INVESTIGAÇÃO DE COMPLEXOS MISTOS POLÍMERO-SURFACTANTES EM MISTURAS DE DODECILSULFATO DE SÓDIO E DECILFOSFATO DE SÓDIO COM POLIÓXIDO DE ETILENO

por

Claudio Ferreira Lima

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina Para obtenção do *GRAU DE DOUTOR EM QUÍMICA*



Florianópolis – Santa Catarina - Brasil Março de 1998

INVESTIGAÇÃO DE COMPLEXOS MISTOS POLÍMERO-SURFACTANTES EM MISTURAS DE DODECILSULFATO DE SÓDIO E DECILFOSFATO DE SÓDIO COM POLIÓXIDO DE ETILENO

Claudio Ferreira Lima

Esta tese foi julgada e Aprovada em sua forma final pelo Orientador e membros da banca Examinadora

Faruk Nome

Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera Orientador

Coordenador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. João Baptista Sargi Bonilha

Universidade de São Paulo - Ribeirão Preto

M. graça Mascimento Prof.ª Dr.ª Maria da Graça Nascimenteo Universidade Federal de Santa Catarina

Fourk Nore Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera Universidade Federal de Santa Catarina

rel Prof. Dr. Dino Zanette Universidade Federal de Sanya Catarina aldir Soldi

Universidade Federal de Santa Catarina

A Meus pais Noel e Concita[†]

("in memorium")

AGRADECIMENTOS

Aos professores Faruk Nome e Dino Zanette

Aos amigos dos laboratórios 303 e 305

Aos colegas da Pós-Gradução

Aos Funcionários da secretaria da Pós-Graduação

À CAPES, CNPq e Departamento de Química da UFSC

Aos colegas e amigos do Departamento de Química da UFV

A meus irmãos, em especial à Aletéia

À Rosiene

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho

Meu Muito Obrigado

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO2
1.1. Relevância e objetivos
1.2. Soluções de surfactantes
1.2.1 Classificação e exemplos de surfactantes4
1.2.2 Propriedades das soluções de surfactantes6
1.2.3 Fenômenos de agregação6
1.2.4 Medidas de cmc
1.2.5 Diagrama de fase típico10
1.2.6 Estrutura de micelas
1.3. Termodinâmica de micelização14
1.3.1 Modelo da separação de fase16
1.3.2 Modelo da ação das massas18
1.4.Misturas de surfactantes
1.5. Reações em sistemas micelar
1.5.1 Efeito micelar sobre reações orgânica
1.5.2. Modelos de reações micelares
1.6. Interações polímeros surfactantes
1.6.1. Mecanismo de interação
1.6.2. Fatores que afetam as interações polímero/surfactante

CAPÍTULO II

MA	TERIAIS E MÉTODOS	.40
2	2.1. Materiais	.40
2	2.2. Métodos	.40
	2.2.1. Preparação das soluções	.40
	2.2.2. Medidas de condutividade	.41
	2.2.3. Medidas de tensão superficial	.43
	2.2.4. Medidas cinéticas	.44

CAPÍTULO III

RESULTADOS	.47
3.1. Resultados condutivimétricos	.47
3.1.1. Solubilidade do NaDeP	.47
3.1.2. Medidas da cmc do NaDeP	.48
3.1.3. Determinações de cmc em presença de PEO	. 50
3.1.3.1. Medidas da cmc em presença de PEO de diferentes pesos	
Moleculares	. 54
3.1.4. Efeito salino em presença e ausência de PEO	. 56
3.1.5. Determinações de cmc em misturas de SDS e NaDeP	. 57
3.2. Resultados cinéticos	.61
3.2.1. Hidrólise do BTBA em micelas de NaDeP em presença e ausência	
de PEO	.61
3.2.2. Hidrólise do BTBA e BBA em micelas de misturas de SDS e	
NaDeP em presença e ausência de PEO	.63
3.3. Medidas de tensão superficial	66

3.2.1.	Efeito salino	na mistura o	de SDS/nade e	e PEO	.66	5
--------	---------------	--------------	---------------	-------	-----	---

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO	3
4.1. Medidas condutivimétricas	3
4.2. Hidrólise ácida dos acetais BTBA e BBA	7
4.3. Medidas de tensão superficial	3

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES	. 86
Referências Bibliográficas	87

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1.1.	Representação esquemática: (a) de uma molécula de surfactante, ilustrando as duas regiões distintas, polar e apolar e (b) uma micela com óleo dissolvido em seu interior.	7
Figura 1.2.	Esquematização dos fenômenos de adsorção líquido-gás, líquido- sólido, formação de micelas e solubilização que ocorrem em soluções de surfactantes.	8
Figura 1.3.	Representação dos perfis de várias propriedades físicas em função da concentração de surfactante.	9
Figura 1.4.	Variação da solubilidade e da cmc do lauril sulfato de sódio com a temperatura.	10
Figura 1.5.	Representações convencional de vários modelos de estruturas micelares.	12
Figura 1.6.	Representação esquemática dos fenômenos em uma solução de dois tipos de surfactantes. Mostrando uma micela m, uma monocamada mista e uma bicamada mista na interface sólido-líquido	23
Figura 1.7.	Valores de cmc de misturas de surfactantes a 30° C (primeiro surfactante listado é o surfactante A), mostrando um sistema ideal e um não-ideal.	25

- Figura 1.11. Efeito da temperatura sobre a cmc do Brometo de Tetradeciltrimetilamônio (C₁₄TAB_r), e sobre T₁ e T₂ na presença do copolímero Cop 39. (Copolímero formado por Óxido de Estireno e Etileno).

CAPÍTULO II

Figura 2.1.	Gráfico da condutividade vs. Concentração de NaDeP, na presença		
	de 50 mM de tampão succinato, pH 5,20.	42	
Figura 2.2.	Variação da tensão superficial em função da concentração total de		
	detergente em uma mistura de 60 mM de SDS, 40 mM de NaDeP e		
	100 mM de PEO, na presença de 30 mM de NaCl	43	

Figura 2.3. Variação da constante observada de velocidade com a variação da concentração de surfactante, para uma reação que sofre catálise

	micelar. A brusca variação na constante de velocidade determina a cmc do surfactante	.5
CAPÍTULO	III	
Figura 3.1.	Variação da condutividade com a temperatura, em soluções de NaDeP, 100 mM: (■) em água, pH 5,60; (♦) e em 50 mM de tampão succinato, pH 5,20	8
Figura 3.2.	Variação da tensão superficial com a concentração de NaDeP em água a 25,0±0,1 °C, determinada em um tensiômetro automatizado, desenvolvido por Arilson Lebmkuhl. ⁷¹ A busca variação na curva determina a cmc	19
Figura 3.3.	Variação da condutividade (mS, unidade relativa) de NaDeP em água a 25,0±0,1 °C5	50
Figura 3.4.	Variação da condutividade de NaDeP em 50 mM de tampão succinato, pH 5,20 a 25,0 ±0,1 °C	51
Figura 3.5.	Variação da condutividade (mS, unidade relativa) em função da concentração de NaDeP em 50 mM de tampão succinato, pH 5,20, a 25,0 °C na presença das seguintes concentrações (mM) de PEO: (1) 0,0; (2) 20 0: (3) 40 0: (3) 50 0: (4) 60 0: (5) 100.	52
Figura 3.6.	Variação da condutividade vs. concentração de SDS na presença de 100 mM de PEO, em 50 mM de tampão succinato, pH 5,20, e a 25,0 °C	54
Figura 3.7.	Variação da condutividade (mS, em unidade relativa) vs. concentração de NaDeP, em 50 mM de tampão succinato, pH 5,20, a 25,0 °C, na presença de 20 mM de PEO de diferentes pesos moleculares: (1) 200.000; (2) 100.000; (3) e (4) 10.000	54

ix

Figura 3.8. Variação da condutividade (mS, em unidade relativa) em função da concentração total de surfactante, em presença de 100 mM de PEO, em tampão succinato, pH 5,20, a 25 °C em misturas de SDS/NaDeP.
58

CAPÍTULO IV

Figura 4.1.	Relação entre o logaritmo da cmc e o logaritmo da concentração salina,	
	para o NaDeP (\blacktriangle)na ausência, (∇) e presença de 100 mM de PEO	70
Figura 4.2.	Variação da cmc de misturas de SDS/NaDeP com a fração molar de NaDeP, em 50 mM de tampão succinato pH 5,20	72
Figura 4.3.	Variação da cac de misturas de SDS/NaDeP com a fração molar de NaDeP, em 50 mM de tampão succinato pH 5,20, na presença de	
	100 mM de PEO 10.000	73

- Figura 4.7. Variação da constante de velocidade observada em função da variação da fração molar de misturas de SDS e NaDeP, [NaDeP]+[SDS]=10 mM, para a hidrólise do BTBA (a) e do BBA (b), em 50 mM de tampão succinato pH 6,00 a 25 °C. ------ 80
- Figura 4.8. Variação da constante de velocidade observada em função da variação da fração molar de misturas de SDS e NaDeP, concentração total de surfactante (a) 60 e (b) 10 mM, em tampão succinato pH 6,00 a 25 °C.
- Figura 4.9. Relação linear de ln C vs. ln [Sal]_t, onde C_i é a cac (■), cmc (▼) e ainda
 o ponto intermediário encontrado na mistura (▲), e psp (▲), (inserto).. ------83

xi

RESUMO

Misturas de monodecil fosfato de sódio (NaDeP) e polióxido de etileno (PEO), foram investigadas condutivimetricamente, na presença de 50 mM de tampão succinato, pH 5,20, e acompanhando-se a hidrólise ácida dos acetais di-terc-butil e nbutil benzaldeído (BTBA e BBA), em 50 mM de tampão succinato, pH 6,00. O perfil das curvas de condutividade vs. concentração de NaDeP não mostraram o comportamento clássico apresentado por dodecil sulfato de sódio (SDS) na presença de PEO. Na presença de diferentes concentrações de PEO a curva apresentou apenas um ponto de inflexão, idêntico ao apresentado pelo NaDeP puro, indicando a ausência de formação de complexo NaDeP-PEO. Também foi observado que este ponto não é sensível à variação do peso molecular do polímero. Quando adicionou-se SDS ao sistema, as medidas de condutividade apresentaram um comportamento similar ao observado para o SDS na presença de PEO. Para estas misturas a formação do complexo polímero surfactante, ausente no NaDeP puro, é interpretada com sendo promovida apenas pelo SDS. A hidrólise acida geral e específica do BTBA, e especifica do BBA também permitiram concluir que o NaDeP não se liga ao PEO para formar complexo polímero surfactante. Na mistura de NaDeP e SDS na presença de PEO, fração molar de NaDeP 0,4, tanto os dados condutivimétricos e cinéticos, como também medidas de tensão superficial, indicaram a presença de micelas puras ou enriquecidas com NaDeP na mistura. Os resultados permitiram concluir que o grupo polar, e não o contra-íon, é o principal responsável pela formação do complexo polímero-surfactante.

ABSTRACT

Mixtures of sodium monodecyl phosphate (NaDeP) and poly- (ethylene oxide) (PEO), have been investigated conductimetrically in the presence of 50 mM succinate buffer, pH 5,20, and following the kinetics of the acid-catalyzed hydrolyses of di-tercbutyl and n-butyl benzaldehyde acetals (BTBA and BBA), in 50 mM of succinate buffer, pH 6,00. The profile of the curves of conductivity vs. concentration of NaDeP did not show the classic behavior presented by sodium dodecyl sulfate (SDS) in the presence of PEO. In the presence of different concentrations of PEO the profiles just presented an inflection point, identical to the presented by pure NaDeP, showing the absence of formation of complex NaDeP-PEO. It was also observed that this point is not sensitive to the variation of the molecular weight of the polymer. When SDS was added to the system, the conductivity measurements presented a similar behavior to the observed for SDS in the presence of PEO. For these mixtures the formation of the complex polymer surfactant, absent in pure NaDeP, is interpreted with being just promoted by SDS. The general and specific acid hydrolysis of BTBA, and it specifies of BBA they also allowed to conclude that NaDeP does not bind to PEO to form polymer surfactant complex. In the mixture of NaDeP and SDS in the presence of PEO, molar fraction of NaDeP 0,4, so much data conductivity, kinetic and measures of superficial tension showed the presence of pure micelles or enriched with NaDeP in the mixture. The results allowed to end that the polar group, and not the counterion, is the main responsible for the formation of the polymer-surfactant complex.

CAPÍTULO I

Introdução

(...) então examinei todas as obras de minhas mãos e o trabalho que me custou para realizá-las, e eis que tudo era vaidade e correr atrás do vento... o que foi, será, o que se fez, se tornará a fazer: nada há de novo debaixo do sol! Eclesiastes.

CAPÍTULO I

Introdução

1.1 Relevância e objetivos

Surfactantes são uma interessante classe de substâncias que apresentam uma dupla natureza lipofílica-hidrofílica. Graças a esta dualidade e a formação de agregados dinâmicos comumente chamados de micelas exercem um importante papel em muitos processos industriais, desde os mais simples, como em lavagem de materiais até os mais sofisticados como em microeletrônica. Podem ser usados em processos de separação industrial, na indústria farmacêutica, em agroquímica como solubilizante e dispersante de herbicidas e perticidas, e na indústria de cosméticos. Tem-se observado que a velocidade de reações orgânicas podem ser aceleradas, por várias ordens de grandeza, se realizadas em um meio micelar apropriado, este efeito catalitico tem sido objeto de vários estudos.

Nas últimas décadas, com a finalidade de se melhorar ou inibir algumas propriedades dos surfactantes, tem crescido o uso de sistemas formados por mistura de polímeros hidrosolúveis não iônicos e surfactantes, tanto para fins acadêmicos como para aplicações industriais, na formulação de tintas com pigmentos inorgânicos, e na indústria petroquímica. Embora tenha sido largamente estudado ainda há algumas controvérsias a respeito do mecanismo e da força motriz que governam a interação polímero-surfactante.

Misturas de surfactantes também tem sido objeto de estudos já há várias décadas, uma vez que a performance de sistemas formados por misturas de surfactantes

é freqüentemente superior à dos sistemas formados por um único surfactante. Em aplicações práticas quase sempre se usa uma mistura de surfactantes, devido ao sinergismo de suas propriedades ou a dificuldade de se obter compostos isomericamente puros.

Objetivos. Considerando o grande interesse na área, não só do ponto de vista acadêmico, mas também de suas aplicações industriais, pretende-se neste trabalho estudar sistemas formados por decil fosfato de sódio, (NaDeP), dodecil sulfato de sódio, (SDS) e polióxido de etileno, (PEO), com o intuito de contribuir para a elucidação da morfologia dos complexos polímero-surfactante, e caracterização dos sistemas. Os objetivos são:

- estudar sistemas formados por misturas de NaDeP/PEO a fim de determinar se há formação de agregados polímero-surfactante;
- comparar sistemas formados por NaDeP/PEO com sistemas formados por SDS/PEO com o objetivo de entender o papel do contra-íon na formação de agregados polímero-surfactante;
- estudar sistemas formado por misturas de SDS/NaDeP na presença e ausência de PEO;
- nos sistemas formados por misturas de surfactantes e PEO, identificar a presença de micelas mistas e a formação de micelas de NaDeP;
- estudar o efeito catalítico de misturas de surfactantes e polímeros em substratos que apresentam catálise acida geral.

Para o desenvolvimento do trabalho e tratamento teórico dos dados há necessidade de conhecimentos nas áreas de surfactantes, propriedades de soluções contendo polímeros e surfactantes e catálise micelar, que serão apresentadas, brevemente neste capítulo.

1.2. Soluções de surfactantes

O termo surfactante é a contração de *agente ativo de superfície* e refere-se a uma classe de compostos químicos tecnicamente conhecida como *anfifilicos* (de duas palavras gregas que significam não ter certeza do que gostam).¹ Estas substâncias apresentam duas regiões bem definidas, uma hidrofílica e outra hidrofóbica, sendo que alguns autores as denominam também *anfipáticas* (cujo significado é não saber o que odeiam).¹ As duas regiões das moléculas de tais compostos têm características bem diferentes, sendo uma polar, constituída por um dipolo ou um grupo carregado (parte hidrofílica), e outra não polar, que pode ser uma cadeia hidrocarbônica alifática ou aromática (parte hidrofóbica).¹⁻⁷ Quando em solução aquosa a parte hidrofóbica interage fracamente com as moléculas de água, enquanto o grupo polar ou parte hidrofílica interações dipolo-dipolo ou íon-dipolo. Estas fortes interações tornam estas moléculas solúveis em água.¹⁻³

4

1.2.1. Classificação e exemplos de surfactantes

Os surfactantes são classificados, de acordo com a natureza do grupo polar, em não-iônico, iônico ou zwitteriônicos (bipolares).^{2,4,8} A região polar ou hidrofilica da molécula pode ter carga positiva ou negativa, dando origem aos surfactantes catiônicos ou aniônicos, respectivamente, ou ser duplamente carregada como no caso dos surfactantes zwitteriônicos. No caso dos não-iônicos, a região hidrofilica é constituída por uma cadeia polioxietilênica. A região hidrofóbica usualmente é constituída por uma cadeia hidrocarbônica, linear ou ramificada, contendo de 8 a 18 átomos de carbono. Alguns exemplos de estruturas moleculares de surfactantes são listados na Tabela 1.1. A maioria dos agentes ativos de superfície são solúveis em água, de uma maneira geral, os surfactantes com uma cadeia carbônica com mais de 16 átomos são insolúveis em água em temperatura ambiente, e aqueles com menos de 16 átomos de carbono na porção hidrofóbica são solúveis.^{2,4,7,8}

Surfactantes	Formula	Classificação	cmc /mol. I ⁻¹
Dodecil sulfato de	C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ ⁻ Na ⁺	Aniônico	8,1 x 10 ⁻³
Sódio (SDS)			(25 °C
Dodecil	$C_{12}H_{25}C_6 H_4 SO_3^-Na^+$	Aniônico	1,19 x 10 ⁻³
bezenosulfonato			(75 °C)
de sódio			
Brometo de dodecil	C ₁₂ H ₂₅ (CH ₃) ₃ N ⁺ Br ⁻	Catiônico	1,56 x 10 ⁻²
trimetilamônio			(25 °C)
Hexaetileno glicol	$C_{12}H_{25}(CH_2-CH_2-O)_6 - OH$	Não-iônico	8,70 x 10 ⁻⁵
dodecil monoeter			(25 °C)
Óxido de dodecil dimetilamina	$C_{12}H_{25} \xrightarrow{N}_{I} \xrightarrow{O}_{I}$	Não-iônico	2,00 x 10 ⁻³ (25 °C)
Butirato de N-dodecil dimetil amônio	$CH_{3}(CH_{2})_{11}N^{+}(CH_{2})_{3}CO_{2}$	zwitteriônico	5,30 x 10 ⁻³ (30 °C)

