

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICO QUÍMICA

EFEITO DE ADITIVOS EM MICELAS CATIONICAS

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SANTA CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
"MESTRE EM CIÊNCIAS"

CLÉLIA REJANE ANTÔNIO BERTONCINI

FLORIANÓPOLIS-SC

NOVEMBRO DE 1989

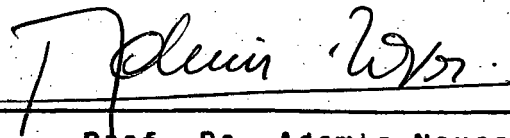
EFEITO DE ADITIVOS EM MICELAS CATIONICAS

Gléila Rejane Antônio Bertoncini

Esta tese foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e membros da banca examinadora.



Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera
Orientador

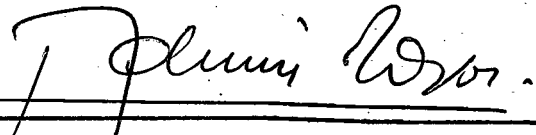


Prof. Dr. Ademir Neves
Coordenador

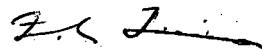
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera



Prof. Dr. Ademir Neves



Prof. Dr. Frank Quina

Aos meus pais Laudelino e
Bernadete e ao meu marido César

AGRADECIMENTOS

Ao professor Faruk Nome por sua orientação segura, dedicação e incentivo.

Ao professor Clifford A. Bunton pela sua colaboração e apoio.

Aos professores e colegas do laboratório pela colaboração e incentivo.

Ao professor Valdir Rosa Correia pela colaboração e amizade.

Aos colegas do curso de Pós-Graduação e em especial a Terezinha e ao Ângelo pelo apoio moral e amizade.

As bibliotecárias Diva e Beatriz pela presteza e atenção.

A CAPES e GNPq pelo apoio financeiro.

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO

1.1. Objetivos.....	1
1.2. Micelas.....	2
1.2.1. Definição e importância.....	2
1.2.2. Processo de formação e algumas propriedades.....	3
1.2.3. Modelos e estrutura.....	9
1.2.4. Potencial de superfície.....	13
1.2.5. Efeito de micelas em velocidade de reações.....	19
1.2.6. Efeito da adição de n-butanol.....	25
1.3. Sistema em estudo.....	30
1.3.1. Esquema cinético.....	30
1.3.2. Sítio de reação.....	31
1.3.2. Efeito do tamanho do grupo da cabeça.....	32

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes.....	34
2.1.1. Brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr).....	34
2.1.2. Brometo de cetiltriethylamônio (CTEABr).....	34
2.1.3. Hidróxido de cetiltriethylamônio (CTEAOH).....	34
2.1.4. Etilxantato de potássio.....	35
2.1.5. Xantato de cetiltrimetilamônio.....	35
2.1.6. Cloreto de cetiltrimetilamônio (CTACl).....	36
2.1.7. β -naftalenossulfonato de metila (β -MeONs).....	36
2.1.8. Outros reagentes.....	37
2.1.9. Solventes.....	38
2.2. Métodos experimentais.....	38

2.2.1. Determinação da concentração de Cl^- e Br^-	38
2.2.2. Determinação de CMC e α	38
2.2.3. Determinação da constante de incorporação do β -MeONs..	39
2.2.4. Determinação da constante de ligação do n-butanol.....	41
2.2.5. Cinéticas.....	42
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
3.1. CMC e α dos detergentes CTEABr e CTEAOH em água.....	43
3.2. CMC e α dos detergentes CTEABr e CTEAOH em soluções aquosas de n-butanol.....	47
3.3. Efeito da adição de n-butanol na reação de Br^- com β -MeONs em micelas catiônicas.....	55
3.3.1. Concentração de íons brometo na superfície micelar....	56
3.3.2. Constante de ligação do substrato.....	58
3.3.3. Constante de velocidade da reação espontânea.....	60
3.3.4. Constante de ligação do n-butanol.....	63
3.3.5. Modelo cinético.....	64
3.4. Efeito da adição de NaBr na reação de Br^- com β -MeONs em micelas catiônicas na presença de n-butanol.....	69
3.4.1. Constantes de velocidade.....	69
3.4.2. Tratamento matemático.....	74
4. CONCLUSÕES.....	78
REFERÊNCIAS.....	79
APÊNDICES.....	84

