

**ESTUDO DO EFEITO DE ADITIVOS MACROCÍCLICOS ÉTERES
COROA E CICLODEXTRINAS NA TERMODINÂMICA DE
MICELIZAÇÃO DO SDS**

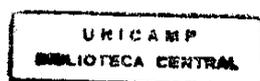


**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Sílvia Lucas Ferreira da Silva
Orientador : Prof. Dr. Pedro Luiz Onófrio Volpe**

Fevereiro de 1998



COMISSÃO JULGADORA

PRESIDENTE

Prof. Dr. Pedro L. O. Volpe (IQ – UNICAMP)

MEMBROS

Profa. Dra. Maria da Graça Nascimento (DQ – UNICAMP)

Prof. Dr. José de Alencar Simoni (IQ – UNICAMP)

SUPLENTE

Prof. Dr. Celso A. Bertran (IQ – UNICAMP)

*Dedico este trabalho ao meu avô José, um exemplo de amor ao trabalho.
Aos meus pais, Eva e Francisco que deram todas as condições para que eu
chegasse até aqui ... E aos meus queridos sobrinhos Arthur, Laís e Raquel
que chegaram trazendo tanta alegria nestes dois últimos anos...*

AGRADECIMENTOS

A ELE pelas idéias e inspirações nas madrugadas de insônia.

Em especial ao Prof. Dr. Pedro Volpe pela amizade, confiança, apoio, orientação e grande aprendizado.

Aos queridos Alexandre e Mauro, pela preciosa amizade, apoio, carinho, cumplicidade, bom humor e paciência.

Aos colegas de grupo Marisa, André, Rodolpho, Eloi e Lígia.

À Patrícia e ao grupo do Prof. Dr. Bonilha (Departamento de Química da USP-Ribeirão Preto) pelo grande auxílio no aprendizado da técnica de supressão de fluorescência.

Ao Antonio Carlos pelo grande auxílio nas medidas tensão superficial e ao Prof. Dr. Watson por permitir o uso do tensiômetro.

Aos professores Ines Joékes e José de Alencar Simoni pelas importantes sugestões no exame de qualificação.

À Cláudia pela grande ajuda na utilização do espectrofluorímetro.

À Joecy, Claudete e Divino pela ajuda em todos momentos que precisei.

À Prof. Dra. Cornélia pela α - ciclodextrina.

A todos os funcionários do IQ que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento desse trabalho .

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

<i>Resumo</i>	1
<i>Abstract</i>	2
<i>I. Introdução</i>	3
<i>I.2 Efeito hidrofóbico</i>	3
<i>I.3 Surfatantes</i>	5
<i>I.4 Micelas</i>	6
<i>I.5 Concentração micelar crítica</i>	8
<i>I.5.1 Fatores que afetam a cmc</i>	9
<i>I.6 Estrutura micelar</i>	11
<i>I.6.1 Tamanho e carga da micela</i>	12
<i>I.7 Termodinâmica de micelização</i>	13
<i>I.7.1 Modelo de Ação das Massas</i>	13
<i>I.7.2 Modelo de Separação de Fases</i>	14
<i>I.7.3 Aplicação de outros modelos termodinâmicos</i>	15
<i>I.8 Aditivos</i>	17
<i>I.8.1 Éteres coroa</i>	17
<i>I.8.2 Ciclodextrinas</i>	20
<i>II. Objetivos</i>	23
<i>III. Parte experimental</i>	24
<i>III.1 Reagentes</i>	24
<i>III.2 Métodos</i>	25
<i>III.2.1 Determinação da cmc pela técnica de condutividade</i>	25
<i>III.2.2 Determinação da cmc pela técnica de tensão superficial</i>	26
<i>III.2.3 Determinação do número de agregação micelar</i>	27
<i>IV. Resultados e Discussão</i>	30
<i>IV.1 Efeito dos aditivos sobre a cmc do SDS</i>	32
<i>IV.2 Efeito dos aditivos sobre o número de agregação micelar</i>	43
<i>IV.3 Efeito dos aditivos sobre o grau de ionização micelar</i>	47
<i>IV.4 Efeito dos aditivos sobre os parâmetros termodinâmicos</i>	55
<i>V. Conclusões</i>	62
<i>VI. Referências bibliográficas</i>	64

RESUMO

Neste trabalho estudou-se o efeito de duas classes de aditivos macrocíclicos anfifílicos sobre a *cmc* e sobre os parâmetros termodinâmicos de micelização ($\Delta_{mic}H$, $\Delta_{mic}G$ e $\Delta_{mic}S$) do surfatante dodecilsulfato de sódio (SDS). O número de agregação micelar e o grau de ionização micelar, foram também determinados para verificar o efeito dos aditivos sobre a estrutura da micela. Os aditivos utilizados foram: ciclodextrinas (α -CD, β -CD e γ -CD) e éteres-coroa (ECs) 15coroa5 (15C5) e benzo15coroa5 (B15C5). A escolha desses aditivos teve como objetivo interferir nas forças eletrostáticas e de van der Waals, responsáveis pela manutenção do agregado micelar.

Os resultados obtidos mostram que a *cmc* do SDS diminui na presença dos ECs na seguinte ordem 15C5 < B15C5, e com as ciclodextrinas a *cmc* aumenta na seguinte ordem α -CD < β -CD << γ -CD. Os resultados sugerem que os complexos EC-Na⁺ interagem com a superfície das micelas reduzindo a repulsão eletrostática entre as cabeças polares das moléculas de surfatante. ECs e CDs afetam a estrutura das micelas de SDS, sendo que o número de agregação diminui na presença dos ECs e aumenta na presença das CDs. O grau de ionização micelar também mostra alterações na presença dos aditivos, indicando mudanças no potencial elétrico das micelas.

O processo de micelização é exotérmico na faixa de temperatura de 5 - 25°C, sendo que o valor de $\Delta_{mic}H$ é pequeno e não apresenta variação na presença dos aditivos. Na presença das CDs $\Delta_{mic}S$ é menor do que na presença dos ECs, e diminui com o aumento da cavidade das ciclodextrinas. O processo de micelização é mais espontâneo na presença dos ECs do que na presença das CDs.

ABSTRACT

In this work it was studied the effect of two classes of amphiphilic macrocyclic additives on the critical micelle concentration (cmc) of sodium dodecylsulfate (SDS) and on the thermodynamics parameters of micellization. The micellar aggregation number and the degree of micellar ionization were also determined to verify the effect of the additives on the micelle structure. The used additives were: cyclodextrins (CDs) (α -CD, β -CD e γ -CD) and crown ethers (ECs), 15crown5 (15C5) and benzo15crown5 (B15C5). The choice of these additives had as objective to interfere on the electrostatic and van der Waals forces responsible for the maintenance of the micellar aggregate.

The obtained results shows that cmc of SDS decrease in the presence of ECs on the following order 15C5 < B15C5 and with CDs the cmc increase in the following order α -CD < β -CD << γ -CD.

The results suggested that the complex EC-Na⁺ interacts with the micelle surface, reducing the electrostatic repulsion between the polar head of the surfactants molecules. ECs and CDs affect the structure of SDS micelles being that the aggregation number decrease in the presence of ECs and increase in presence of CDs. The degree of micellar ionization also shows changes in the presence of the additives, indicating disturbance of the micelle electrical potencial.

The micellization process is exothermic in the temperature range 5-25°C, being that the value of $\Delta_{mic}H$ is small and do not shows variation in the presence of the additives. In the presence of CDs $\Delta_{mic}S$ shows a smaller value compared with ECs, and decrease with the cyclodextrin cavity size. The micellization process is more spontaneous in the presence of ECs than in the presence of CDs.

I. INTRODUÇÃO

A existência de vida na Terra tem por base fundamental a existência da água, cujas propriedades físico-químicas únicas possibilitam sua participação na grande maioria dos processos químicos que ocorrem nos organismos vivos e em seu meio ambiente. Da sua importância como meio solvente decorre a classificação dos demais compostos químicos quanto à solubilidade ou não em meio aquoso e a natureza de seus grupos constituintes como hidrofóbicos ou hidrofílicos. Moléculas anfifílicas são forçadas por sua dualidade a adotar uma única orientação em relação ao meio aquoso, formando assim estruturas organizadas cruciais na organização da matéria viva.

I.2 EFEITO HIDROFÓBICO

A tendência das moléculas de água em evitar as interações entropicamente desfavoráveis com solutos apolares é considerada a força diretora da agregação desses solutos. Assim sendo, as interações hidrofóbicas refletem a capacidade limite da água em acomodar um soluto apolar mantendo sua estrutura original de ligações de hidrogênio.¹

Muitas das definições de efeito hidrofóbico refletem a falta de clareza com respeito ao exato significado do termo, que tem sido introduzido para descrever o comportamento termodinâmico não usual de solutos apolares em solução aquosa. Embora o conceito de hidrofobicidade seja largamente utilizado, seu significado exato é algo vago. Engberts¹ define hidrofobicidade com base nos parâmetros termodinâmicos de transferência de compostos apolares, de seu estado líquido ou de uma solução em solvente apolar, para água. Este processo envolve a ruptura das interações entre as moléculas apolares e seu ambiente apolar, o preenchimento do espaço no meio apolar, a criação de uma cavidade na água, o início das interações água-soluto, e a concomitante reordenação das moléculas de água nas vizinhanças

do soluto. Assim, a hidrofobicidade fornece informação sobre a solubilidade limitada de compostos apolares em água e pode ser quantificada por medidas de solubilidade ou estudos de partição.

O efeito hidrofóbico representa um papel fundamental em muitos fenômenos químicos em solução aquosa. Além de sua importância em processos biológicos o efeito hidrofóbico é também importante em vários fenômenos de solução, tais como agregação de surfatantes, complexação, flotação de minerais, coagulação e detergência.

A formação de fortes complexos hospedeiro – convidado tem sido atribuída ao efeito hidrofóbico, embora as interações eletrostáticas também sejam importantes. Os parâmetros termodinâmicos nos processos de complexação são, às vezes, difíceis de interpretar por causa das mudanças de conformação da molécula hospedeira com a complexação. No entanto, freqüentemente tem sido observada uma grande variação positiva de entropia com a formação dos complexos hospedeiro-convidado, a qual indica a ocorrência de interações hidrofóbicas. Além disso, a eficiência da interação das moléculas hospedeiras tem sido aumentada com o aumento do caráter hidrofóbico do sítio de interação.

Tradicionalmente, interações hidrofóbicas são consideradas a maior força diretora da agregação de moléculas anfifílicas. A dependência da temperatura na termodinâmica de formação de micelas em água é marcadamente similar àquela da solvatação de compostos apolares em água e à da complexação de moléculas hospedeiro e convidado. Isto sugere que estes processos tem uma origem molecular comum denominada “interação hidrofóbica”.¹

I.3 SURFATANTES

Surfatantes são moléculas anfifílicas, isto é, possuem estrutura peculiar composta de uma região polar ('cabeça polar') e de uma região apolar ('cauda hidrofóbica'). Essa natureza dual dos surfatantes é responsável pelos fenômenos de micelização e adsorção em interfaces reduzindo a tensão superficial. Os surfatantes são classificados de acordo com a natureza da cabeça polar em aniônicos, catiônicos, não-iônicos e anfóteros. A parte apolar é constituída de uma ou mais cadeias lineares de hidrocarboneto que podem ser de diferentes comprimentos (8-18 carbonos) e conter ou não ligações insaturadas. A figura 1 mostra estruturas típicas de surfatantes.

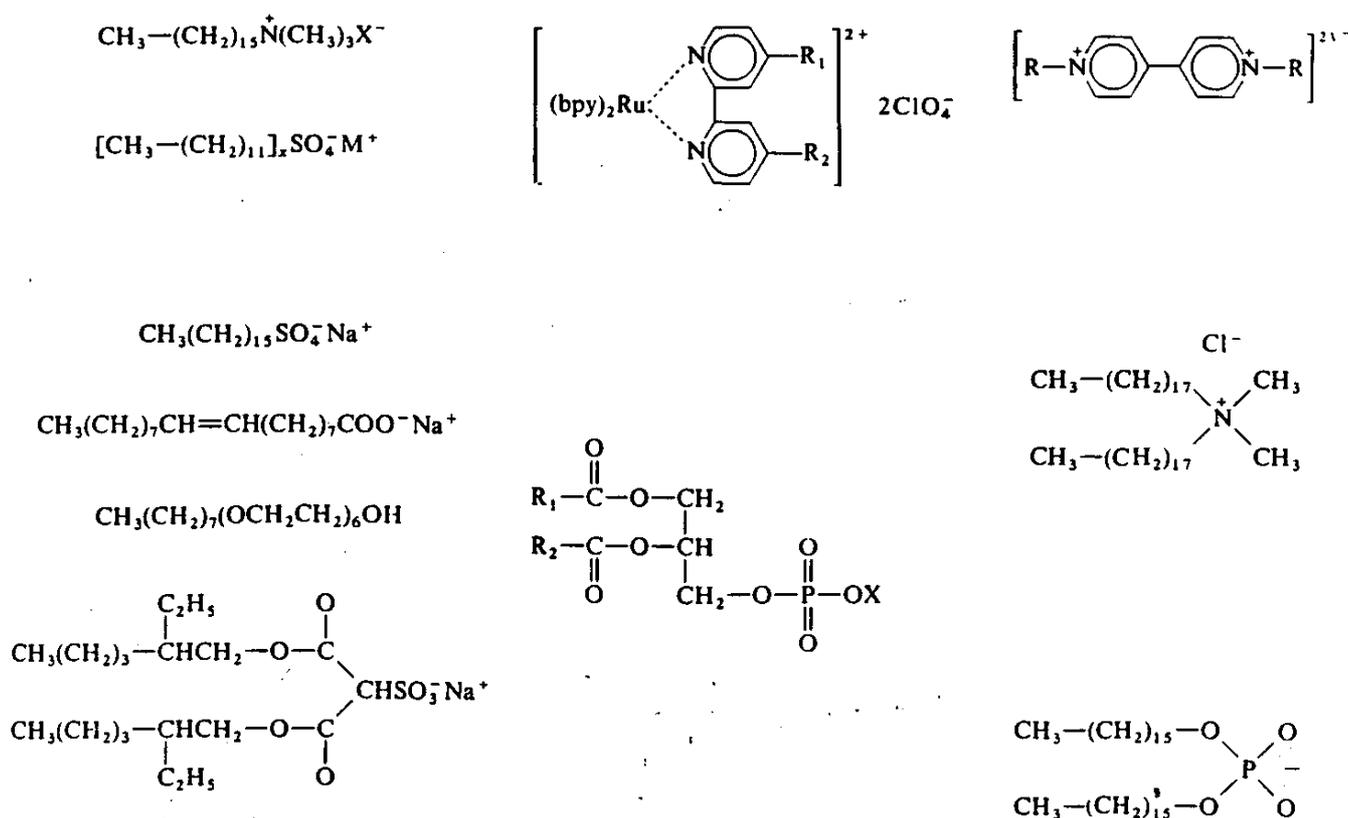


FIGURA 1: Estruturas típicas de surfatantes.

I.4 MICELAS

Moléculas de surfatante são capazes de formar agregados quando em solução acima de uma estreita faixa de concentração, chamada concentração micelar crítica (cmc). Esses agregados são estruturas organizadas mais ou menos esféricas de dimensões coloidais chamadas micelas, cuja forma depende da concentração do surfatante, como mostra a figura 2.

Micelas são estruturas dinâmicas, sendo formadas e destruídas constantemente como demonstrado em estudos cinéticos. O tempo médio de residência de um monômero em uma micela e o tempo de vida médio de uma micela dependem do comprimento da cauda hidrofóbica do surfatante, sendo que quanto maior a cauda mais longos são esses tempos. Para o SDS, o tempo de residência médio de um monômero na micela é cerca de 10^{-5} s e o tempo de vida médio das micelas de SDS é cerca de 10^{-3} s.²

As interações hidrofóbicas responsáveis pela estabilidade de micelas são similares àquelas que estabilizam membranas biológicas e a estrutura terciária de proteínas.^{3,4} Por essa similaridade micelas têm sido utilizadas como modelos para o estudo desses sistemas, bem como no estudo de diversos processos como: fotossíntese⁵, transporte de elétrons⁶ e interações lipídios-proteínas.⁷

As micelas são, ainda, responsáveis pela grande maioria das aplicações práticas de surfatantes nas mais diversas áreas devido à sua importante propriedade de promover a solubilização de compostos pouco solúveis no meio em que se encontram.