Tabela 1.1 Classificação e alguns exemplos de surfactantes^{2,8}

1.2.2. Propriedades das soluções de surfactantes

Em solução, para evitar o contato entropicamente desfavorecido, entre a água e a parte hidrofóbica da molécula, esta é pressionada para fora da água por uma ação cooperativa de forças de dispersão e ligações de hidrogênio entre as moléculas de água. O grupo hidrofóbico pode associar-se com superfícies hidrofóbicas, por exemplo: partículas sólidas, gotas de óleo, (com o grupo hidrofílico permanecendo em contato com a água), levando ao acúmulo das moléculas de surfactantes (isto é, sua adsorção) na interface (água-ar, água...). Devido a esta característica, estas substâncias são chamadas de agentes ativas de superfície, uma vez que diminuem a tensão superficial (ou interfacial), γ , ao se adsorverem na superfície ou interface.¹⁻⁷

As moléculas anfifilicas ou agentes ativas de superficies, apresentam os seguintes comportamentos característicos: (i) quando em solução, diminuem a tensão interfacial e superficial, devido a adsorção e orientação na interface; (ii) moderada concentração máxima de moléculas dispersas em solução; (iii) formação de micelas acima de uma determinada concentração (cmc), devido ao decréscimo de energia livre do sistema; e (iv) solubilização de substâncias insolúveis em água pelas micelas.^{3,4}

A formação de micelas foi originalmente proposta por McBain, o qual sugeriu que abaixo da cmc, as moléculas de surfactantes estão dissociadas, enquanto que em uma solução isotrópica, imediatamente acima da cmc, micelas e íons (moléculas) de surfactante, coexistem em solução com a concentração do monômero (íons ou micelas) variando muito lentamente com a adição de surfactante à solução.^{2,3,10}

1.2.3. Fenômenos de agregação

Em baixas concentrações, muitos agentes de superfície ativa são solúveis em água, mas algumas moléculas são adsorvidas na interface.³ Com o aumento da

concentração, a adsorção aumenta até atingir um ponto no qual não é mais favorecido, uma vez que as moléculas adsorvidas começam a interagir lateralmente, através de uma atração mútua de suas cadeias hidrocarbônicas, formando assim, uma monocamada de surfactante cobrindo a superfície da solução ou a interface. Neste ponto, a dissolução normal cessa e um novo processo torna-se possível, as moléculas começam um novo processo de agregação, a formação de estruturas normalmente conhecida como micelas (Figura 1.1).^{1-3,7,9} Estas são estruturas onde a parte hidrofóbica das molécula de surfactantes, associam-se formando regiões nas quais o solvente, a água, é excluído. Este processo é cooperativo e ocorre em uma concentração definida, chamada *concentração micelar crítica* (cmc), que pode ser identificada pelo fato de que o equilíbrio e as propriedades de transportes da solução são afetadas pelo processo de agregação formando estruturas que podem conter, normalmente, um número entre 50- 100 moléculas individuais.^{1,3,4}



Figura 1.1. Representação esquemática: (a) de uma molécula de surfactante, ilustrando as duas regiões distintas, e (b) uma micela com óleo dissolvido em seu interior.⁹

Os processos de adsorção, de formação de micelas e de solubilização de substâncias insolúveis em água, em uma solução de surfactante são ilustrados na Figura 1.2, onde além dos monômeros de surfactantes, gotas de óleo e agregados micelares, temse também, a esquematização do processo de formação de micelas e a ilustração da solubilização de óleo em um agregado micelar. As setas duplas indicam que os processos são dinâmicos.



Figura 1.2. Esquematização dos fenômenos de adsorção líquido-gás, líquido-sólido, formação de micelas e solubilização que ocorrem em soluções de surfactantes.

1.2.4. Medidas de cmc

As soluções de surfactantes apresentam uma mudança brusca em suas propriedades físicas quando atingem a concentração micelar crítica. Estas mudanças estão ilustradas (Figura 1.3), onde várias propriedades como pressão osmótica, condutividade equivalente, ressonância magnética nuclear, solubilização e tensão superficial são graficadas em função da concentração de surfactante.⁶⁻¹⁰

É importante salientar que a mudança na variação das propriedades físicas na cmc, ocorre em uma faixa de concentração e não em um ponto exato, e a grandeza desta faixa

pode variar de acordo com a propriedade física medida. Há ainda, uma sistemática diferença entre as várias técnicas para a determinação da cmc, dependendo por exemplo, se a técnica é sensível à variação de monômero (como tensão superfícial), ou concentração de micelas (como em espalhamento de luz).^{2,6} Tais diferenças tornam-se importantes em casos onde necessita-se de um valor exato da cmc.

Cada surfactante tem um valor de cmc característico a uma dada temperatura e concentração eletrolítica. Em geral, surfactantes não iônicos têm um menor valor de cmc que seu correspondente iônico (mesma cadeia alquílica).³



Figura 1.3. Representação dos perfis várias propriedades físicas em função da concentração de surfactante.

1.2.5. Diagrama de fase típico

Um dos comportamentos mais característicos de soluções de surfactantes é a relação temperatura-solubilidade, estritamente diferentes para surfactantes iônicos e nãoiônicos. Para surfactante iônicos, a solubilidade aumenta lentamente com a temperatura; então, acima de uma certa temperatura, há um aumento repentino de solubilidade com o aumento de temperatura.^{3,4} A cmc varia lentamente com a temperatura, plotando-se em um mesmo gráfico as duas propriedades, haverá uma interseção em uma temperatura particular, na qual o ponto de cmc coincide com a curva de solubilidade. Este ponto de interseção é denominado *ponto de Kraft*,¹¹ Figura 1.4, e aumenta com o comprimento da cadeia alquílica do surfactante.¹²



Figura 1.4. Variação da solubilidade (linha azul) e da cmc (linha vermelha) do lauril sulfato de sódio com a temperatura. O ponto de intersecção das duas curvas representa o ponto de Kraft

Para surfactantes não-iônicos, do tipo polioxietilênicos, a solubilidade diminui com o aumento de temperatura, até um ponto onde o surfactante torna-se insolúvel, conhecido como *ponto de turvação*.¹² A solubilização de surfactantes não-iônicos deve-se à formação de ligação de hidrogênio entre as moléculas de água e o oxigênio etilênico das moléculas do surfactante. Com o aumento de temperatura há o rompimento das pontes de hidrogênio inter moleculares, e os surfactantes tornam-se insolúveis, provocando o turvamento da solução.

1.2.6. Estrutura de micelas

Tipicamente, a maioria das micelas apresentam uma forma esférica em uma larga faixa de concentração acima da cmc, como foi sugerido originalmente por Adam e Hartley,^{2,8} e apresentam as seguintes propriedades:

- são esféricas com um raio aproximadamente igual ao comprimento da cadeia carbônica;
- contém cerca de 50-100 unidades monoméricas (íons ou moléculas de surfactantes), em uma concentração até 10 vezes acima da cmc;
- com surfactantes iônicos, parte dos contra-íons são ligados à superfície da micela, reduzindo a mobilidade do valor esperado para uma micela sem contra-íon ligado;
- a micelização ocorre em uma estreita faixa de concentração;
- o interior das micelas tem, essencialmente, as propriedades de um solvente orgânico, conferindo à micela a habilidade para solubilizar muitas moléculas orgânicas.

A estrutura de micelas tem sido objeto de controvérsias desde os trabalhos pioneiros de *Hartley*, em 1936, e *McBain*, em 1950, cujas estruturas postuladas eram esférica e lamelar, respectivamente.^{1,2,7} Mais recentemente, *Tanford* sugeriu a forma

discoidal.² O modelo de micela esférica está de acordo com muitas propriedades físicas de soluções de surfactantes. No entanto, técnicas como espalhamento de luz e espalhamento de nêutrons indicam que em muitos sistemas as micelas não são esféricas.² A representação esquemática de várias formas de micelas é ilustrada na Figura 1.5.¹³⁻¹⁸

De acordo com o modelo de *Stigter*, uma micela consiste de um núcleo formado por cadeias carbônicas, com raio igual ao comprimento da cadeia, uma camada superficial, camada de Stern, que contém os grupos polares do surfactante micelizado e uma fração de contra-íons. Em seguida vem a dupla camada elétrica, ou camada de Gouy-Chapmam, que contém um excesso de contra-íons com carga igual à da micela.¹⁷



Figura 1.5. Representações convencional de vários modelos de estruturas micelares.

Considerando-se um número total *n* de moléculas, a camada de Stern contém imediatamente, ao redor do núcleo, além dos grupos polares, $(1-\alpha)n$ contra-íons. O núcleo e a camada de Stern formam o que normalmente é conhecido como *micela cinética*.¹⁷ A carga da micela é neutralizada por um excesso de αn contra-íons distribuídos na dupla camada elétrica, ou camada de Gouy-Chapmam, com α variando entre 0,4 a 0,6.^{13,17} Neste modelo, a micela é descrita essencialmente por três parâmetros: o número de agregação *n*, a espessura *s* da camada de Stern e a fração α do número total de contra-íons, distribuídos ao redor da superfície da micela.¹³⁻¹⁸

No modelo clássico de *Hartley*, a micela tem uma forma esférica, com as cadeias carbônicas situadas em seu interior e distribuídas casualmente. As principais características deste modelo são: a) organização radial das da cadeias do surfactante; b) superfície micelar irregular, apresentando uma certa rugosidade; c) pouca penetração de água no interior da micela; e d) um contato mínimo da cadeia hidrocarbônica com a água na superfície da micela.

Menger propôs um modelo com importantes diferenças em relação ao modelo clássico de Hartley^{14,16} (Figura 1.5). No modelo proposto por Menger, a micela tem um interior relativamente menor e permite a penetração de água, a superfície é mais irregular e a camada de Stern é pobremente definida.¹⁶ Valores de viscosidade e polaridade do solvente determinados em diferentes regiões da micela têm sido racionalizados em termos do modelo de Menger, e comportamentos de reações catalisadas por micelas, também têm sido explicados usando este modelo.¹⁶

Os modelos de *Fromherz*, com estrutura de monomeros reunidos em blocos cubóides e de *Dill-Flory*, com o núcleo organizado de forma semelhante a estrutura de uma rede cristalina e com superfície lisa, divergem bastante do modelo de Menger, especialmente em relação a penetração da água e flexibilidade das cadeias hidrocarbônicas. Fromherz usou modelos moleculares como bastões de madeira representando os sufactantes para propor uma estrutura micelar constituída por "blocos

de surfactante" formados por subunidades dupla ou triplas com cadeias paralelas e organizadas ortogonalmente entre si. A característica principal deste modelo é o alto grau de contato entre as cadeias hidrocarbônicas e a água. No modelo de Dill e Flory a micela contém J₁ cadeias, cada uma contendo n+1 segmentos conectados por n ligações flexíveis. Os segmentos são posicionados numa rede curva tridimensional de tal forma que cada sítio acomoda um segmento da cadeia, apresentando um centro ordenado e uma superfície desordenada. Este modelo concorda com o postulado por Menger de que há um alto grau de penetração de água no interior da micela.

No modelo esférico de *Gruen*, o núcleo da micela é constituído por cadeias hidrocarbônicas flexíveis com raio aproximadamente igual ao comprimento estendido da cadeia, e envolvido pela camada de Stern que contém os grupos polares e parte dos contaíons.

1.3. Termodinâmica de micelização

O processo de micelização é uma das características mais importantes de soluções de surfactantes. Entender o mecanismo e as forças que governam a micelização é de fundamental importância, e requer uma análise da dinâmica do processo, ou seja, os aspectos cinéticos e os de equilíbrio, que possibilitam a aplicação das leis da termodinâmica para determinar a energia livre, a entalpia e a entropia de micelização.

Vários modelos têm sido usados no tratamento termodinâmico da micelização. Os modelos da *separação de fase* e da lei de *ação das massas* são os mais simples e os mais freqüentemente usados.^{2,7,8,11,12,16-18} A micelização é um processo dinâmico no qual *n* monômeros de moléculas de surfactantes agregam-se, ou associam-se para formar uma micela, S_n , em um equilíbrio dinâmico em que monômeros estão continuamente entrando e saindo da micela, em um processo que pode ser representado pela Equação 1

$$nS = S_n = S + S_{n-1} \tag{1.1}$$

15

Medidas experimentais usando métodos cinéticos têm mostrado que há dois processos de relaxação para o equilíbrio micelar, caracterizados pelo tempo τ_1 e τ_2 . O primeiro tempo de relaxação, τ_1 , é na ordem de 10⁻⁷ s, (10⁻⁸ a 10⁻³) e representa o tempo de meia-vida do monômero na micela.^{2,20,22} O segundo, o mais lento, τ_2 , corresponde ao processo de miscelização-dissolução, representado pela primeira parte da Equação 1, e está na ordem de milésimo de segundo. A natureza dinâmica da micela também se aplica aos contra-íons, que estão em um contínuo movimento entre micela e solução, e não estão associados a um grupo específico na superfície da micela.^{2,20}

O modelo da separação de fase, o mais simples, trata a micela como uma fase separada, e a formação de micela é considerada como se fosse um fenômeno de separação de fase.^{7,16,18,23-25} A cmc é considerada como a concentração de saturação do surfactante em seu estado monomérico em solução, e a micela constitui-se em uma pseudofase separada. Acima da cmc existe um equilíbrio com uma constante troca de moléculas de surfactantes entre a solução e a fase micelar. Neste modelo, o ponto de Kraft é visto como a temperatura na qual surfactantes sólidos hidratados, micelas e uma solução saturada com moléculas de surfactantes dissociados estão em equilíbrio a uma dada pressão.¹⁹

O modelo da ação das massas considera que moléculas e micelas de surfactantes ou íons estão em um equilíbrio de associação-dissociação, e uma simples constante de equilíbrio é usada para tratar o processo de micelização (Equação 1.1). Neste caso a cmc é meramente considerada a concentração acima da qual aparece surfactante na forma micelar uma vez que a solubilidade do agregado micelar é muito maior que a dos monômeros do surfactante.² A solubilidade do surfactante como um todo não terá grandes variações com a temperatura até alcançar a região de cmc. O ponto de Kraft, neste modelo, representa a temperatura na qual a solubilidade de surfactantes é igual a cmc.^{2,3}

1.3.1. Modelo da separação de fase (ou modelo da pseudofase)

No modelo da pseudofase, uma clara definição de cmc pode ser formulada, assumindo que o potencial químico do surfactante no estado micelar é constante e pode ser adotado como o potencial químico padrão, μ_m^0 , análogo ao potencial químico padrão de líquidos ou sólidos puros.^{2,15,20,21}

Consideremos um surfactante aniônico, no qual *n* ânions do surfactante, *S* e *n* contra-íons M^+ , associam-se para formar uma micela, S_n , em um equilíbrio dinâmico ilustrado pela Equação 1.2.

$$nS^{+} + nM^{+} = Sn \tag{1.2}$$

Considerando que o potencial químico de duas fases em equilíbrio são iguais, e que μ_l é o potencial químico por mol de surfactante dissociado e ainda, pela Equação 1.2, que as fases monoméricas e micelares estão em equilíbrio, tem se a seguinte expressão para o potencial químico padrão para o surfactante em seu estado micelar, Equação 1.3

$$\mu_{\rm m}^{\rm o} = \mu_{\rm l}^{\rm o} + {\rm RT} l n a_1 \tag{1.3}$$

Onde, μ_1^{0} é o potencial químico padrão do monômero em solução e a_1 sua atividade, que é igual a f_1x_1 , onde f_1 é o coeficiente de atividade e x_1 é a fração molar do monômero. Se ΔG_m^{0} é a energia livre padrão para a transferência de um mol de monômero da solução para a fase micelar, e considerando que $f_1 \approx 1$, tem-se

$$\Delta G_{\rm m}^{\rm o} = \mu_{\rm m} - \mu_{\rm 1}$$
$$= \operatorname{RT} \ln a_{\rm 1}$$
$$= \operatorname{RT} \ln x_{\rm 1} \qquad (1.3a)$$

Para surfactantes iônicos, além da transferência de uma molécula, de surfactante da solução aquosa para a fase micelar, também precisa ser considerado a transferência de (1- α) moles de contra-íon da solução para a fase micelar. Assim, a Equação 1.3a toma a formma,

$$\Delta G_m^o = RT \ln \chi_1 + (1 - \alpha) RT \ln \chi_c \tag{1.3b}$$

A concentração de contra-íon é igual a concentração de monômeros de surfactantes. Assim a Equação 1.3b toma a forma,

$$\Delta G_m^o = (2 - \alpha) RT \ln \chi_1 \tag{1.3c}$$

Assumindo que a concentração de surfactante na forma monomérica na presença de micelas é constante e igual ao valor da cmc, para surfactantes não iônicos terá-se a seguinte expressão para a energia livre de micelização:

$$\Delta G_{\rm m}^{\rm o} = \operatorname{RT} \ln x_{\rm cmc} \tag{1.4}$$

Onde x_{cmc} é a cmc expressa como uma fração molar, e é definida por:

$$x_{cmc} = \frac{n_s}{n_s + nH_2O} \tag{1.5}$$

E a expressão para a energia livre, considerando que nH_2O é igual a 55,5, será dada por,

$$\Delta G_{\rm m}^{\rm o} = RT \ln(\rm cmc) - RT \ln(55,5 + cmc) \tag{1.6}$$

Uma vez que o número de moles de monômeros é muito pequeno comparado ao número de moles da água, nH_2O , teremos,

$$x_{cmc} = \frac{n_s}{nH_2O}$$

$$\Delta G_{\rm m}^{o} = RT \ln(\rm cmc) - RT \ln(55,5) \tag{1.6a}$$

Aplicando-se a equação de Gibbs-Helmholtz à Equação 1.4, teremos

e

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_m^o}{T}\right)_p = -R \left(\frac{\partial \ln x_{cm}}{\partial T}\right)_p = \frac{-\Delta H_m^o}{T^2}$$
(1.7)

$$\Delta H_m^o = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln x_{cmc}}{\partial T}\right)_p = R \left(\frac{\partial \ln x_{cmc}}{\partial (1/T)}\right)_p \tag{1.8}$$

Finalmente, a entropia de micelização, ΔS_m^{o} , pode ser dada por

$$\Delta S_m^o = \frac{\Delta H_m^o - \Delta G_m^o}{T} \tag{1.9}$$

Para surfactantes iônicos, teremos as seguintes expressões para a energia livre,

$$\Delta G_m^o = (2 - \alpha) RT \ln \chi_{cmc} \tag{1.10}$$

$$\Delta G_m^o = (2 - \alpha) [RT \ln(cmc) - RT \ln(55, 5)]$$
(1.10a)