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - Algumas propriedades de soluções aquosas de detergente.....	4
FIGURA 2 - Representação esquemática do processo de formação da micela.....	5
FIGURA 3 - Modelo de micela esférica de Hartley.....	10
FIGURA 4 - Representação esquemática das regiões de uma micela esférica de acordo com o modelo de Stigter.	11
FIGURA 5 - Modelo de micela de Menger e Doll.....	12
FIGURA 6 - Representação esquemática da dupla camada difusa, segundo o modelo de Gouy-Chapman.....	15
FIGURA 7 - Representação esquemática da dupla camada difusa, segundo o modelo de Stern.....	16
FIGURA 8 - Variação do potencial de acordo com o modelo de Stern.....	17
FIGURA 9 - Representação esquemática de uma parte superficial da micela mista de detergente e álcool.....	27
FIGURA 10 - Tensão superficial versus concentração do CTEABr em água, a 25°C.....	43

- FIGURA 11 - Condutividade específica versus concentração dos detergentes CTEABr e CTEAOH em água, a 25°C..... 44
- FIGURA 12 - Gráfico da condutância específica versus concentração do CTEABr em soluções aquosas de n-butanol na faixa de 0 a 0,9M, a 25°C..... 48
- FIGURA 13 - Gráfico da condutância específica versus concentração do CTEAOH em soluções aquosas de n-butanol na faixa de 0 a 0,9M, a 25°C..... 49
- FIGURA 14 - Efeito da adição de n-butanol sobre a concentração micelar crítica dos detergentes CTEABr e CTEAOH..... 50
- FIGURA 15 - Variação do grau de ionização micelar em função da concentração do CTEABr em soluções aquosas de n-butanol na faixa de 0 a 0,9M..... 51
- FIGURA 16 - Efeito da adição de n-butanol sobre o grau de ionização micelar dos detergentes CTEABr e CTEAOH..... 52
- FIGURA 17 - Efeito da adição de n-butanol sobre as constantes de velocidade de primeira ordem observadas para a reação de Br⁻ com β-MeONs em 0,03M de CTABr e CTEABr, a 25°C..... 55
- FIGURA 18 - Efeito da adição de CTADMs sobre a absorvância do β-MeONs a 236 nm, em água e em soluções de n-butanol 0,4, 0,6, 0,9M, a 25°C..... 58

- FIGURA 19 - Efeito da adição de n-butanol sobre as constantes de velocidade observadas para a reação de hidrólise espontânea do β -MeONs em 0,03 M de $[CTA]^+$, a 25°C..... 61
- FIGURA 20 - Solubilidade do n-butanol em água e em soluções aquosas de CTEABr..... 63
- FIGURA 21 - Efeito da adição de NaBr nas constantes de velocidade observadas para a reação de β -MeONs com Br^- em 0,03M de CTABr e CTEABr em água e em soluções de n-butanol 0,2, 0,4, 0,6 e 0,8 M, a 25°C..... 72

INDICE DE TABELAS

TABELA 1 - Valores de CMC e α para o CTEABr e CTEAOH em soluções aquosas na faixa de 0 a 0,9 M de n-butanol, a 25°C.....	53
TABELA 2 - Valores de larguras de pico à meia altura do ^{81}Br em 0,03 M de CTABr em água e em presença de n-butanol, a 25°C.....	54
TABELA 3 - Valores de β para o CTABr e CTEABr em soluções aquosas na faixa de 0 a 0,9 M de n-butanol, a 25°C.....	57
TABELA 4 - Valores da constante de ligação do β -MeONs à micelas de CTAMs em função da concentração de n-butanol, a 25°C.....	59
TABELA 5 - Constantes de velocidade de primeira ordem observadas para a reação de Br^- com β -MeONs em 0,03M de CTABr e CTEABr, corrigidas a partir dos valores de constantes de hidrólise espontânea do substrato em água e na presença de n-butanol, a 25°C.....	62
TABELA 6 - Valores de R e k_m obtidos para a reação de Br^- com β -MeONs em 0,03 M de CTABr e CTEABr em soluções aquosas na faixa de 0 a 0,9 M de n-butanol.....	68

