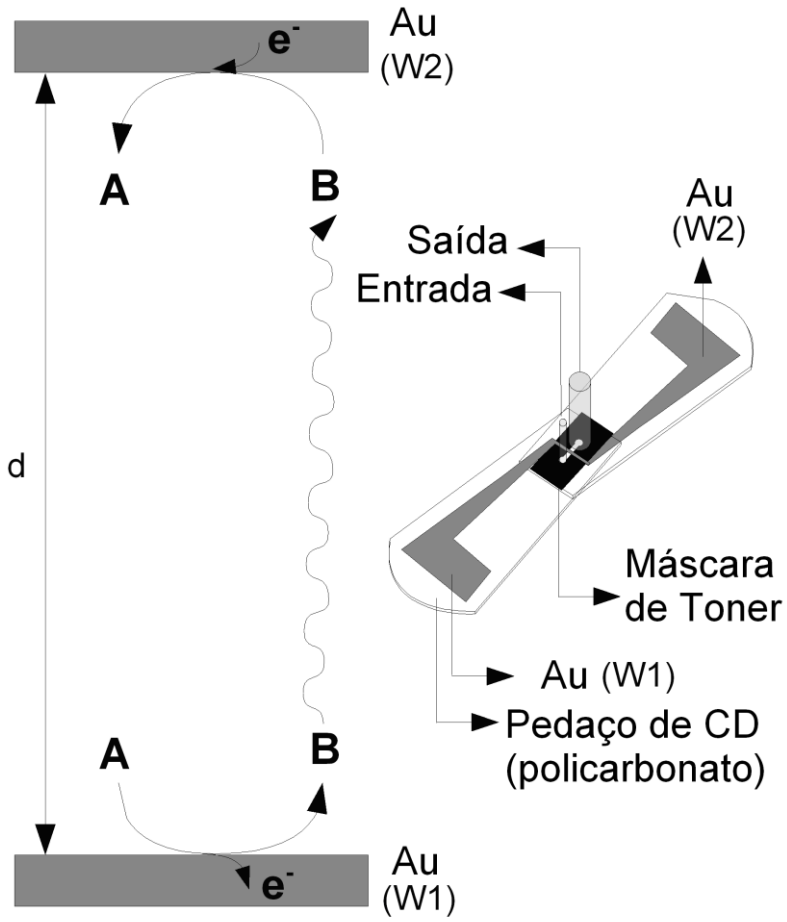


Figura 52 *- Representação da difusão de espécies eletroquimicamente geradas (A e B) na microestrutura utilizada entre os eletrodos gerador (W1) e coletor (W2), separados pela distância d.*

Experimentos cronoamperométricos envolvendo a caracterização do dispositivo foram executados utilizando-se solução de ferricianeto (Figura 53). Inicialmente, um dos eletrodos (W1) é polarizado em 0,5 V, condição de potencial na qual não há passagem de corrente na célula eletroquímica. Após 5 segundos, W1 é então polarizado em 0 V (Figura 53A). Deste modo, ocorre a reação eletródica apresentada a seguir:

$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$ em W1 (gerador)

Na Figura 53B é mostrado que, em W1, a corrente elétrica começa a fluir e rapidamente cai até zero por causa do consumo da espécie eletroativa dentro do dispositivo, pois a dimensão da camada de solução é menor do que a espessura da camada de difusão (Paixao, Richter *et al.*, 2006b; a), ou seja, o dispositivo funciona como uma célula de camada delgada. Como o eletrodo W2 foi mantido em circuito aberto, não flui corrente neste eletrodo. Por outro lado, quando se aplica em W2 um potencial no qual o material gerado em W1 (ferrocianeto) é eletroativo (em 0,5 V), a corrente flui na célula de acordo com a reação abaixo (Figura 53C):

$Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-} + e^-$ em W2 (coletor)

A subseqüente difusão de ferricianeto de volta ao eletrodo gerador aumenta a quantidade de material desta espécie em W1. Por causa deste fluxo de material forçado (retroalimentação positiva) (Kwak e Bard, 1989; Paixao, Richter *et al.*, 2006b; a), um grande incremento do sinal de corrente é observado e condições de estado estacionário são rapidamente atingidas. Além disso, o fator de coleta é próximo de 1, concordando com os trabalhos que reportam o uso destas estruturas e de dispositivos similares (Toda, Oguni *et al.*, 1999; Paixao, Richter *et al.*, 2006b; a),

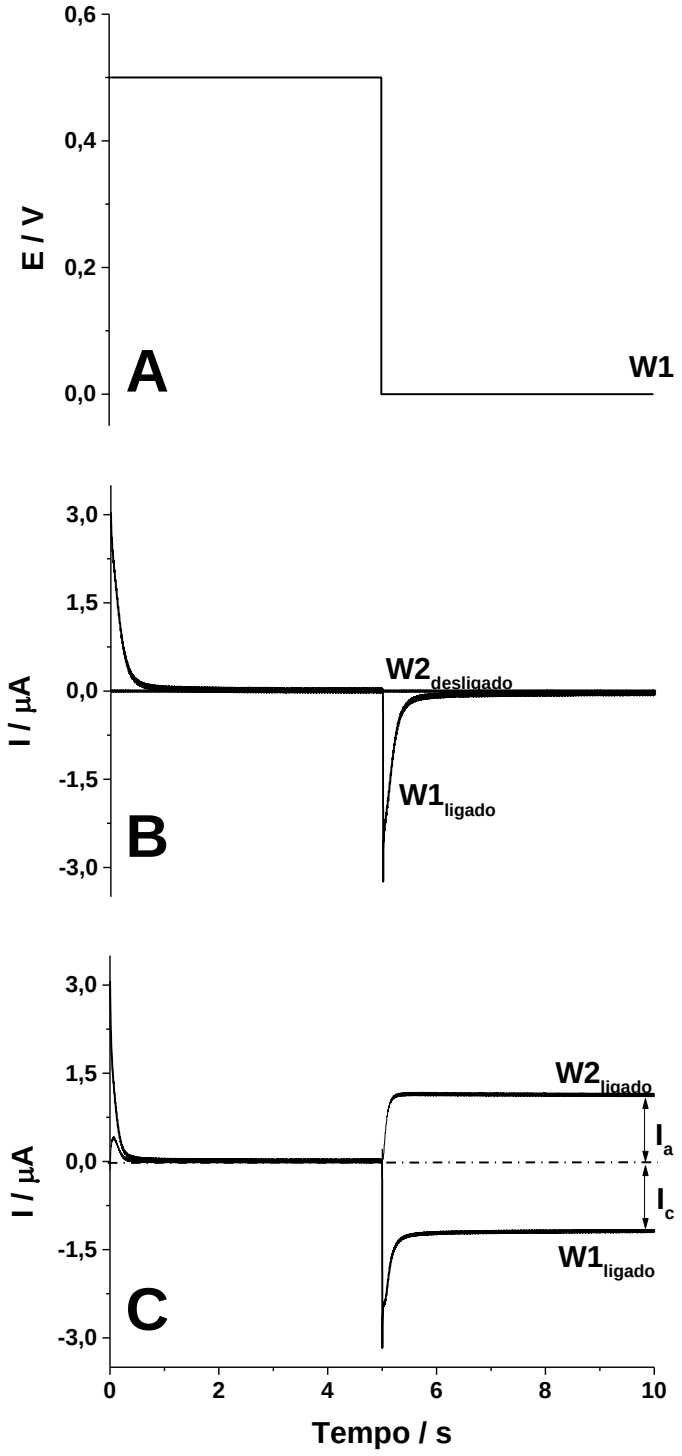


Figura 53 *– Sinal de excitação do experimento cronoamperométrico em W1 (A). Curvas cronoamperométricas obtidas em W1 e W2 utilizando-se solução de* $Fe(CN)_6^{3-}$ *1 mmol* L^{-1} *+ KCl 0,1 mol* L^{-1} *em duas condições diferentes: W2 em circuito aberto (B) e W2 polarizado em 0,5 V (C). Espaçamento entre os eletrodos de (37 ± 2) µm.*