Freqüentemente, assume-se que a fase micelar é composta por igual número de íons de surfactantes, as equações 10 e 10a são simplificadas para,

$$\Delta G_{\rm m}^{\rm o} = 2 \, \mathrm{RT} \, \ln x_{\rm cmc} \tag{1.11}$$

$$\Delta G_m^{o} = 2[RT \ln(cmc) - RT \ln(55,5)]$$
(1.11a)

e a entalpia é dada pela equação

$$\Delta H_m^o = -2RT^2 \left(\frac{\partial \ln x_{cmc}}{\partial T}\right)_P \tag{1.12}$$

1.3.2. Modelo de ação das massas

Este modelo considera o equilíbrio de associação-dissociação entre monômeros de surfactantes e micela.^{2,3,7,20, 23-26} Em surfactantes não iônicos onde os efeitos de cargas estão ausentes este equilíbrio é representado pela equação,

 $nS \Rightarrow S_n$

e a constante de equilíbrio K_m é dada por

$$K_m = \frac{[S_n]}{[S]^n}$$

A energia livre de micelização, por monômero, $\Delta G_{\rm m}$ é dada por

$$\Delta G_m^o = \frac{-\Delta G}{n}$$

como, $\Delta G = -RT \ln K_{\rm m}$, teremos,

$$\Delta G_m^o = \frac{RT}{n} \ln[S_n] - RT \ln[S] \tag{1.13}$$

Para sistemas micelares com n>50, o primeiro termo da equação pode ser desprezado, resultando na expressão abaixo, Equação 1.14, que é igual a derivada usando o modelo da separação de fase.

$$\Delta G_m^o = RT \ln cmc \tag{1.14}$$

Para surfactantes iônicos, em que as micelas são formadas por *n* ions de surfactantes, (onde *n*-*p* cargas estão associadas com contra-ions, com uma carga residual *p* e um grau de dissociação p/n),¹⁵ o seguinte equilíbrio pode ser estabelecido (para um surfactante com Na⁺ como contra-ion):

$$nS^{-} + (n-p) \operatorname{Na}^{+} = S_{n}^{p-}$$
(1.15)

$$K_{m} = \frac{[S_{n}^{p}]}{[S^{-}]^{n}[Na^{+}]^{(n-p)}}$$
(1.16)

Onde *n* é o número de monômeros *p* é a carga efetiva na micela e *n-p* é o número de contra-íons na camada de Stern. Para estimar-se a constante de equilíbrio, neste caso, é necessário conhecer *n*, *p* além das concentrações de monômeros e micelas.^{15,17,18,23}

Uma solução conveniente para a equação pode ser encontrada usando os critérios de Philip,^{2,3,7,23} que obteve um ponto de variação máxima nas curvas das propriedades, ϕ , em função da concentração total de surfactante, C_T ,¹⁸

$$\left(\frac{d^{3}\phi}{dC_{T}^{3}}\right)_{C_{T}} = cmc = 0$$

que leva à seguinte equação para a energia livre de micelização

$$\Delta G_m^0 = (2 - \frac{p}{n})RT\ln cmc \tag{1.17}$$

Para muitos surfactantes iônicos, o grau de dissociação p/n é cerca de 0,2. Assim,

$$\Delta G_m^0 = 1.8 \ln cmc \tag{1.18}$$

A entalpia padrão de micelização por mol de monômeros é dada por:

$$\Delta H_m^o = -(2-\alpha)RT^2 \left(\frac{\partial \ln cmc}{\partial}T\right)_p$$

$$\Delta H_m^o = (2-\alpha)R\left[\frac{(\partial \ln cmc)}{\partial(1/T)}\right]_p$$
(1.19)

onde $\alpha = p/n.^{2,7,17}$

Tanto o modelo de ação das massas, como o da separação de fases, não obstante suas limitações, são representações úteis de processos micelares e podem ser usados para derivar equações que relacionam a cmc com vários fatores que a determinam. Há ainda outros modelos que descrevem o processo de micelização, como o modelo do múltiplo equilíbrio e modelos eletrostáticos usados para descrever o comportamento de surfactantes iônicos.¹⁹

1.4. Misturas de surfactantes.

Misturas de surfactantes são encontradas em quase todas as aplicações práticas dessas substâncias. Essas misturas podem ter três origens: primeiro, podem surgir durante o processo de preparação do surfactante, uma vez que a obtenção destes compostos isomericamente puros encarecem o processo de produção. Segundo, podem ser uma formulação deliberada, uma vez que uma mistura de quantidade definida de surfactantes, que apresentam performance individual eqüivalente, pode ser tão efetiva quanto o triplo da mesma quantidade dos componentes individuais.²⁷ Por exemplo, uma mistura de quantidade x constituída por frações x_A e x_B dos surfactantes A e B pode ser tão efetiva quanto uma quantidade três vezes maior de A e B separadamente. Tal efeito é freqüentemente chamado de sinergismo.²⁷ Finalmente, algumas formulações práticas requerem a adição de um outro surfactante para controlar alguma propriedade física ou para promover a estabilidade do sistema.²⁸

Uma solução contendo mistura de surfactante é esquematicamente ilustrada (Figura 1.6), onde os componentes são indicados por círculos de cores diferentes representando o grupo polar.²⁸ A Figura 1.6 mostra uma micela mista, uma monocamada na interface ar/solução e uma bicamada na interface sólido/solução. A distribuição dos surfactantes entre a fase micelar e a fase monomérica depende da estrutura dos surfactantes presentes, bem como, da composição total da solução. Uma vez que a composição da fase micelar e monomérica é crucial para o comportamento do sistema, a habilidade para se prever a composição do sistema, dada a composição total da solução, é de fundamental importância.²⁷

Misturas de surfactantes que pertencem a mesma classe hidrofilica e hidrofóbica, têm propriedades que podem ser previstas de forma simples a partir das propriedades dos componentes individuais. Isso é feito tratando a micela como uma "fase condensada" em equilíbrio com seu monômero dissociado, a "fase gasosa". A cmc é tratada como se fosse a pressão de vapor do sistema, e este tratamento é chamado de modelo da pseudofase.²⁹ Para uma mistura binária formada pelos
surfactantes A e B, a cmc da mistura (\mathbb{C}_M) pode ser determinada somente pela fração molar do componente A na mistura (χ) e a cmc dos surfactantes individuais $\mathbb{C}_{i,}$ Equação 1.20.^{27,30-32}

$$\frac{1}{C_M} = \frac{\chi}{C_A} + \frac{(1 - \chi)}{C_B}$$
(1.20)



Figura 1.6. Representação esquemática dos fenômenos em uma solução ideal de dois tipos de surfactantes mostrando uma micela, uma monocamada e uma bicamada na interface sólido-líquido. As cores diferentes representam os grupos polares diferentes.

Exemplo de um sistema que forma uma mistura ideal é mostrado na Figura 1.7. Mistura de surfactantes similares comportam-se idealmente porque os microambiente onde se localizam os grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na micela mista são semelhantes àqueles das micelas dos componentes puros.^{32,33} Misturas de surfactantes constituídas por classes hidrofílicas ou hidrofóbicas diferentes, tais como misturas de surfactantes iônicos e não iônicos, geralmente mostram algum desvio da idealidade. Quando um surfactante não iônico é enxertado em uma micela formada por surfactante iônico, o grupo hidrofílico não iônico separa as cargas, reduzindo a repulsão elétrica na camada de Stern da micela. Em outras palavras, a densidade de carga da superfície da micela é reduzida, o que diminui o valor absoluto de seu potencial elétrico.^{32,33} Para estes sistemas não-ideais, o modelo da pseudofase também pode ser usado, mas neste caso as equações da teoria das soluções regulares são usadas,²⁹ e as interações surfactante/surfactante têm de serem consideradas. Assim, o modelo requer um parâmetro empírico para predizer o comportamento observado. Introduzindo os coeficientes de atividade f_A e f_B na Equação 20, pode-se determinar a cmc da mistura, Equações 1.21, 1.22 e 1.23.^{27,30-32}

$$\frac{l}{C_M} = \frac{\chi}{f_A C_A} + \frac{(l - \chi)}{f_B C_B}$$
(1.21)

onde,

$$f_{l} = \exp(-\beta (1-x)^{2})$$
(1.22)

$$f_2 = \exp(\beta . x^2) \tag{1.23}$$

x representa a fração molar do componente A na micela. O parâmetro β é atribuído às interações surfactante/surfactante e é relacionado à entalpia de formação da micela, ΔH_m conforme a Equação 1.24.^{27,28,30-33}

$$\Delta H_m = \beta \times RTx(1-x) \tag{1.24}$$



Figura 1.7. Valores de cmc de misturas de surfactantes a 30° C (primeiro surfactante listado é o surfactante A), mostrando um sistema ideal (a) formado por decil sulfato de sódio e dodecil sulfato de sódio, e um não-ideal (b) formado por cloreto de hexadecil piridínio e nonil fenil etoxilato com 10 unidades oxietilênicas (NPE₁₀).^{32,33}

O parâmetro β indica se há sinergismo ($\beta < 0$) ou antagonismo ($\beta > 0$) nas interações dos surfactantes.²⁷ O parâmetro β diminui de forma acentuada de acordo com a seguinte seqüência de combinações de surfactantes: não-iônico/não-iônico > aniônico/não-iônico > aniônico/catiônico.²⁷ Conhecendo-se o valor experimental da cmc mistura (C_{Mex}), o valor de β pode ser determinado pelas Equações 1.25 e 1.26.

$$\frac{x^2 \ln \frac{C_{Mex}\chi}{C_A x}}{(l-x)^2 \ln \frac{C_{Mex}(l-\chi)}{C_B(l-x)}} = 1$$
(1.25)

$$\beta = \frac{\ln \frac{C_{Mex}\chi}{C_A x}}{\left(1 - x\right)^2} \tag{1.26}$$

Um exemplo de mistura não-ideal também é mostrado na Figura 1.7.

As interações nas micelas mistas podem ser avaliadas pelo parâmetro β , através da Equação 1.27.³⁰⁻³³

$$\beta_{ab} = N (W_{aa} + W_{bb} - W_{ab}) / RT$$
(1.27)

onde, N corresponde ao número de Avogadro, R a constante dos gases ideais e T a temperatura. W_{aa} e W_{bb} representam as energias livres de interação entre as moléculas nas micelas puras, e W_{ab} é a interação entre as duas espécies constituintes da micela mista.³⁴

1.5. Reações em sistemas micelares

O fato de muitas reações bimoleculares apresentarem uma expressiva diferença de velocidade, quando realizadas na presença de micelas, em relação à mesma reação realizada em meio aquoso, tem levado pesquisadores a usarem esta propriedade dos sistemas micelares para avaliar a cmc de surfactantes.³⁵⁻³⁷ Assim, nesta introdução não será realizada uma revisão extensiva do tema, o qual tem sido abordado,

brilhantemente em várias revisões, porém, será apresentado apenas o necessário para o entendimento do trabalho realizado.

1.5.1 Efeito micelar sobre reações orgânicas

A incorporação de um substrato em uma solução micelar, pode afetar tanto as propriedades das micelas como as do substrato.³⁸ A inclusão de um substrato hidrofóbico na micela, geralmente causa um decréscimo na cmc do sistema.⁵⁵ A solubilização de quantidades, relativamente grande de grupos não polares, pode alterar o número de agregação, (N), da micela. Assim, a solubilização de substratos pode resultar em um maior ou menor número de moléculas de surfactantes por micela.³⁹ Quando se trata de substratos reativos adicionados em pequenas concentrações (concentrações cinéticas), as mudanças nas propriedades micelares são desprezíveis, porém, a velocidade e a constante de equilíbrio das reações químicas podem ser drasticamente afetadas, uma vez que as micelas atuam como microreatores, compartimentalizando e concentrando ou diluindo os reagentes.³⁸⁻⁴⁰

A concentração dos reagentes em um pequeno volume no interior da micela, promovido por interações eletrostáticas e hidrofóbicas é um dos principais fatores envolvido no aumento de velocidade de reações bimoleculares.³⁹ A variação da polaridade do microambiente, onde as espécies reagem, causada pela passagem do substrato do meio aquoso para o meio micelar, também é um dos responsáveis pelos efeitos micelares sobre as mudanças na velocidade das reações.^{6b,18}

O aumento de velocidade em reações bimoleculares depende acentuadamente do grau de ligação do contra-íon à micela. As micelas atraem contra-íons para sua superfície, H⁺ ou OH⁻ por exemplo, e esses reagem com o substrato na camada de Stern. A freqüência das colisões moleculares aumentam como conseqüência da proximidade das espécies reagentes na interface micelar. No caso onde as micelas solubilizam o substrato mas repele o contra-íon, ou não o atraem de forma efetiva, os reagentes são separados e como resultado a reação é inibida.^{39,41,42}

Paralelamente ao efeito da concentração do reagente, as micelas também exercem um efeito do meio sobre as reações, alterando a reatividade do substrato e íons reativos. Este efeito surge da combinação de fatores como pre-orientação do substrato, microviscosidade e polaridade do meio. O efeito de preorientação, isto é, a capacidade das micelas solubilizarem o substrato em uma orientação específica, permite o controle sobre a regioseletividade e estereoseletividade das reações.³⁹ A orientação e localização do substrato na micela pode levar ao aumento de sua reatividade. Uma vez que a microviscosidade na fase micelar é muito maior que na fase aquosa, as moléculas do substrato solubilizados na micela têm menor grau de liberdade rotacional e vibracional, isto se reflete em sua reatividade; régioestereoseletividade.³⁹ Estas propriedades levaram Menger e a propor um modelo cinético, que tratava micelas como partículas enzimáticas, e com sucesso simularam inibições de reações bimoleculares.⁴⁰

1.5.2. Modelos de reações micelares

Desde que se descobriu o efeito de agregados micelares sobre reações químicas, pesquisadores buscam uma maneira de quantificar este fenômeno. Surgiram, assim, alguns modelos, que com sucesso alcançaram este objetivo, como os de Menger e Portnoy,⁴³ Bunton,⁴¹ Berezin e colaboradores,⁴² Romsted,⁴⁴ e Quina e Chaimovich.⁴⁵ Basicamente, os modelos assumem que a reação ocorre em duas fases separadas, na fase aquosa e na fase micelar, nas quais os reagentes são distribuídos, Esquema 1. Este modelo argumento foi proposto inicialmente por Berezin e colaboradores,⁴² e conhecido como **modelo da pseudofase**, uma vez que os autores consideraram as fases micelares e aquosa como pseudofases. No esquema, os índices w e **m** referem-se às fases aquosa e micelar, respectivamente.¹⁸





Para uma reação bimolecular, a lei de velocidade em condições de pseudo primeira ordem é dada pela soma das contribuições das reações na fase micelar e aquosa (Equação 1.28), \mathbf{k}_{2w} e \mathbf{k}_{2m} representam as constantes de velocidade de segunda ordem na fase aquosa e micelar respectivamente, e \mathbf{k}_2 é a constante de velocidade total de segunda ordem (T indica concentração total).⁴⁴

Velocidade =
$$k_{obs} [S_T] = k_2 [S_T] [N_T] = k_{2w} [S_w] [N_w] + k_{2m} [S_m] [N_m]$$
 (1.28)

A distribuição do substrato entre as duas fases, micelar e aquosa, é descrita por uma simples constante de ligação, K_s como exemplificado pelas equações abaixo:

$$S_W + D_n \xrightarrow{K_s} S_m$$
 (1.29)

$$K_{s} = \frac{[S_{m}]}{[S_{w}][D_{n}]}$$
(1.30)

 $[D_n] = [D_T] - cmc$ (1.31)

 D_n refere-se ao surfactante micelizado e K_s é a constante de ligação do substrato à micela. Quando o surfactante D está presente em um grande excesso em relação ao substrato, K_s é dado pela Equação 30, a concentração de surfactante micelizado é dada pela Equação 1.31.

1.6. Interações polímeros surfactantes

Há várias décadas, interações entre surfactantes iônicos e polímeros não iônicos hidrossolúveis, têm sido largamente estudada⁴⁶. O entendimento dessas interações é interessante tanto do ponto de vista acadêmico como por suas aplicações em processos industriais. Do ponto de vista fundamental, as interações polímero-surfactante podem resultar em mudanças na conformação do polímero e no desdobramento de proteínas globulares.⁴⁶ A adição de polímeros em soluções contendo surfactantes pode modificar as propriedades das micelas, se as interações ocorrerem entre elas e as cadeias do polímero.⁴⁶

Considerando as aplicações industriais, o entendimento das interações, polímerosurfactante pode ajudar na formulação de sistemas usados para aumentar a extração de petróleo (extração terciária); formulação de tintas; na indústria de cosméticos; e em agrotóxicos.² Em detergência durante o ciclo de lavagem a interação polímerosurfactante exerce um importante papel, evitando a deposição de agentes usados para aumentar a detergência. A interação também desempenha importante papel em aplicações, como processamento de materiais, conversão de energia solar, controle de reatividade química e separação isotópica e na formulação de líquidos para impressão eletrônica.^{2,46}

Apesar do interesse crescente e do grande número de trabalhos publicados nas últimas décadas, a morfologia precisa do complexo polímero-micela, e particularmente a natureza das forças que governam o processo de complexação ainda não são bem entendidas, e nem mesmo o emprego de técnicas microscópicas têm elucidado estas questões, mas algumas vezes, têm causado algumas controvérsias.^{46,47}

Jones, em um trabalho de grande impacto na área, estudou as propriedades do sistema formado por polióxido de etileno (PEO) e dodecilsulfato de sódio (SDS).⁴⁸ Ele escreve a existência de dois pontos de transição em um gráfico da tensão superficial, em função da concentração de surfactante à uma concentração fixa de polímero, resultando três regiões de comportamento distintos, Figura 6. O primeiro ponto de transição, T₁, representa a concentração onde se inicia a interação polímero-surfactante, o segundo ponto, T₂, representa a concentração, na qual ocorre a saturação do polímero.^{48,49}

O primeiro ponto de transição, T_1 , atualmente é conhecido como concentração crítica de agregação (cac) e o segundo, T_2 , como ponto de saturação do polímero (**psp**).