- TABELA 7 - Constantes de velocidade de primeira ordem observadas para a reação de β -MeONs com Br^- em 0,03M de CTABr na presença de NaBr em água e em soluções aquosas de n-butanol, a 25°C..... 70
- TABELA 8 - Constantes de velocidade de primeira ordem observadas para a reação de β -MeONs com Br^- em 0,03M de CTEABr na presença de NaBr em água e em soluções aquosas de n-butanol, a 25°C..... 71
- TABELA 9 - Valores de percentual de aumento das constantes de velocidade de primeira ordem observadas para a reação de β -MeONs com Br^- em 0,03 M de CTABr e CTEABr na presença de NaBr em água e em soluções aquosas de n-butanol, a 25°C..... 73
- TABELA 10 - Valores de k_m e K para a reação de β -MeONs com Br^- em sistemas micelares contendo 0,03M de CTABr e CTEABr em água e em soluções aquosas de n-butanol na presença de NaBr, a 25°C..... 76

ÍNDICE DE APÊNDICES

APÊNDICE 1 - Tensão superficial do CTEABr em água, a temperatura ambiente.....	94
APÊNDICE 2 - Condutividade específica do CTEABr em água, a 25 °C.....	95
APÊNDICE 3 - Condutividade específica do CTEAOH em água, a 25 °C.....	96
APÊNDICE 4 - Condutividade específica do CTEABr em solução aquosa de n-butanol 0,1 N, a 25 °C.....	97
APÊNDICE 5 - Condutividade específica do CTEABr em solução aquosa de n-butanol 0,2 N, a 25 °C.....	98
APÊNDICE 6 - Condutividade específica do CTEABr em solução aquosa de n-butanol 0,3 N, a 25 °C.....	99
APÊNDICE 7 - Condutividade específica do CTEABr em solução aquosa de n-butanol 0,4 N, a 25 °C.....	100
APÊNDICE 8 - Condutividade específica do CTEABr em solução aquosa de n-butanol 0,5 N, a 25 °C.....	101
APÊNDICE 9 - Condutividade específica do CTEABr em solução aquosa de n-butanol 0,6 N, a 25 °C.....	102
APÊNDICE 10 - Condutividade específica do CTEABr em solução aquosa de n-butanol 0,7 N, a 25 °C.....	103
APÊNDICE 11 - Condutividade específica do CTEABr em solução aquosa de n-butanol 0,9 N, a 25 °C.....	104

APÊNDICE 12 - Condutividade específica do CTEAOH em solução aquosa de n-butanol 0,1 N, a 25 °C.....	105
APÊNDICE 13 - Condutividade específica do CTEAOH em solução aquosa de n-butanol 0,2 N, a 25 °C.....	106
APÊNDICE 14 - Condutividade específica do CTEAOH em solução aquosa de n-butanol 0,3 N, a 25 °C.....	107
APÊNDICE 15 - Condutividade específica do CTEAOH em solução aquosa de n-butanol 0,4 N, a 25 °C.....	108
APÊNDICE 16 - Condutividade específica do CTEAOH em solução aquosa de n-butanol 0,5 N, a 25 °C.....	109
APÊNDICE 17 - Condutividade específica do CTEAOH em solução aquosa de n-butanol 0,6 N, a 25 °C.....	110
APÊNDICE 18 - Condutividade específica do CTEAOH em solução aquosa de n-butanol 0,7 N, a 25 °C.....	111
APÊNDICE 19 - Condutividade específica do CTEAOH em solução aquosa de n-butanol 0,9 N, a 25 °C.....	112
APÊNDICE 20 - Constantes de velocidade de primeira ordem observadas para a reação de β -MeONs com X^- (X= Cl, Br) em 0,03 M de CTAGI na presença de NaBr em soluções aquosas na faixa de 0 a 0,8 M de n-butanol, a 25 °C.....	113
APÊNDICE 21 - Programa para calcular os valores do grau de ionização micelar do CTEABr.....	114

RESUMO

Micelas catiônicas de brometo e hidróxido de cetiltriethylamônio (CTEABr e CTEAOH) têm suas propriedades físico-químicas afetadas pela adição de n-butanol. Através de medidas de condutividade, a 25°C, foram determinados os valores de CMC e α destes detergentes, em soluções aquosas na faixa de 0 a 0,9M de n-butanol. A CMC diminui em baixas concentrações e aumenta em altas concentrações do álcool, enquanto que o valor de α aumenta continuamente com a adição de n-butanol.