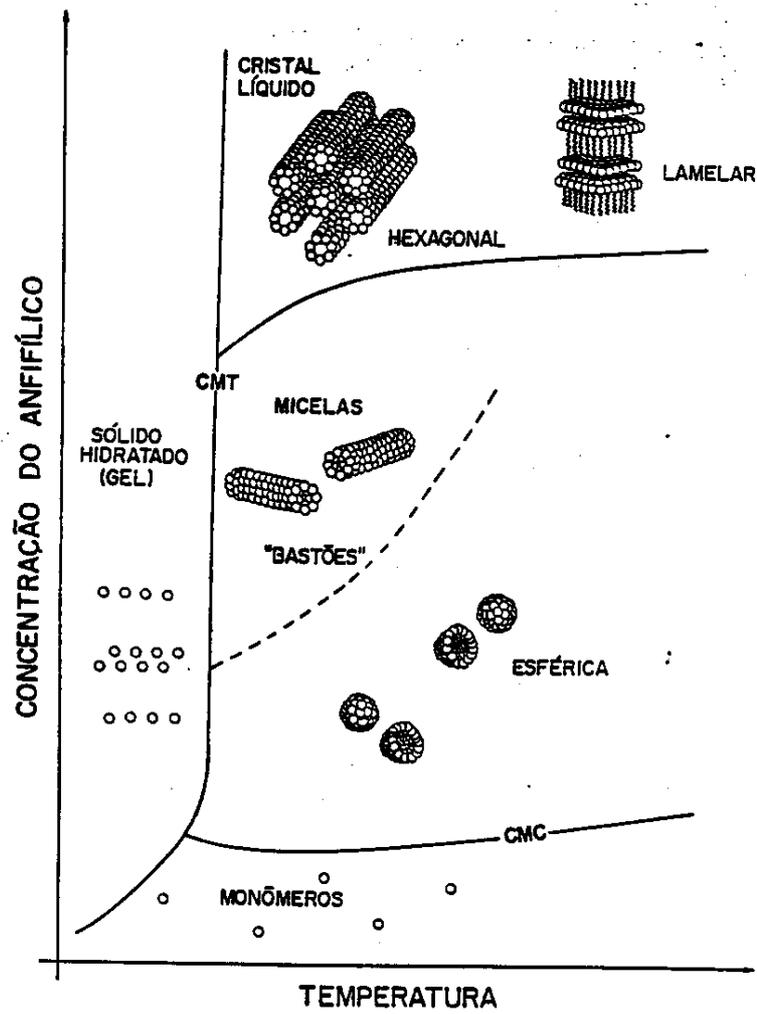


FIGURA 2: Representação esquemática de estruturas idealizadas que podem ser encontradas quando a concentração do surfatante aumenta.

1.5 CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC)

Na *cmc*, algumas propriedades físicas de uma solução de surfatante sofrem alterações bruscas em seu comportamento; este fato permite a determinação deste parâmetro através do acompanhamento do comportamento destas propriedades em função da concentração do surfatante. Experimentalmente, a *cmc* pode ser determinada por uma grande variedade de técnicas, cerca de 70,⁸ envolvendo medidas de propriedades físicas tais como: tensão superficial, condutividade, espalhamento de luz, pressão osmótica, absorção de corantes, índice de refração, e etc., conforme mostra a figura 3.⁹

É importante notar que a magnitude da faixa de concentração correspondente à *cmc*, depende da propriedade física que está sendo medida. Existem, portanto, diferenças sistemáticas entre as várias técnicas para determinação da *cmc*. Por exemplo, uma técnica sensível a mudança na concentração de monômeros (tensão superficial) ou sensível a concentração de micelas (espalhamento de luz).

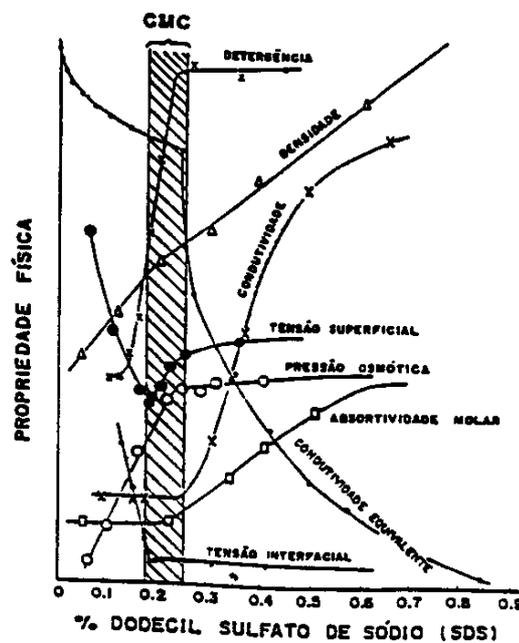


FIGURA 3: Representação esquemática da dependência da concentração de algumas propriedades físicas de soluções de surfatante.

1.5.1 FATORES QUE AFETAM A CMC¹⁰

1.5.1.1 Efeito da cabeça polar

Existe uma diferença pronunciada entre as cmcs de surfatantes iônicos e não iônicos com caudas hidrofóbicas idênticas. As cmcs dos surfatantes não iônicos são menores, como consequência da ausência de trabalho elétrico na formação das micelas.

1.5.1.2 Efeito do comprimento da cauda hidrofóbica

O tamanho da cauda hidrofóbica apresenta uma relação inversamente linear com a cmc. O aumento do número de átomos de carbono da cauda hidrofóbica leva a uma diminuição da cmc e um aumento do número de agregação.

1.5.1.3 Efeito da temperatura e pressão

Uma das coisas mais surpreendentes no processo de micelização é a pequena dependência da cmc em relação à temperatura e à pressão. Isto reflete as mudanças sutis de capacidade calorífica e volume que acompanham o processo de micelização.

1.5.1.4 Efeito do contraíon

Os contraíons podem ter um efeito pronunciado sobre as propriedades micelares. Em surfatantes iônicos convencionais, um aumento da valência ou polarizabilidade do contraíon provoca uma diminuição da cmc e um aumento do número de agregação.

1.5.1.5 Efeito de aditivos¹¹

Aditivos afetam a cmc em função de sua interação com os monômeros de surfatante ou de seu efeito sobre a estrutura do solvente. Os aditivos, portanto, podem ser divididos em dois grupos: aditivos que solubilizam na fase aquosa e aditivos que solubilizam na fase micelar. Nos exemplos citados, um efeito (+) significa aumento da cmc e um efeito (-) significa diminuição deste parâmetro.

Aditivos que se solubilizam na fase aquosa

(a) *Eletrólitos inorgânicos fortes (KBr, KCl e etc.) que interagem com as micelas eletrostaticamente. Efeito (-).*

(b) *Aditivos não iônicos altamente polares (metanol, acetona, uréia, acetonitrila, etc.) que afetam o processo de micelização alterando as propriedades físico-químicas do solvente. Efeito (+).*

(c) *Aditivos que interagem fortemente com a cauda hidrofóbica do surfatante (ciclodextrinas) formando complexos de inclusão. Efeito (+).*

Aditivos que se solubilizam na fase micelar

Nos agregados micelares existem três sítios de solubilização: núcleo micelar altamente hidrofóbico, a superfície micelar altamente hidrofílica e a camada paliçada (região entre as cabeças polares e o núcleo). Portanto, pode-se distinguir três classes de aditivos dependendo do sítio de solubilização:

(a) *Aditivos apolares (alcanos) que são solubilizados no núcleo micelar. Efeito (-).*

(b) *Aditivos polares (álcoois de cadeia alquílica média, nitrilas, nitroalcanos e etc.) que são solubilizados na camada paliçada. Efeito (-).*

(c) *Complexos de íons inorgânicos (cátion-éteres coroa) que podem ser solubilizados na superfície da micela dependendo da natureza do surfatante e do complexo. Efeito (-).*

1.6 ESTRUTURA MICELAR

O modelo clássico para estrutura de micelas proposto por Hartley, em 1939, sugere que as micelas sejam essencialmente gotículas líquidas de dimensões coloidais com os grupos polares da molécula de surfatante situados na superfície conforme representado na figura 4. A micela é formada por três regiões distintas: um núcleo hidrocarbônico cujo raio depende do tamanho da cadeia alquílica; uma região na qual localizam-se os grupos hidrofílicos e os contraíons associados, conhecida como camada de Stern, cuja espessura depende do tamanho do grupo polar; uma região denominada dupla camada elétrica de Gouy-Chapman, que contém os contraíons não associados à micela. Na verdade os modelos de micelas, mesmo os mais sofisticados, não podem representar todas as funções as quais eles tentam mimetizar. O modelo de Hartley pode ser considerado uma representação média de várias estruturas dinâmicas de uma micela esférica.¹²

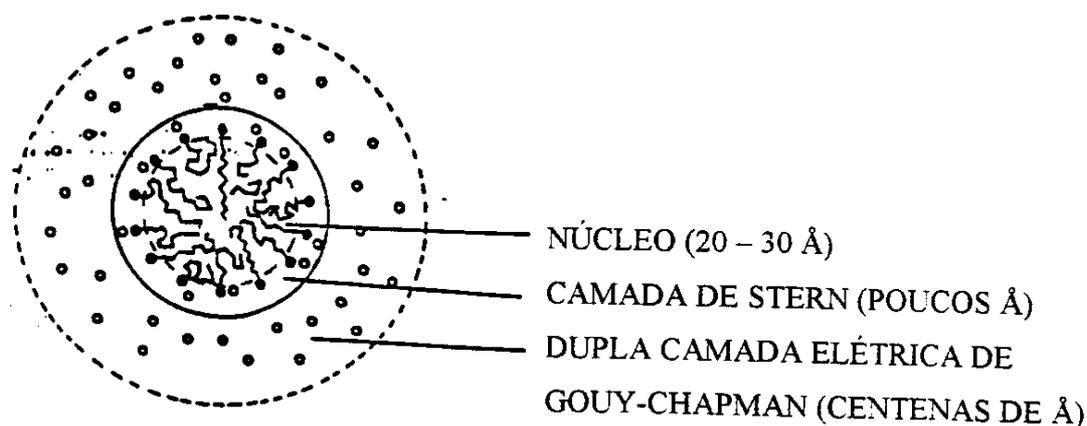


FIGURA 4: Representação esquemática de uma micela iônica em meio aquoso.

I.6.1 TAMANHO E CARGA DA MICELA

O número médio de moléculas de surfatante por micela, ou seja, o número de agregação micelar (N), varia de 10 a 150 no caso de surfatantes iônicos e até 1000 para micelas de surfatantes não-iônicos. O número de agregação de uma micela iônica é limitado pelo balanço de forças atrativas entre as caudas hidrofóbicas e forças repulsivas entre as cabeças polares. Este parâmetro físico micelar depende da temperatura, concentração do surfatante, presença de aditivos, etc. Entre as técnicas comumente utilizadas para determinação do número de agregação temos RMN, SANS e supressão de luminescência.¹³

O potencial elétrico, ψ , na superfície micelar pode ser estimado pela teoria da dupla camada elétrica de Gouy-Chapmann. Esta teoria assume uma distribuição uniforme e contínua de carga sobre a superfície da micela, a qual é balanceada por uma atmosfera difusa de cargas pontuais distribuídas na solução. Para determinar o potencial elétrico da interface de uma micela iônica pode se fazer uso de indicadores de pH que se ligam à sua superfície. O potencial elétrico calculado para micelas de SDS é de +148mV.¹⁰

Para um número de agregação específico, a carga de uma micela é determinada pelo grau de associação de contraíons à micela (β), que é definido como m/N (m é o número de contraíons associados e N é o número de agregação). O grau de ionização micelar (α)(% de contraíons não associados à micela) é definido como $1 - \beta$. A camada de Stern retém cerca de 70 a 80% dos contraíons associados.

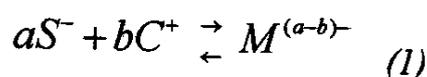
A estimativa do grau de associação de contraíons à micela tem sido determinada por várias técnicas: espalhamento de luz, potenciometria, osmometria, condutometria e etc. No entanto o valor de α mostra-se dependente da técnica utilizada.

1.7 TERMODINÂMICA DE MICELIZAÇÃO

Vários modelos têm sido utilizados para o tratamento termodinâmico do fenômeno de micelização, sendo que os modelos de Ação das Massas e Separação de Fases são os mais simples e mais comumente utilizados. O modelo de Separação de Fases considera que na cmc as micelas formam uma fase separada, enquanto que o modelo de Ação das Massas considera que as micelas e os monômeros coexistem em um equilíbrio de associação-dissociação.¹⁰

1.7.1 MODELO DE AÇÃO DAS MASSAS

O primeiro avanço na teoria de formação de micelas está associado à aplicação da Lei de Ação das Massas. Nesta aproximação o processo de agregação de um surfatante aniônico, por exemplo, é considerado uma reação química reversível do tipo:



Cada micela ($M^{(a-b)-}$) contém a monômeros de surfatante (S^-) e $(a-b)$ contraíons (C^+) dissociados. A constante de equilíbrio para formação de micelas é então:

$$K_m = [M^{(a-b)-}] / [S^-]^a [C^+]^b \quad (2)$$

As concentrações são expressas em frações molares e os coeficientes de atividade são negligenciados. A energia livre de micelização por mol de monômero pode ser calculada da forma usual:

$$\Delta G_m = -\frac{RT}{n} \ln K_m \quad (3)$$

$$\Delta G_m = RT/n (a \ln[S^-] + b \ln[C^+] - \ln[M^{(a-b)-}]) \quad (4)$$

Na cmc, $[S^-] \cong [C^+] \cong cmc$. O termo $\ln[M^{(a-b)}]$ pode então ser negligenciado e obtemos a seguinte aproximação:

$$\Delta G_m = RT(1 + b/a) \ln cmc \quad (5)$$

1.7.2 MODELO DE SEPARAÇÃO DE FASES

Neste modelo, no caso de surfatantes iônicos, micelas e contraíons são tratados como uma fase separada na cmc. Assumindo que o número de contraíons associados à micela (b) é igual ao número de monômeros (a) formando a micela, consideraremos as micelas como espécies eletricamente neutras. A energia livre de micelização pode ser calculada pela equação:

$$\Delta G_m = 2RT \ln cmc \quad (6)$$

Os valores de ΔG_m calculados pelos dois modelos diferem apenas na forma como as frações molares são calculadas, sendo que na cmc fornecem valores similares. Ambos modelos têm a limitação de assumir que as micelas são monodispersas e não interativas. Apesar de suas limitações estes modelos são representações úteis do processo micelar.

A entalpia de micelização ΔH_m tem sido medida diretamente por calorimetria ou, mais comumente, estimada pela dependência da cmc com a temperatura (método de van't Hoff).

$$\Delta H = -R \frac{(\partial \ln cmc)}{\partial 1/T} \quad (7)$$

O método de van't Hoff não é considerado um método muito preciso e tem a limitação de assumir que o tamanho, a forma das micelas e a entalpia de micelização não mudam com a temperatura. A entropia de micelização pode ser obtida da equação geral da termodinâmica:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

I.7.3 APLICAÇÃO DE OUTROS MODELOS TERMODINÂMICOS PARA O ESTUDO DO PROCESSO DE MICELIZAÇÃO

I.7.3.1 MODELO DA TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA

O modelo da termodinâmica estatística relaciona as propriedades termodinâmicas do 'bulk' com as interações moleculares. Existe dificuldade em aplicá-lo a partículas que interagem fortemente. Portanto, pouco progresso foi feito com sua aplicação às micelas, que têm seu tamanho limitado por interações fortes.

I.7.3.2 MODELO DE EQUILÍBRIOS MÚLTIPLOS

O modelo de equilíbrios múltiplos é uma extensão natural do modelo de Ação das Massas para formação de micelas e considera a existência de micelas com vários tamanhos. Em termos práticos, entretanto, este modelo tem aplicação limitada. Além do que, as relações concordantes com resultados experimentais, obtidas pelo modelo de equilíbrios múltiplos para concentrações de monômeros e micelas, podem ser igualmente descritas pelo modelo de Ação das Massas. Assim a importância deste modelo é que ele pode fornecer informações sobre a distribuição de tamanho de micelas, fornecendo algumas aproximações simples para as relações entre constantes de equilíbrio.

1.7.3.3 MODELO DA TERMODINÂMICA DE SISTEMAS PEQUENOS

A termodinâmica de sistemas pequenos aplica-se a sistemas nos quais existem grandes flutuações dos valores médios das quantidades termodinâmicas. A característica que distingue a termodinâmica de sistemas pequenos é que geralmente as variáveis intensivas dependem do tamanho do sistema.

A termodinâmica de sistemas pequenos foi desenvolvida por Hill¹⁴ e tem sido aplicada a sistemas micelares. Usando este modelo é possível calcular quantidades termodinâmicas para uma única micela melhor do que para um "ensemble" de micelas. Hall e Pethica¹⁵ concluíram que, para sistemas com número de agregação grande que muda pouco com a temperatura, as equações utilizadas por este modelo serão iguais às utilizadas nos modelos de Ação de Massas e Separação de Fases. A aplicação do modelo de sistemas pequenos às soluções de surfatantes iônicos não é satisfatória porque esse modelo falha ao tratar de interações entre micelas e ao descrever o papel dos contraíons na micelização.

1.7.3.4 MODELO GEOMÉTRICO

Um modelo interessante de formação de micelas baseado em considerações geométricas de sua forma foi proposto por Tanford.¹⁶ Cálculos geométricos simples, utilizando números de agregação obtidos experimentalmente, mostram que muitas micelas não podem ser esféricas. As equações utilizadas neste modelo relacionam a energia livre de micelização, dependente do tamanho da micela, com a cmc e o tamanho da micela. Os cálculos são baseados em formas elipsóides para as micelas. A energia livre de micelização teve suas contribuições hidrofóbicas e hidrofílicas estimadas por Tanford, que concluiu que, a contribuição hidrofóbica não é linearmente proporcional ao comprimento da cauda hidrofóbica e a contribuição hidrofílica não é completamente independente da cauda hidrofóbica, ao contrário do que outros modelos assumem.

I.8 ADITIVOS

I.8.1 ÉTERES COROA

Éteres coroa, coronandos, criptandos e podandos são termos usados para descrever poliéteres cíclicos hospedeiros que contêm unidades repetidas de $(X-CH_2-CH_2)_n$. De acordo com a nomenclatura proposta, coronandos são compostos macrocíclicos com heteroátomos; criptandos são compostos policíclicos com heteroátomos; podandos são coronandos e criptandos acíclicos com heteroátomos, e o termo éter coroa é reservado para coronandos tendo apenas oxigênio como heteroátomo.