A Figura 54 mostra com mais detalhes o sinal de corrente em função do tempo em W2 durante experimento cronoamperométrico em que ambos os eletrodos são polarizados em potenciais onde as espécies são eletroativas. Deste modo, após 5 segundos, o eletrodo W1 é polarizado e ocorre a redução do ferricianeto. Observa-se que o sinal de corrente no eletrodo coletor (W2) demora certo tempo para aparecer após o pulso de potencial em W1. Este intervalo de tempo, denominado tempo de difusão (t_D), é necessário para que a espécie eletroquimicamente gerada difunda e alcance o eletrodo coletor.

O parâmetro t_D depende da distância entre W1 e W2 (d) e do coeficiente de difusão da espécie eletroquimicamente gerada em W1 (D). A relação entre estes parâmetros é dada pela equação de Einstein-Smoluchowsky (Mosbach, Laurell *et al.*, 2001):

$$d = K\sqrt{Dt_D} \qquad (16)$$

onde K é uma constante que depende da geometria do espaço no qual a espécie eletroquimicamente gerada difunde (Amatore, Sella *et al.*, 2006). Os valores de K podem ser obtidos por simulação digital, ou determinados empiricamente calibrando-se o sistema com espécies com D conhecido, ou ainda por um método independente para a medição de d, como técnicas microscópicas. Usando a simulação digital (Paixao, Richter *et al.*, 2006b), com os valores de d, D e t_D foi possível obter o valor de K (4,70 ± 0,08), usando-se valores de d entre 12 e 48 μm.

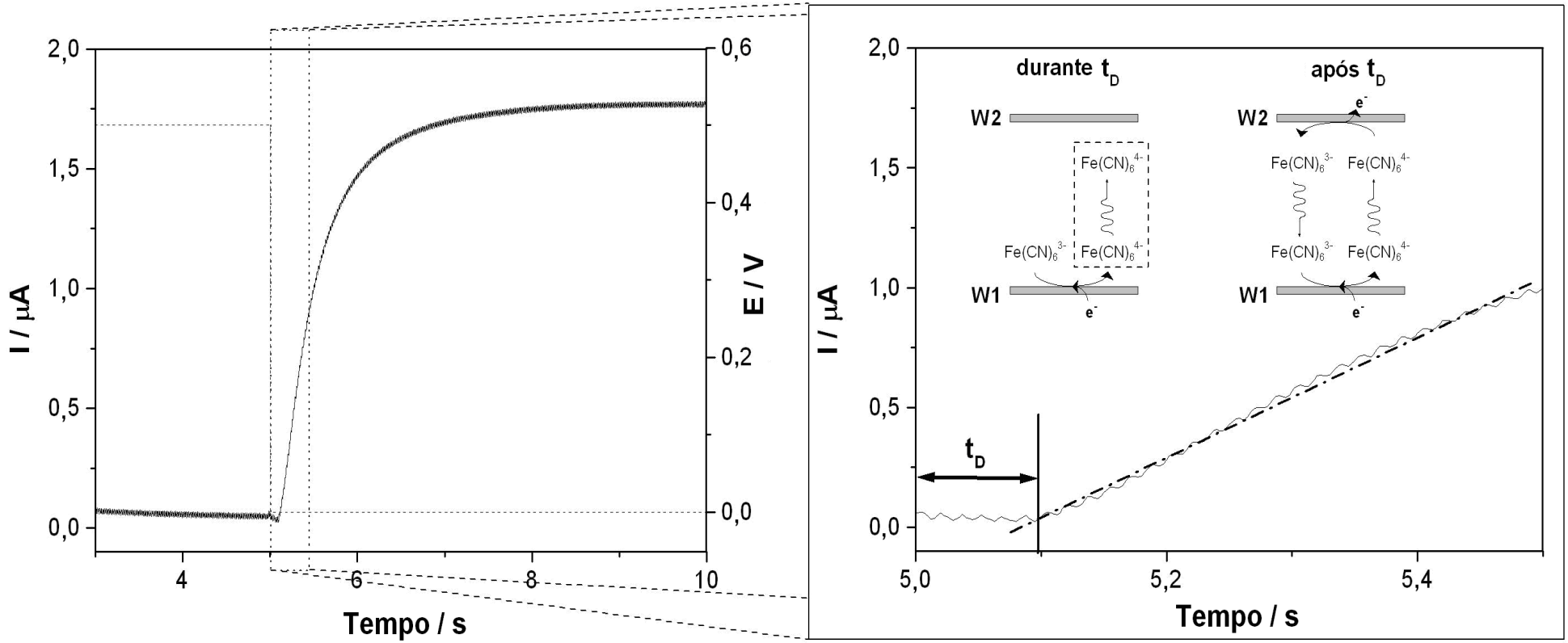


Figura 54 *– Dependência do tempo com a corrente no eletrodo coletor (W2) durante a geração de $Fe(CN)_6^{4-}$, Espaçamento entre os eletrodos de (37 ± 2) µm. Outras condições experimentais vide Figura 53C.*

Deste modo, a distância entre os eletrodos, d, foi determinada usando ferricianeto como padrão. Os tempos de difusão, t_D, foram medidos em triplicata, a partir da extrapolação de uma reta na porção da curva cronoamperométrica onde a corrente ascende com o tempo. Usando o coeficiente de difusão do ferrocianeto (espécie gerada eletroquimicamente em W1) em solução de KCl 0,1 mol L^{-1} (D = 6,3 x 10^{-6} cm^2 s^{-1}) (Adams, 1969) e o tempo para o sinal de corrente aparecer em W2 durante o experimento cronoamperométrico (t_D = (97 ± 5) ms), o valor de d encontrado foi de (37 ± 2) µm para uma estrutura construída com 6 camadas de toner. Este método foi usado para calcular o espaçamento em outras estruturas contendo diferentes camadas de toner. Na Figura 55 é mostrada uma comparação entre a resposta de corrente medida no eletrodo coletor para duas estruturas com diferentes espaçamentos entre os eletrodos.