Os efeitos da adição de n-butanol e brometo de sódio nas propriedades catalíticas de micelas de CTABr e CTEABr, a 25°C, foram estudados através de medidas de constantes de velocidade de primeira ordem para a reação de β -naftalenossulfonato de metila com íon brometo, sendo que a velocidade da reação diminui com a adição de n-butanol, mas aumenta com a adição de NaBr.

Os dados cinéticos obtidos podem ser explicados considerando que: i) a concentração de contra-íons reativos na superfície micelar não é constante; ii) a constante de ligação do substrato à micela depende da concentração de n-butanol; iii) existe uma constante de velocidade para a decomposição espontânea do substrato e iv) a constante de ligação do n-butanol à micela é descrita através de uma constante de distribuição de valor $K=1M^{-1}$.

Feitas estas considerações, foram calculados valores de $k_m = 9,1 \times 10^{-4} s^{-1}$ para o CTABr e $k_m = 13,8 \times 10^{-4} s^{-1}$ para o CTEABr. Estes valores de k_m ajustam perfeitamente os dados experimentais, desde que um fator de correção para a diluição do n-butanol na pseudofase micelar e a variação do valor de α com a adição de n-butanol e/ou NaBr sejam levados em consideração.

ABSTRACT

Addition of n-butanol affects the physico-chemical properties of cationic micelles of both hexadecyltriethylammonium bromide (CTEABr) and hydroxide (CTEAOH). The cmc and α values of these detergents were determined by conductivity measurements, at 25 °C, in the presence of n-butanol. While the α value increases with addition of n-butanol, the cmc value goes through a minimum at $[\text{BuOH}] = 0.3 \text{ M}$ and increases with the n-butanol concentration.

The effects of n-butanol and sodium bromide in the reaction of bromide ions with naphthalene-2-sulfonate methyl ester in cationic micelles of CTABr and CTEABr were examined, at 25 °C. Addition of n-butanol slows down the reaction, but addition of NaBr increase the observed rate constant.

The concentration of reactive counterion in the micellar phase was determined by conductometry or from Langmuir type adsorption isotherms. The binding constant of n-butanol to the micelles was determined by solubility measurements.

The kinetic data were treated with the pseudophase ion exchange model (PIE) and good fits to the experimental data were obtained, only if a correction factor due dilution of the micellar phase by n-butanol and the variation of the degree of reactive counterion due to addition of n-butanol and NaBr were taken into account.

Values of the first order rate constants in the micellar pseudophase, k_m , of $9.1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ and $13.8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ were obtained in CTABr and CTEABr, respectively. These values are in agreement with previously reported values of k_m in the absence of n-butanol.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CTABr - brometo de cetiltrimetilamônio