Antes de 1967, a literatura sobre poliéteres macrocíclicos era escassa e a capacidade de complexação destes compostos não era conhecida. Os éteres coroa (ECs) foram primeiramente descritos por C. J. Pedersen em 1967¹⁷, e desde então eles têm sido extensivamente estudados. O [1,4,7,10,13,16] hexaoxaciclooctadecano (dibenzo-18-coroa-6) foi o primeiro composto éter coroa obtido, sendo produto não esperado durante a síntese do bis[2-(*o*-hidroxifenoxi)etil]éter. O dibenzo-18-coroa-6 foi obtido em pequena quantidade, na forma de cristais brancos fibrosos, os quais eram pouco solúveis em metanol mas tornaram-se prontamente solúveis com a adição de sais de sódio. Esta observação levou à descoberta da capacidade de complexação dos compostos coroa e à síntese de outros poliéteres macrocíclicos. A propriedade de formar complexos de inclusão dos poliéteres macrocíclicos é semelhante em muitos aspectos à de antibióticos macrocíclicos responsáveis pelo transporte iônico através de membranas naturais e sintéticas.¹⁷

A propriedade mais notável dos éteres coroa é sua habilidade de formar complexos estáveis com cátions de metais alcalinos, metais alcalinos terrosos e com cátion amônio. Esses complexos são resultado de fortes interações ion-dipolo¹⁸ e têm geralmente estequiometria 1:1, que é determinada principalmente pelo ajuste da cavidade do éter coroa ao diâmetro do cátion.

A estabilidade desses complexos depende das seguintes condições: (i) relação adequada entre o diâmetro do cátion e o diâmetro da cavidade; (ii) número adequado de oxigênios capazes de coordenar; (iii) oxigênios fortemente básicos; (iv) alta densidade de carga no cátion; (v) baixa polaridade do solvente; (vi) ânion polarizável e lipofílico. Numerosos complexos de éteres coroa com moléculas orgânicas neutras são também conhecidos.¹⁹

Uma comparação entre o diâmetro das cavidades hidrofílicas de alguns éteres coroa e o diâmetro de cátions não solvatados (tabela 1) mostra que 12-coroa-4 e Li^+ , 15-coroa-5 e Na^+ , 18-coroa-6 e K^+ , 21-coroa-7 e Cs^+ são bem ajustados.

TABELA 1: COMPARAÇÃO DOS DIÂMETROS DE CÁTIONS NÃO SOLVATADOS E CAVIDADES DE ÉTERES COROA

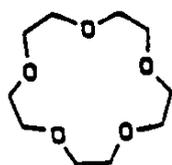
<i>cátion</i>	<i>diâmetro do cátion (nm)</i>	<i>éter coroa</i>	<i>diâmetro da cavidade (nm)</i>
Li^+	13,6	12-coroa-4	12-15
Na^+	19,0	15-coroa-5	17-22
K^+	26,6	18-coroa-6	26-32
Cs^+	33,8	21-coroa-7	34-43

Devido à sua seletividade por cátions, os ECs são importantes em muitas áreas tais como: mecanismo de transporte biológico, solubilização de sais em solventes de baixa polaridade, desenvolvimento de sistemas carregador-membrana, química ambiental, solvatação e ativação de ânions, aplicação em eletrodos de íon seletivo, catálise de transferência de fase, síntese orgânica, conversão de energia fotoquímica, separação de isômeros e isótopos, etc.^{20,21}

A aplicação industrial dos ECs está principalmente na fabricação de polímeros e policondensados. Podem ser utilizados como aditivos nas indústrias de detergente e surfatantes, na fabricação de condutores orgânicos e anticorrosivos.²²

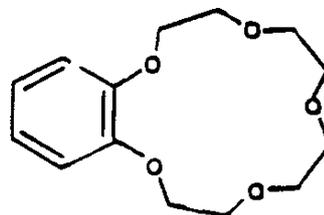
Em soluções micelares de surfatantes aniônicos a adição de éteres coroa provoca mudanças nas propriedades estruturais das micelas devido à formação do complexo de inclusão EC-contraíon.²³⁻³⁶ A grande maioria dos artigos da literatura que tratam de éteres coroa em soluções micelares estuda a localização dos complexos de inclusão formados e alterações na estrutura micelar.

A figura 5 mostra os éteres coroa utilizados neste trabalho. Os éteres coroa 15-coroa-5 e seu derivado benzo-15-coroa-5 foram escolhidos devido ao perfeito ajuste do contraíon sódio na cavidade dos mesmos. Devido à baixa solubilidade do dibenzo-15-coroa-5 não foi possível estudar seu efeito no processo de micelização do SDS.



15coroa5

1,4,7,10,13-pentaoxaciclopentadecano



benzo15coroa5

1,4,7,10,13-benzopentaoxaciclopentadecano

FIGURA 5: Éteres coroa 15coroa5 e benzo15coroa5

1.8.2 CICLODEXTRINAS

A longa história das ciclodextrinas (CDs) pode ser dividida em três períodos. No primeiro período (1891-1935) sua estrutura e seu potencial industrial permaneceu desconhecido, sendo que a primeira referência a elas foi feita em 1891, em uma publicação de Villiers.³⁷ A partir de uma cultura de *Bacillus amylobacter* em amido, Villiers isolou uma pequena quantidade de uma substância cristalina a qual chamou "cellulosine" devido à sua semelhança com a molécula de celulose. No segundo período (1936-1970) a estrutura das CDs foi elucidada por Freudenberg e colaboradores. Além disso, sua capacidade de formar complexos de inclusão, a síntese de seus derivados e sua aplicação como modelo enzimático passaram a ser estudados. O terceiro período, que teve início em 1971 foi caracterizado pela explosão no número de publicações e patentes, estudos toxicológicos, início da produção industrial e também pela utilização industrial das CDs modificadas quimicamente, abrindo campo para novos estudos na área de complexos de inclusão.³⁸

As ciclodextrinas, também conhecidas como cicloamiloses, são compostos anfifílicos que constituem uma família de oligossacarídeos macrocíclicos formados por unidades de glicose, todas em conformação cadeira clássica, unidas por ligações α -1,4. A consequência deste modo de ligação é uma estrutura em forma de um tronco de cone, sendo sua superfície externa hidrofílica e sua cavidade interna hidrofóbica.

Na síntese enzimática de CDs a fração principal contém α , β e γ -CDs com 6, 7 e 8 unidades de glicose, respectivamente. Estas três ciclodextrinas são comumente chamadas de CDs nativas (figura 6). Algumas das características da série de ciclodextrinas são apresentadas na tabela 2. Todas as três ciclodextrinas são menos solúveis que os sacarídeos acíclicos, sendo que a β -CD é a menos solúvel das três CDs. Szejtli³⁹ propôs que as pontes de hidrogênio intramoleculares na β -CD são responsáveis por sua baixa solubilidade.

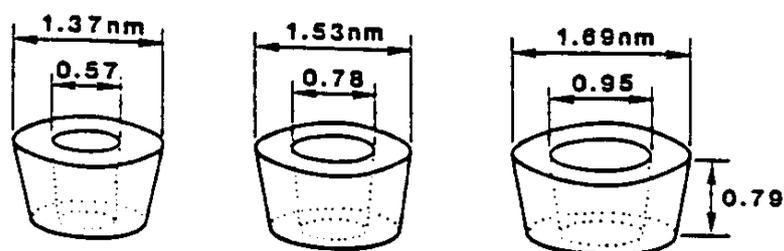
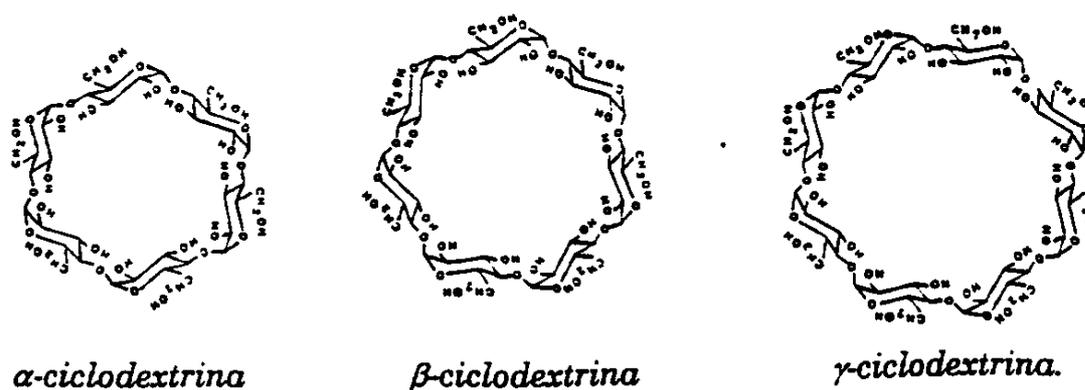


FIGURA 6: Ciclodextrinas nativas. *α -ciclodextrina*, *β -ciclodextrina*
 γ -ciclodextrina

TABELA 2: CARACTERÍSTICAS DE *α* , *β* , e *γ -CICLODEXTRINAS*⁴⁰

Característica	<i>α</i>	<i>β</i>	<i>γ</i>
Unidades de glicose	6	7	8
Peso molecular (g/mol)	972	1135	1297
Solubilidade em água (g/100mL)	14,5	1,85	23,2
Diâmetro da cavidade (nm)	0,47-0,53	0,60-0,65	0,75-0,83
Altura do cone (nm)	0,79 ± 0,10	0,79 ± 0,10	0,79 ± 0,10

A grande importância e aplicabilidade das CDs se deve à capacidade destes compostos em formar complexos de inclusão. A cavidade apolar de uma CD é capaz de interagir com moléculas de forma, tamanho e polaridade adequados, tais como caudas de surfatantes, corantes, drogas, etc., formando complexos de inclusão hospedeiro-convidado.⁴⁰ As forças envolvidas na formação destes complexos são: (i) interações hidrofóbicas entre as partes da molécula convidada e a cavidade da CD; (ii) pontes de hidrogênio entre grupos funcionais polares da molécula convidada e as hidroxilas da CD. A formação desses complexos envolve também a liberação de energia com a saída das moléculas de água da cavidade da CD e com a mudança da conformação da estrutura da CD. A estabilidade desses complexos de inclusão depende principalmente da geometria e polaridade da molécula convidada, do solvente e da temperatura.

As propriedades da molécula complexada pela CD, tais como solubilidade, reatividade química, pKa, propriedades eletroquímicas e espectrais são alteradas. Isto tem levado a uma vasta utilização de CDs em indústrias farmacêuticas, químicas, alimentícia, etc. Na indústria farmacêutica, por exemplo, as CDs aumentam a biodisponibilidade de drogas pouco solúveis. Na indústria alimentícia, cosmética e de tabaco as CDs são utilizadas na estabilização de flavorizantes e fragâncias ou na eliminação de sabores, odores e componentes indesejáveis. Na indústria química, CDs e seus derivados são utilizados como catalisadores, melhorando a seletividade de reações e na separação e purificação de produtos.

Foi demonstrado que a adição de CDs às soluções aquosas de surfatante afeta as propriedades físico-químicas destas soluções.⁴¹⁻⁵² A grande maioria dos artigos trata da determinação das constantes de associação CD-surfatante, provavelmente porque CDs são excelentes modelos enzimáticos.

II. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito de duas classes de aditivos anfífilos sobre a cmc e sobre os parâmetros termodinâmicos de micelização ($\Delta_{mic}H$, $\Delta_{mic}G$ e $\Delta_{mic}S$) do surfatante dodecilsulfato de sódio (SDS). Os parâmetros físicos, número de agregação micelar e grau de ionização micelar, foram determinados a fim de verificar o efeito dos aditivos sobre a estrutura da micela. Os aditivos utilizados foram: ciclodextrinas (α , β e γ) e éteres coroa (15coroa5 e benzo15coroa5). As ciclodextrinas têm a capacidade de formar complexos de inclusão com moléculas apolares, enquanto que os éteres coroa formam complexos de inclusão com metais alcalinos e alcalinos terrosos. Sendo assim, os íons dodecilsulfato e os contraíons sódio serão complexados por ciclodextrinas e éteres coroa, respectivamente, promovendo mudanças no processo de micelização do SDS. A escolha desses aditivos foi feita com o intuito de perturbar as forças responsáveis pela estabilidade de uma micela iônica: interações hidrofóbicas e interações eletrostáticas.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1 REAGENTES

<i>Dodecilsulfato de sódio (SDS)</i>	<i>(Sigma)</i>
<i>Brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB)</i>	<i>(Aldrich)</i>
<i>1,4,7,10,13-pentaoxaciclopentadecano (15coroa5)</i>	<i>(Aldrich)</i>
<i>1,4,7,10,13-benzopentaoxaciclopentadecano (benzo15coroa5)</i>	<i>(Aldrich)</i>
<i>Hexacicloamilose (α-ciclodextrina)</i>	<i>(Aldrich)</i>
<i>Heptacicloamilose (β-ciclodextrina)</i>	<i>(Aldrich)</i>
<i>Octacicloamilose (γ-ciclodextrina)</i>	<i>(Aldrich)</i>
<i>9-metilantraceno</i>	<i>(Aldrich)</i>
<i>Acetonitrila</i>	<i>(Aldrich)</i>
<i>Cloreto de tri-(bipiridil)rutênio</i>	<i>(Aldrich)</i>
<i>Éter etílico</i>	<i>(Merck)</i>
<i>Etanol</i>	<i>(Merck)</i>
<i>Permanganato de potássio</i>	<i>(Merck)</i>
<i>Hidróxido de sódio</i>	<i>(Sigma)</i>

O SDS e o DTAB foram purificados com éter em extrator Soxhlet durante 10 horas, e recristalizados de etanol.⁵³ Os demais reagentes foram utilizados sem tratamento prévio.

III.2 MÉTODOS

III.2.1 DETERMINAÇÃO DA CMC DO SDS PELA TÉCNICA DE CONDUTIVIDADE

As condutividades específicas foram medidas com um condutivímetro Micronal B330 com cela de condutância de constante $0,964 \text{ cm}^{-1}$. As temperaturas foram mantidas constantes ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) utilizando um banho termostático Microquímica modelo MQBTC 99-20.

As soluções de SDS foram preparadas em balões volumétricos de 50 mL, com água bidestilada, em concentrações abaixo da cmc e a partir de uma solução estoque de SDS. As soluções contendo ou não os aditivos em várias concentrações foram tituladas com uma solução de concentração $0,21 \text{ mol/L}$ de SDS, sendo que após cada adição de $100 \mu\text{L}$ era feita a medida de condutividade. Os valores de cmc foram obtidos a partir dos gráficos de condutividade em função da concentração de SDS.

A condutividade da água bidestilada utilizada no preparo de todas as soluções foi medida a 25°C e o valor foi de $5,03 \mu\text{S/cm}$.

III.2.2 DETERMINAÇÃO DA CMC DO SDS PELA TÉCNICA DE TENSÃO SUPERFICIAL

Foi utilizado o método do anel de Du Nouy em um tensiômetro KSV Sigma 701 interfaceado a um microcomputador 486. A temperatura de 25°C foi mantida constante ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) utilizando um banho termostático Termomix UB.

As soluções de SDS ($17 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) foram preparadas em balões volumétricos de 25 mL, com água bidestilada e a partir de uma solução estoque de SDS. A concentração dos éteres coroa (15C5 e B15C5) foi de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. As medidas de tensão superficial foram feitas diluindo-se as soluções de SDS contendo ou não os éteres coroa. A cada adição de 5 mL de água bidestilada a solução era homogeneizada por agitador magnético e era feita uma medida de tensão superficial.

A cmc do SDS foi determinada a partir das curvas de tensão superficial em função da concentração de SDS que foram feitas em triplicata.

III.2.3 DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE AGREGAÇÃO MÉDIO DE MICELAS DE SDS PELA TÉCNICA DE SUPRESSÃO DE FLUORESCÊNCIA

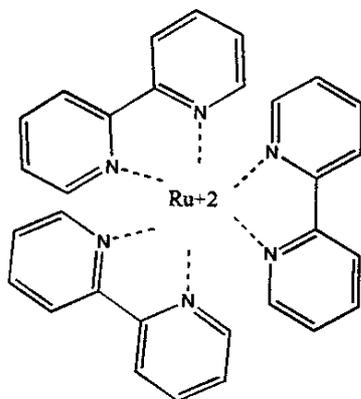
As medidas de fluorescência foram feitas em um espectrofluorímetro SPF-500C AMINCO. A temperatura de 25°C foi mantida constante ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) utilizando um banho termostático Ética S41.

O método utilizado para determinar o número de agregação das micelas de SDS foi o descrito por Turro.⁵⁴ Este método é largamente utilizado e baseia-se na supressão de fluorescência de uma sonda pela ação de um supressor, sendo que ambos estão solubilizados no ambiente micelar. A sonda luminescente utilizada foi o cloreto de tri-(bipiridil)rutênio ($\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2$) e o supressor de luminescência foi o 9-metilantraceno (9-MA) (figura 7).