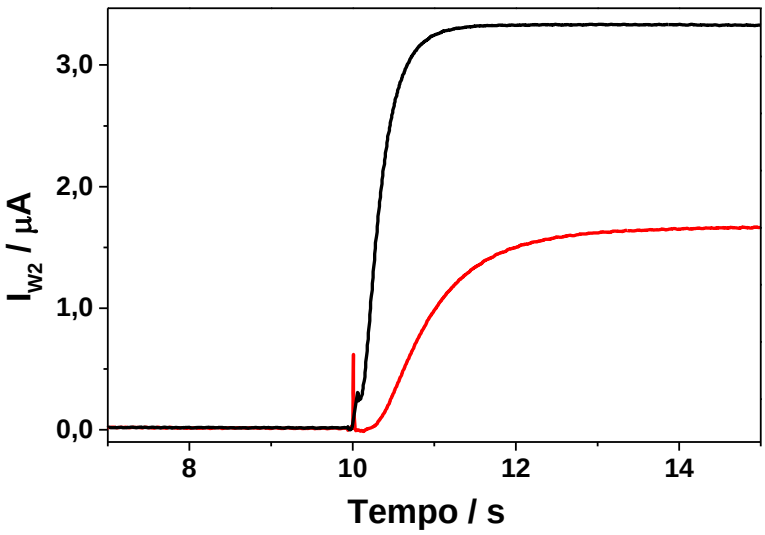


Figura 55 *– Dependência do tempo com a corrente no eletrodo coletor (W2) durante a geração de* $Fe(CN)_6^{4-}$ *para duas estruturas com diferentes distâncias entre os eletrodos ((36 ± 2) (–) e (65 ± 3) (–) µm). Outras condições experimentais vide Figura 53C.*

Pela análise da Figura 55, três pontos podem ser ressaltados. Primeiramente, em ambos os casos situações de corrente de estado estacionário foram alcançadas rapidamente, em conseqüência da retroalimentação de material envolvendo os processos anódico e catódico e, como esperado, a corrente de estado estacionário é inversamente proporcional à distância entre os eletrodos. Outro ponto observado é que o tempo necessário para que a corrente de estado estacionário seja atingida é tanto menor quanto menor o espaçamento entre os eletrodos, ou seja, as condições de equilíbrio são atingidas mais rapidamente quando o espaço a ser percorrido pela espécie eletroquimicamente gerada até o eletrodo coletor for menor. E finalmente, diferentes valores de t_D são obtidos usando estruturas de espaçamento diferentes, mostrando que este parâmetro é dependente da distância entre os eletrodos.

Outros experimentos foram executados com a finalidade de demonstrar a utilidade da microestrutura na determinação do coeficiente de difusão de espécies eletroativas como $Fe(CN)_6^{3-}$, $Ru(NH_3)_6^{2+}$ e quinona, usando como precursores $Fe(CN)_6^{4-}$, $Ru(NH_3)_6^{3+}$ e hidroquinona, respectivamente. A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos usando a metodologia proposta, bem como outros dados de coeficiente de difusão reportados na literatura. A boa correlação entre os resultados obtidos e os dados mostrados na tabela reforça a utilidade do dispositivo como uma ferramenta para a obtenção de informações acerca da dinâmica de processos eletródicos.

Tabela 13 – *Valores de coeficiente de difusão de diferentes espécies eletroativa.*

Espécie eletroativa	***Eletrólito***	t_D ***/ ms***	***Método proposto*** $D / 10^{-6}\ cm^2\ s^{-1}$	***Literatura**** $D \times 10^6 / cm^2\ s^{-1}$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	KCl 0,1 mol L^{-1}	(84 ± 5)	(7,3 ± 0,5)	7,6
$[Ru(NH_3)_6]^{2+}$	KCl 0,1 mol L^{-1}	(80 ± 9)	(7,7± 0,9)	7,8
Quinona	KNO_3 1 mol L^{-1}	(42 ± 9)	(15 ± 3)	12,7

*(Adams, 1969; Licht, Cammarata *et al.*, 1990)

O coeficiente de difusão para esferas isoladas numa solução ideal é dado pela relação de Stokes-Einstein (Equação 13). De acordo com esta equação, o coeficiente de difusão é inversamente proporcional à viscosidade da solução em condições ideais. Em sistemas não-ideais essa correspondência não é mantida. Sendo assim, para variar sistematicamente o coeficiente de difusão do ferrocianeto foram executados experimentos onde a viscosidade da solução foi alterada com a adição de glicerol. A Figura 56 mostra curvas cronoamperométricas para W2 onde é claramente notado o efeito da viscosidade sobre a corrente de estado estacionário e sobre t_D. Como t_D é inversamente proporcional a D e o aumento da viscosidade causa diminuição nos valores de D (fazendo com que o valor de t_D aumente), o comportamento apresentado na Figura 56 obedece a equação de Stokes-Einstein.

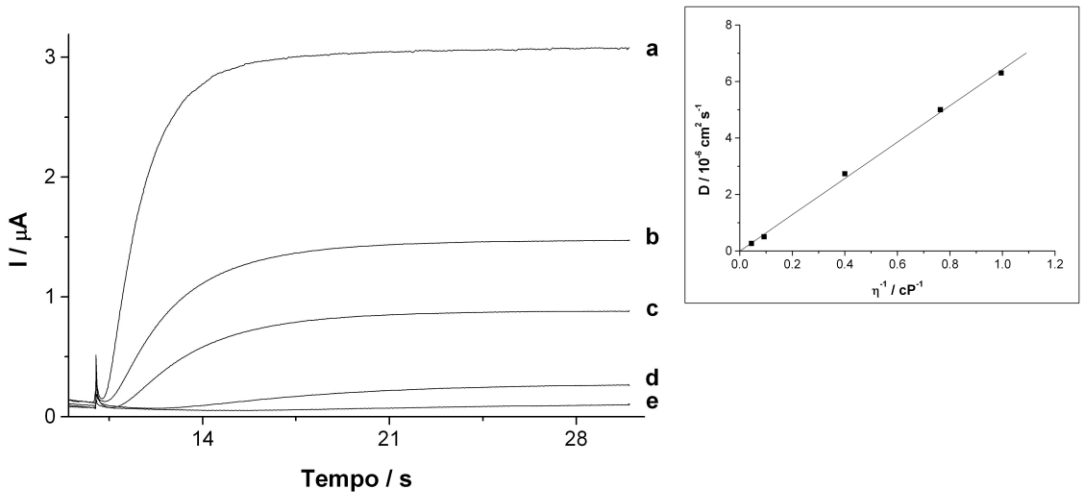


Figura 56 *– Dependência do tempo com a corrente registrada no eletrodo coletor após a geração de* $Fe(CN)_6^{4-}$ *a partir de* $Fe(CN)_6^{3-}$ *1 mmol* L^{-1} *+ KCl 0,1 mol* L^{-1} *antes (a) e após a adição de glicerol (10 (b), 30 (c) 60 (d) e 70 (d) %, m/v). Distância entre os eletrodos = (55 ± 3)* μ*m. Outras condições experimentais vide Figura 53C. A Figura menor mostra a dependência de D com 1/*η*.*

4.6.2.1. Determinação do coeficiente de difusão do ferrocínio em meio micelar

Um voltamograma típico foi obtido usando a microestrutura geradora-coletora com solução de ferroceno em meio micelar de C_{16}TABr, onde a oxidação do ferroceno ocorre em W1 (polarizado em 0,5 V) simultaneamente a redução do ferrocínio em W2 (polarizado em 0 V) onde se nota o aspecto sigmoidal das curvas devido ao fluxo de material aumentado pela retroalimentação. O ferroceno regenerado no eletrodo coletor (W2) difunde de volta para o eletrodo W1. Desta forma, condições de estado estacionário de corrente são obtidas em ambos os eletrodos.