Acima do segundo ponto de transição coexistem dois tipos de agregados, as micelas ordinárias de surfactante e os complexos polímero-micela.⁴⁸ O primeiro ponto de transição ocorre abaixo da cmc normal do surfactante, uma vez que o polímero exerce sobre a cmc um efeito semelhante ao efeito salino (abaixamento da cmc), e apresenta uma pequena variação com a quantidade de polímero em solução, isto é, a concentração de surfactante necessária para a formação do agregado dependente das características do surfactante e de sua concentração para um determinado polímero.³² Por outro lado, o segundo ponto de transição, que representa a saturação do polímero é diretamente proporcional à concentração do polímero.⁴⁸ Schwuger, mostrou que a interação polímero-surfactante, depende do grau de polimerização do polímero.⁴⁹ Para o sistema PEO/SDS, por exemplo, a interação é relativamente fraca quando o peso molecular é 600, cresce com o aumento e torna-se independente quando o peso molecular do polímero é maior que 4.000. Esta variação pode ser observada através da mudança na cac (quanto maior a interação polímero/surfactante, menor a cac).⁴⁹



Figura 1.8. Variação da tensão superficial em função da concentração de SDS, na presença de 0,025% p/v de PEO, peso molecular 5.400.⁴⁸

1.6.1. Mecanismo de interação

Apesar da "força motriz" para tais interações não ser claramente entendida, algumas explicações aparecem na literatura e vários modelos tem sido proposto na tentativa de esclarecer tal mecanismo.⁴⁶ Schwuger sugeriu que uma carga positiva no PEO poderia surgir por uma protonação parcial dos oxigênios etilênicos desta molécula.^{47,49} Duplessix e Cabane sugerem que parte da molécula hidratada de SDS está ligada ao polímero, e que há uma interação eletrostática do PEO com o grupo polar do SDS.⁵⁰ Contrariando esta afirmação, Nagarajan e Ruckenstein, sugerem que as interações entre o polímero e a parte polar do surfactante são desfavoráveis à formação do agregado, e que a principal força diretora da interação é a redução da energia interfacial entre o núcleo hidrocarbônico e o solvente do meio.⁵¹ Isto concorda

0.293.659-1

Biblioteca Universitária UFSC

com o estabelecido por François, de que os grupos -CH₂- do PEO tendem a ligar-se com a parte alifática da micela, e também com Brackman e Emgbert que mostraram que a parte polar do surfactante inibe a ligação do PEO com as micelas.^{52,53} Tem sido mostrado que os complexos PEO-SDS são estabilizados por interações hidrofóbicas entre as unidades *metilênicas* do polímero e os grupos alquílicos do surfactante e por interações entre o grupo sulfato e os grupos etilênicos do polímero e por efeitos relacionados à natureza da interface água-micela.⁵⁴⁻⁵⁶

Dubin e colaboradores sugerem que a ligação PEO/SDS é mediada pelo contraíon do surfactante, reforçando um trabalho de Abuin e colaboradores que mostraram a afinidade entre PEO e Na⁺ em solução aquosa.^{55,56} Porém, como os próprios autores afirmam, foram feitos poucos experimentos para comprovarem tal afirmação.

Esta hipótese no entanto encontra algum fundamento na literatura. Engbert e colaboradores, estudando sistemas formados por PEO/SDS e PEO/decilfosfato de sódio (NaDeP), sugeriram que PEO com peso molecular acima de 10.000 formam complexo com NaDeP, o que poderia fortalecer a hipótese de Dubin.⁵³

1.6.2. Fatores que afetam as interações polímero/surfactante

Vários fatores que afetam o processo de micelização de surfactantes também afetam, de forma semelhante, a formação dos complexos polímero-surfactante, confirmando a similaridade dos dois processos,⁵⁷⁻⁶⁰ o que em princípio, são evidências de que são agregados estruturalmente semelhantes.

Efeito Salino: a adição de sais inorgânicos, geralmente diminui o valor de T_1 , isto é, promove a formação do complexo. Murata e Arai encontraram uma relação linear no gráfico, ln-ln, de T_1 contra a concentração de íons sódio para o sistema PVP/SDS (Figura 9).⁵⁸ Como pode ser observado a inclinação da reta que representa o efeito em T_1 é exatamente a mesma que a obtida para o efeito sobre a cmc do SDS. A

33

adição de sal também aumenta a razão da ligação polímero/surfactante, aumentando a diferença entre T_1 e T_2 . Como pode-se ver pela Figura 9, T_1 diminui com a adição de sal, mas T_2 permanece inalterado. T_1 , T_2 e a cmc são relacionados com a concentração de sal através da Equação 1.32,

$$\ln X = K_a \ln C_i + Conts. \tag{1.32}$$

onde X pode ser T₁, T₂ ou a cmc e C_i a concentração salina no meio e os demais termos são característicos de cada sistema.⁵⁸⁻⁶⁰



Figura 1.9. Relação entre o logarítmo da CMC, dos pontos $T_1 e T_2$ com o logaritmo da concentração de sal para o sistema PVP/PEO. Onde T_1 é a concentração crítica de agregação (cac) e T_2 o ponto de saturação do polímero (psp).⁵⁷

Recentemente, Minatti e Zanette mostraram para o sistema SDS/PEO, que a variação do psp com a concentração de sal, depende da concentração do polímero, contrariando o que foi observado por Murata e Arai.⁵⁷ De acordo com Minatti e Zanette, em baixas concentrações de polímero o psp diminui com a concentração de sal, sendo que em uma concentração intermediária (Figura 1.10), o psp permanece constante com a concentração de sal, e finalmente aumenta para altas concentrações de polímero.⁶⁰



Figura 1.10. Variação do psp com a concentração do polímero na presença de 20 mM (●), 40 mM (▲), 10 mM (■) e na ausência de NaCl (■).⁶⁰

35

Temperatura: o aumento da temperatura desfavorece a formação do complexo surfactante/polímero o que pode ser visto por um leve aumento em T₁, efeito também observado para a cmc, Figura 1.11. Por outro lado, como mostrou Bahadur, T₂ diminui de forma expressiva com o aumento da temperatura. Este efeito demonstra a importância das forças hidrofóbicas no processo de interação.^{58,59}



Figura 1.11. Efeito da temperatura sobre a cmc do brometo de tetradeciltrimetilamônio ($C_{14}TAB_r$), e sobre T_1 e T_2 na presença do copolímero Cop 39. (copolímero formado por óxido de estireno e etileno).⁵⁸

Comprimento da cadeia. Em uma série homóloga a concentração inicial de ligação, T_1 , diminui com o aumento do comprimento da cadeia carbônica do surfactante. Uma relação linear entre log T_1 e n, o número de átomos de carbono na cadeia é dada pela Equação 1.33,⁶⁰

$$\ln T_i = \frac{nw}{kT} + \text{constante} \tag{1.33}$$

onde *k* é a constante de Boltzman e *w* é uma característica do sistema e tem unidade de energia. Arai e colaboradores encontraram um valor de -1,1 kT para *w*, sendo que este valor corresponde à energia por grupo CH₂, necessária para transferir o surfactante da fase aquosa para o complexo.⁶²

Vários autores aludem para o fato de que a interação entre polímeros não iônicos é muito mais fácil com surfactantes aniônicos que com surfactantes catiônicos.⁵⁹⁻⁶² Há pouca indicação da reatividade de surfactantes não iônicos com polímeros hidrossolúveis. Uma exceção é a forte interação entre estes surfactantes e ácidos poliacrílicos, porém já foi demonstrado que não é necessário ter as propriedades de surfactantes para tal ligação.⁶⁰

Embora haja algumas discrepâncias,^{49,50} os valores de T₁ parece não serem afetados pela concentração do polímero, mas por outro lado T₂ aumenta com o acréscimo da quantidade de polímero no meio. Estes efeitos podem ser observados em diagramas de fase do tipo desenvolvido por Jones e melhorado por Cabane e Duplessix.^{48,63}

A figura 1.12 mostra a variação de T_1 e T_2 com o concentração de polímero para o sistema PEO/SDS, a região I contém moléculas de PEO e SDS dissociadas, a região II contém agregados PEO-SDS e moléculas de polímero não saturadas com SDS e a região III agregados PEO-SDS em equilíbrio com micelas regulares de SDS.



Figura 1.12. Efeito da concentração de polímero nos pontos de transição T_1 e T_2 para o sistema SDS/PEO. A região I contém moléculas de PEO e SDS dissociadas, a região II contém agregados PEO-SDS e moléculas de polímero não saturadas com SDS e a região III agregados PEO-SDS em equilíbrio com micelas regulares de SDS.⁵⁰

CAPÍTULO II

Materiais e Métodos

(...) Durante uma experiência delicada, ele pára e anota em seu caderno: "A tal hora eu paro minha experiência. Eu observo um sinal parasita. Este sinal não vem de meus aparelhos, ele é absolutamente externo. Eu acho que se trata de um tremor de terra..." Ele havia detectado o terremoto de São Francisco (na outra ponta da Califórnia). Que experimentador!

Pierre-Gilles de Gennes (sobre Karol Mysels)

CAPÍTULO II

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Os acetais di-terc-butil benzaldeído (BTBA) e di-n-butil benzaldeído (BBA), foram os mesmos usados em trabalhos anteriores.^{37,66} Foram preparados conforme o procedimento de Cawley e Westheimer, e gentilmente cedidos por S. Froehner. Os polímeros, PEO, de pesos moleculares médios 10.000, 100.000, 200.000 e o PVP 40.000 eram de procedência Aldrich, e foram usados como recebidos. O SDS (Sigma) também foi usado como recebido, uma vez que o valor da cmc medida foi idêntico aos valores já documentados.^{48,49,50,60} O decilfosfato de sódio, foi preparado segundo o método desenvolvido por Imokawa e Tsutsumi, preparação rotineiramente realizada em nossos laboratório.^{67,68} O ácido succínico, BHD, o cloreto de sódio e o hidróxido de sódio, Merck, eram todos PA. A acetonitrila, Merck uvasol, foi usada como recebida. A água era destilada e purificada através de um sistema de troca iônica do tipo **Milli-Q Water System**, cuja condutividade específica era menor do que 0,1 µS cm⁻¹.

2.2. Métodos

2.2.1. Preparação das soluções

As soluções estoques de tampão succinato, 50 mM, foram preparadas titulandose o ácido succínico com NaOH até atingir pH 5.20 ou 6.00 a $25,0\pm0,1$ °C. A titulação foi seguida com um eletrodo combinado de vidro acoplado a um pHmetro **Beckman modelo** Φ 71, previamente calibrado.

As soluções estoques de polímero foram preparadas pesando e dissolvendo-se em água as quantidades necessária, e deixando-se sob fraca agitação durante 12 horas. Testes para verificar a influência da temperatura foram realizados, preparando-se a solução sob aquecimento a 50 °C durante 2 horas. Os resultados foram idênticos aos obtidos com as soluções preparadas apenas sob moderada agitação durante 12 horas. As soluções de misturas de surfactantes foram preparadas ora pesando-se as quantidades necessárias, para uso nas medidas de condutividade e tensão superficial, ora misturando-se alíquotas adequadas de soluções estoques previamente preparadas, para serem usadas nas medidas cinéticas e tensão superficial. As soluções estoques dos acetais BTBA e BBA foram preparadas pesando-se a quantidade necessária e diluindose em em acetonitrila.

2.2.2. Medidas de condutividade

Os valores de cmc foram obtidos através de medidas de condutividade específica, a 25,0±0,1 °C, em uma cela de diluição contínua utilizando um condutivímetro Analion, modelo C701, equipado com um eletrodo de platina, acoplado a um computador através de uma placa de 12 bits A/D, Microquímica, modelo MQI12/8PCC.

A técnica consistia na adição de uma solução de surfactante, solução titulante, de concentração pelo menos três vezes maior que o valor de cmc esperado, sobre um volume de água destilada ou solução tampão, contendo ou não polímero, numa cela previamente termostatizada a 25,0±0,1 °C. A adição era feita com o auxílio de uma seringa controlada por uma bomba, **Microquímica, modelo MQBSG1/302**, que por sua vez era controlada por um computador através da entrada/saída digital da placa A/D supracitada. O valor da cmc era avaliado pela intercessão das funções lineares, condutividade versus concentração molar do surfactante, ou concentração molar total

da mistura de surfactantes, determinada através de um programa de regressão linear. A figura 2.1 mostra um resultado obtido por titulação condutivimétrica.

Os valore de α , para os sistemas estudados foram estimados, com os resultados obtidos por medidas de condutividade, utilizando-se a equação simplificada de Lianos e Lang:⁶⁹

$$\alpha = S_2 / S_1 \tag{1}$$

onde S_1 e S_2 correspondem aos coeficientes angulares das retas obtidas através dos gráficos de condutividade específica vs. concentração de surfactante (Figura 2.1), sendo que S_1 está relacionado com a reta abaixo da cmc e S_2 com a reta acima da cmc



Figura 2.1. Gráfico da condutividade vs. concentração de NaDeP, na presença de 50 mM de tampão succinato, pH 5,20 a 25 °C.

As medidas de condutividade foram todas realizadas em tampão 50 mM de tampão succinato, pH 5,20, a 25,0 \pm 0,1 °C

2.2.3. Medidas de tensão superficial

Os valores de tensão superficial foram obtidos com um tensiômetro, **Microquímica, modelo MQ-STI**, conectado a uma bomba de injeção de fluxo da Orion, modelo 352, que utiliza o método do peso ou volume da gota, baseado na lei de Tate, e consiste em medir o volume da gota formada lentamente na extremidade de um capilar. As medidas foram todas realizadas a 25 °C.



Figura 2.2. Variação da tensão superficial em função da concentração total de detergente em uma mistura de 60 mM de SDS, 40 mM de NaDeP e 100 mM de PEO, na presença de 30 mM de NaCl.

O cálculo da tensão superficial foi realizado, utilizando-se o valor médio do volume de 5 gotas, obtidos em temperatura ambiente com um fluxo da solução titulante de 10 ml/h. As soluções foram preparadas como supracitadas. A figura 2.2 mostra uma curva típica de tensão superficial vs. Log da concentração de surfactante.

2.2.4. Medidas cinéticas

As medidas cinéticas, realizadas com o objetivo de determinar as cmc das soluções de surfactantes, e o efeito da presença do surfactante no meio reacional, foram realizadas acompanhando-se o aparecimento do benzaldeído formado a partir da hidrólise ácida dos acetais BTBA e BBA, a $25,0\pm0,1$ °C, em 250 nm, (Figura 3). Foi utilizado um espectrofotômetro **Hewlett Packard diode array 8452-A**, equipado com banho termostático, **Microquímica**, modelo **MQBTZ99-20**. As reações dos acetais foram realizadas em cubetas de quartzo de caminho ótico de 1 cm com capacidade para 3 mL, adicionando-se sobre a solução de surfactante, ou mistura de surfactante, com ou sem polímero, em tampão succinato 50 mM, pH 6,00, 10 μ L de uma solução estoque de BTBA ou BBA 1 × 10⁻² M preparada em acetonitrila.

Os valores de absorbância obtidos em função do tempo eram coletados num computador e os valores de constante de primeira ordem observada (k_{obs}) foram estimados por simulação das curvas cinéticas usando um **software HP89532K**. O desvio padrão sobre os valores de k_{obs} avaliados pelo método eram sempre menores que 10^{-4} .

A concentração total de sal, na forma de Na⁺, estimada usando a primeira e a segunda constante de dissociação do ácido succínico, $6,21 \times 10^{-5}$ e $2,31 \times 10^{-6}$ respectivamente, foi de 59 mM para o pH 5,20 e 80 mM para o pH 6,00. O gráfico de k_{obs} versus concentração total de surfactante, permite a avaliação da cmc do surfactante ou mistura de surfactante (Figura 2.3).



Figura 2.3. Variação da constante observada de velocidade com a variação da concentração de surfactante, para uma reação que sofre catálise micelar a 25,0±0,1 °C. A brusca variação na constante de velocidade determina a cmc do surfactante.

CAPÍTULO III

Resultados

Toda vez que um artigo científico apresenta alguns dados, eles vêm acompanhados por uma margem de erro - um lembrete silencioso, mas insistente, de que nenhum conhecimento é completo ou perfeito.

Carl Sagan

CAPÍTULO III

RESULTADOS

3.1. Resultados condutivimétricos

3.1.1. Solubilidade do NaDeP

O ponto de Kraft do NaDeP, reportado na literatura, apresenta algumas diferenças. Tsutsumi e Imokawa reportam valores de 20,0 e 31,5 °C em pHs 5,3 e 6,0, respectivamente, enquanto Pethica e Arakawa, afirmam que ocorre em 33 °C.^{68,70} No entanto, Pethica e Arakawa não indicam o pH em que o ponto de Kraft foi determinado, porém, na determinação da cmc realizada medindo-se a variação do pH com a concentração do surfactante, pode-se observar que o pH, que corresponde à concentração de 0,1 M, é de 5,5. Pethica e Arakawa sugerem que a diferença pode ser devido a impurezas presente no NaDeP. Mais recentemente, Brackman e Engberts, medindo a variação do pH com a concentração do NaDeP, mostraram que o ponto de Kraft era inferior ao valor encontrado por Pethica e Arakawa.^{53,70} Assim fez-se necessário a determinação da solubilidade do NaDeP a pH 5,20, pH 6,00 e no pH 5,60, ponto final da neutralização do ácido.

A solubilidade do NaDeP foi medida, acompanhando-se a variação da condutividade com a temperatura. Nesta técnica, uma variação brusca na curva, obtida graficando-se os valores de condutividade em função da temperatura, indica o ponto de solubilidade do soluto. A Figura 3.1 mostra os resultados obtidos para o NaDeP, 100 mM, em água (pH 5,60), e 100 mM com 50 mM de tampão, pH 5,20. Os valores encontrados foram 19,0 e 21,0 °C, respectivamente. Para o pH 6,00 foi encontrado o

valor de 22,0 °C. Estes resultados concordam com os obtidos por Tsutsumi e Imokawa.⁶⁸



Figura 3.1. Variação da condutividade com a temperatura, em soluções de NaDeP, 100 mM: (■) em água, pH 5,60; (♦) e em 50 mM de tampão succinato, pH 5,20

3.1.2. Medida da cmc do NaDeP

A cmc do NaDeP determinada neste trabalho (e nos trabalhos realizados em nosso laboratório),⁷¹ apresentou um valor de 35,8 mM, Figura 3.3, e de 22,2 mM, Figura 3.4, em 50 mM de tampão succinato, pH 5,20. A cmc do NaDeP determinada por tensão superficial, método do peso da gota, foi 32,5 mM (Figura 3.2). A importância da determinação da cmc por tensão superficial é, principalmente, para

verificar a pureza do surfactante, indicada pela ausência de um ponto mínimo no gráfico de tensão superficial vs. log da concentração do surfactante.



Figura 3.2. Variação da tensão superficial com a concentração de NaDeP em água a 25,0±0,5 °C, determinada em um tensiômetro automatizado, desenvolvido por Arilson Lebmkuhl.⁷¹

A cmc encontrada por condutividade foi praticamente igual a obtida por Pethica e Arakawa (36,4 mM), e por Brackman e Engberts (35 mM), usando o mesmo método.^{53,70} Já a obtida por tensão superficial, aproximou-se mais da encontrada por Brackman e Engberts, 29 mM, determinada acompanhando-se a variação do pH com a concentração do surfactante.¹¹



Figura 3.3. Variação da condutividade (mS, unidade relativa) de NaDeP em água a 25,0±0,1 °C.