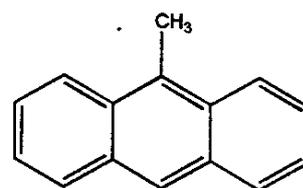
Um dos pré-requisitos para que ocorra a supressão de fluorescência é a sobreposição das bandas de emissão do supressor e de absorção da sonda. Sendo assim antes de realizar as medidas de intensidade de fluorescência foram feitos os espectros de absorção das soluções: $\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2/\text{água}$, $\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2/\text{SDS}/\text{água}$, $\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2/\text{SDS}/\text{aditivos}/\text{água}$. Isto foi feito com o objetivo de verificar se ocorriam deslocamentos da banda de absorção da sonda na presença dos aditivos. Como nenhuma alteração foi notada na banda de absorção da sonda foram realizadas as medidas de intensidade de fluorescência.

As soluções de SDS foram preparadas na concentração de $40 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ contendo a sonda $\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2$ na concentração de $7,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, e os aditivos na concentração de $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. A solução de 9-metilantraceno foi preparada com acetonitrila na concentração de $20 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

2Cl



CLORETO DE TRI-(BIPYRIDIL)RUTÊNIO



9-METILANTRACENO

FIGURA 7: Cloreto de tri-(bipiridil) rutênio e 9-metilantraceno

Foram adicionados 3 mL das soluções de SDS/sonda/aditivo em uma cela de quartzo de dupla face, termostatzada a 25°C. Em seguida foi feita a excitação da sonda em 450 nm e a intensidade de emissão (I^0), na ausência do supressor, foi registrada em 630 nm. A supressão de fluorescência da sonda foi feita titulando-se as soluções de SDS com adições de 9-metilantraceno (9-MA) e registrando a intensidade de emissão (I) na presença do supressor. As adições do supressor foram feitas utilizando uma microseringa de 10 μ L, até que a intensidade de fluorescência da sonda fosse reduzida em cerca de 50%. A supressão de fluorescência da sonda é mostrada na figura 8. Cada experimento de supressão foi realizado em quintuplicata. A razão entre as intensidades de fluorescência (I^0/I) foram calculadas e o coeficiente angular da reta do gráfico $\ln(I^0/I)$ em função da concentração do 9-metilantraceno é utilizado no cálculo do número de agregação (N).

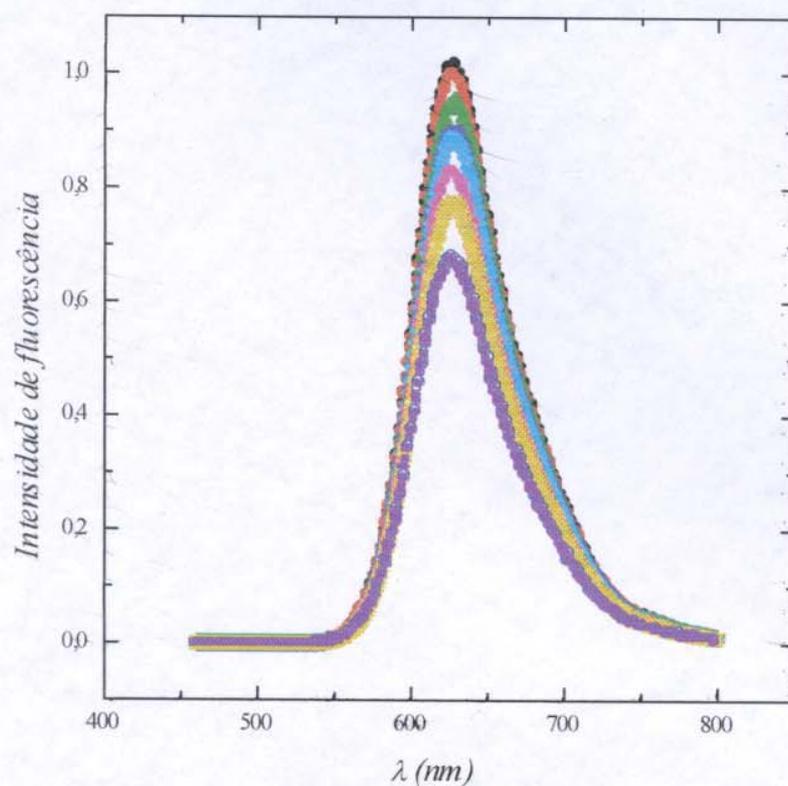


FIGURA 8: Espectro de supressão de fluorescência da sonda $\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2$, a 25 °C.

- $6,72 \cdot 10^{-6}$ (mol/L) 9-MA
- $2,01 \cdot 10^{-5}$ (mol/L) 9-MA
- ▲ $4,03 \cdot 10^{-5}$ (mol/L) 9-MA
- ▼ $6,70 \cdot 10^{-5}$ (mol/L) 9-MA
- ◆ $9,37 \cdot 10^{-5}$ (mol/L) 9-MA
- $1,27 \cdot 10^{-4}$ (mol/L) 9-MA
- $1,60 \cdot 10^{-4}$ (mol/L) 9-MA
- ✱ $1,93 \cdot 10^{-4}$ (mol/L) 9-MA
- $2,33 \cdot 10^{-4}$ (mol/L) 9-MA
- $2,72 \cdot 10^{-4}$ (mol/L) 9-MA

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de verificar o efeito de aditivos macrocíclicos na micelização do surfatante SDS, determinamos os seguintes parâmetros micelares: concentração micelar crítica (cmc), grau de ionização micelar (α), número de agregação micelar (N) e os parâmetros termodinâmicos de micelização: variação de energia livre ($\Delta_{mic}G$), variação de entalpia ($\Delta_{mic}H$) e variação de entropia ($\Delta_{mic}S$).

Foi estudado o efeito de aditivos macrocíclicos de duas classes de compostos anfífilicos: éteres coroa (ECs) e ciclodextrinas (CDs). Os aditivos utilizados foram: 15coroa5 (15C5), benzo15coroa5 (B15C5), α -ciclodextrina (α -CD), β -ciclodextrina (β -CD) e γ -ciclodextrina (γ -CD). A escolha destes aditivos anfífilicos teve como objetivo interferir nas interações responsáveis pelo processo de micelização de um surfatante aniônico: interações hidrofóbicas e interações do contraion com a micela.

A força diretora da agregação de surfatantes, assim como de muitos outros compostos anfífilicos, é a tendência das moléculas de água em evitar as interações entropicamente desfavoráveis com a região apolar destes compostos. Portanto, podemos dizer que as interações hidrofóbicas ocorrem quando é superada a capacidade limite da água em acomodar um composto apolar, mantendo sua estrutura de pontes de hidrogênio. Sendo assim, a solubilidade da cauda hidrofóbica é um fator importante na micelização do surfatante, e isto pode ser verificado comparando-se as cmcs de surfatantes que diferem apenas no comprimento da cauda hidrofóbica: quanto maior a cauda menor a cmc.

Como já foi dito, a formação de micelas iônicas é resultado de um delicado balanço de forças atrativas entre as caudas hidrofóbicas e forças repulsivas entre as cabeças polares.

A associação de contraíons reduz a repulsão eletrostática entre as cabeças polares estabilizando a micela iônica com um determinado número de monômeros. Desta maneira podemos dizer que a natureza do contraíon tem grande influência sobre a cmc do surfatante. Um exemplo disso é o tamanho do contraíon: quanto maior o contraíon, menor será a sua aproximação das cabeças polares, menos efetiva a redução da repulsão eletrostática e portanto menor a cmc. Em soluções micelares as propriedades do contraíon têm sido objeto de muitos estudos teóricos e experimentais.⁵⁵⁻⁵⁸ Interações eletrostáticas têm sido estudadas mudando a força iônica da solução micelar, ou mudando o contraíon. Quase inexploradas são as mudanças provocadas nas propriedades micelares pela complexação do contraíon através de ligantes macrocíclicos, como éteres coroa.

A capacidade das ciclodextrinas em formar complexos de inclusão com substâncias apolares vem da sua estrutura cíclica peculiar que lhe confere uma cavidade hidrofóbica e uma superfície externa hidrofílica. As propriedades da molécula complexada pela CD, tais como solubilidade, reatividade química, pKa, propriedades eletroquímicas e espectrais são alteradas. Tem sido demonstrado que a adição de CDs às soluções aquosas de surfatante afeta as propriedades físico-químicas destas soluções.⁴²⁻⁵³ A grande maioria dos artigos tratam da determinação das constantes de associação CD-surfatante, provavelmente porque CDs são excelentes modelos enzimáticos.

IV.1 EFEITO DOS ADITIVOS SOBRE A CMC DO SDS.

Utilizamos, dentre as várias técnicas de determinação da *cmc*, a técnica de condutividade devido à sua simplicidade, rapidez e reprodutibilidade. Além disso, a técnica de condutividade ainda permite a determinação de um outro parâmetro micelar importante, o grau de ionização micelar (α).

A *cmc* corresponde à concentração no ponto de inflexão do gráfico de condutividade em função da concentração de SDS (figura 9). O valor determinado neste trabalho para a *cmc* do SDS a 25 °C foi de $8,1 \cdot 10^{-3}$ mol/L, que concorda com os valores encontrados na literatura¹². Esse experimento em particular foi feito em 10 replicatas a fim de validar o método de condutividade na determinação dos valores de *cmc*. A estimativa de desvio associada a cada valor de *cmc* é de $s = \pm 0,0001$. Pode-se observar que mesmo na presença dos aditivos a descontinuidade da condutividade é acentuada permitindo a determinação da *cmc* (figuras 10 e 11).

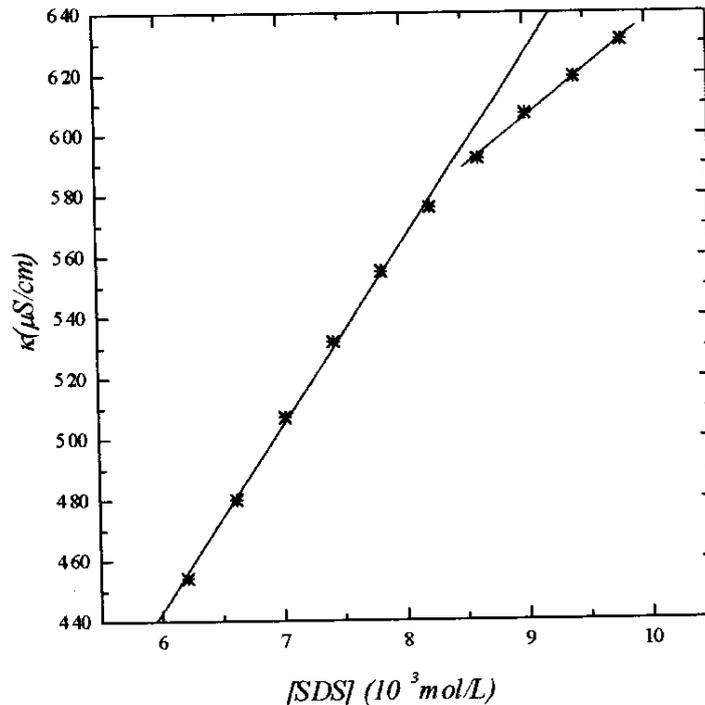


FIGURA 9: Condutividade de uma solução de SDS em função da concentração, a 25 °C.

O ponto de intersecção das duas retas corresponde a *cmc* do SDS.

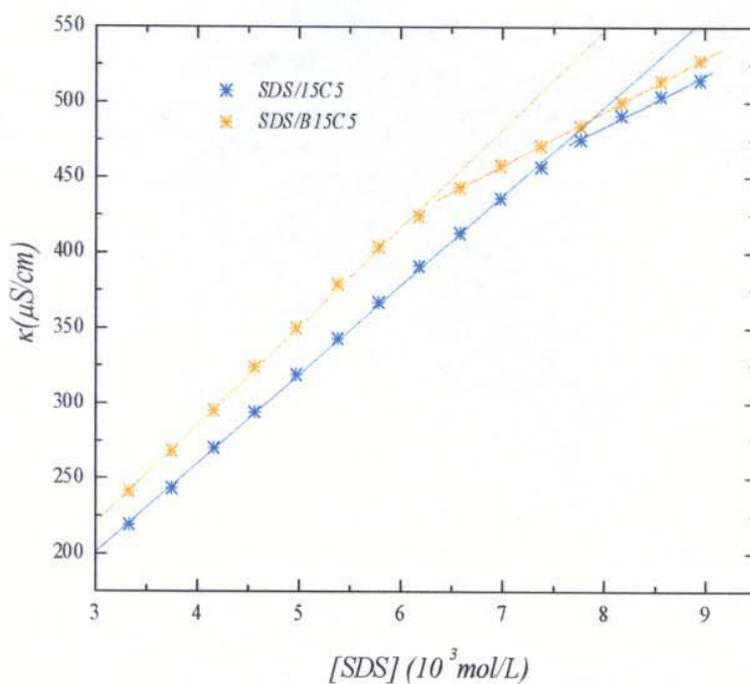


FIGURA 10: Condutividade do sistema SDS/EC/água em função da concentração de SDS, a 25 °C.

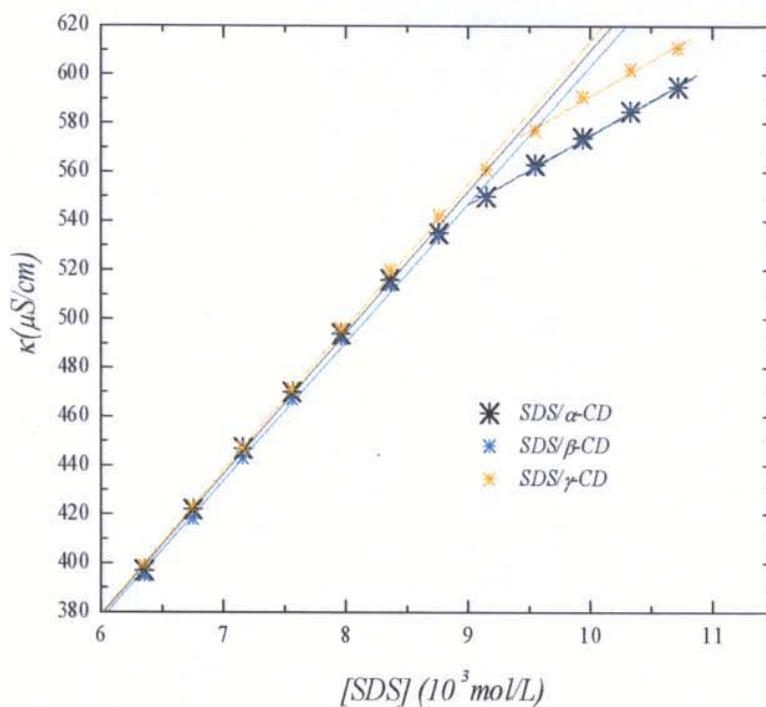


FIGURA 11: Condutividade do sistema SDS/CD/água em função da concentração de SDS, a 25 °C.

A *cmc* do SDS diminui com o aumento da concentração dos ECs (figura 10), sendo que o efeito é mais pronunciado com o B15C5. A tabela 3 mostra os dados de *cmc* obtidos do sistema SDS/EC/água em função da concentração dos ECs a 25 °C. As cavidades do 15C5 e B15C5 têm dimensões próximas ao raio do sódio hidratado, o que permite a formação de um complexo de inclusão bastante estável com o contraíon do SDS. A formação desses complexos de inclusão diminui a disponibilidade de contraíons sódio para a redução da repulsão eletrostática entre as cabeças polares da micela de SDS, o que ocasiona uma diminuição da *cmc* e provavelmente do tamanho da micela.

A complexação do sódio pelo éter-coroa resulta na formação de uma espécie anfifílica, de menor densidade de carga e maior volume. A associação deste complexo à micela em substituição ao contraíon sódio terá provavelmente o mesmo efeito sobre a *cmc* que o observado por Ukerjee e Mysels no estudo do efeito do tamanho do contraíon sobre a *cmc*.⁵⁹

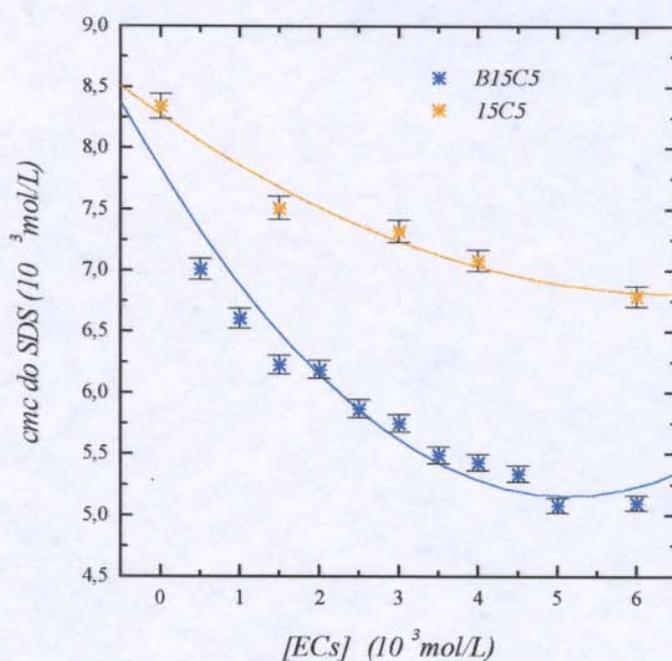


FIGURA 12: Cmc do SDS em função da concentração dos éteres coroa a 25 °C.

TABELA 3: CMC DO SISTEMA SDS/EC/ÁGUA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ECS A 25°C.