Outros experimentos foram executados visando investigar com maiores detalhes o tempo de difusão (t_D) das espécies eletroativas neste sistema

micelar. Desta maneira, na Figura 57 é mostrada a dependência da corrente monitorada em W2 com o tempo quando ambos os eletrodos (gerador e coletor) estão polarizados em 0 V por 10 segundos. Logo após, o eletrodo gerador é polarizado em 0,5 V e a oxidação do ferroceno começa a ocorrer. Como o ferrocínio é carregado positivamente, o transporte difusional desta espécie até W2 acontece sem que haja interações com o interior hidrofóbico das micelas ou com a superfície da mesma. O coeficiente de difusão do ferrocínio em solução micelar de $C_{16}TABr$ foi calculado conforme descrito acima, e o resultado obtido foi $D = (4,9 \pm 0,3) \times 10^{-6}$ cm^2 s^{-1}, concordando com o valor obtido experimentalmente na ausência do tensoativo ($D = (5,5 \pm 0,4) \times 10^{-6}$ cm^2 s^{-1} em Li_2SO_4 0,1 mol L^{-1}).

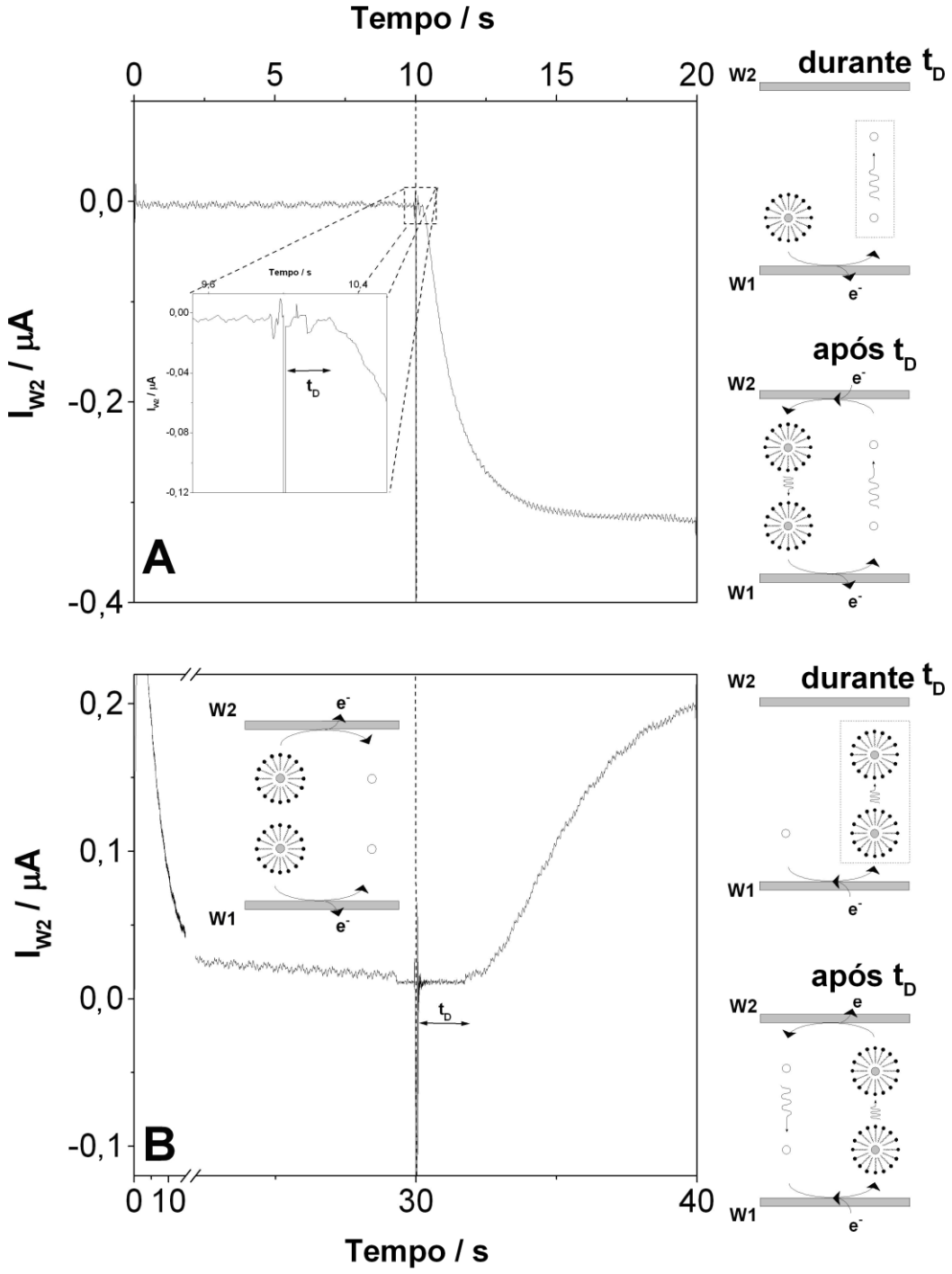


Figura 57 *– Dependência do tempo com a corrente registrada no eletrodo coletor (polarizado em 0,0 V) após a geração de ferrocínio em W1 em t = 10,0 s (polarizado em 0,5 V) em uma solução contendo ferroceno 1,5 mmol L^{-1} + C_{16}TABr 0,15 mol L^{-1} (A). Dependência do tempo com a corrente registrada no eletrodo coletor (polarizado em 0,5 V) após a geração de ferroceno em W1 em t = 30,0 s (em 0,5 V) em uma solução contendo ferroceno 1,5 mmol L^{-1} + C_{16}TABr 0,15 mol L^{-1} (B). Os esquemas mostram os processos eletroquímicos e difusionais das espécies, os círculos cinzas e brancos representam ferroceno e ferrocínio, respectivamente. Distância entre os eletrodos = (55 ± 3) µm.*

Por outro lado, um comportamento completamente diferente na presença e na ausência de C_{16}TABr é observado quando o ferroceno é a espécie investigada. Para tanto, se fez necessário a geração coulométrica de ferrocínio entre W1 e W2 e esta foi executada polarizando ambos os eletrodos em 0,5 V por 30 segundos. Após este passo preliminar, W1 foi então polarizado em 0 V produzindo ferroceno, o qual difunde até W2. Comparando os resultados mostrados em A e B na Figura 57, nota-se que foi necessário um tempo muito maior para o aparecimento de sinal de corrente em W2 quando o ferroceno (em meio micelar de C_{16}TABr) é a espécie que difunde. O coeficiente de difusão obtido foi D = (6,4 ± 0,4) x 10^{-7} cm^2 s^{-1} e este valor concorda com aquele apresentado em seção anerior para a mesma concentração de tensoativo (C_{16}TABr 0,15 mol L^{-1}) usando microeletrodo de platina. Este valor é significativamente menor do que o reportado para o ferroceno em solução livre de tensoativo (Bond, Mclennan *et al.*, 1987) (D = 6,9 x 10^{-6} cm^2 s^{-1} em Li_2SO_4 0,1 mol L^{-1}). Estes resultados demonstram que o ferrocínio (produto de oxidação do ferroceno) é estável em solução mesmo que por um curto intervalo de tempo, pois a espécie foi detectada usando-se a microestrutura. Conclui-se também que o ferrocínio não tem afinidade com o interior micelar pois os valores de D na presença e na ausência de micelas são comparáveis. Isto não acontece com o ferroceno, pois o valor de D em meio micelar difere drasticamente do valor de D em solução livre de tensoativo, reforçando a idéia de que o ferroceno é uma sonda hidrofóbica eficaz para o estudo da difusão de agregados micelares.