Nas curvas obtidas (Figura 3.3), há um leve desvio na linearidade, acima e abaixo da cmc. Este desvio já havia sido observado por Breckman e Engberts. O problema foi resolvido com a adição de sal à solução (Figura 3.4).

3.1.3. Medidas de cmc em presença de PEO

Quando adicionou-se PEO, peso molecular 10.000 a uma solução de NaDeP, a curva condutividade específica vs. a concentração do surfactante, apresentou duas

regiões não lineares acima e abaixo da provável cmc, e, neste caso, o problema tornouse mais crítico, uma vez que impossibilitou a determinação da cmc.



Figura 3.4. Variação da condutividade de NaDeP em 50 mM de tampão succinato, pH 5,20 a 25,0 ±0,1 °C.

Engberts já havia observado este fato, e o atribuiu a mudanças no grau de ionização desenvolvido na solução, e na mobilidade iônica das diferentes espécies em solução.^{53,} Isto tem sido relacionado às variações no pK_a do surfactante, na forma monomérica e micelizada, como uma função da concentração do NaDeP,⁷² e na concentração de Na⁺. Este problema foi bastante minimizado na presença de 20 mM de tampão succinato, e desapareceu totalmente quando se usou 50 mM deste tampão.⁷³ O problema desapareceu também, quando realizado na presença de NaCl. Porém,

considerando-se o planejamento inicial do trabalho, que previa determinações de cmc cineticamente, usando a hidrólise do acetal BTBA, e a necessidade de um controle rigoroso do pH do meio reacional, optou-se por trabalhar com tampão succinato, ao invés de NaCl.

A cmc do NaDeP na presença de tampão, pH 5,20 a 25,0 °C, na ausência e presença de várias concentrações de PEO, é mostrada na Figura 3.5. Como pode ser observado, a curva condutividade vs. concentração, mostra apenas um ponto de inflexão.



Figura 3.5. Variação da condutividade (mS, unidade relativa) em função da concentração de NaDeP em 50 mM de tampão succinato, pH 5,20, a 25,0 °C na presença das seguintes concentrações (mM) de PEO: (1) 0,0; (2) 20,0; (3) 40,0; (3) 50,0; (4) 60,0; (5) 100.

Os resultados condutivimétricos obtidos para titulações do NaDeP, na ausência e em presença de diferentes concentrações de PEO, em tampão, pH 5,2 e de diferentes concentrações de sal estão listados na Tabela 3.1. A Tabela também apresenta resultados obtidos com titulações de NaDeP realizadas em presença de diferentes concentrações PVP 40.000.

NaDeP					
[PEO]	[PVP]	cmc	α		
		35,0 ^a	0,44		
		28,8 ^b	0,53		
		22,0	0,53		
20,0		23,4	0,52		
20,0		23,2	0,51		
25,0		22,0	0,55		
40,0		23,2	0,53		
40,0		23.2	0,52		
50,0		22,2	0,54		
50,0		22,3	0,54		
60,0		23,0	0,52		
80,0		22,3	0,54		
100		21,8	0,53		
	10,0	22,7	0,57		
	20,0	22,7	0,57		
	40,0	23,4	0,58		
	100	22,9	0,65		
	150	22,0	0,71		

Tabela 3.1. Valores de cmc e grau de dissociação (α) para as misturas NaDeP/PEO e NaDeP/PVP em água, na presença de PEO e PVP em 50 mM de tampão succinato pH 5,20 a 25,0 °C

a – ausência de tampão

b - em presença de 25 mM de tampão

A Figura 3.6 mostra a variação da condutividade em função da concentração de SDS em presença de 100 mM de PEO. Neste caso, pode-se observar dois pontos de inflexão, que correspondem ao início da ligação SDS-PEO, e ao ponto de saturação do polímero. Este comportamento não foi observado para a mistura NaDeP/PEO.



Figura 3.6. Variação da condutividade vs. concentração de SDS na presença de 100 mM de PEO, em 50 mM de tampão succinato, pH 5,20, e a 25,0 °C.

3.1.3.1. Medidas da cmc em presença de PEO de diferentes Pesos Moleculares

Propriedades tais como o número de agregação do PEO-SDS e PVP-SDS são constantes para polímeros de diferentes pesos moleculares. Da mesma forma, os perfis das curvas de tensão superficial vs. [SDS] não dependem do peso molecular do PEO quando este é superior a 4.000.²⁷ Contudo, para o sistema PEO-NaDeP, Engberts e Brackman observaram que a mudança no peso molecular de 10.000 para 20.000 causa diferença na interação, o que os levou a sugerir que o peso molecular mínimo para o

polímero formar complexo com o NaDeP é diferente do peso molecular para formar complexo com o SDS.⁵³

Os perfis de condutividade vs. concentração de NaDeP na presença de PEO de pesos moleculares 10.000, 100.000 e 200.000, não mostram qualquer alteração significativa no valor de cmc, e nas razões entre as inclinações das retas acima e abaixo da cmc (Figura 3.7). Estes valores, idênticos aos observados na ausência de polímero, sugerem que o argumento estabelecido por Engberts e Brackman, de que a interação poderia ser mais forte com PEO de peso molecular superior a 10.000, necessita ser revista, uma vez que os resultados obtidos levam a crer que não há formação do complexo PEO-NaDeP, como o encontrado no sistema PEO-SDS.



Figura 3.7. Variação da condutividade (mS, em unidade relativa) vs. concentração de NaDeP, em 50 mM de tampão succinato, pH 5,20, a 25,0 °C, na presença de 20 mM de PEO de diferentes pesos moleculares: (1) 200.000; (2) 100.000; (3) e (4) 10.000.

NaDeP				
PEO	cmc	α		
10.000	23,0	0,53		
10.000	22,1	0,52		
100.000	23,3	0,58		
200.000	21,7	0,57		

Tabela 3.2. Valores de cmc e grau de dissociação (α) de NaDeP, em presença de 20 mM de PEO de diferentes pesos moleculares, em 50 mM de tampão succinato pH 5,20 a 25,0 °C

3.1.4. Efeito salino em presença e ausência de PEO

O efeito salino na cmc da mistura polímero/surfactante (Tabela 3.3), mostrou um único ponto de inflexão na curva de condutividade específica vs. concentração de surfactante, que variou com a concentração salina de forma idêntica ao efeito observado para o surfactante puro, (Tabela 3.4).

Tabela 3.3. Valores de cmc e grau de dissociação (α) do NaDeP, em função da concentração de NaCl em presença de 100 mM de PEO 10.000 e NaCl a 25,0 °C

NaDeP				
[NaCl]/mM	cmc	α		
30,0	28,3	0,62		
40,0	25,5	0,61		
60,0	22,1	0,62		
60,0	23,4	0,61		
80,0	18,2	0,61		

NaDeP			
[NaCl]/mM	cmc	α	
30,0	29,0	0,58	
40,0	26,1	0,59	
60,0	22,2	0,58	
80,0	17,8	0,60	

Tabela 3.4. Valores de cmc e grau de dissociação (α) do NaDeP, em função da concentração de NaCl a 25,0 °C (ausência de polímero)

3.1.5. Determinações de cmc em misturas de SDS e NaDeP

Os resultados obtidos para determinações condutivimétricas em misturas de SDS e NaDeP, em tampão succinato, pH 5,20 e a 25 °C, variando-se a fração molar da mistura são apresentados na Tabela 3.3. Esta mistura, como já demonstrado por Froehner, apresenta um comportamento ideal, o que é compatível com a similaridade dos surfactantes.⁴⁰

Quando realizadas na presença de 100 mM de PEO as curvas apresentaram um comportamento singular (Figura 3.8). O perfil para uma curva de condutividade de uma mistura de SDS e PEO, curva A, apresenta dois pontos de inflexão, um que corresponde ao psp e outro à cac. As curvas obtidas para a mistura de surfactantes e PEO, apresentaram dois pontos de inflexão, idênticos aos observados em mistura de SDS e PEO, e ainda um terceiro ponto, intermediário, correspondente à cmc do NaDeP puro.

Medidas para verificar o efeito da variação da concentração do polímero em misturas de SDS/NaDeP, frações molares 0,4 e 0,65, foram realizadas e os resultados estão resumidos na Figura 3.9.

Os resultados obtidos com misturas de NaDeP/SDS em presença e ausência de PEO estão resumidos nas Tabelas 3.5 e 3.6.



Figura 3.8. Variação da condutividade (mS, em escala relativa) em função da concentração total de surfactante, em presença de 100 mM de PEO, em tampão succinato, pH 5,20, a 25,0 °C em misturas de SDS/NaDeP, para as seguintes frações molares de NaDeP: (A) 0,0, (B) 0,3, (C) 0,5, (D) 0,7, (E) 0,8, (F) 0,9, e (G) 1,0.


Figura 3.9. Variação do psp (●) e cac (■) com a concentração de PEO 10.000, em uma misturas de SDS e NaDeP, fração molar 0,4, (a) e 0,65 (b) em tampão succinato pH 5,20 a 25,0 °C.

χNaDeP	cmc	α
0,0	2,20	0,56
0,05	2,13	0,67
0,10	2,46	0,53
0,20	2,37	0,59
0,30	2,33	0,58
0,40	2,88	0,59
0,50	3,94	0,66
0,60	5,16	0,72
0,70	6,03	0,65
0,80	10,0	0,66
0,90	17,2	0,58
1,0	22,0	

Tabela 3.5. Valores de cmc e grau de dissociação (α) em função da variação da fração molar em misturas de SDS e NaDeP (ausência de PEO) em 50 mM de tampão succinato pH 5,20 a 25°C.

Tabela 3.6. Valores de cmc e grau de dissociação (α) em função da variação da fração molar em misturas de SDS e NaDeP (ausência de PEO) em 50 mM de tampão succinato pH 5,20 a 25°C.

Xnade	cac	psp	α
0	2,11	38,5	0,49
0,05	2,04	41,3	0,49
0,10	2,13	38,4	0,54
0,20	2,46	39,0	0,54
0,20	2,26	41,8	0,52
0,20	2,24	36,7	0,53
0,30	3,17	39,8	0,54
0,40	2,76	39,9	0,53
0,50	4,00	41,5	0,54
0,60	6,16	38,5	0,60
0,70	6,35	41,5	0,58
0,80	9,36	29,1	0,61
0,90	10,4	39,5	0,50
0,95	18,5		0,59
0,95	21,5		0,54

3.2.1. Hidrólise do BTBA em micelas de NaDeP em presença e ausência de PEO

Estudou-se o efeito de micelas de NaDeP na constante observada de velocidade, k_{obs} , na reação de hidrólise ácida do BTBA, realizada na presença e ausência de 100 mM de PEO, em 50 mM de tampão succinato pH 6,00 e a 25,0 ± 0,1 °C, os resultados estão resumidos na Figura 3.10. A variação do valor de k_{obs} em função da concentração de NaDeP, apresenta uma brusca mudança no ponto de formação do agregado micelar (Figura 3.10). Esta grande diferença da constante de velocidade na fase aquosa em relação à fase micelar, permite a determinação da cmc do NaDeP.



Figura 3.10. Variação da constante observada de velocidade, em função da concentração de NaDeP e (b) (■) na ausência e (●) presença de 100 mM de PEO 10.000, em tampão succinato pH 6,00 a 25,0 °C.

O valor da cmc encontrado na ausência e presença de 100 mM de PEO é igual e semelhante ao encontrado por condutividade (Tabela 3.1). Tanto em presença como em ausência de PEO k_{obs} aumenta até atingir um valor máximo, apresentando o comportamento característico das reações catalisadas por micelas (Figura 3.10).

Quando realizou-se a reação e presença de micelas de NaDeP, mantendo-se constante a concentração do surfactante, e variando-se a concentração do polímero, a constante observada de velocidade, manteve-se constante (Tabela 3.5).

[PEO] / mM	$10^{-2} k_{obs} / s$
0,00	22,19
10,0	23,06
20,0	22,86
30,0	21,65
40,0	21,83
50,0	21,30
60,0	21,50
70,0	21,40
80,0	20,35
90,0	21,04
100	20,30

Tabela 3.7. Valores de constantes observada de velocidade, em 100 mM de NaDeP, para a hidrólise de BTBA em tampão succinato, 50 mM pH 6,00, na presença de varias concentrações de PEO 10.000.

3.2.2. Hidrólise do BTBA e BBA em micelas de misturas de NaDeP e SDS em presença e ausência de PEO

A hidrólise do BTBA também foi realizada variando a fração molar de misturas de NaDeP e SDS, em concentração total de surfactantes de 10 mM, em presença de 100 mM PEO (Tabelas 3.8). A tabelas apresenta um máximo na fração molar 0,5, mostrando que a influência do fosfato nos valores das constantes observadas de velocidade, para a hidrólise do BTBA, é maior quanto maior a concentração total da mistura. Já para o BBA, a reação foi realizada apenas em concentração total da mistura, igual a 10 mM, mantendo as demais condições. Neste caso, não foi observado variação na constante de velocidade até atingir a fração molar de NaDeP 0,8, quando, então, foi observado diminuição no valor da constante.

Tabela 3.8. Valores de Constantes observada de velocidade, em misturas de SDS e NaDP, com concentração total de detergentes igual a 10 mM, para a hidrólise do BTBA e BBA em tampão succinato 50 m M pH 6,00 na presença de 100 m M de PEO 10.000.

χNaDeP	$10^{-2} k_{obs} / s (BTBA)$	$10^{-2} k_{obs} / s (BBA)$
0,00	1,19	0,020
0,00	1,37	0,019
0,05	1,47	
0,10	1,51	0,019
0,15	1,58	
0,15	1,56	
0,18	1,65	
0,20	1,65	0,019
0,20	1,72	0,018
0,25	1,67	
0,30	1,81	
0,35	1,83	
0,35	1,86	
0,40	1,88	0,019
0,40	1,88	0,018
0,50	1,98	
0,50	1,94	
0,60	1,89	0,014
0,60	1,93	0,015
0,70	1,85	
0,80	1,65	0,019
0,80	1,61	
0,90	1,33	0,015
1,0	0,77	0,004

A hidrólise do acetal BTBA em misturas de NaDeP e SDS, fração molar de NaDeP 0,4, em presença e ausência de 100 mM de PEO , apresentou resultados diferentes dos obtidos para o NaDeP puro. Os resultados estão listados nas tabelas 3.9 e 3.10.

Tabela 3.9. Valores de constantes observada de velocidade, em função da variação total da concentração de misturas de SDS e NaDeP, fração molar de NaDeP 0,4, para a hidrólise do BTBA em tampão succinato 50 m M pH 6,00.

[Surfact.]t/mM	$10^{-2} k_{0bs}/s$
0,00	0,632
0,50	0,639
1,00	0,637
1,50	0,684
2,50	0,752
3,00	0,946
5,00	1,89
10,0	5,03
14,0	7,38
18,0	9,42
20,0	1,04
22,0	1,10
24,0	11,8
28,0	13,5
35,0	16,7
40,0	19,1
45,0	20,8
50,0	20,9
55,0	21,9
60,0	22,9
70,0	24,1
80,0	24,4
90,0	24,8
100	25,7

Tabela 3.10. Val	ores de constantes	observada de	velocidade, em
função da variaçã	o total da concentraç	ão de misturas	de SDS e NaDP,
para a hidrólise d	o BTBA em tampão	succinato 50 n	n M pH 6,00, em
presença de 100 m	M de PEO.		

[Surfact.]t/mM	$10^{-2} k_{obs}/s$
0,00	0,592
0,50	0,637
1,00	0,632
1,50	0,651
1,80	0,642
2,00	0,641
2,20	0,691
2,50	0,729
3,00	0,812
5,00	1,17
7,00	1,37
10,0	2,17
14,0	2,65
18,0	3,56
19,0	3,74
19,5	3,80
20,0	3,91
20,3	3,71
20,5	3,85
20,8	3,91
21,0	3,98
21,2	4,07
21,4	4,05
21,6	4,03
21,8	4,03
22,0	4,16
22,2	4,11
22,4	4,22
22,6	4,10
23,0	4,07
23,5	4,15
24,0	5,05
28,0	5,90
32,0	6,77
38,0	6,88
40,0	8,39
42,0	8,64
45,0	8,99
50,0	10,2
55,0	11,1
60,0	12,2
70,0	14,8
80,0	16,8
90,0	17,1
100	18,1

3.3. Medidas de tensão superficial

3.3.1. Efeito salino na mistura de SDS/NaDeP e PEO

O ponto intermediário observado nas misturas de SDS/NaDeP e PEO, à altura da cmc do NaDeP, Figura 3.8, sugere a formação de micelas de fosfato na solução, e ainda o aparecimento de uma região constituída por micelas de NaDeP e complexos formados por micelas-polímero. Para explorar esta possibilidade, estudou-se o efeito salino por tensão superficial na mistura, fração molar de NaDeP 0,4, na presença de 100 mM de PEO, os resultados estão resumidos na Figura 3.11.



Figura 3.11: Variação da tenção superficial de misturas de SDS e NaDeP, fração molar de NaDeP 0,4, em (●) 30, (■) 60 e (●) 100 mM de NaCl e 100 mM de PEO 10.000.

CAPÍTULO IV

Discussão

A imaginação reúne e compara; nunca cria. Anatole France

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO

4.1. Medidas condutivimétricas

Goddard, em uma extensiva revisão, concluiu que a questão "como se formam complexos polímero-surfactante", é mais difícil de responder do que a questão "por quê eles se formam".⁵⁹ Vários fatores têm sido apontados como responsáveis pela ligação espontânea entre surfactante aniônicos e polímeros hidrossolúveis. A interpretação mais comum refere-se ao caráter hidrofóbico de polímeros e surfactantes, que não explica, por exemplo, porque surfactantes catiônicos se ligam apenas fracamente com polímeros.

Recentemente, Dubin e colaboradores observaram, para o dodecil sulfato na presença de PEO, que a influência do contra-íon na cac aumenta na seguinte ordem: $NH_4^+ < Na^+ < Li^{+.57} O NH_4^+$ embora seja o que se liga mais fortemente à micela, é o que menos influência tem sobre a cac. Baseados nestes resultados, os autores sugerem que o contra-íon de surfactantes aniônicos exercem um papel importante na formação do complexo, concordando com os trabalhos de Albuin e colaboradores.^{57,75} Os resultados condutivimétricos, aqui obtidos, não corroboram com esta hipótese.