[EC] (10^3 mol/L)	B15C5 cmc (10^3 mol/L) $\pm 1 \cdot 10^{-4}$	15C5 cmc (10^3 mol/L) $\pm 1 \cdot 10^{-4}$
0,0	8,07	8,07
0,5	7,01	—
1,0	6,61	—
1,5	6,23	7,51
2,0	6,19	—
2,5	5,87	—
3,0	5,75	7,32
3,5	5,45	—
4,0	5,36	7,08
4,5	5,31	—
5,0	5,08	—
6,0	5,10	6,79
12,0	—	6,16

Mukerjee e Mysels estudaram o efeito dos contraíons monovalentes, Na^+ , Li^+ , K^+ , Cs^+ , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ e $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$, sobre a cmc do dodecilsulfato utilizando a técnica de condutividade. Os autores observaram uma diminuição da cmc com o aumento do raio hidratado dos íons (tabela 4), e explicam qualitativamente o que ocorre em termos do tamanho do contraíon. O aumento do tamanho do contraíon dificulta sua aproximação da superfície carregada da micela e a redução efetiva da repulsão eletrostática entre as cabeças polares. No caso dos contraíons tetralquilamônios, eles sugerem um efeito adicional de incorporação dos contraíons anfifílicos na micela, que supera a contribuição eletrostática.

TABELA 4: RAIÃO IÔNICO DOS CONTRAÍONS E CMC DOS DODECILSULFATOS A 25 ° C (dados de Mukerjee e Mysels ⁵⁹).

<i>contraíon</i>	<i>raio iônico (nm)</i>	<i>cmc (10³ mol/L)</i>
Li^+	5,9	8,77
Na^+	10,2	8,10
K^+	13,8	7,00
Cs^+	17,0	5,94
$(CH_3)_4N^+$	_____	5,41
$(C_2H_5)_4N^+$	_____	3,64
$(n-C_3H_7)_4N^+$	_____	2,19

É possível também que os complexos $EC-Na^+$ solubilizem na superfície da micela.^{26,27,31,33,35}

A adição de um anel aromático ao 15C5 torna-o mais rígido e a basicidade dos oxigênios ligados ao benzeno é reduzida. Esse aumento da polaridade e da hidrofobicidade provoca mudanças na solvatação e provavelmente na constante de estabilidade do complexo $B15C5-Na^+$.⁶⁰ É bem conhecido que aditivos anfifílicos, em baixas concentrações, intensificam o efeito hidrofóbico em soluções de surfatante.²⁶ A habilidade de um aditivo em aumentar o efeito hidrofóbico, e conseqüentemente diminuir a cmc e aumentar o grau de ionização micelar(α), depende, entre outras coisas, do tamanho e da natureza de sua parte apolar.

Constatamos que o B15C5 deve ter um efeito maior sobre a cmc do SDS do que o 15C5 devido à sua maior hidrofobicidade, que intensifica o efeito hidrofóbico e permite sua incorporação na micela.

Observamos que os seguintes fatores contribuem para a redução da cmc em presença de ECs: a complexação do contraíon, o aumento do efeito hidrofóbico e a incorporação do complexo na superfície micelar.

A fim de verificar se ECs não complexados também diminuíam a cmc, foi determinada a cmc do surfatante catiônico brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB) na presença dos ECs na concentração de $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L. A cmc do DTAB foi determinada também pela técnica de condutividade (figura 11). Nenhuma variação significativa foi observada na cmc do DTAB na presença dos ECs, indicando que em baixas concentrações, éteres coroa não complexados não afetam a cmc.

Crisantino³¹ estudou o efeito do EC 18coroa6 (18C6) em altas concentrações (0,1-0,4 mol/L) sobre a cmc do SDS e do DTAB. Ele observou que a cmc do SDS diminuía com o aumento da concentração do 18C6; porém quando a concentração de 18C6 superava a concentração dos contraíons, a cmc do SDS aumentava, indicando que 18C6 não complexado tinha efeito contrário ao do 18C6 complexado ao sódio sobre a cmc do SDS. No caso do DTAB, Crisantino observou que a cmc aumentava continuamente com o aumento da concentração do 18C6. Isto confirma que a complexação do contraíon sódio é a principal responsável pela redução da cmc do SDS.

O efeito do 18C6 sobre a cmc de surfatantes iônicos está provavelmente relacionado a uma mudança na sua conformação, expondo seus oxigênios e agindo como certos aditivos que quebram a estrutura da água (ex.: uréia) elevando a cmc.

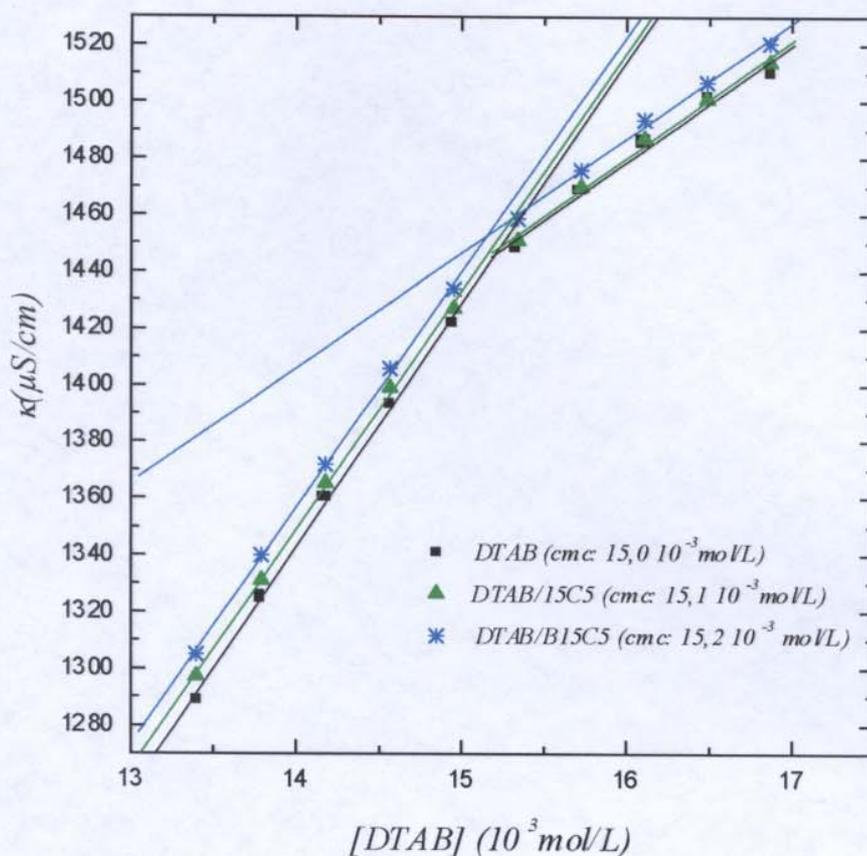


FIGURA 13: Condutividade de soluções de DTAB em função da concentração a 25 °C.

Os éteres coroa estão presentes nas soluções na concentração de $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Os valores de *cmc* obtidos em presença de ECs através de medidas de tensão superficial foram comparados com aqueles obtidos por medidas de condutividade. A finalidade de se comparar os dados de *cmc* por duas técnicas diferentes surgiu da necessidade de investigar a influência dos complexos de inclusão EC-Na⁺ na variação da *cmc* do SDS. Uma vez que esse complexo apresenta condutividade específica diferente do íon sódio, ele poderia interferir na interpretação dos resultados. As faixas de *cmc* obtidas por medidas de tensão superficial demonstram que em presença dos ECs realmente ocorre uma diminuição da *cmc* do SDS (tabela 5 e figuras 12, 13 e 14).

TABELA 5: DETERMINAÇÃO DA CMC DO SDS EM PRESENÇA DE ECs PELOS MÉTODOS DE TENSÃO SUPERFICIAL E CONDUTIVIDADE A 25 °C.

<i>sistema</i>	<i>tensão superficial cmc (10^3 mol/L)</i>	<i>condutividade cmc (10^3 mol/L)</i>
<i>SDS/água</i>	<i>6,63 – 8,65</i>	<i>8,07</i>
<i>SDS/15C5/água</i>	<i>6,45 – 8,37</i>	<i>7,40</i>
<i>SDS/B15C5/água</i>	<i>5,44 – 7,32</i>	<i>6,00</i>

A técnica de tensão superficial para a determinação da cmc de surfatantes é bastante trabalhosa, apresentando freqüentemente um mínimo na curva de tensão superficial em função da concentração do surfatante. Esse mínimo tem sido atribuído às impurezas, sendo esta técnica também utilizada como método de determinação de pureza de surfatantes. No caso do SDS o contaminante é um dos reagentes de partida da síntese do SDS: o dodecanol. No entanto, é importante lembrar que a magnitude da faixa correspondente à cmc depende da propriedade física que está sendo medida. A tensão superficial é uma propriedade sensível à mudança na concentração de monômeros. Portanto consideramos correto atribuir o aumento da tensão superficial no mínimo apresentado na curva de tensão superficial vs [SDS] à formação de agregados pré-micelares no 'bulk', retirando monômeros da interface água/ar, ao invés de impurezas.

Este fenômeno de agregação pré-micelar também pode ser verificado por medidas de condutividade. A combinação de medidas de condutividade e de atividade dos contraíons e monômeros de surfatante por eletrodos de íon-seletivo, permite verificar a concentração de cada espécie presente em função da concentração do surfatante acima e abaixo da cmc e à agregação pré-micelar.⁶¹

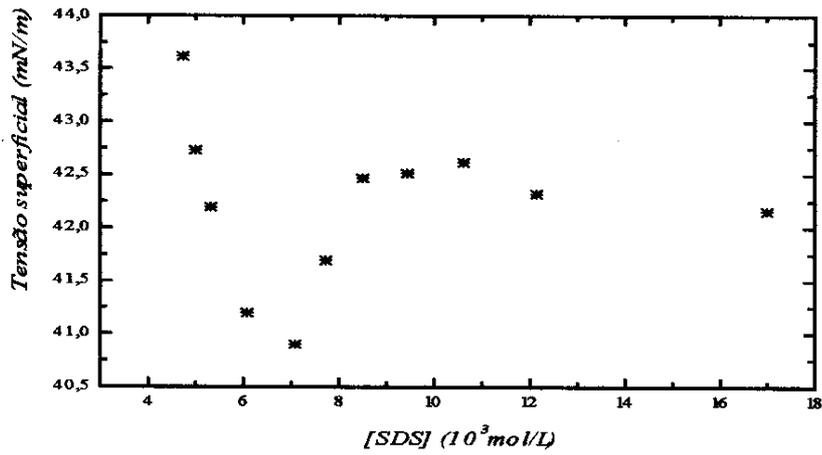


FIGURA 14: Tensão superficial de uma solução aquosa de SDS em função da concentração, a 25 °C.

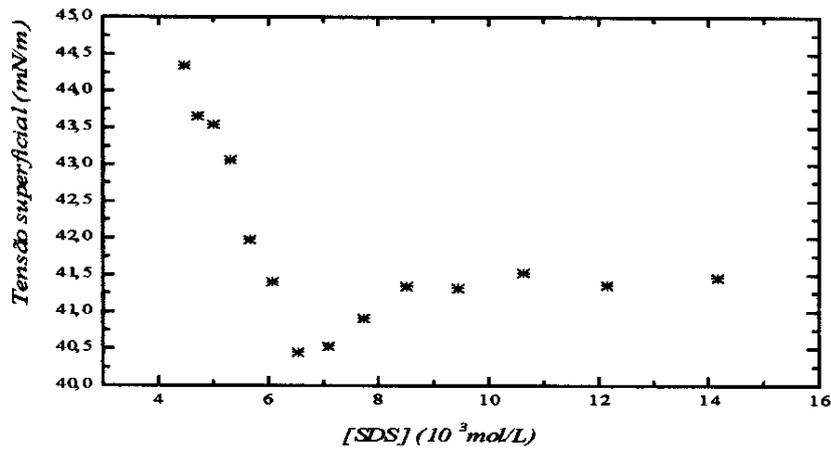


FIGURA 15: Tensão superficial de uma solução aquosa de SDS/15C5 em função da concentração de SDS, a 25 °C. A concentração de 15C5 é 1,5 10⁻³ mol/L.

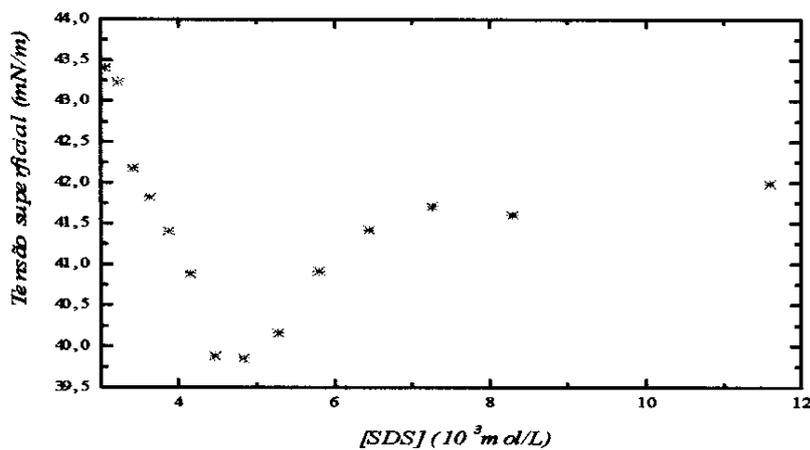


FIGURA 16: Tensão superficial de uma solução aquosa de SDS/B15C5 em função da concentração de SDS, a 25 °C. A concentração de B15C5 é 1,5 10⁻³ mol/L.

A *cmc* do SDS aumenta na presença das CDs devido à formação de um complexo de inclusão ciclodextrina-dodecilsulfato (CD-DS), que compete com o processo de micelização, visto que as interações entre CDs e monômeros de surfatante são mais fortes que as interações entre os próprios monômeros na micela. A presença de CDs desloca o equilíbrio de micelização para a formação dos complexos de inclusão, e enquanto toda CD não estiver complexada não haverá monômeros de surfatantes livres para que o processo de micelização ocorra. A concentração em que ocorre a micelização é então uma *cmc* aparente (*cmc**). Esta *cmc** pode ser dividida em duas contribuições: a concentração de surfatante associado à CD e a concentração de surfatante livre para a micelização. Pode-se observar que a *cmc** do SDS aumenta de forma linear com a concentração das CDs (tabela 6 e figura 15).

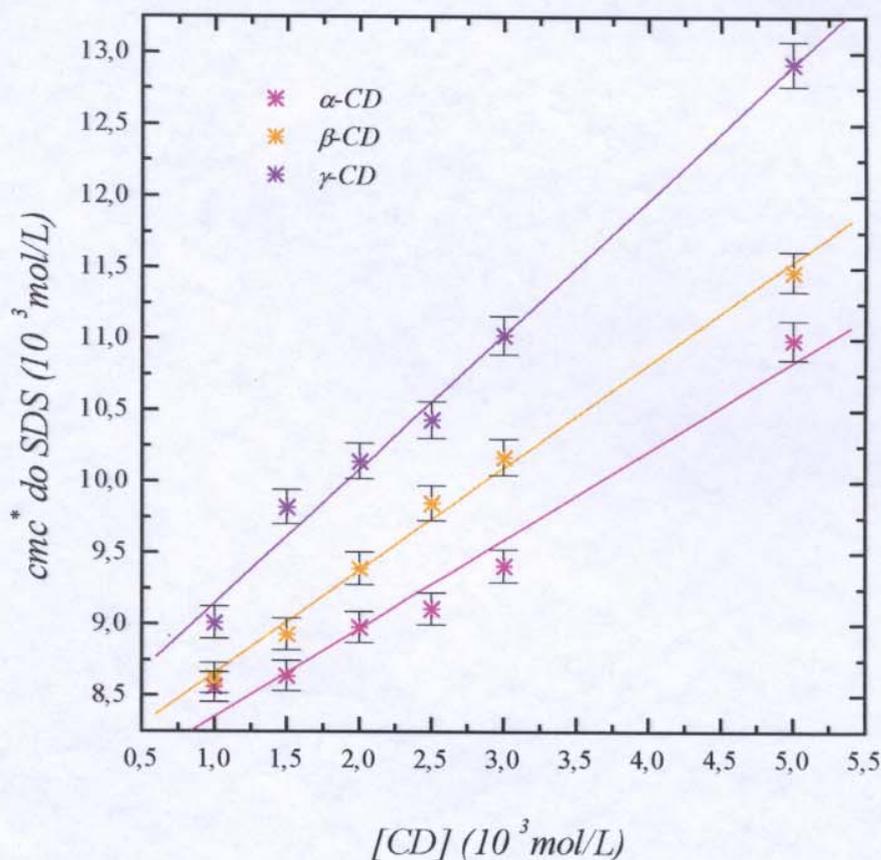


FIGURA 17: *Cmc** do SDS em função da concentração das CDs, a 25 °C.

TABELA 6: CMC DO SISTEMA SDS /CD/ÁGUA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CD A 25 °C.