5. Conclusões

Os resultados mostram contribuições no tocante ao uso de microeletrodos como ferramenta para o estudo de sistemas micelares. Investigações foram feitas em soluções contendo micelas catiônicas de brometos de alquil trimetil amônio empregando ferroceno como sonda eletroativa hidrofóbica. Os estudos descritos demonstraram a possibilidade de cálculo do coeficiente de difusão da micela em condições de CMC a partir de experimentos voltamétricos em soluções micelares contendo ferroceno. Pela análise cuidadosa dos dados obtidos foi possível obter o raio hidrodinâmico da micela, o número de agregação e determinar a concentração de eletrólito em que ocorre a mudança morfológica no agregado micelar.

Com a variação da cauda hidrofóbica dos tensoativos, de 10 até 16 carbonos, verificou-se a diminuição do valor de D com o aumento do comprimento da cauda do tensoativo, uma vez que o agregado é tanto maior quanto mais extensa a cauda hidrofóbica do tensoativo.

No que diz respeito à transição morfológica da micela por adição de sal, notou-se que ela acontece em concentrações mais altas de eletrólito para tensoativos com caudas mais curtas. Este comportamento, observado também com o emprego de outras técnicas, se deve ao fato de a adição de íons brometo às soluções micelares promover o aumento do número de agregação por efeito de compensação de carga. Deste modo, quanto menor a cauda do tensoativo, uma quantidade maior de monômeros consegue compor o agregado micelar sem alterar sua forma esférica, ou seja, a morfologia esférica é mantida em concentrações mais altas de brometo, apesar de a micela aumentar de tamanho.

Nos estudos envolvendo o sistema CTAB/KBr/n-decanol, a adição de álcool graxo promoveu aumento das dimensões da micela. Como o n-decanol não tem carga iônica, as interações eletrostáticas entre as micelas foram modificadas pelo aditivo orgânico, diminuindo a densidade de carga superficial da micela. Este fato foi comprovado ao se verificar que a transição morfológica do agregado ocorre em uma concentração muito menor de NaBr na presença do n-decanol quando comparado ao mesmo sistema na ausência do álcool graxo.

Os experimentos envolvendo a microestrutura geradora-coletora demonstraram que este dispositivo pode ser usado para a determinação do coeficiente de difusão de espécies geradas eletroquimicamente em solução. Com os resultados, mostrou-se que o ferrocínio (produto de oxidação do ferroceno) é estável em solução e que este não tem afinidade com o interior micelar, pois os valores de D na presença e na ausência de micelas são comparáveis. No caso do ferroceno, o valor de D em meio micelar difere drasticamente do valor de D em solução livre de tensoativo, reforçando a idéia de que o ferroceno é uma sonda hidrofóbica eficaz para o estudo da difusão de agregados micelares.

6. Perspectivas

Os estudos apresentados aqui levantam a possibilidade de realização de outros experimentos envolvendo tensoativos:

- verificação do efeito das dimensões da cabeça do tensoativo sobre o agregado micelar resultante e estdi da mudança morfológica destas micelas com a adição de eletrólito.

- utilização de outros tensoativos no estudo sobre o perfil voltamétrico da redução do ferroceno com a finalidade de verificar se a antecipação do sinal catódico de fato se deve à carga da cabeça do tensoativo ou de outro fator que foi desconsiderado.

Outros estudos vislumbram a medição de coeficientes de difusão em diferentes solventes ou misturas de solventes empregando dispositivos geradores-coletores. O emprego deste dispositivo para a determinação do coeficiente de difusão do ferricianeto em misturas binárias de glicerol e água em diferentes proporções mostrou que o valor de D varia linearmente com o inverso da viscosidade, obedecendo assim à relação Stokes-Einstein. O sistema água / glicerol é sabidamente microheterogêneo, ou seja, existem microdomínios compostos de glicerol envoltos por água e de água solvatados por glicerol. Um fato extraordinário verificado foi a perfeita correlação linear verificada entre os valores de D para o ferricianeto com os valores de $E_T(30)$, um parâmetro empírico de polaridade do solvente calculado utilizando uma sonda solvatocrômica, para esta mistura binária. Esta observação indica que apesar de os fenômenos envolvidos apresentarem origens diferentes (a difusão de uma espécie eletroquimicamente gerada e a excitação do estado fundamental da sonda solvatocrômica), as interações de ambos os compostos

são sensíveis às mesmas interações soluto-solvente (ligações de hidrogênio e interações dipolares). Deste modo, ambas as sondas são solvatadas preferencialmente pelo glicerol. A solvatação preferencial das sondas ocorre em misturas binárias ideais, devido ao chamado “enriquecimento dielétrico”. A finalidade destes estudos será a avaliação da polaridade microscópica de diversos solventes e misturas de solventes bem como alguns experimentos envolvendo soluções micelares e líquidos iônicos.

7. Referências

Adams, R. N. Electrochemistry at solid electrodes. NY: Marcel Dekker. 1969. 215-231 p.

Amatore, C., M. Azzabi, P. Calas, A. Jutand, C. Lefrou e Y. Rollin. Absolute determination of electron consumption in transient or steady-state electrochemical techniques. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.288, n.1-2, Aug, p.45-63. 1990.

Amatore, C., C. Sella e L. Thouin. Electrochemical time-of-flight responses at double-band generator-collector devices under pulsed conditions. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.593, n.1-2, Aug, p.194-202. 2006.

Angnes, L., E. M. Richter, M. A. Augelli e G. H. Kume. Gold electrodes from recordable CDs. Analytical Chemistry, v.72, n.21, Nov, p.5503-5506. 2000.

Aswal, V. K. Salt effect in ionic mixed micelles. Chemical Physics Letters, v.371, n.3-4, Apr, p.371-377. 2003.

Aswal, V. K. e P. S. Goyal. Dependence of the size of micelles on the salt effect in ionic micellar solutions. Chemical Physics Letters, v.364, n.1-2, Sep, p.44-50. 2002.

Aswal, V. K., P. S. Goyal, S. V. G. Menon e B. A. Dasannacharya. Role of inter-micellar interaction on micellar growth. Physica B, v.213, Aug, p.607-609. 1995.

Baranski, A. S., W. R. Fawcett e C. M. Gilbert. Use of microelectrodes for the rapid-determination of the number of electrons involved in an electrode-reaction. Analytical Chemistry, v.57, n.1, p.166-170. 1985.

Bard, A. J., G. Denault, R. A. Friesner, B. C. Dornblaser e L. S. Tuckerman. Scanning electrochemical microscopy - Theory and application of the transient (chronoamperometric) SECM response. Analytical Chemistry, v.63, n.13, Jul, p.1282-1288. 1991.

Baur, J. E. e R. M. Wightman. Diffusion-coefficients determined with microelectrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.305, n.1, Apr, p.73-81. 1991.

Biondi, C. e L. Bellugi. Millicoulometric determination of n and d with a modified DME and evaluation of number of H3O+ ions involved in a polarographic process. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.27, n.3, p.431-&. 1970.

Bond, A. M., E. A. Mclennan, R. S. Stojanovic e F. G. Thomas. Assessment of conditions under which the oxidation of ferrocene can be used as a standard voltammetric reference process in aqueous-media. Analytical Chemistry, v.59, n.24, Dec, p.2853-2860. 1987.