Os resultados apresentados na Figura 3.5, e Tabela 3.1, não indicam a possibilidade de formação de complexos NaDeP-PEO. A curva clássica verificada no caso, por exemplo, do sistema formado por SDS/PEO (Figura 3.6), não é observada para o NaDeP/PEO, e a cmc permanece constante com a variação da concentração do polímero. As curvas apresentam um único ponto de inflexão na mesma concentração de NaDeP, 22,0 \pm 0,5 mM. Os valores de α , permanecem constantes com a variação da concentração da concentração de PEO. Os resultados com PVP, mais hidrofóbico que o PEO, listados, por Breuer e Robb, ⁷⁶ como o polímero mais reativo com surfactantes aniônicos, também não

apresentou qualquer diferença no valor da cmc do NaDeP, 22,0 \pm 0,5 mM e nem variação desta com a variação da concentração do polímero, e mais uma vez a variação de α foi desprezível.

A ausência de dois pontos de inflexão na curva de condutividade vs. concentração de NaDeP, indicam a ausência de formação de complexo NaDeP-polímero, uma vez que o perfil clássico, quando há a formação do complexo, apresenta dois pontos bem definidos (Figura 3.6). Estes resultados, contradiz a hipótese de Dubin e colaboradores, de que o Na⁺ é a força motriz na ligação SDS-PEO, uma vez que se este fosse o casa, o NaDeP também deveria ligar-se ao polímero.⁷⁵

Os resultados conduvitimétricos permitem concluir que:(i) na presença de PEO, as curvas de condutividade vs. [NaDeP], não exibem o comportamento clássico apresentado pelo SDS, caracterizado pelos dois pontos de inflexão conhecidos, que indicam a cac e o psp; (ii) um aumento linear observado no psp, com a concentração de PEO, não é observado neste caso; ⁷⁴ (iii) a razão entre a inclinação das regiões lineares acima e abaixo do ponto de inflexão, não dependem da concentração de PEO, isto é, são idênticas na presença e na ausência de PEO; (iv) o decréscimo no cac promovido , pela ligação do surfactante ao polímero, atribuída à maior estabilidade do agregado formado com surfactante e polímero, não é observada. ⁷⁵

Brackman e Engberts, afirmam que a interação de NaDeP com PEO 10 mil é negligenciável, e sugerem que o peso molecular mínimo para que a interação torne-se independente do peso molecular do polímero, é diferente da observada para a interação PEO-SDS.⁵³ Na Figura 3.6, tem-se os resultados obtidos para titulações de NaDeP com PEO de pesos moleculares médios 10.000, 100.000 e 200.000. Os perfis das curvas é idêntico em todas as titulações. Os valores de cmc e de α obtidos para estas titulações estão relacionados na Tabela 3.4. O mesmo valor de cmc, 22,5±0.5 mM, foi encontrado com uma pequena variação no valor de α . Estes resultados contradizem o que foi reportado por Brackman e Emgberts, e reforçam a hipótese de que o monodecil fosfato de sódio não forma complexo com polímeros hidrossolúveis não-iônicos, e que a

interação do Na⁺ com estes, não é a força motriz que induz a ligação do dodecil sulfato de sódio com estes polímeros, podendo ser apenas um dos fatores que contribuem para a formação dos complexos.

Os resultados condutivimétricos obtidos deixa claro, que a formação de complexos constituídos por micelas de NaDeP e PEO é pouco provável, ou não é significativa o bastante para ser detectado pela técnica.

O efeito salino em misturas de surfactantes-polímeros provoca, como citado anteriormente (1.4.2), uma diminuição na cac e um aumento no psp, como pode ser visto nas Figuras 7 e 8. Experimentos realizados com o NaDeP mostraram valores de cmc semelhantes na ausência e presença de 100 mM. Os resultados estão relacionados nas Tabelas 3.3 e 3.4. A variação da cmc com o aumento da concentração de sal, nos dois casos, é mostrada na Figura 4.1.



Figura 4.1. Relação entre o logaritmo da cmc e o logaritmo da concentração salina, para o NaDeP (▲)na ausência, (▼) e presença de 100 mM de PEO.

Uma relação linear entre ln[surfact.] vs. ln[NaCl] é observada. No entanto, para os experimentos realizados na presença de PEO, não há o aparecimento de um segundo ponto de inflexão, que poderia corresponder ao psp. O aparecimento de um segundo ponto de inflexão com a variação da concentração de sal, poderia indicar que a formação do complexo NaDeP-PEO ocorre na cmc. Como o psp e a cac variam de forma diferente com a variação de sal, o efeito salino poderia provocar o aparecimento deste segundo ponto de inflexão, correspondente ao psp, no entanto este efeito não foi observado, indicando mais uma vez a ausência de formação de complexo NaDeP-PEO.

Misturas de SDS e NaDeP com e sem PEO. A Figura 4-2 mostra a variação da cmc em misturas de SDS e NaDeP com a fração molar de NaDeP. Como pode ser observado, os valores experimentais estão de acordo com os valores esperados para uma mistura ideal, determinados pela equação 4.1, onde cmc_m é a cmc da mistura. A concordância dos valores experimentais e a linha contínua que representa os valores teóricos, confirma a idealidade do sistema, determinada anteriormente.⁴⁰

$$cmc_{m} = \frac{cmc_{SDS}cmc_{NaDeP}}{\chi_{NaDeP}cmc_{SDS} + \chi_{SDS}cmc_{NaDeP}}$$
(4.1)

O plote de cac em função da fração molar de NaDeP, para a mistura de SDS e NaDeP na presença de 100 mM de PEO, é mostrado na Figura 4.3, os pontos experimentais, neste caso, também mostram uma boa concordância com a curva que representa um sistema ideal (linha contínua), obtida através da equação 4.1 modificada, substituindo-se a cmc_m pela cac, e cmc_{SDS} pela cac do sistema SDS-PEO, e a cmc_{NaDeP} pela cmc do sistema NaDeP-PEO, indicando a idealidade do sistema. A presença do PEO na mistura não afeta a interação entre as moléculas dos surfactantes, o que pode indicar que os dois surfactantes interagem de forma semelhante com o polímero ou que apenas

um dos dois apresenta interação polímero-surfactante. Este resultado, considerando-se que, ao variar-se a fração molar na mistura, há também variação na composição da micela mista formada, o que acarretaria variações significativas no perfil da curva experimental obtida, uma vez que a ligação SDS-PEO é um fenômeno estabelecido, indica que o NaDeP não interage com PEO, corroborando os dados apresentados e discutidos anteriormente.



Figura 4.2. Variação da cmc de misturas de SDS/NaDeP com a fração molar de NaDeP, em 50 mM de tampão succinato pH 5,20. Os valores experimentais (III) estão de acordo com os dados teóricos (linha contínua) obtidos através da equação que descreve um sistema ideal (Equação 4.1). O gráfico da cmc teórica em função da cmc experimental, inserto, apresenta uma correlação linear de 0,9966



Figura 4.3. Variação da cac de misturas de SDS/NaDeP com a fração molar de NaDeP, em 50 mM de tampão succinato pH 5,20, na presença de 100 mM de PEO 10.000. Os valores experimentais (IIII) estão de acordo com os dados teóricos (linha contínua) obtidos através da equação que descreve um sistema ideal (Equação 4.1). A linha contínua é obtida pelo ajuste dos dados teóricos. O gráfico da cmc teórica em função da cmc experimental, inserto, apresenta uma correlação linear de 0,9913

A Figura 4.4 mostra um diagrama composto pelas curvas obtidas com o ajuste dos dados experimentais, para o sistema SDS-NaDeP, em presença e ausência de polímero. A linha pontilhada representa o ajuste com os dados obtidos para o sistema na ausência de polímero e as linhas contínuas representam o psp e a cac do sistema. Como pode ser observado, há uma nítida semelhança entre a cac e a cmc. O diagrama apresenta três regiões distintas, formadas a princípio por monômeros de surfactantes e polímeros, (região I), complexos polímero-surfactante e monômeros, (região II), e complexos

polímero-micelas mistas e monômeros, (região III). Dados condutivimétricos, no entanto, indicam a presença de micelas de NaDeP, ou micelas mistas enriquecidas com NaDeP. Na Figura 3.8 pode-se observar a formação de um terceiro ponto intermediário, entre a cac e o psp, constante e com valor próximo à cmc do NaDeP. Este ponto sugere que micelas puras são formadas, e que a região II pode ser subdividida em duas regiões distintas, uma formada por complexos polímero-surfactante e monômeros e uma outra sub-região, acima de 22 mM, que além de monômeros e complexos polímero-surfactante tem micelas de NaDeP puro. Este resultado também foi observado quando realizou-se medidas de tensão superficial e cinéticas, como se verá posteriormente.



Figura 4.4. Diagrama determinado com o ajuste dos dados experimentais para o sistema NaDeP/SDS-PEO, de acordo com os dados da Figura 3.9. As curvas contínuas representam o psp (curva superior), e a cac (curva inferior) da mistura na presença de 100 mM de PEO 10.000, e a curva pontilhada a cmc na ausência de PEO.

Na Figura 4.5 tem-se uma representação esquemática das três regiões, mostrando a formação de micelas de NaDeP nas regiões II e III, as micelas mistas estão representadas pelas estruturas com cores diferentes, e as puras por estruturas formadas por cores iguais. As regiões são delimitadas por uma curva de condutividade.



Figura 4.5. Representação esquemática das diferentes regiões do diagrama de fase determinado para o sistema NaDeP/SDS-PEO. A região abaixo da cac é formada por monômeros de surfactantes e polímero. A região entre a cac e o psp é subdividida em duas regiões, como sugere a curva de condutividade representada no esquema, formada por monômeros de surfactantes e complexos de micela-PEO (micela mista), uma com micela pura ou enriquecida com NaDeP, e a outra sem micela de NaDeP. A região acima do psp é formada por complexos, monômeros de surfactantes, micelas mistas de SDS e NaDeP e micelas de NaDeP. Os monômeros com o grupo polar em azul representa o NaDeP e em vermelho o SDS.

Medidas de cac e psp de misturas de SDS e NaDeP em diferentes concentrações de PEO. As determinações condutivimétricas variando-se a concentração molar de PEO em misturas de SDS e NaDeP, frações molares de NaDeP 0,4 e 0,65, em tampão succinato pH 5,2, mostraram um aumento linear do psp com o aumento da concentração de PEO, Figura 3.9. Para a fração molar 0,4, este aumento linear foi mais pronunciado que para a fração 0,65. Esta diferença indica um possível desaparecimento do psp à medida que se aproxima do NaDeP puro, o que pode ser verificado no diagrama da Figura 4.4. Este resultado é mais um indicativo da ausência de ligação entre NaDeP e PEO. A inclinação das curvas é de 0,3 e 0,2 para as frações molares 0,4 e 0,65 respectivamente. Uma relação linear entre as concentrações totais de surfactante e o psp é dada pelas Equações 4.2 e 4.3, para as frações molares 0,4 e 0,65 respectivamente.

$$[SDS+NaDeP]_{t} = 0.3[PEO] + 16,5(mM)$$
(4.2)

$$[SDS+NaDeP]_{t} = 0.2[PEO] + 24,00(mM)$$
(4.3)

A correlação linear para os dois plotes são 0,9983 e 0,9972 para as frações 0,4 e 0,65, respectivamente.

Os dados apresentados até aqui permitem algumas conclusões fundamentais. Primeiro, a hipótese de que o NaDeP forma complexos com polímeros não-iônicos hidrossolúveis não é confirmada, pelo contrário, todos os resultados indicam a ausência de complexos no sistema NaDeP-polímero. A proposição de Engberts e Brackman de que interações entre NaDeP e PEO com peso molecular igual ou superior a 20 mil seriam mais facilmente observadas também não foi comprovada.⁵³ Segundo, a hipótese de que o Na⁺ é responsável pela formação do complexo SDS-PEO, e que seria a força motriz na formação do complexo, proposta por Dubin, não pode ser aceita, pelo menos como fator determinante para a ligação, uma vez que o NaDeP que apresenta o mesmo contra-íon em sua estrutura não forma complexo com PEO e PVP, polímeros tabulados por Roob como os mais propensos a formarem complexos com surfactantes aniônicos.^{75,76} Terceiro, o comportamento ideal da mistura SDS-NaDeP e a formação de complexos formados por micelas mistas e polímeros, também é observado quando se adiciona PEO ao sistema, e ainda, a possibilidade de formação de micelas de fosfato puro no sistema é detectada.

4.2. Hidrólise ácida dos acetais BTBA e BBA

Cinéticas em micelas de NaDeP e SDS na presença e ausência de PEO. O efeito de micelas de surfactantes iônicos sobre a hidrólise dos acetais BTBA e BBA tem sido estudado na presença e ausência de polímeros, e em misturas de surfactantes.^{60,61,66,67} Foi demonstrado que o BTBA sofre catálise ácida-geral e específica, e o BBA catálise ácida específica, Esquema 3-1. Na presença de micelas mistas de SDS e NaDeP k_{obs} , para a hidrólise do BTBA, aumenta linearmente com o aumento da fração molar de NaDeP, enquanto que para o BBA permanece constante. A hidrólise na presença de micelas de SDS, e de complexos SDS-PEO foi tratada com sucesso pelo modelo da pseudofase micelar.⁶⁷

 $\begin{array}{c} HA \\ PhCH(OBu^{t})_{2} & \longrightarrow & PhCHO + 2Bu^{t}OH \\ BTBA & H_{2}O \end{array}$

	H_3O^+	
PhCH(OBu) ₂		PhCHO + 2BuOH
BBA	H_2O	

Esquema 3.1

O conhecimento dos efeitos micelares nestas reações permitiu que estes substratos fossem usados como sondas para determinar, cineticamente, a cmc ou cac do SDS e NaDeP, e de sistemas formados por misturas destes surfactantes, em presença e ausência de PEO e ainda, como mostrado por Zanette e colaboradores,^{37,61} o psp quando há a formação de complexos polímeros surfactante.

A Figuras 3.10 mostra a variação da constante observada de velocidade para a hidrólise do BTBA, em 50 mM de tampão succinato e pH 6,00, em função da variação da concentração de NaDeP em presença e ausência de PEO. Nos dois casos o valor encontrado para a cmc é o mesmo. A constante de velocidade observada, nos dois casos, aumenta somente quando se atinge a concentração de 23 mM, valor esperado para a cmc do fosfato em 50 mM de tampão succinato. A pequena diferença observada na presença de PEO é atribuída ao decréscimo da concentração de íons hidrogênio na interface micelar devido à sua adsorsão na superfície do polímero acima da cmc, afetando a catálise ácida-específica, e também a uma diferença na incorporação do substrato quando a reação é realizada na presença do polímero. O polímero atua, acima da cmc, similarmente a um aditivo orgânico.

Variação da Concentração de PEO. A hidrólise do BTBA realizada em 100 mM de NaDeP, Figura 4.6, variado-se a concentração de PEO, mostrou uma leve diminuição na constante de velocidade, confirmando que o PEO funciona apenas como um aditivo orgânico, e influência de forma sutil a incorporação do substrato à micela, contrariamente ao que acontece com a reação em SDS e polímero. Para o SDS há uma forte diminuição de k_{obs} com o aumento da concentração de polímero.^{37,66,67}



Figura 4.6. Variação da constante de velocidade observada, k_{obs} , para a hidrólise do BTBA, em 100 mM de NaDeP, com a variação da concentração de PEO, em 50 mM de tampão succinato, pH 6,00, a 25 °C.

Cinéticas em misturas de NaDeP e SDS na presença de PEO. A variação da constante de velocidade observada, para a reação de hidrólise do BTBA e BBA, foi seguida em função da variação da fração molar de NaDeP, em misturas de SDS com NaDeP, em concentrações totais de surfactantes, [SDS]+[NaDeP], iguais a 10 e 60 mM, concentração total acima da cac da mistura. Como reportado na ref. 1, na concentração total, [SDS]+[NaDeP] =10 mM, k_{obs} para a hidrólise do BTBA aumenta linearmente até a fração molar 0,3, atinge um máximo em torno de 0,5 e depois diminui, Figura 4.7. A razão para o aumento inicial na constante de velocidade pode ser explicado em termos do comportamento ideal da mistura: abaixo da fração molar de NaDeP 0,5 a cac da mistura praticamente não varia, como mostrado por medidas de condutividade, Figura 4.4,

preservando as propriedades do complexo PEO-SDS, aumentando apenas a concentração de NaDeP na interface micelar.



Figura 4.7. Variação da constante de velocidade observada em função da variação da fração molar de misturas de SDS e NaDeP, [NaDeP]+[SDS]=10 mM, para a hidrólise do BTBA (a) e do BBA (b), em 50 mM de tampão succinato pH 6,00 a 25 °C.

Para um substrato sensível apenas à catalise específica, nenhum aumento na constante de velocidade em função do aumento da fração de NaDeP deveria ser esperado, uma vez que a constante de velocidade não depende da concentração de NaDeP. A Figura 4.7 (b) mostra a variação da constante de velocidade de primeira ordem para a hidrólise do BBA em função da fração molar de NaDeP para uma mistura tal que [SDS]+[NaDeP]=10 mM, um valor constante foi obtido até a fração molar 0,8, quando então diminuiu, resultado contrário ao observado para o NaDeP. O mesmo comportamento foi encontrado por Froehner na ausência de polímero.

Está claro que há um sinergismo nas propriedades catalíticas da mistura SDS/NaDeP. Este efeito é mais pronunciado em frações molares intermediárias. A diminuição no valor de kobs descreve o colapso do complexo NaDeP/SDS-PEO, e está de acordo com o aumento da cac observada na Figura 3.10. Os resultados de kobs vs. fração molar de NaDeP para os substratos BTBA e BBA em misturas de SDS e NaDeP concordam com o fato de que os complexos PEO-surfactantes são formados por misturas dos dois surfactantes, obedecendo um comportamento ideal idêntico ao que ocorre na ausência de polímero, e que já havia sido detectado por condutividade.

Cinéticas variando-se a concentração total da mistura de SDS e NaDeP. A constante de velocidade observada para a hidrólise do BTBA em diferentes concentrações totais da mistura SDS/NaDeP, fração molar de NaDeP igual a 0,4, na ausência e presença de 100 mM de PEO, nas mesmas condições das reações anteriores, mostrou um comportamento semelhante à reação realizada em SDS. Na ausência de PEO, a constante de velocidade aumentou bruscamente, como seria de se esperar, na cmc da mistura, até atingir um patamar superior ao encontrado para a reação realizada nos surfactantes puros, Figura 4-8. Este efeito mostra que há sinergismo na propriedade catalítica da mistura SDS/NaDeP. Na presença de polímero houve uma diminuição no valor de k_{obs} , no entanto, o valor máximo obtido foi superior ao encontrado para a reação realizada em SDS puro, e na concentração total da mistura igual a 100 mM, k_{obs} foi apenas levemente inferior ao encontrado para a reação realizada na presença de NaDeP e PEO. Estes resultados mais uma vez confirmam a ausência da ligação NaDeP-PEO. Ao aproximar-se da concentração total de 23 mM, há a formação de um patamar, (inserto, Figura 4-8). Este resultado, associado ao alto valor de kobs, vem reforçar a hipótese da formação de micelas de NaDeP, livres de SDS, no sistema . É importante notar que no psp da mistura k_{obs} é igual ao valor máximo encontrado para a reação realizada na presença de micelas de SDS, e mais que o dobro do valor encontrado no psp do sistema SDS-PEO, este valor de k_{obs} é justificado pela presença de micelas de NaDeP abaixo do psp da mistura.