[CD] (10^3 mol/L)	α -CD cmc (10^3 mol/L) $\pm 1 \cdot 10^{-4}$	β -CD cmc (10^3 mol/L) $\pm 1 \cdot 10^{-4}$	γ -CD cmc (10^3 mol/L) $\pm 1 \cdot 10^{-4}$
0,0	8,07	8,07	8,07
1,0	8,56	8,62	9,01
1,5	8,78	8,81	9,82
2,0	8,99	9,39	10,14
2,5	9,11	9,85	10,43
3,0	9,41	10,17	11,02
5,0	10,99	11,47	12,92

A cmc^* do SDS aumenta com o aumento da cavidade das CDs (figura 16). Este efeito está associado à estequiometria dos complexos. O SDS forma complexos de inclusão com estequiometria 1:2(DS⁻-CD) com α -CD, principalmente 1:1 com β -CD e apenas 1:1 com γ -CD.⁴⁶ Essas diferentes estequiometrias são consequência da diferença de tamanho entre as cavidades das CDs, sendo que o aumento da cavidade oferece melhor acomodação da cauda hidrofóbica.

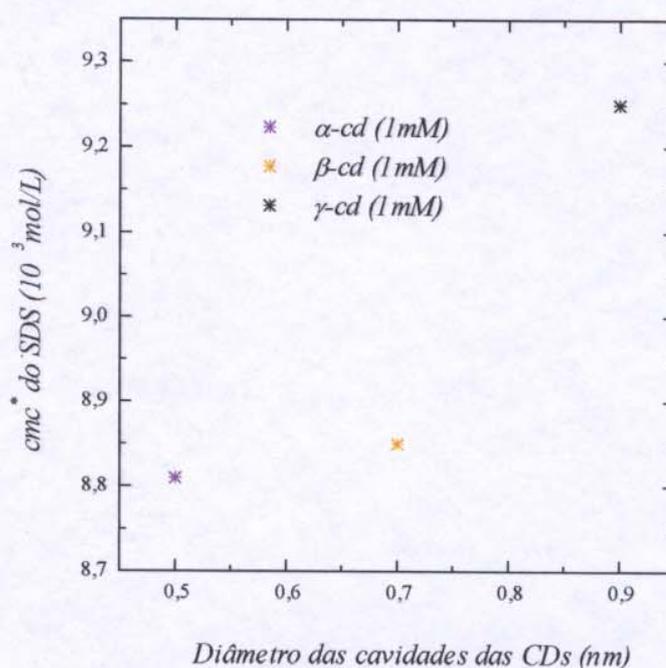


FIGURA 18: cmc^* do SDS em função do tamanho da cavidade das CDs, a 25 °C.

A estequiometria dos complexos de inclusão SDS/CDs foram calculadas a partir da relação:

$$\frac{s}{cd} = \frac{cmc^* - cmc}{[CD]} \quad (9)$$

sendo *s* o número de monômeros de surfatante e *cd* o número de moléculas de CD.

TABELA 7: ESTEQUIOMETRIA DOS COMPLEXOS DE INCLUSÃO DS⁻/CD

[CD] (10 ³ mol/L)	α-CD s/cd	β-CD s/cd	γ-CD s/cd
1,0	0,49	0,55	0,94
1,5	0,47	0,49	1,17
2,0	0,46	0,66	1,04
2,5	0,42	0,71	0,94
3,0	0,45	0,70	0,98
5,0	0,58	0,68	0,97

Podemos observar que os dados da tabela 7 confirmam a estequiometria relatada na literatura para os complexos SDS/CD, α-CD forma complexos 1:2, β-CD forma 1:2 e principalmente 1:1 e γ-CD forma somente 1:1.

A partir dos dados da variação da cmc em função da concentração de aditivos (figuras 10 e 15) fixamos a concentração dos aditivos em 1,5 10⁻³ mol/L. Nesta concentração, a variação da cmc do SDS, tanto para os ECs como para as CDs, é significativa.

IV.2 EFEITO DOS ADITIVOS SOBRE O NÚMERO DE AGREGAÇÃO MICELAR

A fim de verificar se o número de agregação micelar médio (N) variava na presença dos aditivos, determinamos o seu valor através do método descrito por Turro⁵⁴. Como citado anteriormente, este método baseia-se na supressão de uma sonda luminescente por um supressor hidrofóbico (S). Se a sonda e o supressor estão incorporados nas micelas, e se a sonda só é luminescente quando ocupa uma micela sem supressor, então a razão entre as intensidades de luminescência na ausência e na presença do supressor é dada pela seguinte relação:

$$(I/I^0) = \exp\{-[S]/[M]\} \quad (10)$$

sendo $[S]$ a concentração do supressor e $[M]$ é a concentração de micelas definida pela seguinte relação:

$$[M] = ([C_t] - [cmc])/N \quad (11)$$

sendo C_t a concentração total de surfatante e N o número de agregação. A combinação das equações (10) e (11) leva a:

$$\ln I^0/I = \frac{[S]N}{[C_t] - [cmc]} \quad (12)$$

$$N = b([C_t] - cmc) \quad (13)$$

A equação (14) permite o cálculo do número de agregação, sendo b o coeficiente angular da reta que passa pelo ponto zero no gráfico $\ln I^0/I$ vs $[S]$ (figura 17). Os valores do número de agregação micelar médio do SDS com os aditivos estudados são apresentados na tabela 8.

O método descrito por Turro sugere a concentração fixa de $45 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ de SDS para realizar as medidas. Utilizamos a concentração fixa de $40 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ de SDS e o valor obtido para o número de agregação micelar do SDS foi $N=65$, que concorda com o relatado na literatura.⁵⁴

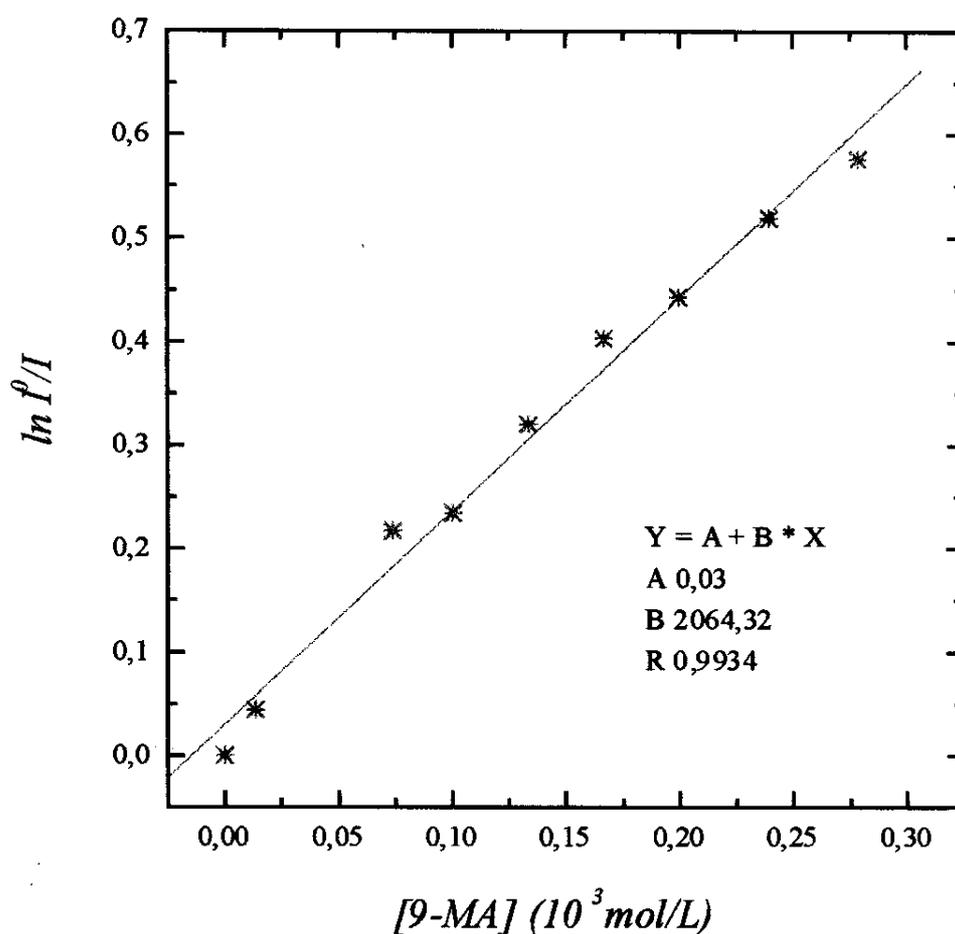


FIGURA 19: Razão entre as intensidades de fluorescência da sonda $\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2$, na ausência e na presença do supressor 9-MA, em função da concentração do supressor para o sistema SDS/água a 25°C .

O número de agregação do SDS pode variar de 60 a 70 e valores superiores também têm sido obtidos em muitos experimentos, sendo que sempre o aumento do número de agregação é avaliado como consequência de impurezas. Um número de agregação muito baixo e não habitual ($N=27$) foi obtido para SDS minuciosamente purificado.⁶² A dispersão dos valores de N pode também ser decorrente da permeação de água nas micelas. Se uma proporção das caudas hidrofóbicas não está completamente incorporada no núcleo micelar e continua em contato com a água então o número de agregação será maior.⁶³ A forma da micela também é um fator responsável pela dispersão do N . É comum a forma da micela sofrer uma transição de esférica para uma forma mais assimétrica com o aumento da concentração, temperatura ou a presença de eletrólitos.¹⁰ Essas formas mais assimétricas são elipsóides e como propôs Tanford¹⁶, permitem a incorporação de um número maior de monômeros na micela.

**TABELA 8: NÚMERO DE AGREGAÇÃO MICELAR MÉDIO (N)
PARA OS DIFERENTES SISTEMAS A 25 °C**

SISTEMA	N
SDS/ÁGUA	65± 3
SDS/15C5/ÁGUA	57± 4
SDS/B15C5/ÁGUA	60± 2
SDS/ α -CD/ÁGUA	71± 5
SDS/ β -CD/ÁGUA	72± 3
SDS/ γ -CD/ÁGUA	75± 3

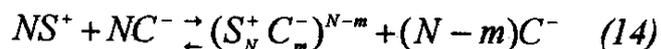
Em presença dos ECs o número de agregação diminui como pode ser observado com os dados da tabela 8. Esse efeito dos ECs sobre a estrutura micelar do SDS resulta da diminuição da concentração de contraíons sódio disponível para a redução da repulsão eletrostática entre as cabeças polares, devido à complexação destes contraíons pelos ECs, além da possível incorporação desses complexos na superfície micelar. Podemos notar que o número de agregação das micelas de SDS fica menor na presença do 15C5 do que em presença do B15C5. Esta diferença de efeito talvez se deva à localização dos complexos EC-Na⁺ na superfície da micela de SDS, e conseqüentemente sua capacidade de reduzir a repulsão eletrostática entre as cabeças polares. O B15C5-Na⁺ por ser mais hidrofóbico intercala-se entre os monômeros próximo à superfície da micela, sendo mais efetivo na redução da repulsão eletrostática.

Observa-se que o número de agregação das micelas de SDS aumenta em presença das CDs. Este efeito pode ser explicado considerando que a complexação dos monômeros dodecilsulfato pelas CDs não envolve o contraíon sódio, que então estaria livre na solução. Esse excesso de contraíons certamente favorecerá a formação de micelas maiores, visto que a repulsão eletrostática entre as cabeças polares será bem reduzida.

Jobe et al.⁴⁷ determinaram o número de agregação de micelas de SDS na presença das mesmas CDs utilizadas neste trabalho. Eles utilizaram o método de Turro, mesma sonda e supressor e determinaram o número de agregação micelar do SDS da inclinação do figura de $\ln I$ em função $[SDS]_{mic}^1$ em concentração fixa de supressor. Estes autores concluíram que o número de agregação não sofre alteração na presença das CDs. No entanto eles não relatam em seu trabalho os valores de cmc utilizados no cálculo dos números de agregação dificultando uma comparação de resultados.

IV.3 GRAU DE IONIZAÇÃO MICELAR

Várias técnicas têm sido usadas para estimar o grau de ionização micelar (α) para micelas iônicas, mas o valor de α mostra-se dependente do método utilizado.⁶⁴ A determinação de α a partir de medidas de condutividade tem sido baseada em dois métodos gerais. O mais simples é o 'método das inclinações' no qual α é a razão entre as inclinações das retas do gráfico de condutividade vs [surfatante] nas regiões pré-micelar e pós-micelar. Os valores calculados por esse método são altos porque consideram a contribuição da condutividade da micela igual a dos íons monoméricos. O método de Evans, utilizado neste trabalho para o cálculo de α é baseado na suposição de que o raio da micela é diretamente proporcional ao número de agregação. Esta suposição funciona razoavelmente bem para micelas esféricas em meio aquoso.⁶⁴ O método de Evans também permite obter valores de α a partir das inclinações das retas do gráfico de condutividade vs [surfatante] nas regiões pré-micelar e pós-micelar. Ele considera o seguinte equilíbrio entre monômeros e micelas:



sendo N o número de agregação da micela e m o número de contraíons associados a micela de tal forma que $\alpha = (N-m)/N$. Considerando a cmc uma concentração muito baixa, os valores de condutividade dos monômeros livres são os valores de condutividade limite na diluição infinita. Levando em consideração a relação de Stokes-Einstein entre os coeficientes de difusão e viscosidade do meio, as relações entre coeficiente de difusão, mobilidade iônica e condutividade (equação de Nernst-Einstein) e considerando que a relação entre o volume da micela e o volume do monômero é:

$$(4/3)\pi r_m^3 = N(4/3)\pi r_M^3 \quad (15)$$

sendo r_m e r_M os raios da micela e dos monômeros, respectivamente; a seguinte relação é obtida (equação de Evans):⁶⁵

$$1000S_2 = \frac{(N-m)^2}{N^{4/3}}(1000S_1 - \lambda) + \frac{N-m}{N}\lambda \quad (16)$$

sendo S_1 e S_2 as inclinações das retas do gráfico de condutividade específica vs [SDS] abaixo e acima da cmc, respectivamente, λ a condutância equivalente do contraíon sódio ($\lambda=50,11$ a 25°C)⁶⁶, N o número de agregação da micela e m o número de contraíons ligados à micela. Substituindo $\alpha = 1-m/N$ na equação (1):

$$\alpha = \frac{-\lambda N^{-1} + \sqrt{(\lambda N^{-1})^2 + 4(1000S_1 - \lambda)N^{-4/3}(1000S_2)}}{2N^{-1/3}(1000S_1 - \lambda)} \quad (17)$$

Alguns dos valores de λ para o sódio em diferentes temperaturas foram obtidos da literatura⁶⁷; os demais valores de λ foram obtidos por extrapolação. Os valores de N utilizados foram os determinados neste trabalho pela técnica de supressão de fluorescência. O valor de α calculado para micelas de SDS a 25°C foi de $0,19 \pm 0,01$. Na literatura encontra-se uma grande diversidade de valores para α e considera-se que 70 a 80% dos contraíons estão associados às micelas. Portanto o valor de α calculado é aceitável.

O α permanece praticamente constante com o aumento da concentração dos éteres coroa, mas isto não significa que a quantidade de contraíons dissociados não se altera, pois como α é inversamente proporcional a razão entre o número de contraíons associados a micela (m) e o número de agregação (N), α constante pode significar que m e N estão diminuindo ou aumentando na mesma proporção. Como o número de agregação micelar diminui na presença dos éteres coroa m também diminuirá a fim de manter o potencial elétrico da micela constante justificando assim os valores constantes de α para o sistema SDS/EC/água. A figura 18 e a tabela 9 mostram os valores de α em função da concentração dos éteres coroa.

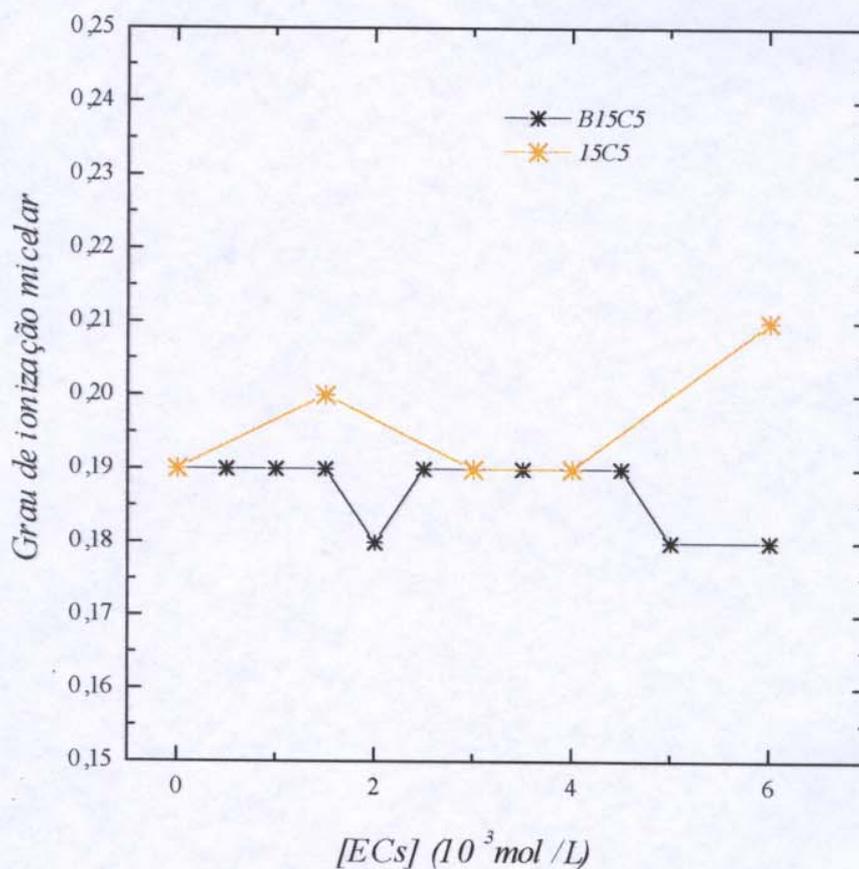


FIGURA 20: Grau de ionização micelar em função da concentração dos éteres coroa, para o sistema SDS/EC/água a 25 °C.