Brett, C. M. A. e A. M. O. Brett. Electroanalysis. Oxford: Oxford University Press, v.64. 1998 (Oxford Chemistry Primers)

Burgess, I., V. Zamlynny, G. Szymanski, J. Lipkowski, J. Majewski, G. Smith, S. Satija e R. Ivkov. Electrochemical and neutron reflectivity characterization of dodecyl sulfate adsorption and aggregation at the gold-water interface. Langmuir, v.17, n.11, May, p.3355-3367. 2001.

Charlton, I. D. e A. P. Doherty. Voltammetric measurement of intermicellar interaction parameters; Correlation with predicted interaction energies. Langmuir, v.15, n.16, Aug, p.5251-5256. 1999.

_____. Voltammetry as a tool for monitoring micellar structural evolution? Analytical Chemistry, v.72, n.4, Feb, p.687-695. 2000.

Corti, M. e V. Degiorgio. Quasi-elastic light-scattering study of intermicellar interactions in aqueous sodium dodecyl-sulfate solutions. Journal of Physical Chemistry, v.85, n.6, p.711-717. 1981.

David, S. L., S. Kumar e Kabiruddin. Viscosities of cetylpyridinium bromide solutions (aqueous and aqueous KBr) in the presence of alcohols and amines. Journal of Chemical and Engineering Data, v.42, n.1, Jan-Feb, p.198-201. 1997.

Delahay, P. New Instrumental Methods in Electrochemistry. NY: Robert & Kriege. 1980. 11-12 p.

Denuault, G., M. V. Mirkin e A. J. Bard. Direct determination of diffusion-coefficients by chronoamperometry at microdisk electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.308, n.1-2, Jun, p.27-38. 1991.

Desai, A., D. Varade, J. Mata, V. Aswal e P. Bahadur. Structural transitions of cetyltrimethylammonium bromide micelles in aqueous media: Effect of additives. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, v.259, n.1-3, May, p.111-115. 2005.

Dickinson, E. Dispersions of Interacting Colloidal Particles. Annual Reports on the Progress of Chemistry Section C (Physical Chemistry), p.3-37. 1983.

Dorshow, R. B., C. A. Bunton e D. F. Nicoli. Comparative-study of intermicellar interactions using dynamic light-scattering. Journal of Physical Chemistry, v.87, n.8, p.1409-1416. 1983.

Eddowes, M. J. e M. Gratzel. Electrochemical investigations of the oxidation reactions of tetrathiofulvalene in micellar solution. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.152, n.1-2, p.143-155. 1983.

_____. Rotating-disk electrode kinetic-studies of the electron-transfer reactions of tetrathiofulvalene and its mono-cations and di-cations in aqueous micellar media. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.163, n.1-2, p.31-64. 1984.

Elworthy, P. H., A. T. Florence e C. B. Macfarlane. Solubilization by Surface-Active Agents. Londres: Chapman & Hall. 1968

Fendler, J. H. Membrane Mimetic Chemistry. NY: Wiley. 1982

_____. Photochemical solar-energy conversion - An assessment of scientific accomplishments. Journal of Physical Chemistry, v.89, n.13, p.2730-2740. 1985.

Fendler, J. H. e E. Fendler. Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems. NY: Academic Press. 1975

Forster, R. J. e T. E. Keyes. Ultramicroelectrodes. In: C. G. Zoski (Ed.). Handbook of Electrochemistry. Amsterdan, The Netherlands: Elsevier, 2007. Ultramicroelectrodes

Gratzel, M. Heterogeneous Photochemical Electron Transfer. Boca Raton, FL: CRC Press. 1989

Hansson, P., B. Jonsson, C. Strom e O. Soderman. Determination of micellar aggregation numbers in dilute surfactant systems with the fluorescence quenching method. Journal of Physical Chemistry B, v.104, n.15, Apr, p.3496-3506. 2000.

Hiemenz, P. C. Principles of Surface and Colloid Chemistry. NY: Marcel Dekker. 1986

Hirsch, E., S. Candau e R. Zana. Micellar structure and intermicellar interactions in solutions of tetradecyltrimethylammonium bromide in the presence of 1-pentanol - Light-scattering and viscosity study. Journal of Colloid and Interface Science, v.97, n.2, p.318-326. 1984.

Hoyer, H. W. e J. Novodoff. Polarographic determination of micellar diffusion coefficients. Journal of Colloid and Interface Science, v.26, n.4, p.490-&. 1968.

Ikeda, S., S. Ozeki e M. A. Tsunoda. Micelle molecular-weight of dodecyldimethylammonium chloride in aqueous-solutions, and the transition of micelle shape in concentrated NaCl solutions. Journal of Colloid and Interface Science, v.73, n.1, p.27-37. 1980.

Imae, T. e S. Ikeda. Sphere rod transition of micelles of tetradecyltrimethylammonium halides in aqueous sodium-halide solutions and flexibility and entanglement of long rodlike micelles. Journal of Physical Chemistry, v.90, n.21, Oct, p.5216-5223. 1986.

Johnson, S. B., C. J. Drummond, P. J. Scales e S. Nishimura. Comparison of techniques for measuring the electrical double-layer properties of surfaces in aqueous-solution - Hexadecyltrimethylammonium bromide self-assembly structures as a model system. Langmuir, v.11, n.7, Jul, p.2367-2375. 1995.

Kaifer, A. E. e A. J. Bard. Micellar effects on the reductive electrochemistry of methylviologen. Journal of Physical Chemistry, v.89, n.22, p.4876-4880. 1985.

Kakihana, M., H. Ikeuchi, G. P. Sato e K. Tokuda. Diffusion current at microdisk electrodes - Application to accurate measurement of diffusion-coefficients. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.117, n.2, p.201-211. 1981.

Kamau, G. N., T. Leipert, S. S. Shukla e J. F. Rusling. Electrochemistry of bipyridyl derivatives of cobalt in solutions of anionic and cationic micelles. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.233, n.1-2, Sep, p.173-187. 1987.

Kumar, S., V. K. Aswal, H. N. Singh, P. S. Goyal e Kabiruddin. Growth of sodium dodecyl-sulfate micelles in the presence of n-octylamine. Langmuir, v.10, n.11, Nov, p.4069-4072. 1994.

Kwak, J. e A. J. Bard. Scanning electrochemical microscopy - Theory of the feedback mode. Analytical Chemistry, v.61, n.11, Jun, p.1221-1227. 1989.

Leaist, D. G. A moving-boundary technique for the measurement of diffusion in liquids - Triton-X-100 in water. Journal of Solution Chemistry, v.20, n.2, Feb, p.187-197. 1991.

Leaist, D. G. e L. Hao. Simultaneous measurement of mutual diffusion and intradiffusion by taylor dispersion. Journal of Physical Chemistry, v.98, n.17, Apr, p.4702-4706. 1994.

Lianos, P. e R. Zana. Surfactant-alcohol mixed-micelle formation - Cetyltrimethylammonium bromide-1-butanol system. Chemical Physics Letters, v.72, n.1, p.171-175. 1980.

_____. Fluorescence probe studies of the effect of concentration on the state of aggregation of surfactants in aqueous-solution. Journal of Colloid and Interface Science, v.84, n.1, p.100-107. 1981.

_____. Micellar properties of alkyltrimethylammonium hydroxydes in aqueous-solution
Journal of Physical Chemistry, v.87, n.8, p.1289-1291. 1983.