Figura 4.10. Variação da constante de velocidade observada, k_{obs} , em função da concentração total de surfactante, em uma mistura de SDS e NaDeP, fração molar de NaDeP 0,4, na presença e ausência de 100 mM de PEO 10.000, em 50 mM de tampão succinato, pH 6,00 a 25 °C. O inserto mostra a variação de k_{obs} próximo da concentração total 22 mM.

4.3. Medidas de tensão superficial

O ponto de inflexão verificado nas medidas de condutividade, e nas medidas cinéticas, foi observado também na mistura NaDeP e SDS em presença de 100 mM de PEO, fração molar de NaDeP 0,4, quando realizou-se medidas de tensão superficial, como mostra a Figura 3.11. A cac da mistura diminuiu com o aumento da concentração salina, e o psp aumentou, como o estabelecido por Zanette e Minatti.⁶⁰ O ponto intermediário diminuiu, de forma idêntica à cac, e com inclinação semelhante a encontrada para a cmc do NaDeP puro, como mostra a Figura 4.9.



Figura 4.9. Relação linear de ln C vs. ln $[Sal]_t$, onde C_i é a cac (\blacksquare), cmc (\triangledown) e ainda o ponto intermediário encontrado na mistura (\blacktriangle), e psp (\blacktriangle), (inserto).

A variação deste ponto com o efeito salino é semelhante à variação da cac, e tem valor praticamente igual ao valor da cmc do NaDeP nas mesmas concentrações de NaCl. A Figura 4.9 mostra a relação de ln C vs. ln [NaCl]. Este resultado torna evidente a presença de micelas de NaDeP puro ou enriquecida em NaDeP no sistema, confirmando os resultados obtidos por condutividade e cineticamente.

Com estes resultados fica demostrado a formação de micelas de NaDeP, no sistema formado por NaDeP, SDS e PEO, e o diagrama mostrado na Figura 4.5 torna-se uma realidade.

A formação de agregados constituídos por micelas de NaDeP e PEO não foi confirmada por qualquer uma das técnicas usadas, pelo contrário, os resultados permitem concluir que não há ligação polímero-surfactante, neste caso, e que o contra-íon não se constitui em força motriz nestes tipos de ligação. A possibilidade de formação de complexo PEO-NaDeP na cmc deste surfactante é descartada pelos resultados obtidos com o efeito salino.

CAPÍTULO V

Conclusões

"A pesquisa e o ensino não são mera construção e informação do saber, mas norma da humanidade, testemunho do autêntico." Vitorino Nemésio

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Dubin e colaboradores sugeriram que o contra-íon exerce um papel importante na formação do complexo polímero-surfactante, coordenando-se na interface com o polímero para formar um pseudo-policátion, que liga-se então com micelas aniônicas. Os resultados condutivimétricos e as evidências cinéticas mostraram claramente que não há a formação do complexo NaDeP-PEO.

Também não foi observado ligação do NaDeP com PEO de peso molecular superior a 10 mil, como sugerido por Brackman e Engberts.

A adição de pequenas quantidades de SDS a misturas de NaDeP/PEO provocou o processo convencional da ligação polímero surfactante. Este fato sugere que o grupo polar exerce um papel fundamental na formação do complexo polímero-surfactante, e não o contra-íon, como sugerido por Dubin e colaboradores.

Os resultados cinéticos obtidos com BBA e BTBA confirmam a presença do complexo formado por NaDeP SDS e PEO, e sugerem a formação de micelas puras ou enriquecidas com NaDeP.

Com os resultados apresentados, fica claro que o NaDeP não forma complexo com o PEO, e que o grupo polar, e não o contra-íon, exerce um papel fundamental na ligação polímero surfactante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- a) Hunter, R. J., Introduction to Modern Colloid Science, Oxford University Press, Oxford, 1993.b) Hunter, R. J., Foundations of Colloid Science, vol I, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- Tadros, T. F., Surfactants in Agrochemicals, Surfactant Science Series, vol 54, Marcel Dekker, Inc., New York, 1994.
- Shinoda, K.; Nakagawa, T.; Tamamushi, B. & Isemura, T. Colloidal Surfactants: Some Physicochemical properties. Academic Press, New York, 1963.
- Ottewill, R. H., Surfactantes (Editor Th. F. Tadros), Academic Press, Inc., London, 1984.
- a) Evans, D. Fennell, Self-Organization of Amphiphiles. Langmuir, 4, 3, 1988.
 b) Hoffmann, Heinz and Ebert, Gerlinde, Surfactantes, Micelles and Fascinanting Phenomena. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27, 902, 1988.
 c) Rusling, James F. and Kumosinski, Thomas F, An Approximation to Hydrophobic Attraction for Molecular Dynamics of Self-Assembled Surfactants Aggregates, J. Phys. Chem., 99, 9241,1995. d) Gunnarsson, G., Jönsson, B., and Wennerström, H., Surfactant Association into Micelles. An Eletrostatic Approach. J. Phys. Chem., 84, 3114, 1980.
- Lindman, B. & Wennerström, H., Micelles. Physical Chemistry of Surfactant Sssociation. Physics Rep., 52, 01, 1979.
- Attwood, D. & Florence, A. T., Surfactant Systems: Their chemistry, pharmacy and biology, Chapman and Hall, London, 1983.
- Sudhölter, E. J. R.; van de Langkruis, G. B. & Engberts, et al, Recueil Review. Micelles. Structure and catalysis. Recueil Review, 99, 73, 1980
- Brown, W. B., Organic Chemistry, Saunders College Publishing, New York, 1995
- Tanford, C., The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes, 2 ^a Ed. John Wiley & Sons, New York, 1980.

- 11.a) Sinoda, K. ; Hutchinson, E., J. Pseudo-Phase Separation Model for Thermodynamic Calculations on Micellar Solutions, J. of Phys. Chem., 66, 577, 1962. b) Shinoda, K.; Yamaguchi, N.; Carlsson, A., Physical Meaning of the Kraft Point: Observation of Melting Phenomenon of Hydrated Solid Surfactant at the Kraft Point. J. Phys. Chem. 93, 7216, 1989.
- Gu, T.; Sjöblom, J., Surfactant structure and its relation to the Kraft point, cloud point and micellization: somo empirical relathionships. J. Coll. And Surfaces, *64*, 39, 1992
- Stigter, D., On the Adsorption of Counterions at the Surface of Detergent Micelles, J. of Phys. Chem., 68,3603, 1964
- Menger, F. M., Multi-method characterization of micelles Surfactants in Solution, vol. 1, 347 (Editores: Mittal e Lindman), Plenum Press, New York, 1984
- Dill, K. A.; Flory, P. J. Molecular organization in micelles and vesicles, Proc. Natl. Acad. Csi. USA, 78, 676, 1981
- Fendler, J. H., Membrane Mimetic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1982.
- Anacker, E. W. Micelle Formation of Cationic Surfactants in Aqueous Media, Surfactant Science Series, vol 37, 203, Marcel Dekker, Inc., New York.
- 18. Bunton C. A.; Nome, F.; Quina, F. H.; Romsted, L. S., Ion Binding and at Charged Aqueous Interfaces. Acc. Chem. Res., 24, 357, 1991
- 19.a) van Os, N. M.; Daane, G. J.; Haandrikman, G., The Effect of Chemical Structure upon the Thermodinamics of Micelization of Model Alkylarenesulfonates. J. Coll. and Interf. Sci. 141, 199, 1991. b) Evans, D. F.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W., Ion Binding and Dressed Micells, J. Phys. Chem., 88, 6344, 1984.
- 20. Couper, A., Surfactans. (Editor Th. F. Tadros) Academic Press, Inc., London, 1983

- Scamehorn, John F., et al, Thermodinamic of Mixed Micelle Formation, J. Coll. Interf. Sci., 112, 438, 1986.
- 22. Aniansson, E. A. G., et al., Theory of the Kinetics of Micellar Equilibria and Quantitative Interpretation of Chemical Relasation Studies of Solutions of Ionic Surfactants, J. Phys. Chem., 80, 905, 1976.
- 23. Corkill, J. M.; Goodman, J. F.; Robson, P. and Tate, J. R., Thermodinamic of Micelization of Alkylsulphinylalkanols, Trans. Faraday Soc., 63, 987, 1965
- Burchfield, E. T.; Woolley E. M., Model for Thermodynamics of Ionic Surfactant Solutions. 1. J. Phys. Chem., 88, 2149, 1984
- Burchfield, E. T.; Woolley E. M., Model for Thermodynamics of Ionic Surfactant Solutions. 2. J. Phys. Chem., 88, 2155, 1984
- Sarmiento, F.; del Rio, J. M.; Prieto, G.; Attwood, D.; Jones, M. N.; Mosquera, V., Thermordynamics of Micelle Formation of Chlorhexidine Digluconate, J. Phys. Chem, 99, 17628, 1995.
- 27. a) Schwuger, M. J.; Leiter, H. and Jost, F., Synergisms in binary surfactant mixtures. Colloid Polym. Sci. 266, 554, 1988. b) Hey, M. J.; MacTaggart, J. W. and Rochester, C. H. Enthalpies of Mixed-micelle Formation, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 81, 207, 1985.
- Holland, P. M., Rubing, D. N., Nonideal Multicoponent Mixed Micelle Model, J. Phys. Chem. 87, 1984, 1983.
- 29. Hill, R. M., Aplications of Surfactant Mixtures. Mixed Surfactant Systems, Ogino, K., Abe, M., Eds., Marcel Dekker, New York, 1993.
- Clint, J. H., J. Micellization of Mixed Nonionic Surface active Agents, Chem. Soc., 71, 1327, 1975.
- 31.a) Funasaki, N.; Hada, S., Surface Tension of Aqueous Solutions of Surfactant Mixtures. The Composition of Mixed Micelles. J. Phys. Chem., *83*, 2471, 1979.
 b) Harusawa, F.; Tanaka, M., Mixed Micelle Formation in Two-Phase Systems, J. Phys. Chem., *85*, 882, 1981

- 32. Scamehorn, J. F., An Overview of Phenomena Involving Surfactant Mixtures. Phenomena in Mixed Surfactant Systems, Scamehorn, J. F., Ed., American Chemical Society, Washington, 1986.
- Scamehorn, J. F.; Rathman, J. F., Counterion Binding on Mixed Micelles. J. Phys. Chem., 88, 5807, 1984.
- Chevalier, Y.;Guo, N. A.; Arnoud, I.; Petit-Ramel, M.; Gauthier, R.; Monnet, C.; Perchec, P. Solution Behavior of Dye-Surfactant Associations, J. Coll. Interf. Sci., 163, 334, 1994.
- Bronxton T., J. Phys. Org. Chem., The effect of mecelle in the hydrolysis, 7, 437, 1994
- 36. Engberts, Jan B. F. N.; Witte, F. W., Pertubation of SDS and CTAB Micelles by Complexation with Poly(ethylene oxide) and Poly(propylene oxide), J.Org. Chem., 52, 4767, 1987.
- 37. a) Ruzza, A.; Minatti, E.; Froehner, S.; Zanette, D. Quantitative treatment of Ketal Hydrolysis in Aqueous Solutions Containg Polymer-Surfactant Complexes Using a Pseudophase Kinectic Model, J. Phys. Chem. *98*, 12361, 1994. b) Zanette, D.; Froehner, S.; Minatti, E.; Ruzza, A., Effects of Polymer and Salt Concentrations on Ketal Acid Hydrolysis in Solutions of Sodium Dodecyl Sulfate and Poly(vinyl pyrrolidone) or Poly(ethylene oxide), Langmuir, *13*, 659, 1997.
- 38. McIntire, G. L., Micelles in Analytical Chemistry, CRC, 21, 257, 1980.
- Tascioglu, S., Micellar Solutions as Reaction Media, Tetrahedron, 52, 11113, 1996.
- 40. a) Fescura, V., Estudo da Reação de Hidrólise de Ésteres Arílicos e Anidrido Benzóico em Presença de Dodecanoato de Sódio e Sulfobetaínas Tese (Dr. Química) Curso de Pós-Graduação em Química, UFSC, 1995. b) Marconi, D., Efeitos de Micelas Aniônicas Funcionais e Inertes e de Pré-Agregados Micelares sobre as Reações de Hidrólise do Anidrido Benzóico e de Alcanoatos de 2,4-Dinitrofenila, Tese (Dr. Química) Curso de Pós-Graduação em Química, UFSC,

1995. c) Fronhener, S. Efeitos de Micelas Funcionais de Decilfosfato de Sódio sobre a Hidrólise Ácida de Acetais, Diss. (M. Sci.), Curso de Pós-Graduação em Química, UFSC, 1995.

- 41. a) Bunton, C. A.; Romsted, L. S.; Savelli, G., Test of the pseudophase model of micellar catalysis: Its partial failure.J. Americam Chem. Sci., *101*, 1253, 1979.
 b) Bunton, C. A. Reactions kinectics in aqueous surfactant solutions. Science, *20*,1, 1979.
- Berezin, I. V.; Martinek, K.; Yatsimirskii, A. Physicochemical Foundations of Micellar CatalysisK. Russ. Chem. Reviews, 42, 787, 1973
- Menger, F.M.; Portnoy, C.E., On the Chemistry of Reactions Proceeding inside Molecular Aggregates. J. American Chem. Sci., 89, 4698, 1967.
- 44. Ronsted, L. Micellization Solubilization and microemulsions, vol 2, Plenum Press, New York, 1977.
- 45. Quina, F.; Chaimovich, H., Ion exchange in micellar solutions. I. conceptual framework for ion change in micellar solutions, J. Phys. Chem., *83*, 1844, 1979.
- 46. a) Goddard, E. D., Polymer/surfactant interaction, J. Soc. Cosmet. Chem., *41*, 23, 1990. b) Rosen, M. J., (Editor), Surfactants in Emerging Tecnologies, Surfactant Science Series, *26*, Marcel Dekker, New York, 1987. b) Gilanyi, T.; Wolfram, E., Interactions of Ionic surfactants with polymers in aqueous solutions, Colloids and Surfaces, *3*, 181, 1981.
- 47. a) Benkhira, A.; Franta, E.; François, J., Interactions of Poly(1,3-dioxolane) and Sodium Dodecyl Sulfate, J. Coll. Interf. Sci., *164*, 428, 1994. b) Witte, F. M.; Buwalda, P. L.; Engberts, J. B. F. N., Micelle-polymer complexes as studied by ESR spin probe technique, Colloid & Polymer Science, *256*, 42, 1987.
- 48. Jones, M. N., The Interaction of Sodium Dodecyl Sulfate with Polyethylene Oxide, J. Coll. Interf. Sci., 23, 36, 1967.
- Schwuger, M. J., Mechanism of Interaction between Ionic Surfactants and Polyglycol Ethers in Water, J. Coll. Interf. Sci., 43, 491, 1971.

- 50. Cabane, B.; Duplessix, R., Organization of surfactant micelles adsorbed on a polymer molecule in water: a neutron scattering study, J. Physique, 43, 1529, 1982.
- 51. Nagarajan, R., Ruckenstein, E., Critical Micelle Concentration: A Transition Point for Micellar Size Distribution, J. Coll. Intef. Sci., 60, 221, 1977.
- 52. François, J., Dayantis, J., Sabbadin, Hydrodynamical behaviour of the poly(ethylene oxide)-sodium dodecylsulphate complex, J., Eur. Polym. J., 21, 165, 1985.
- 53. Brackman, J. C., Engberts, J. B. F. N., The Effect of Surfactant Headgroup Charge on Polymer-Micelle Interaction, J. coll. Interf. Sci., *132*, 250, 1989.
- 54. Xia, J.; Dubin, P. L.; Kin, Y., Complex Formation between Poly(oxyethylene) and Sodium Dodecyl Sulfate Micelles: Light Scattering, Electrophoresis, and Dialysis Equillibrium Studies, J. Phys. Chem. 96 6805, 1992
- 55. Dubin, P. L.; Gruber, J. H.; Xia, J.; Zhang, H., The Effect of Cations on the Interaction between Dodecylsulfate Micelles and Poly(Ethyleneoxide), J. Coll. Interf. Sci., 148, 35, 1992.
- Witte, F. M., Engberts, J. B. F. N., Synthesis and Vesilce Formation of Identicaland Mixed-Chain Di-n-alkyl Phosphate Amphiphiles, J. Org. Chem., 52, 4767, 1987.
- 57. Murata, M., Arai, H., The Interaction Between Polymer and Surfactant: the Effect of Temperature and Sodium Dodecyl Sulfate, J. Coll. Interf. Sci., 44, 475, 1973.
- 58. Bahadur, P.; Sastry, N. V.; Rao, Y. K., Interaction Studies of Styrene-Ethylene Oxide Block Copolymers with Ionic Surfactant in Aqueous Solution, Colloids and Surfaces, 29, 343, 1988.
- 59. Goddard, E. D., Polymer-Surfactant Interaction Part I. Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins, Goddard, E. D., Ananthapadmanabhan, K. P., Eds., CRC Press, Boca Raton, 1993.
- 60. Minatti, E., Zanette, D., Colloids and Surfaces, 113, 237, 1996.

- 61. Zanrtte, D. et al., Colloids and Surfaces, 108, 91, 1996.
- 62. Robb, I. D., Polymer Surfactant Interactions. Anionic Surfactants, Lucassen-Reynders, E. H., Ed., Marcel Dekker, New York, 1981.
- Hua, X. Y.; Rosen, M. J., Synergism in Binary Mixtures of Surfactants, J. Coll. Interf. Sci., 90, 212, 1982.
- Olteanu, M.; Mandru, I., Mixed Solutions of Cationic and Nonionic Surfactants, J. Coll. Interf. Sci., *106*, 247, 1985.
- 65. Moroi, Y.; Akisada, H.; Saito, M.; Matuura, R., Interaction betrween Ionic Surfactants and Polyethylene Oxide in Relation to Mixed Micelle Formation in Aqueous Solution, J. Coll. Interf. Sci., 61, 233, 1977.
- 66. Froehner, S.; Nome, F.; Zanette, D.; Bunton, C. A., Micellar-mediated general acid catalysed acetal hydrolysis. Reactions in comicelles, J.Chem. Soc., Perkin Trans., 2, 673, 1996.
- 67. Ruzza, A.; Walter, Maria R. K.; Nome, F.; Zanette, D., Effects of Monoalkyl Phosphate upon the Acid Hydrolysis of Dioxolanes, J. Phys. Chem., 96, 1463, 1992.
- Imokawa, G.; Tsutsumi, H., Surface Activity and Cutaneous Effects of Monoalkyl Phosphate Surfactants, J. American Oil Chem. Soc., 55, 839, 1978.
- 69. Lianos, P.; Lang, J., Static and Dynamic Properties of Sodium p-(1-Propylnonyl)benzenesulfonate Micelles, J. Coll. Interf. Sci., *96*, 222, 1983.
- 70. Arakawa, J.; Pethica, B. A., Micellization in Aqueous Solution of Monoalkyl Phosphates Salts. J. Coll. Interf. Sci., 75, 441, 1980.
- 71. Lehmkuhl, A., Desenvolvimento, testes e aplicações de um sistema termostatizado para medidas de tensão superficial de surfactantes. Tese (Dr. Química) Curso de Pós-Graduação em Química, UFSC, 1998.
- 72. Ronsted, L. S.; Zanette, D., Quantitative Treatment of Indicator Equilibria in Micellar Solutions of Sodium Decyl Phosphate and Sodium Lauryl Sulfate, J. Phys. Chem., 92, 4690, 1988.