TABELA 9: GRAU DE IONIZAÇÃO MICELAR DO SISTEMA SDS/EC/ÁGUA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ECs A 25 °C.

[EC] (10³ mol/L)	[15C5] $\alpha \pm 0,004$	[B15C5] $\alpha \pm 0,004$
0,0	0,19	0,19
0,5	—	0,19
1,0	—	0,19
1,5	0,20	0,19
2,0	—	0,18
2,5	—	0,19
3,0	0,19	0,19
3,5	—	0,19
4,0	0,19	0,19
4,5	—	0,19
5,0	—	0,18
6,0	0,21	0,18
12,0	0,19	—

O grau de ionização micelar diminui com o aumento da concentração das CDs mantendo-se em torno de 0,17 para as três CDs. O número de agregação micelar das micelas de SDS aumenta na presença das CDs. É bastante provável que as micelas de SDS na presença das CDs tenham uma forma não esférica, justificando desta maneira um aumento significativo do número de contraíons associados contrabalanceando o aumento do tamanho das micelas. A figura 19 e a tabela 10 mostram a tendência dos valores de α em função da concentração das CDs a 25 °C.

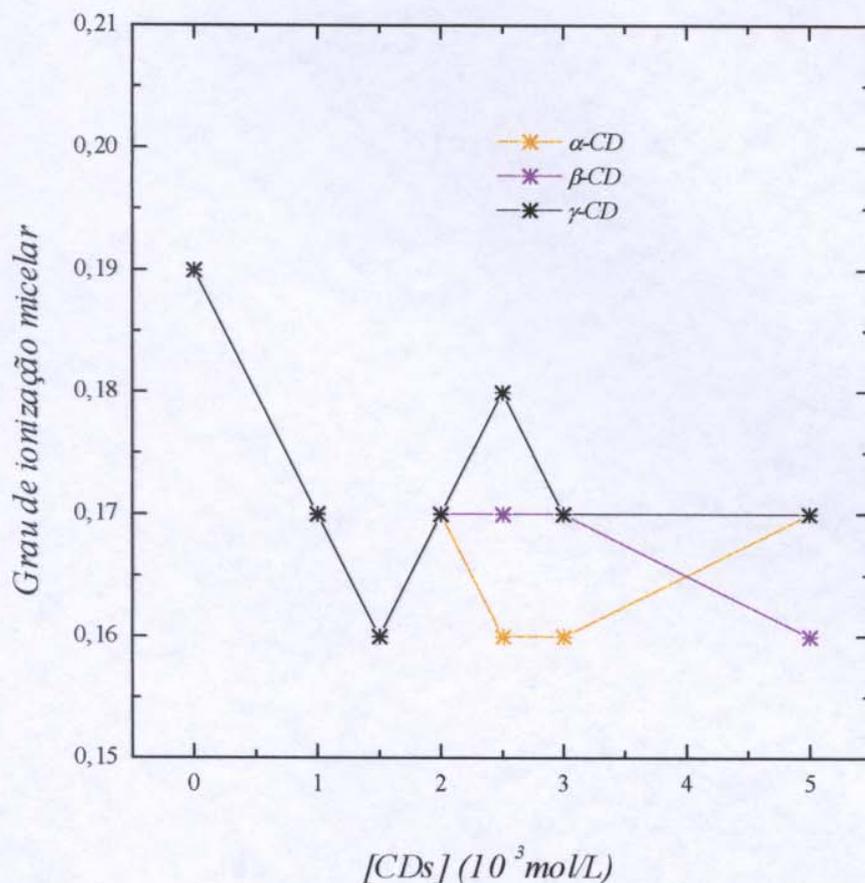


FIGURA 21: Grau de ionização micelar em função da concentração das ciclodextrinas, para o sistema SDS/CD/água a 25 °C.

TABELA 10: GRAU DE IONIZAÇÃO MICELAR DOS SISTEMAS SDS /CD/ÁGUA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DAS CDS A 25 °C.

[CD] (10^3 mo/L)	α -CD $\alpha \pm 0,004$	β -CD $\alpha \pm 0,004$	γ -CD $\alpha \pm 0,004$
0,0	0,19	0,19	0,19
1,0	0,17	0,17	0,17
1,5	0,16	0,16	0,16
2,0	0,17	0,17	0,17
2,5	0,16	0,17	0,18
3,0	0,16	0,17	0,17
5,0	0,17	0,16	0,17

Podemos observar na tabela 11, que α permanece praticamente constante com o aumento da temperatura para todos os sistemas estudados. A diminuição do número de agregação micelar que ocorre com o aumento da temperatura⁶⁸ deve ser acompanhado de uma diminuição do número de contraíons associados afim de manter constante o potencial elétrico da superfície micelar.

No entanto, verificamos que o valor de α em função da temperatura para o sistema SDS/aditivo/água apresenta diferenças em relação ao sistema SDS/água (figuras 20 e 21). O método de Evans utilizado no cálculo do α não leva em consideração alterações na geometria das micelas devido à incorporação de aditivos, aumento da concentração de surfatante e presença de sais. Qualquer alteração no α indica portanto alteração no potencial elétrico da micela.

Podemos observar na figura 20 que o sistema SDS/ECs/água apresenta uma tendência para valores maiores de α em função da temperatura. Isto pode ser explicado pela incorporação dos complexos de inclusão EC-Na⁺ à superfície da micela aumentando o grau de dissociação dos contraíons sódio. No caso do sistema SDS/CDs/água (figura 21), observamos uma tendência para valores menores de α em função da temperatura. Isto pode ser explicado por um aumento do tamanho da micela com distorção de sua forma esférica e aumento do grau de associação de contraíons.

A tabela 11 contém os valores de α em função da temperatura para os sistemas SDS/aditivo/água. Os dados da tabela 11 estão apresentados nas figuras 20 e 21 que mostram a tendência de α com os aditivos em função da temperatura.

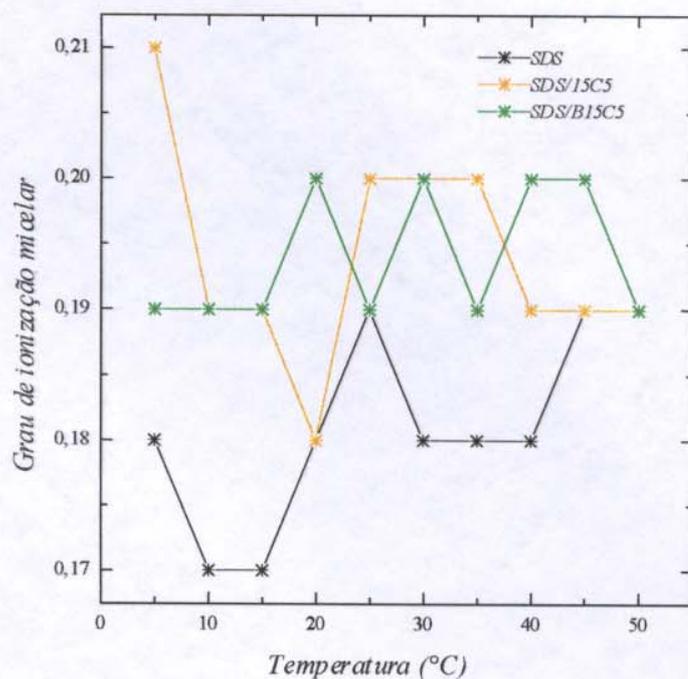


FIGURA 22: Grau de ionização micelar em função da temperatura para o sistema SDS/EC/água.

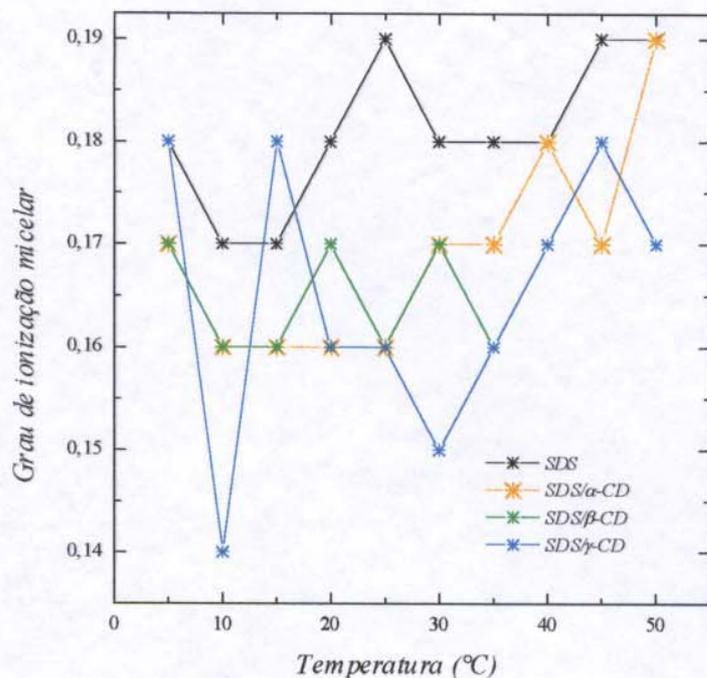


FIGURA 23: Grau de ionização micelar em função da temperatura para o sistema SDS/CD/água.

TABELA 11: GRAU DE IONIZAÇÃO MICELAR (α) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O SISTEMA SDS/ADITIVO/ÁGUA. OS ADITIVOS ESTÃO PRESENTES NA CONCENTRAÇÃO DE $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

<i>Temperatura</i> (°C)	<i>SDS</i> $\alpha \pm 0,004$	<i>15C5</i> $\alpha \pm 0,004$	<i>B15C5</i> $\alpha \pm 0,004$	α -CD $\alpha \pm 0,004$	β -CD $\alpha \pm 0,004$	γ -CD $\alpha \pm 0,004$
5	0,18	0,21	0,19	0,17	0,17	0,18
10	0,17	0,19	0,19	0,16	0,16	0,14
15	0,17	0,19	0,19	0,16	0,16	0,18
20	0,18	0,18	0,20	0,16	0,17	0,16
25	0,19	0,20	0,19	0,16	0,16	0,16
30	0,18	0,20	0,20	0,17	0,17	0,15
35	0,18	0,20	0,19	0,17	0,16	0,16
40	0,18	0,19	0,20	0,18	0,17	0,17
45	0,19	0,19	0,20	0,17	0,18	0,18
50	0,19	0,19	0,19	0,19	0,17	0,17

IV.4 EFEITO DOS ADITIVOS SOBRE OS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Em solução aquosa de SDS, as moléculas de água têm uma estrutura altamente ordenada, de baixa entropia ao redor da cauda hidrofóbica da molécula de surfatante (figura 22) e portanto tem uma energia potencial maior do que se elas estivessem no 'bulk'. Conseqüentemente, a tendência natural que governa a formação de interações de van der Waals entre as caudas hidrofóbicas das moléculas de SDS (micelização) é a diminuição do número de moléculas de água altamente ordenadas ao seu redor (efeito hidrofóbico).

O processo de micelização é espontâneo e entropicamente dirigido. A formação de um sistema organizado como a micela ocorre às custas de grande contribuição da entropia do solvente na energia livre de Gibbs, sendo pequena a contribuição entálpica. As variações na entalpia representam mudanças nas forças intermoleculares, enquanto que as variações de entropia representam as mudanças nos graus de liberdade das moléculas do solvente.

A fim de verificar o efeito dos aditivos no processo de micelização do SDS calculamos os parâmetros termodinâmicos $\Delta_{mic}G$, $\Delta_{mic}H$ e $\Delta_{mic}S$.

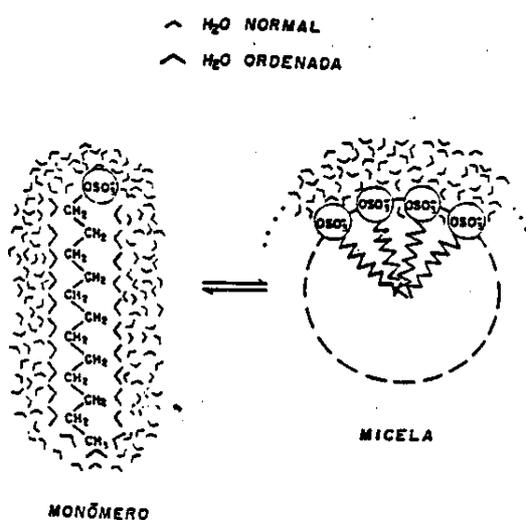


FIGURA 26: Esquema do processo de micelização.

A termodinâmica de formação de micelas tem geralmente sido tratada aplicando os modelos de Ação das Massas e Separação de Fases que são os mais simples e mais comumente utilizados. No entanto o modelo de Ação das Massas é menos utilizado porque exige o valor de contraíons associados à micela (β).⁶⁹

Os valores da variação de energia livre de Gibbs de micelização ($\Delta_{mic}G$) para os diferentes sistemas SDS/aditivo/água foram calculados utilizando o modelo de separação de fases (equação 6) e encontram-se na tabela 12. A $\Delta_{mic}G$ calculada para o sistema SDS/água é -23,7 kJ/mol. Os valores de $\Delta_{mic}G$ calculados mostram que o processo de micelização do SDS torna-se mais espontâneo na presença dos ECs, sendo que o B15C5 favorece mais a micelização do que o 15C5. Provavelmente isto ocorre porque a maior hidrofobicidade do B15C5 permite a intercalação do complexo B15C5- Na^+ entre os monômeros próximo à superfície micelar, ficando o cátion sódio complexado localizado entre as cabeças polares reduzindo a repulsão eletrostática. Contrariamente, as CDs desfavorecem a micelização do SDS na seguinte ordem $\gamma > \beta > \alpha$.

TABELA 12: VARIAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS ($\Delta_{mic}G$) DOS SISTEMAS TERNÁRIOS SDS/ADITIVO/ÁGUA EM COMPARAÇÃO COM SDS/ÁGUA A 298 K.

SISTEMA	$\Delta_{mic}G$ (kJ/mol)
SDS/água	-23,7±0,3
SDS/15C5/ água	-24,3±0,3
SDS/B15C5/ água	-25,4±0,3
SDS/ α -CD/ água	-23,5±0,3
SDS/ β -CD/ água	-23,3±0,3
SDS/ γ -CD/ água	-22,9±0,3

A literatura contém grande número de dados de entalpia de micelização do SDS em água obtidos por métodos diretos (calorimetria) e indiretos (van't Hoff). Entretanto estes dados apresentam pequena variação e estão próximos de zero.⁷⁰

Os valores de variação entalpia de micelização ($\Delta_{mic}H$) foram calculados pela equação de van't Hoff (equação 7). Esta equação não leva em consideração a dependência do número de agregação em relação à temperatura e considera a capacidade calorífica do sistema constante com a variação da temperatura. No entanto, experimentos tem mostrado que a equação (7) freqüentemente fornece resultados em boa concordância com aqueles determinados por calorimetria.^{68, 71-73}

A cmc do SDS em função da temperatura apresenta um perfil "parabólico", com um mínimo em torno de 25° C (figura 23). Esse comportamento é comum para surfatantes iônicos e surfatantes não iônicos que possuem cabeça polar grande.⁷⁴ Uma explicação para os valores altos de cmc em baixas temperaturas foi proposta por Frank e Evans⁷⁵, que sugeriram que em baixas temperaturas a água forma uma estrutura altamente organizada ('iceberg') ao redor das cadeias de hidrocarboneto, restringindo a mobilidade das mesmas e conseqüentemente exigindo uma maior concentração de surfatante para que a micelização ocorra.

Podemos observar que as curvas de cmc vs temperatura para o sistema SDS/EC/água (figura 24) apresentam um deslocamento para valores menores de cmc e um pequeno deslocamento do mínimo para temperaturas menores que 25°C. Por outro lado, as CDs promovem somente um deslocamento para valores maiores de cmc.

A tabela 13 e figuras 23 e 24 mostram os dados de cmc do SDS em função da temperatura para o sistema SDS/aditivo/água.

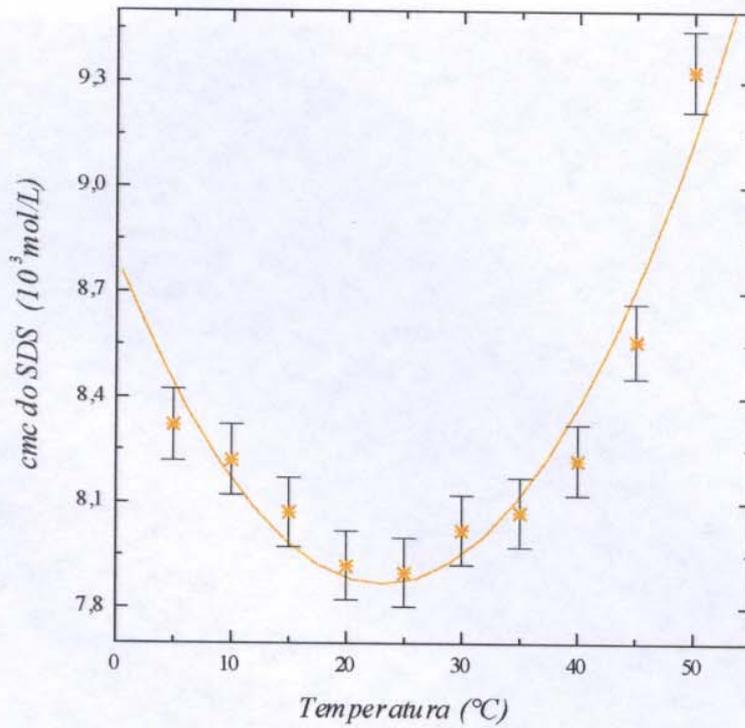


FIGURA 25: Cmc do SDS em função da temperatura.