Licht, S., V. Cammarata e M. S. Wrighton. Direct measurements of the physical diffusion of redox active species - Microelectrochemical experiments and their simulation. Journal of Physical Chemistry, v.94, n.15, Jul, p.6133-6140. 1990.

Lowinsohn, D., E. M. Richter, L. Angnes e M. Bertotti. Disposable gold electrodes with reproducible area using recordable CDs and toner masks. Electroanalysis, v.18, n.1, Jan, p.89-94. 2006.

Mandal, A. B. e B. U. Nair. Cyclic voltammetric technique for the determination of the critical micelle concentration of surfactants, self-diffusion coefficient of micelles, and partition-coefficient of an electrochemical probe. Journal of Physical Chemistry, v.95, n.22, Oct, p.9008-9013. 1991.

Mandal, A. B., B. U. Nair e D. Ramaswamy. Determination of the critical micelle concentration of surfactants and the partition-coefficient of an electrochemical probe by using cyclic voltammetry. Langmuir, v.4, n.3, May-Jun, p.736-739. 1988.

Martin, R. D. e P. R. Unwin. Scanning electrochemical microscopy - Kinetics of chemical reactions following electron-transfer measured with the substrate-generation-

tip-collection mode. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, v.94, n.6, Mar, p.753-759. 1998a.

_____. Theory and experiment for the substrate generation tip collection mode of the scanning electrochemical microscope: Application as an approach for measuring the diffusion coefficient ratio of a redox couple. Analytical Chemistry, v.70, n.2, Jan, p.276-284. 1998b.

Missel, P. J., N. A. Mazer, G. B. Benedek e M. C. Carey. Influence of chain-length on the sphere-to-rod transition in alkyl sulfate micelles. Journal of Physical Chemistry, v.87, n.7, p.1264-1277. 1983.

Mosbach, M., T. Laurell, J. Nilsson, E. Csoregi e W. Schuhmann. Determination of diffusion coefficients of electroactive species in time-of-flight experiments using a microdispenser and microelectrodes. Analytical Chemistry, v.73, n.11, Jun, p.2468-2475. 2001.

Myers, D. Surfaces, Interfaces and Colloids – Principles and Applications: Wiley & Sons. 1999

Okuda, H., T. Imae e S. Ikeda. The adsorption of cetyltrimethylammonium bromide on aqueous surfaces of sodium-bromide solutions. Colloids and Surfaces, v.27, n.1-3, Oct, p.187-200. 1987.

Ozeki, S. e S. Ikeda. The sphere rod transition of micelles and the 2 step micellization of dodecyltrimethylammonium bromide in aqueous NaBr solutions. Journal of Colloid and Interface Science, v.87, n.2, p.424-435. 1982.

Paixao, T. R. L. C., E. M. Richter, J. G. A. Brito-Neto e M. Bertotti. Fabrication of a new generator-collector electrochemical micro-device: Characterization and applications. Electrochemistry Communications, v.8, n.1, Jan, p.9-14. 2006a.

_____. The use of a new twin-electrode thin-layer cell to the study of homogeneous processes coupled to electrode reactions. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.596, n.2, Nov, p.101-108. 2006b.

Pedrotti, J. J., L. Angnes e I. G. R. Gutz. Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions. Electroanalysis, v.8, n.7, Jul, p.673-675. 1996.

Pons, S. e M. Fleischmann. The behavior of microelectrodes. Analytical Chemistry, v.59, n.24, Dec, p.A1391-A1399. 1987.

Prasad, C. D. e H. N. Singh. Effect of alcohols and temperature on the structural transitions of CTAB micelles in aqueous potassium-bromide solution. Colloids and Surfaces, v.50, Nov, p.37-45. 1990.

Prasad, C. D., H. N. Singh, P. S. Goyal e K. S. Rao. Structural transitions of CTAB micelles in the presence of n-octylamine - A small-angle neutron-scattering study. Journal of Colloid and Interface Science, v.155, n.2, Feb, p.415-419. 1993.

Rusling, J. F. Electrochemistry in Micelles, Microemulsiuons, and Related Microheterogeneous Fluids. NY: Marcel Dekker, v.18. 1994. 1-81 p. (Electroanalytical Chemistry. A Series of Advances)

Rusling, J. F., C. N. Shi e T. F. Kumosinski. Diffusion of micelle-bound molecules to electrodes in solutions of ionic surfactants. Analytical Chemistry, v.60, n.13, Jul, p.1260-1267. 1988.

Silva, S. M., C. R. Alves, A. N. Correia, R. M. Martins, A. L. R. Nobre, S. A. S. Machado, L. H. Mazo e L. A. Avaca. Ultramicroelectrodes. Part II: Construction and applications. Quimica Nova, v.21, n.1, Jan-Feb, p.78-85. 1998.

Soares, D. M., W. E. Gomes e M. A. Tenan. Sodium dodecyl sulfate adsorbed monolayers on gold electrodes. Langmuir, v.23, n.8, Apr, p.4383-4388. 2007.

Stulik, K., C. Amatore, K. Holub, V. Marecek e W. Kutner. Microelectrodes. Definitions, characterization, and applications (Technical Report). Pure and Applied Chemistry, v.72, n.8, Aug, p.1483-1492. 2000.

Tanford, C. The Hydrophobic Effect. NY: Wiley. 1980

Toda, K., S. Oguni, Y. Takamatsu e I. Sanemasa. A wall-jet ring disk electrode fabricated within a thin-layered micromachined cell. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.479, n.1, Dec, p.57-63. 1999.

Tominaga, T. e M. Nishinaka. Tracer diffusion of ionic micelles - Effects of size and interactions. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, v.89, n.18, Sep, p.3459-3464. 1993.

Wall, J. F. e C. F. Zukoski. Alcohol-induced structural transformations of surfactant aggregates. Langmuir, v.15, n.22, Oct, p.7432-7437. 1999.

Winkler, K. The kinetics of electron-transfer in Fe(CN)(6)(4-/3-) redox system on platinum standard-size and ultramicroelectrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.388, n.1-2, May, p.151-159. 1995.

Yang, Z. Y., Y. Lu, J. S. Zhao, Q. T. Gong, X. L. Yin e Z. Y. Yang. Ultramicroelectrode voltammetric investigation of intermicellar interaction and micellar growth of sodium dodecyl sulfate in aqueous NaCl solutions. Journal of Physical Chemistry B, v.108, n.22, Jun, p.7523-7527. 2004.

Yang, Z. Y., J. S. Zhao, Y. Lu, X. G. Du e Z. Y. Yang. Ultramicroelectrode electrochemistry in micellar systems. Analytical Letters, v.37, n.11, Aug, p.2251-2257. 2004a.

Yang, Z. Y., J. S. Zhao, Y. Lu, Z. K. Du e Z. Y. Yang. Ultramicroelectrode voltammetric measurement of the hydrodynamic radii and shear plane of micellar particles for sodium dodecylsulfonate in aqueous NaCl solution. Chemical Physics, v.307, n.1, Dec, p.71-75. 2004b.

Zana, R. e J. Lang. Solution Behavior of Surfactants. NY: Plenum, v.2. 1980 (Solution Behavior of Surfactants)

Zana, R. e R. A. Mackay. Polarographic measurement of micellar diffusion-coefficients. Langmuir, v.2, n.1, Jan-Feb, p.109-113. 1986.