CTACl - cloreto de cetiltrimetilamônio

GTEABr - brometo de cetiltriethylamônio

GTEAOH - hidróxido de cetiltriethylamônio

GTAOMs - mesilato de cetiltrimetilamônio

$(CTA)_2SO_4$ - sulfato de cetiltrimetilamônio

TTA^+ - íon tetradeciltrimetilamônio

β -MeONs - β -naftalenossulfonato de metila

BuOH - n-butanol

PIE - Modelo de pseudofase com troca iônica

GMC - Concentração micelar crítica

α - grau de ionização micelar

γ - tensão superficial

L_s - condutância específica

D_n - concentração de detergente micelizado

D_t - concentração total de detergente em solução

ψ - potencial elétrico

Φ - potencial de adsorção específica

$K_{X/Y}$ - constante de troca iônica

K_s - constante de ligação do substrato à micela

K - constante de ligação do n-butanol à micela

K - constante de ligação do íon brometo à micela

k_{ψ} - constante de velocidade de primeira ordem observada

k_{2m} - constante de velocidade de segunda ordem na fase micelar

k_{2v} - constante de velocidade de segunda ordem na fase aquosa

k_m - constante de velocidade de primeira ordem na fase micelar

k_0 - constante de velocidade de decomposição espontânea do β -MeONs

\bar{v} - volume molar do monômero na micela

1. INTRODUÇÃO

1.1. OBJETIVOS

O principal propósito deste trabalho é estudar os efeitos da adição de n-butanol e brometo de sódio em sistemas micelares de detergentes catiônicos, tendo em vista que estes aditivos podem alterar a estrutura da superfície micelar, permitindo a obtenção de importantes informações sobre as propriedades físico-químicas e catalíticas das micelas. No estudo das propriedades físico-químicas, foram determinados o grau de ionização micelar (α) e a concentração micelar crítica (CMC) dos detergentes CTEABr e CTEADH em água e em soluções aquosas contendo n-butanol, utilizando-se o método da condutância específica. Um substrato neutro, β -naftalenossulfonato de metila, foi selecionado para a obtenção de dados cinéticos em micelas de CTABr e CTEABr e, NaBr foi adicionado ao meio reacional a fim de avaliar o efeito da adição de sal nas constantes de velocidade da reação. Generalizando, acreditamos que o trabalho desenvolvido permitirá:

— Avaliar quantitativamente os efeitos da adição de n-butanol nas propriedades físico-químicas e constantes de velocidade em micelas catiônicas.

— Aumentar a compreensão a respeito de fatores capazes de modificar o potencial na superfície micelar, tais como: adição de álcoois moderadamente hidrofóbicos, adição de sais e, aumento do tamanho do grupo da cabeça do detergente.

— Analisar a validade do modelo de pseudofase com troca iônica (PIE) em diferentes condições experimentais.

1.2. MICELAS

1.2.1. DEFINIÇÃO e IMPORTÂNCIA

As micelas são agregados moleculares dinâmicos formados espontaneamente em água que, em geral, apresentam diâmetro entre 30 a 40 Å e contém 50 a 100 monômeros de detergente. Os detergentes são moléculas que possuem duas regiões distintas: uma hidrofóbica formada por uma longa cadeia contendo de 8 a 18 átomos de carbono, chamada "cauda", e, uma outra hidrofílica formada por um grupo iônico ou polar sem carga, chamada "cabeça". Dependendo da natureza do grupo da cabeça, o detergente pode ser classificado em catiônico, aniônico, não iônico ou neutro.¹⁻⁷

Nas micelas normais, a estrutura do agregado consiste de um núcleo apolar formado pelas caudas do detergente e na superfície situam-se os grupos hidrofílicos em contato com a água. Devido a esta dualidade estrutural, as micelas têm a capacidade de solubilizar substâncias insolúveis em água, são utilizadas como modelos de interfaces semelhantes às membranas biológicas e, constituem um meio especial para o estudo de reações químicas.⁸⁻¹²

Micelas naturais ocorrem em abundância e desempenham importantes funções nos organismos vivos. Por exemplo, lipídios (ésteres de ácidos carboxílicos), lipídios complexos (fosfolipídios, esfingolipídios, etc.), ácidos biliares, derivados do colesterol, lecitinas componentes de membranas e vários ácidos cólicos envolvidos na emulsificação de gorduras formam espécies

naturais de micelas.¹¹⁻¹⁴

O grande desenvolvimento no estudo de sistemas micelares deve-se em grande parte às aplicações das propriedades solubilizantes das soluções de detergente em diversos campos da indústria e da pesquisa. Assim, os detergentes são largamente utilizados como algicidas, desinfetantes, aditivos em alimentos e produtos farmacêuticos, agentes de flotação de minérios, na indústria metalúrgica e petroquímica e, ainda em processos de fotoquímica e conversão solar.^{1, 8, 14-18}

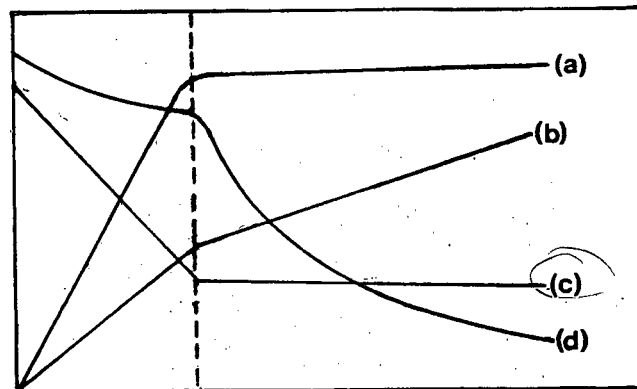
Por outro lado, o interesse por estudos do efeito da formação de micelas na reatividade química aumentou enormemente nos últimos 50 anos, principalmente a partir de um trabalho de Duystee e Grunwald,¹⁹ considerando que os agregados micelares podem ser usados como modelos de sistemas biológicos devido à suas propriedades catalíticas que em muitos aspectos são semelhantes à catálise enzimática.^{1, 19}