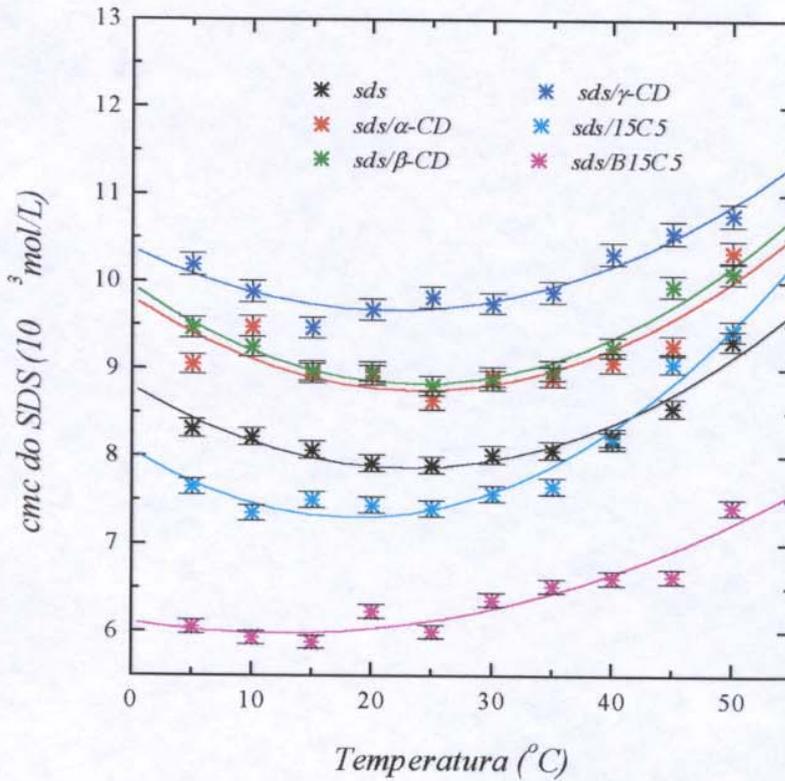


FIGURA 26: Cmc do SDS em função da temperatura na presença dos aditivos.

TABELA 13: CMC DO SDS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA OS SISTEMAS SDS/ADITIVO/ÁGUA. OS ADITIVOS ESTÃO PRESENTES NA CONCENTRAÇÃO DE $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Temperatura (°C)	SDS cmc (10^3 mol/L) $\pm 1 \cdot 10^{-4}$	15C5 cmc (10^3 mol/L) $\pm 1 \cdot 10^{-4}$	B15C5 cmc (10^3 mol/L) $\pm 1 \cdot 10^{-4}$	α -CD cmc (10^3 mol/L) $\pm 1 \cdot 10^{-4}$	β -CD cmc (10^3 mol/L) $\pm 1 \cdot 10^{-4}$	γ -CD cmc (10^3 mol/L) $\pm 1 \cdot 10^{-4}$
5	8,49	7,65	6,05	9,05	9,47	10,19
10	8,39	7,35	5,93	9,48	9,31	9,88
15	8,24	7,50	5,88	8,95	9,02	9,47
20	8,09	7,44	6,23	8,93	9,08	9,68
25	8,07	7,40	6,00	8,78	8,81	9,82
30	8,19	7,57	6,36	8,91	8,96	9,75
35	8,24	7,66	6,52	8,91	9,04	9,88
40	8,39	8,18	6,61	9,08	9,09	10,32
45	8,68	9,07	6,63	9,27	9,30	10,56
50	9,45	9,44	7,42	10,34	10,69	10,77

O comportamento da cmc com a variação da temperatura implica na obtenção de valores de $\Delta_{mic}H$ positivos ou negativos, dependendo da faixa de temperatura (figura 23). Os valores estimados pelo método de van't Hoff, na faixa de temperatura abaixo de 25 °C para SDS/água, estão bastante próximos dos valores obtidos por calorimetria ($-1,42$ kJ/mol)⁵⁷, portanto os valores de $\Delta_{mic}H$ foram determinados nesta faixa de temperatura (5–25 °C). Os valores de $\Delta_{mic}H$ foram determinados a partir da inclinação dos gráficos de $\ln cmc$ vs $1/T$ e são apresentados na tabela 14.

TABELA 14: VARIAÇÃO DA ENTALPIA ($\Delta_{mic}H$) DOS SISTEMAS TERNÁRIOS SDS/ADITIVO/ÁGUA EM COMPARAÇÃO COM SDS/ÁGUA.

SISTEMA	$\Delta_{mic}H$ (kJ/mol)
<i>SDS/água</i>	$-2,1 \pm 0,2$
<i>SDS/15C5/ água</i>	$-1,2 \pm 0,2$
<i>SDS/B15C5/ água</i>	$-1,9 \pm 0,2$
<i>SDS/α-CD/ água</i>	$-1,6 \pm 0,2$
<i>SDS/β-CD/ água</i>	$-2,0 \pm 0,2$
<i>SDS/γ-CD/ água</i>	$-2,2 \pm 0,2$

A $\Delta_{mic}H$ é pequena e não apresenta variação significativa na presença dos aditivos como era esperado.

A equação geral da termodinâmica (equação 8) e os valores já calculados de $\Delta_{mic}G$ e $\Delta_{mic}H$ foram utilizados para calcular os valores de variação de entropia de micelização ($\Delta_{mic}S$) que se encontram na tabela 15.

TABELA 15 : VARIAÇÃO DA ENTROPIA ($\Delta_{mic}S$) DO SISTEMA TERNÁRIO SDS/ADITIVO/ÁGUA EM COMPARAÇÃO COM SDS/ÁGUA A 298 K.

SISTEMA	$\Delta_{mic}S$ (J/mol K)
SDS/água	+72,1 ± 1,2
SDS/15C5/água	+77,5 ± 1,2
SDS/B15C5/água	+78,9 ± 1,2
SDS/ α -CD/água	+73,5 ± 1,2
SDS/ β -CD/água	+71,8 ± 1,2
SDS/ γ -CD/água	+69,5 ± 1,2

Os valores de $\Delta_{mic}S$ apresentados na tabela 15 mostram que ocorre um aumento da variação de entropia em presença dos ECs. A provável penetração dos complexos EC-Na⁺ na interface das micelas, envolve a liberação da água estruturada ao redor do complexo e a redução da hidratação da interface micelar.^{23,25,27,30,34} Estes dois processos contribuem para o aumento da entropia de micelização, devido a desordem do solvente.

A $\Delta_{mic}S$ diminui com o aumento da cavidade das CDs. A interação da água, através de pontes de hidrogênio com as hidroxilas da superfície das CDs, pode ser a responsável por esta redução da $\Delta_{mic}S$. O aumento do número de unidades de glicose oferece maior número de hidroxilas e portanto maior interação da água com conseqüente diminuição da entropia.

V. CONCLUSÕES

A cmc do SDS diminui na presença dos éteres coroa utilizados 15C5 e B15C5. Ambos promovem esse efeito sobre a cmc devido à complexação do contraíon sódio. Alguns estudos feitos com relação a localização de éteres coroa em sistemas micelares têm sugerido que os complexos estejam localizados na superfície da micela. Estudos de SANS e RMN (relaxação e auto-difusão) mostram que na presença de éteres coroa ocorre um aumento da espessura da interface da micela.^{28,36} Estudos de ESEM ('electron spin-echo modulation') e ESR ('electron spin resonance') dão evidências de que os éteres coroa estão principalmente localizados na interface com conseqüente diminuição da hidratação da mesma.^{27,32,34} No caso do 15C5, o complexo 15C5-Na⁺ encontra-se localizado na interface micelar, comportando-se como um contraíon grande. Seu tamanho dificulta a aproximação da superfície carregada da micela e desta maneira não contribui para uma redução efetiva da repulsão eletrostática entre as cabeças polares do surfatante. No caso do B15C5, o complexo B15C5-Na⁺ encontra-se intercalado entre os monômeros próximo a superfície micelar devido ao seu caráter hidrofóbico. Portanto o B15C5-Na⁺ é mais efetivo na redução da repulsão eletrostática entre as cabeças polares.

A cmc aparente do SDS aumenta em presença de α , β e γ -ciclodextrina devido à formação de complexos entre a CD e o ânion dodecilsulfato, que compete com o processo de micelização.

Ocorre uma diminuição do número de agregação das micelas de SDS na presença de 15C5 e B15C5. A complexação dos contraíons e a interação dos complexos EC-Na⁺ com a interface micelar induzem a formação de micelas com menor número de monômeros. Na presença das ciclodextrinas o número de agregação das micelas de SDS aumenta, provavelmente porque a micelização ocorre quando a concentração de SDS supera a concentração de ciclodextrinas e um excesso de contraíons sódio está presente na solução favorecendo a formação de micelas maiores.

O grau de ionização micelar do SDS permanece praticamente constante na presença dos éteres coroa. Na presença das CDs o grau de ionização micelar do SDS diminui devido a provável formação de micelas maiores, menos simétricas e com maior número de contraíons associados.

O processo de micelização é exotérmico na faixa de temperatura de 5-25°C, os valores de ΔH_{mic} são pequenos e não apresentam variações significativas na presença dos aditivos. A micelização é mais espontânea na presença dos éteres coroa devido à contribuição entrópica. A provável penetração dos complexos EC-Na⁺ na interface das micelas promove a liberação da água estruturada ao redor do complexo e a redução da hidratação da interface micelar. Contrariamente, as ciclodextrinas tornam o processo menos favorável provavelmente devido à interação das moléculas de água, através de pontes de hidrogênio, com as hidroxilas da superfície das ciclodextrinas.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. W. Blokzijl, J. B. F. N. Engberts, *Angew. Chem. Int. Engl.*, 1993, **32**, 1545
02. B. Lindman, H. Wennerström, in “*Solution Behavior of Surfactants Theoretical and Applied Aspects*”, Ed. K.C. Mittal and E.J. Fendler, 1982, v. 1
03. A. Ray, G. Némethy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 6787
04. R. Smith, C. Tanford, *J. Mol. Biol.*, 1972, **67**, 75
05. S. C. Wallace, J. K. Thomas, *Radiation Res.*, 1973, **54**, 49
06. P. G. Westmoreland, R. A. Day, *Analyt. Chem.*, 1972, **44**, 737
07. C. Tanford, *Adv. Protein Chem.*, 1968, **23**, 121
08. P. Mukerjee, K. J. Mysels, “*Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactant Systems*”, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.), 1971.
09. W. A. Adamson, “*Physical Chemistry of Surfaces*”, 4a ed., John Wiley & Sons, 1982
10. D. Attwood, A. T. Florence, “*Surfactant Systems - Their Chemistry, Pharmacy and Biology*”, 1983, 72
11. R. De Lisi, S. Milioto, *Chem. Soc. Rev.*, 1994, **23**, 67
12. J. H. Fendler, “*Membrane Mimetic Chemistry*”, Ed. John Wiley & Sons, 1982
13. N. J. Turro, M. Grätzel, et. all, *Angew. Chem. Int. Engl.*, 1980, **19**, 675
14. T.L. Hill, “*Thermodynamics of Small Systems*”, v. 1 e 2, New York, 1963
15. D.G. Hall, B.A. Pethica, “*Nonionic Surfactants*”, (ed. M.J. Schick), 1967
16. C. Tanford, *J. Phys. Chem.*, 1974, **78**, 2469
17. C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 1972, **11**, 16
18. H. Høiland, J. A. Ringseth, *J. Solution Chem.*, 1979, **8** (11), 77
19. E. Weber, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.*, 1981, **98**, 20
20. R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, *Chem. Rev.*, 1985, **85**, 271
21. A. M. Antunes, *Dissertação de Mestrado*, IQ-UNICAMP, 1995
22. E. Weber, “*Encyclopedia of Industrial Chemistry Ullmann's*”, Ed. VHC, 1987, **A8**, 91
23. E. Vikingstad, J. Bakken, *J. Colloid Interf. Sci.*, 1980, **74** (1), 8
24. M. Seno, H. Kise, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1981, **54**, 2841
25. P. Stilbs, *J. Colloid Interf. Sci.*, 1982, **87** (2), 385

26. M. Abu-Hamdlyyah, C. M. El-Danab, *J. Chem. Phys.*, 1983, **87**, 5443
27. P. Banglioni, L. Kevan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1988, **84** (2), 467
28. M. Ginley, U. Henriksson, *J. Chem. Phys.*, 1990, **94**, 4644
29. T. Myassoedova, D. Grand, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1992, **64**, 159
30. M. S. Bakshi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, **89** (24), 4323
31. R. Crisantino, S. Milioto, *Langmuir*, 1994, **10**, 423
32. P. Banglioni, L. Kevan, *J. Phys.: Condens. Matter A*, 1994, **6**, 369
33. P. Banglioni, S. H. Chen, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 10208
34. P. Banglioni, L. Kevan, *Colloids Surf. A: Phys. and Eng. Aspects*, 1994, **88**, 59
35. E. Caponetti, R. Triolo, *Langmuir*, 1995, **11**, 2464
36. P. Banglioni, J. Teixeira, *Colloids Surf. A: Phys. and Eng. Aspects*, 1997, **121**, 47
37. A. Villiers, *Compt. Rend.*, 1891, **112**, 536
38. J. Szejtli, "Comprehensive Supramolecular Chemistry", Pergamon Press Inc., 1996, v. 3
39. K. A. Connors, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 1325
40. S. Li, W. C. Purdy, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 1457
41. T. Okubo, H. Kitano, *J. Phys. Chem.*, 1976, **80** (24), 2661
42. J. Georges, S. Desmettre, *J. Colloid Interf. Sci.*, 1987, **118** (1), 192
43. R. Palepu, V.C. Reinsborough, *Canad. J. Chem.*, 1989, **5**, 217
44. R. Palepu, V.C. Reinsborough, *Langmuir*, 1989, **5**, 218
45. E. Saint, D. Serve, *J. Colloid Interf. Sci.*, 1990, **138** (2), 365
46. V. T. Liveri, C. Ventura, *Thermochimica Acta*, 1992, **199**, 125
47. D. J. Jobe, *Langmuir*, 1995, **11**, 2476
48. R. Bru, F. G. Carmona, *Colloids Surf. A: Phys. and Eng. Aspects*, 1995, **97**, 263
49. E. Junquera, L. Peña, *Langmuir*, 1995, **11**, 4685
50. E. Junquera, L. Peña, *J. Solution Chem.*, 1995, **24** (10), 1075
51. R. Crisantino, S. Milioto, *J. Solution Chem.*, 1995, **24** (2), 103
52. R. Crisantino, D. M. Bloor, *Langmuir*, 1995, **11**, 57
53. S. Ikeda, S. Hayashi, *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 744
54. N.J. Turro, A. Yekta, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 5951
55. P. Linse, B. Jonsson, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 413

56. P. Linse, B. Jonsson, *J. Phys. Chem.*, 1984, **80**, 2221
57. D. F. Evans, J. B. Evans, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 784
58. P. Banglioni, L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 4726
59. P. Murkejee, K. Mysels, P Kapauan, *J. Phys. Chem.*, 1967, **71**, 4166
60. J. Beger, *J. Solution Chem.*, 1994, **23** (1), 53
61. P.C.Schulz, M.E.Hernandez-Vargas, *Lat. Am. Applied Res.*, 1995, **25**, 153
62. A. Rohde, E. Sackmann, *J. Colloid Interface Sci.*, 1979, **70**, 494
63. D.G. Whitten, J.B.S. Bonilha, "Surfactants in Solution" Edited by K.L. Mittal, B. Lindman, Plenum Press, 1984, **vol.1**, 585
64. D. Zanette, et all, *Colloids Surf. A: Phys. and Eng. Aspects*, 1996, **108**, 91
65. H.C. Evans, *J. Chem. Soc.*, 1956, 579
66. D. Zanette, et all, *J. Chem. Phys.*, 1994, **98**, 12361
67. B.B.Owen, "Physical Chemistry of Electrolytic Solutions", Reinhold Publis. Corp., 1958
68. N. Muller, in "Surfactants in Solution", (Edited by K.C. Mittal), 1984, **v.1**, 229
69. R. Zana, *Langmuir*, 1996, **12**, 1208
70. P.L.O. Volpe, E.A.S. Filho, *Thermochimica Acta*, 1995, **257**, 59
71. J.H. Cluit, T. Walker, *J. Chem.Soc. Faraday 1*, 1975, **71**, 946
72. G. Pilcher M.N.Jones, *J. Chem. Thermodynamics*, 1969, **1**, 381
73. J.M.Corkill, et all, in "Hydrogen Bonded Solvent System", A. K. Covington, 1968, 181
74. E. D. Goddard, G. C. Benson, *Canad. J. Chem.*, 1957, **35**, 986
75. H.S.Frank, M. W.Evans, *J. Chem. Phys.*, 1945, **13**, 507