Zielinski, R., S. Ikeda, H. Nomura e S. Kato. The salt-induced sphere rod transition of micelles of dodecyltrimethylammonium bromide in aqueous NaBr solutions as studied by the ultrasound velocity-measurements. Journal of Colloid and Interface Science, v.125, n.2, Oct, p.497-507. 1988.

Súmula Curricular

Dados Pessoais

Nome: Tiago Luiz Ferreira

Local e data de nascimento: São Paulo, 10 de agosto de 1978

Educação

Colégio Salesiano Santa Teresinha, 1995

Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001

Graduação (Bacharel em Química)

Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003

Ocupação

Bolsista de Doutorado, CNPq (141252/2006-5)

Publicações

Artigos completos publicados em periódicos

1. FERREIRA, T. L. ; EL SEOUD, O. A. ; BERTOTTI, M. . Effects of KBr and n-decanol on the properties of cetyltrimethylammonium bromide micelles in aqueous solutions: A microelectrode voltammetric study. Journal of Electroanalytical Chemistry (Amsterdam), v. 603, p. 275-280, 2007.
2. FERREIRA, T. L. ; PAIXAO, T. R. L. C. ; RICHTER, E. M. ; EL SEOUD, O. A. ; BERTOTTI, M. . Use of Microdevices To Determine the Diffusion Coefficient of Electrochemically Generated Species: Application to Binary Solvent Mixtures and Micellar Solutions. The Journal of Physical Chemistry. B, Condensed Matter, Materials, Surfaces, Interfaces & Biophysical, v. 111, p. 12478-12484, 2007.
3. FERREIRA, T. L. ; LOWINSOHN D. ; RAMIREZ-FERNANDEZ, F. J. ; PERES H. E. M. ; KOSMINSKY, L. ; BERTOTTI, M. ; PAIXAO, T. R. L. C. . Design and fabrication of a microelectrode array for iodate quantification in small sample volumes. Sensors and Actuators B-Chemical, Suíça, v. 113, n. 1, p. 80-87, 2006.
4. FERREIRA, T. L. ; ROCHA, J. R. C. ; BERTOTTI, M. ; TORRESI, R. M. . An analytical application of the electrocatalysis of the iodate reduction at tungsten oxide films. Talanta, Holanda, v. 69, n. 1, p. 149-153, 2006.
5. FERREIRA, T. L. ; KOSMINSKY, L. ; BERTOTTI, M. . FIA amperometric determination of molybdenum(VI) based on the catalysis of the hydrogen

peroxide-iodide reaction. MICROCHIMICA ACTA, Áustria, v. 149, n. 3-4, p. 273-279, 2005.

6. FERREIRA, T. L. ; PEREIRA, A. C. ; KOSMINSKY, L. ; BERTOTTI, M. ; KIYOHARA, P. H. ; MATOS, R. C. ; TABACNIKS, M. H. ; FANTINI, M. C. A. . Characterization of electrochemically co-deposited metal-molybdenum oxide films. Chemistry of Materials, Estados Unidos, v. 16, n. 13, p. 2662-2668, 2004.
7. FERREIRA, T. L. ; EL SEOUD, O. A. ; BERTOTTI, M. . A microelectrode voltammetric study of the diffusion of CTABr aggregates in aqueous solutions. Electrochimica Acta, Grã-Bretanha, v. 50, n. 4, p. 1065-1070, 2004.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. FERREIRA, T. L. ; EL SEOUD, O. A.; BERTOTTI, M. . Estudos sobre a adsorção de SDS em microeletrodos de ouro. XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2007, Águas de Lindóia - SP.
2. FERREIRA, T. L. ; EL SEOUD, O. A. ; BERTOTTI, M. . Uso de voltametria cíclica com microeletrodos no estudo do sistema CTAB/KBr/decanol. XVII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica - SIBAE 2006, 2006, La Plata - Argentina.
3. FERREIRA, T. L. ; EL SEOUD, O. A. ; BERTOTTI, M. . A comparative microelectrode voltammetric study of the diffusion of surfactant aggregates in aqueous solutions. 57th annual meeting of the International Society of Electrochemistry, 2006, Edimburgo – Reino Unido.

4. FERREIRA, T. L. ; EL SEOUD, O. A. ; BERTOTTI, M. . Uso de voltametria cíclica com microeletrodos no estudo de micelas de CTAB em meio de KBr. XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2005, Londrina - PR.
5. FERREIRA, T. L. ; LOWINSOHN D. ; PERES H. E. M.; KOSMINSKY, L. ; PAIXAO, T. R. L. C. ; RAMIREZ-FERNANDEZ, F. J. ; BERTOTTI, M. . Matriz de microletrodos de ouro: caracterização e modificação da superfície por óxidos de molibdênio. XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2004, Teresópolis - RJ.
6. FERREIRA, T. L. ; PEREIRA, A. C. ; BERTOTTI, M. . Desenvolvimento de método eletroanalítico para a determinação de fosfato em águas. XIII Simpósio brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2002, Araraquara - SP.
7. FERREIRA, T. L. ; BERTOTTI, M. . Determinação amperométrica da acidez de soluções contendo Triton X-100 com microeletrodo de platina. XIII Simpósio brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2002, Araraquara -SP.

Resumos publicados em anais de congressos

1. FERREIRA, T. L. ; JUNQUEIRA, H. C. ; BERTOTTI, M. ; BAPTISTA, M. S. .Studies on diffusion and n-octanol / water partition of phenothiazine dyes using microelectrode voltammetry. The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 2008, New Orleans, Estados Unidos.

2. FERREIRA, T. L. ; JUNQUEIRA, H. C. ; BERTOTTI, M. ; BAPTISTA, M. S. . Determinação de coeficientes de partição de corantes fenotiazínicos em sistema n-octanol / água usando voltametria com microeletrodos. 14º Encontro Nacional de Química Analítica, 2007, João Pessoa - PB.
3. FERREIRA, T. L. ; ROCHA, J. R. C. ; TORRESI, R. M. ; BERTOTTI, M. . Influência do pH na solubilização de filmes de óxidos de tungstênio: uso da microbalança eletroquímica de cristal de quartzo. In: 28ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas - MG.
4. FERREIRA, T. L. ; EL SEOUD, O. A. ; BERTOTTI, M. . Uso de microeletrodos no estudo de propriedades de micelas de CTAB. In: XXVI Congreso Latinoamericano de Química - 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador - BA.
5. FERREIRA, T. L. ; BERTOTTI, M. ; PEREIRA, A. C. ; KOSMINSKY, L. ; FANTINI, M. M. C. A. ; MATOS, R. C. . Characterization of films prepared by electrochemical codeposition of molybdenum oxides and metals at glassy carbon electrodes. 54th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2003, São Pedro - SP.
6. FERREIRA, T. L. ; BERTOTTI, M. . Estudos sobre a deposição eletroquímica de filmes de óxido de molibdênio: caracterização de propriedades eletrocrômicas. 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003, Poços de Caldas - MG.
7. FERREIRA, T. L. ; BERTOTTI, M. ; KOSMINSKY, L. . Estudos eletroquímicos sobre a redução do H^2O_2 em microeletrodo modificado por filme de óxidos de Mo e paládio. 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2001, Poços de Caldas - MG.

8. FERREIRA, T. L. ; BERTOTTI, M. ; MORI, V. . Desenvolvimento de metodologia para a quantificação de Mo(VI) em fluxo com detecção amperométrica. In: 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2000, Poços de Caldas - MG.