Atualmente, a utilização de micelas como modelos de interfaces inclui estudos de velocidade e equilíbrio de uma ampla variedade de reações em meio micelar e, permite detalhar a estrutura de diferentes tipos de associações coloidais, tais como micelas reversas,²⁰⁻²² vesículas naturais e sintéticas,²³⁻²⁴ microemulsões,^{25, 26} monocamadas e também cristais líquidos e polieletrólitos, incluindo proteínas e DNA.^{1, 2, 27}

1.2.2. PROCESSO de FORMAÇÃO e ALGUMAS PROPRIEDADES

Em soluções diluídas todo detergente iônico existe na forma de monômeros,¹ os quais atuam como eletrólitos fortes. A

agregação dos monômeros ocorre a partir de uma estreita faixa de concentração do detergente, denominada concentração micelar crítica (CMC).^{2,20} Cada detergente apresenta um valor específico de CMC, o qual é determinado por uma mudança brusca de suas propriedades físicas em solução aquosa (Figura 1).²⁰



Concentração

Figura 1 - Algumas propriedades de soluções aquosas de detergente:

- (a) pressão osmótica
- (b) condutância específica
- (c) tensão superficial
- (d) condutância equivalente

O valor da CMC de um detergente depende do comprimento da cadeia de hidrocarboneto,²⁰ da natureza do grupo hidrofílico³⁰ e contra-íon^{31,32} e da sua concentração.² A CMC é afetada ainda pela temperatura, pressão e pela presença de aditivos que podem ser incorporados às micelas.^{32,33}

A agregação espontânea é um processo altamente

cooperativo e este fenômeno deve-se exclusivamente à ação do efeito hidrofóbico,⁴ isto é, a alta coesão interna da água²⁴ promove, naturalmente a associação das caudas hidrofóbicas dos monômeros resultando na formação das micelas (Figura 2).^{4,25}

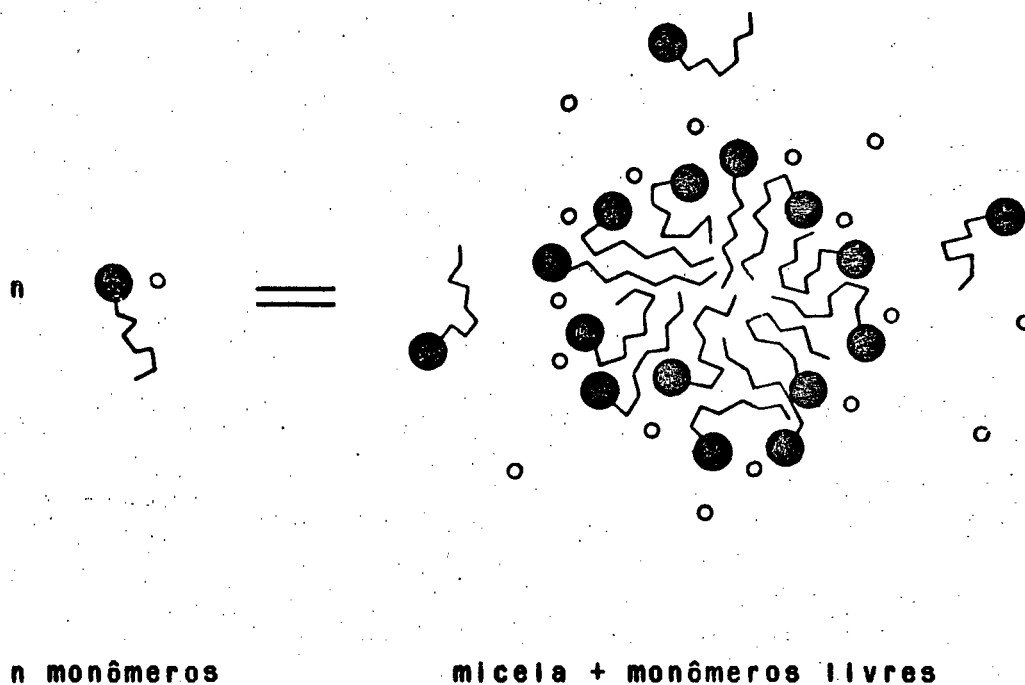


Figura 2 - Representação esquemática do processo de formação da micela.²⁵

A estabilidade, forma e tamanho da micela são resultantes de um delicado balanço entre o efeito hidrofóbico e a forte solvatação dos grupos hidrofílicos em contato com o meio aquoso.^{4,26}