- 73. Mukerjee, P.; Mysels, K. J., "Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactants System." National Bureau of Standards, Washinton, DC, 1971.
- 74. Lisse, E. A.; Albuin, E., J. Coll. Interf. Sci. 105, 1, 1985.
- 75. Lima, C. F.; Nome, F.; Zanette, The Absence of Conventional Polymer-Surfactant Interaction between Sodium Monodecyl Phosphate and Poly(ethylene Oxide): Conductivity and Kinectic Evidence, J. Coll. Surf. Sci., 187, 396, 1997.
- 76. Breuer, M.M.; Robb, I. D., Interactions between macromolecules and detergents, Chemistry and Indurtry, 1, 530, 1972.
- Lima, C. F.; Nome, F.; Zanette, First Evidence of Poly(ethylene oxide)-Mixed Sodium Dodecyl Sulfate/Sodium Phosphate Complexes, J. Coll. Surf. Sci., 189, 174, 1997.
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- a) Hunter, R. J., Introduction to Modern Colloid Science, Oxford University Press, Oxford, 1993.b) Hunter, R. J., Foundations of Colloid Science, vol I, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- Tadros, T. F., Surfactants in Agrochemicals, Surfactant Science Series, vol 54, Marcel Dekker, Inc., New York, 1994.
- Shinoda, K.; Nakagawa, T.; Tamamushi, B. & Isemura, T. Colloidal Surfactants: Some Physicochemical properties. Academic Press, New York, 1963.
- Ottewill, R. H., Surfactantes (Editor Th. F. Tadros), Academic Press, Inc., London, 1984.
- a) Evans, D. Fennell, Self-Organization of Amphiphiles. Langmuir, 4, 3, 1988.
 b) Hoffmann, Heinz and Ebert, Gerlinde, Surfactantes, Micelles and Fascinanting Phenomena. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27, 902, 1988. c) Rusling, James F. and Kumosinski, Thomas F, An Approximation to Hydrophobic Attraction for Molecular Dynamics of Self-Assembled Surfactants Aggregates, J. Phys. Chem., 99, 9241,1995. d) Gunnarsson, G., Jönsson, B., and Wennerström, H., Surfactant Association into Micelles. An Eletrostatic Approach. J. Phys. Chem., 84, 3114, 1980.
- Lindman, B. & Wennerström, H., Micelles. Physical Chemistry of Surfactant Sssociation. Physics Rep., 52, 01, 1979.
- Attwood, D. & Florence, A. T., Surfactant Systems: Their chemistry, pharmacy and biology, Chapman and Hall, London, 1983.
- Sudhölter, E. J. R.; van de Langkruis, G. B. & Engberts, et al, Recueil Review. Micelles. Structure and catalysis. Recueil Review, 99, 73, 1980
- Brown, W. B., Organic Chemistry, Saunders College Publishing, New York, 1995
- Tanford, C., The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes, 2 ^a Ed. John Wiley & Sons, New York, 1980.

- a) Sinoda, K. ; Hutchinson, E., J. Pseudo-Phase Separation Model for Thermodynamic Calculations on Micellar Solutions, J. of Phys. Chem., 66, 577, 1962. b) Shinoda, K.; Yamaguchi, N.; Carlsson, A., Physical Meaning of the Kraft Point: Observation of Melting Phenomenon of Hydrated Solid Surfactant at the Kraft Point. J. Phys. Chem. 93, 7216, 1989.
- Gu, T.; Sjöblom, J., Surfactant structure and its relation to the Kraft point, cloud point and micellization: somo empirical relathionships. J. Coll. And Surfaces, *64*, 39, 1992
- Stigter, D., On the Adsorption of Counterions at the Surface of Detergent Micelles, J. of Phys. Chem., 68,3603, 1964
- Menger, F. M., Multi-method characterization of micelles Surfactants in Solution, vol. 1, 347 (Editores: Mittal e Lindman), Plenum Press, New York, 1984
- Dill, K. A.; Flory, P. J. Molecular organization in micelles and vesicles, Proc. Natl. Acad. Csi. USA, 78, 676, 1981
- Fendler, J. H., Membrane Mimetic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1982.
- Anacker, E. W. Micelle Formation of Cationic Surfactants in Aqueous Media, Surfactant Science Series, vol 37, 203, Marcel Dekker, Inc., New York.
- 18. Bunton C. A.; Nome, F.; Quina, F. H.; Romsted, L. S., Ion Binding and at Charged Aqueous Interfaces. Acc. Chem. Res., 24, 357, 1991
- 19.a) van Os, N. M.; Daane, G. J.; Haandrikman, G., The Effect of Chemical Structure upon the Thermodinamics of Micelization of Model Alkylarenesulfonates. J. Coll. and Interf. Sci. 141, 199, 1991. b) Evans, D. F.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W., Ion Binding and Dressed Micells, J. Phys. Chem., 88, 6344, 1984.
- 20. Couper, A., Surfactans. (Editor Th. F. Tadros) Academic Press, Inc., London, 1983

- Scamehorn, John F., et al, Thermodinamic of Mixed Micelle Formation, J. Coll. Interf. Sci., 112, 438, 1986.
- 22. Aniansson, E. A. G., et al., Theory of the Kinetics of Micellar Equilibria and Quantitative Interpretation of Chemical Relasation Studies of Solutions of Ionic Surfactants, J. Phys. Chem., 80, 905, 1976.
- Corkill, J. M.; Goodman, J. F.; Robson, P. and Tate, J. R., Thermodinamic of Micelization of Alkylsulphinylalkanols, Trans. Faraday Soc., 63, 987, 1965
- 24. Burchfield, E. T.; Woolley E. M., Model for Thermodynamics of Ionic Surfactant Solutions. 1. J. Phys. Chem., 88, 2149, 1984
- Burchfield, E. T.; Woolley E. M., Model for Thermodynamics of Ionic Surfactant Solutions. 2. J. Phys. Chem., 88, 2155, 1984
- 26. Sarmiento, F.; del Rio, J. M.; Prieto, G.; Attwood, D.; Jones, M. N.; Mosquera, V., Thermordynamics of Micelle Formation of Chlorhexidine Digluconate, J. Phys. Chem, 99, 17628, 1995.
- 27. a) Schwuger, M. J.; Leiter, H. and Jost, F., Synergisms in binary surfactant mixtures. Colloid Polym. Sci. 266, 554, 1988. b) Hey, M. J.; MacTaggart, J. W. and Rochester, C. H. Enthalpies of Mixed-micelle Formation, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 81, 207, 1985.
- Holland, P. M., Rubing, D. N., Nonideal Multicoponent Mixed Micelle Model, J. Phys. Chem. 87, 1984, 1983.
- 29. Hill, R. M., Aplications of Surfactant Mixtures. Mixed Surfactant Systems, Ogino, K., Abe, M., Eds., Marcel Dekker, New York, 1993.
- Clint, J. H., J. Micellization of Mixed Nonionic Surface active Agents, Chem. Soc., 71, 1327, 1975.
- 31.a) Funasaki, N.; Hada, S., Surface Tension of Aqueous Solutions of Surfactant Mixtures. The Composition of Mixed Micelles. J. Phys. Chem., *83*, 2471, 1979.
 b) Harusawa, F.; Tanaka, M., Mixed Micelle Formation in Two-Phase Systems, J. Phys. Chem., *85*, 882, 1981

- 32. Scamehorn, J. F., An Overview of Phenomena Involving Surfactant Mixtures. Phenomena in Mixed Surfactant Systems, Scamehorn, J. F., Ed., American Chemical Society, Washington, 1986.
- 33. Scamehorn, J. F.; Rathman, J. F., Counterion Binding on Mixed Micelles. J. Phys. Chem., 88, 5807, 1984.
- 34. Chevalier, Y.;Guo, N. A.; Arnoud, I.; Petit-Ramel, M.; Gauthier, R.; Monnet, C.; Perchec, P. Solution Behavior of Dye-Surfactant Associations, J. Coll. Interf. Sci., 163, 334, 1994.
- Bronxton T., J. Phys. Org. Chem., The effect of mecelle in the hydrolysis, 7, 437, 1994
- 36. Engberts, Jan B. F. N.; Witte, F. W., Pertubation of SDS and CTAB Micelles by Complexation with Poly(ethylene oxide) and Poly(propylene oxide), J.Org. Chem., 52, 4767, 1987.
- 37.a) Ruzza, A.; Minatti, E.; Froehner, S.; Zanette, D. Quantitative treatment of Ketal Hydrolysis in Aqueous Solutions Containg Polymer-Surfactant Complexes Using a Pseudophase Kinectic Model, J. Phys. Chem. 98, 12361, 1994. b) Zanette, D.; Froehner, S.; Minatti, E.; Ruzza, A., Effects of Polymer and Salt Concentrations on Ketal Acid Hydrolysis in Solutions of Sodium Dodecyl Sulfate and Poly(vinyl pyrrolidone) or Poly(ethylene oxide), Langmuir, 13, 659, 1997.
- 38. McIntire, G. L., Micelles in Analytical Chemistry, CRC, 21, 257,1980.
- Tascioglu, S., Micellar Solutions as Reaction Media, Tetrahedron, 52, 11113, 1996.
- 40. a) Fescura, V., Estudo da Reação de Hidrólise de Ésteres Arílicos e Anidrido Benzóico em Presença de Dodecanoato de Sódio e Sulfobetaínas Tese (Dr. Química) Curso de Pós-Graduação em Química, UFSC, 1995. b) Marconi, D., Efeitos de Micelas Aniônicas Funcionais e Inertes e de Pré-Agregados Micelares sobre as Reações de Hidrólise do Anidrido Benzóico e de Alcanoatos de 2,4-Dinitrofenila, Tese (Dr. Química) Curso de Pós-Graduação em Química, UFSC,

1995. c) Fronhener, S. Efeitos de Micelas Funcionais de Decilfosfato de Sódio sobre a Hidrólise Ácida de Acetais, Diss. (M. Sci.), Curso de Pós-Graduação em Química, UFSC, 1995.

- 41. a) Bunton, C. A.; Romsted, L. S.; Savelli, G., Test of the pseudophase model of micellar catalysis: Its partial failure.J. Americam Chem. Sci., *101*, 1253, 1979.
 b) Bunton, C. A. Reactions kinectics in aqueous surfactant solutions. Science, *20*,1, 1979.
- Berezin, I. V.; Martinek, K.; Yatsimirskii, A. Physicochemical Foundations of Micellar CatalysisK. Russ. Chem. Reviews, 42, 787, 1973
- Menger, F.M.; Portnoy, C.E., On the Chemistry of Reactions Proceeding inside Molecular Aggregates. J. American Chem. Sci., 89, 4698, 1967.
- 44. Ronsted, L. Micellization Solubilization and microemulsions, vol 2, Plenum Press, New York, 1977.
- 45. Quina, F.; Chaimovich, H., Ion exchange in micellar solutions. I. conceptual framework for ion change in micellar solutions, J. Phys. Chem., *83*, 1844, 1979.
- 46. a) Goddard, E. D., Polymer/surfactant interaction, J. Soc. Cosmet. Chem., 41, 23, 1990. b) Rosen, M. J., (Editor), Surfactants in Emerging Tecnologies, Surfactant Science Series, 26, Marcel Dekker, New York, 1987. b) Gilanyi, T.; Wolfram, E., Interactions of Ionic surfactants with polymers in aqueous solutions, Colloids and Surfaces, 3, 181, 1981.
- 47. a) Benkhira, A.; Franta, E.; François, J., Interactions of Poly(1,3-dioxolane) and Sodium Dodecyl Sulfate, J. Coll. Interf. Sci., *164*, 428, 1994. b) Witte, F. M.; Buwalda, P. L.; Engberts, J. B. F. N., Micelle-polymer complexes as studied by ESR spin probe technique, Colloid & Polymer Science, *256*, 42, 1987.
- 48. Jones, M. N., The Interaction of Sodium Dodecyl Sulfate with Polyethylene Oxide, J. Coll. Interf. Sci., 23, 36, 1967.
- 49. Schwuger, M. J., Mechanism of Interaction between Ionic Surfactants and Polyglycol Ethers in Water, J. Coll. Interf. Sci., 43, 491, 1971.

- 50. Cabane, B.; Duplessix, R., Organization of surfactant micelles adsorbed on a polymer molecule in water: a neutron scattering study, J. Physique, 43, 1529, 1982.
- 51. Nagarajan, R., Ruckenstein, E., Critical Micelle Concentration: A Transition Point for Micellar Size Distribution, J. Coll. Intef. Sci., 60, 221, 1977.
- 52. François, J., Dayantis, J., Sabbadin, Hydrodynamical behaviour of the poly(ethylene oxide)-sodium dodecylsulphate complex, J., Eur. Polym. J., 21, 165, 1985.
- 53. Brackman, J. C., Engberts, J. B. F. N., The Effect of Surfactant Headgroup Charge on Polymer-Micelle Interaction, J. coll. Interf. Sci., *132*, 250, 1989.
- 54. Xia, J.; Dubin, P. L.; Kin, Y., Complex Formation between Poly(oxyethylene) and Sodium Dodecyl Sulfate Micelles: Light Scattering, Electrophoresis, and Dialysis Equillibrium Studies, J. Phys. Chem. 96 6805, 1992
- 55. Dubin, P. L.; Gruber, J. H.; Xia, J.; Zhang, H., The Effect of Cations on the Interaction between Dodecylsulfate Micelles and Poly(Ethyleneoxide), J. Coll. Interf. Sci., 148, 35, 1992.
- Witte, F. M., Engberts, J. B. F. N., Synthesis and Vesilce Formation of Identicaland Mixed-Chain Di-n-alkyl Phosphate Amphiphiles, J. Org. Chem., 52, 4767, 1987.
- 57. Murata, M., Arai, H., The Interaction Between Polymer and Surfactant: the Effect of Temperature and Sodium Dodecyl Sulfate, J. Coll. Interf. Sci., 44, 475, 1973.
- 58. Bahadur, P.; Sastry, N. V.; Rao, Y. K., Interaction Studies of Styrene-Ethylene Oxide Block Copolymers with Ionic Surfactant in Aqueous Solution, Colloids and Surfaces, 29, 343, 1988.
- 59. Goddard, E. D., Polymer-Surfactant Interaction Part I. Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins, Goddard, E. D., Ananthapadmanabhan, K. P., Eds., CRC Press, Boca Raton, 1993.
- 60. Minatti, E., Zanette, D., Colloids and Surfaces, 113, 237, 1996.

- 61. Zanrtte, D. et al., Colloids and Surfaces, 108, 91, 1996.
- 62. Robb, I. D., Polymer Surfactant Interactions. Anionic Surfactants, Lucassen-Reynders, E. H., Ed., Marcel Dekker, New York, 1981.
- Hua, X. Y.; Rosen, M. J., Synergism in Binary Mixtures of Surfactants, J. Coll. Interf. Sci., 90, 212, 1982.
- Olteanu, M.; Mandru, I., Mixed Solutions of Cationic and Nonionic Surfactants, J. Coll. Interf. Sci., *106*, 247, 1985.
- 65. Moroi, Y.; Akisada, H.; Saito, M.; Matuura, R., Interaction betrween Ionic Surfactants and Polyethylene Oxide in Relation to Mixed Micelle Formation in Aqueous Solution, J. Coll. Interf. Sci., 61, 233, 1977.
- 66. Froehner, S.; Nome, F.; Zanette, D.; Bunton, C. A., Micellar-mediated general acid catalysed acetal hydrolysis. Reactions in comicelles, J.Chem. Soc., Perkin Trans., 2, 673, 1996.
- 67. Ruzza, A.; Walter, Maria R. K.; Nome, F.; Zanette, D., Effects of Monoalkyl Phosphate upon the Acid Hydrolysis of Dioxolanes, J. Phys. Chem., 96, 1463, 1992.
- Imokawa, G.; Tsutsumi, H., Surface Activity and Cutaneous Effects of Monoalkyl Phosphate Surfactants, J. American Oil Chem. Soc., 55, 839, 1978.
- 69. Lianos, P.; Lang, J., Static and Dynamic Properties of Sodium p-(1-Propylnonyl)benzenesulfonate Micelles, J. Coll. Interf. Sci., *96*, 222, 1983.
- 70. Arakawa, J.; Pethica, B. A., Micellization in Aqueous Solution of Monoalkyl Phosphates Salts. J. Coll. Interf. Sci., 75, 441, 1980.
- 71. Lehmkuhl, A., Desenvolvimento, testes e aplicações de um sistema termostatizado para medidas de tensão superficial de surfactantes. Tese (Dr. Química) Curso de Pós-Graduação em Química, UFSC, 1998.
- 72. Ronsted, L. S.; Zanette, D., Quantitative Treatment of Indicator Equilibria in Micellar Solutions of Sodium Decyl Phosphate and Sodium Lauryl Sulfate, J. Phys. Chem., 92, 4690, 1988.

73. Mukerjee, P.; Mysels, K. J., "Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactants System." National Bureau of Standards, Washinton, DC, 1971.

74. Lisse, E. A.; Albuin, E., J. Coll. Interf. Sci. 105, 1, 1985.

- 75. Lima, C. F.; Nome, F.; Zanette, The Absence of Conventional Polymer-Surfactant Interaction between Sodium Monodecyl Phosphate and Poly(ethylene Oxide): Conductivity and Kinectic Evidence, J. Coll. Surf. Sci., 187, 396, 1997.
- 76. Breuer, M.M.; Robb, I. D., Interactions between macromolecules and detergents, Chemistry and Indurtry, 1, 530, 1972.
- Lima, C. F.; Nome, F.; Zanette, First Evidence of Poly(ethylene oxide)-Mixed Sodium Dodecyl Sulfate/Sodium Phosphate Complexes, J. Coll. Surf. Sci., 189, 174, 1997.