Os agregados micelares são termodinamicamente estáveis, pois ocorre um decréscimo de energia livre resultante da desidratação das cadeias hidrocarbônicas para formarem o núcleo

hidrofóbico. É possível medir a energia livre de transferência do monômero da fase aquosa para as micelas a partir da energia livre de transferência de moléculas de hidrocarbonetos lineares da água para um solvente orgânico.³⁷

Micelas são sistemas altamente dinâmicos.^{38,39} Através de medidas de relaxação,³⁹ foi estimado que o tempo de permanência do monômero na micela é de aproximadamente 10^{-6} s, enquanto o tempo de dissolução da micela em monômeros deve ser maior do que 10^{-9} s.

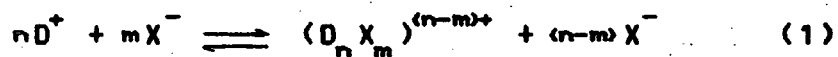
O tamanho da micela está geometricamente restrito ao fato de que deve ocorrer crescimento do agregado até o momento em que, simultaneamente, a área de contato hidrofóbico e a área de superfície por grupo de cabeça sejam máximas.^{6,40,41} Deste modo, um aumento da concentração de detergente conduz a um aumento do número de micelas, e não ao crescimento indefinido do agregado. O número de monômeros que constituem uma micela ou número de agregação médio, \bar{N} , tem sido determinado por técnicas de luminescência, velocidade de difusão e sedimentação, ressonância magnética nuclear, etc.. O valor de \bar{N} constitui um dado importante para a determinação do número de íons e do volume da região reativa da micela.^{30,42,43}

A maioria dos pesquisadores concordam com uma forma aproximadamente esférica para as micelas (Tópico 1.2.3), a qual se mantém até concentrações que excedem em uma ou duas ordens de grandeza a CMC do detergente.⁴⁴ Em concentrações maiores, dependendo da natureza do detergente, é possível que seja observada uma "segunda CMC", correspondente a uma mudança da forma esférica para uma forma aproximadamente cilíndrica, sendo que a adição de sal também pode favorecer tal transição.⁴⁴ Esta mudança

da forma geométrica é atribuída a uma diminuição da repulsão entre os grupos hidrofílicos, permitindo a formação de agregados maiores, porém com uma área superficial menor por molécula de detergente. Em concentrações ainda mais altas, os detergentes podem adquirir propriedades de cristais líquidos.^{2, 6, 12}

O fenômeno de formação de micelas pode ser descrito termodinamicamente por um modelo de "ação de massas" ou por um modelo de separação de fases (pseudofases).^{1, 4a}

No modelo de ação de massas^{7, 4b} são consideradas as etapas sucessivas da associação de monômeros para formar os agregados em uma solução homogênea. Este modelo é consistente com o fato de que as propriedades da solução mudam gradualmente na CMC, predizendo corretamente que a atividade do monômero decrece acima da CMC,^{4c} e permitindo incluir os contra-íons ligados no equilíbrio. A Equação (1) representa um equilíbrio formal do modelo de ação de massas, pois é a somatória do conjunto de etapas individuais que conduzem a formação do agregado.^{4d}



No modelo de separação de fases^{1, 6, 4e} também chamado de modelo de pseudofases, a CMC corresponde ao limite máximo de solubilidade do monômero na fase aquosa. Na CMC ocorre a "separação de uma pseudofase coloidal" constituída por agregados uniformemente distribuídos através da solução. Acima da CMC, a concentração de detergente na pseudofase micelar, $[D_n]$, é obtida pela diferença entre a concentração estequiométrica de detergente, $[D_1]$, e a concentração de monômeros não associados que

é considerada constante e igual a CMC (Equação 2).³⁸

$$[D_n] = [D_1] - \text{CMC} \quad (2)$$

Neste modelo considera-se que a atividade das moléculas de detergente não ligados à micela é constante acima da CMC e que existem mudanças descontínuas nas propriedades da solução na CMC. O modelo de pseudofase é, portanto inconsistente com o fato de que a atividade dos monômeros decresce ligeiramente acima da CMC e, por isso, é considerado termodinamicamente inválido.⁴⁰

Do ponto de vista formal,⁴⁰ o modelo de ação de massas é certamente o mais correto. Entretanto, ao considerar as etapas sucessivas de formação do agregado, o tratamento matemático torna-se muito complexo. Para torná-lo matematicamente tratável, uma série de simplificações é necessária, especialmente se o detergente for iônico. Por isso, o modelo de pseudofase, apesar de ser considerado termodinamicamente inválido, é largamente usado, pois o conceito simples de uma solução macroscopicamente homogênea, mas microscopicamente heterogênea, permite uma interpretação mais direta de propriedades micelares importantes. Por exemplo, a solubilização de moléculas orgânicas, a distribuição dos contra-íons entre as fases aquosa e micelar e o efeito de micelas na velocidade de reações são propriedades bem descritas por este modelo, indicando que a diferença de atividade do monômero deve ser pouco significativa.³⁵

Em modelos mais recentes, a variação de atividade do monômero com a CMC pode ser incorporada ao modelo de pseudofase.⁵⁰ Mesmo assim, propriedades micelares que dependem do tamanho e forma da micela, tais como, interações

intermicelares, viscosidade e aumento do tamanho da micela a altas concentrações de detergente, não podem ser tratadas em termos deste modelo, já que o volume total de micelas é considerado uma fase distinta. Contudo, a partir do tratamento descrito por Tanford em "O Efeito Hidrofóbico",⁶ é possível prever a forma da micela em função do número de agregação e descrever a formação de outros sistemas coloidais, como por exemplo, sistemas de bicamadas.^{40,51}

1.2.3. MODELOS e ESTRUTURA

Muitos modelos foram propostos para descrever a forma da micela bem como conciliar dados experimentais. Entre estes destacam-se os modelos esféricos de Hartley⁵² e de Stigter,⁵³ o laminar de McBain,⁵⁴ o cilíndrico de Harkins⁵⁵ e, mais recentemente, os modelos em forma de "cachos de uva" de Menger,^{56,57} de bloco de Fromhertz⁵⁸ e de rede cristalina de Dill-Flory.⁵⁹

A inexistência de um modelo de consenso deve-se à inconsistência entre dados obtidos por diferentes pesquisadores no sentido de detalhar questões importantes, tais como, o grau de penetração da água no interior da micela, o sítio de solubilização de moléculas orgânicas incorporadas e a flexibilidade das caudas do detergente.⁵⁷⁻⁶¹

No modelo proposto por Hartley (Figura 3),⁵² as cadeias parafínicas estão situadas no interior da micela e apresentam uma distribuição casual, enquanto as cabeças polares são forçadas a ficar na superfície, resultando numa

estrutura de forma aproximadamente esférica com superfície ligeiramente rugosa.

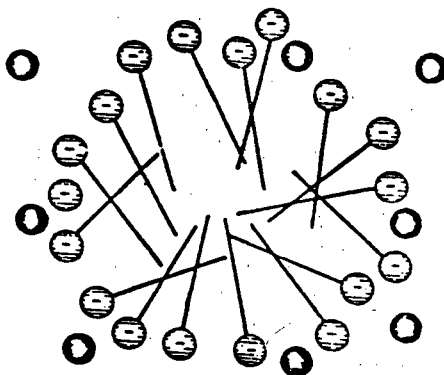


Figura 3 - Modelo de micela esférica de Hartley.

Stigter⁵⁹ propôs um modelo de micela esférica, bastante rígida, constituída de três regiões distintas: o núcleo, a camada de Stern e a dupla camada difusa de Gouy-Chapman (Figura 4). Neste modelo, o núcleo corresponde a uma região hidrofóbica, cujo raio é aproximadamente igual ao comprimento da cadeia do hidrocarboneto totalmente estendido. A camada de Stern é uma região que contém "n" cabeças do detergente e $(1-\alpha)n$ contra-íons hidratados, sendo que α é uma medida da distribuição dos contra-íons entre as fases micelar e aquosa. A dupla camada elétrica contém αn íons dissociados neutralizando a carga residual da micela. Para Stigter, a micela apresenta superfície lisa, o potencial na camada de Stern independe da força iônica e não ocorre penetração de água no interior da micela, sendo que até o metileno α da cadeia parafínica estaria "seco".

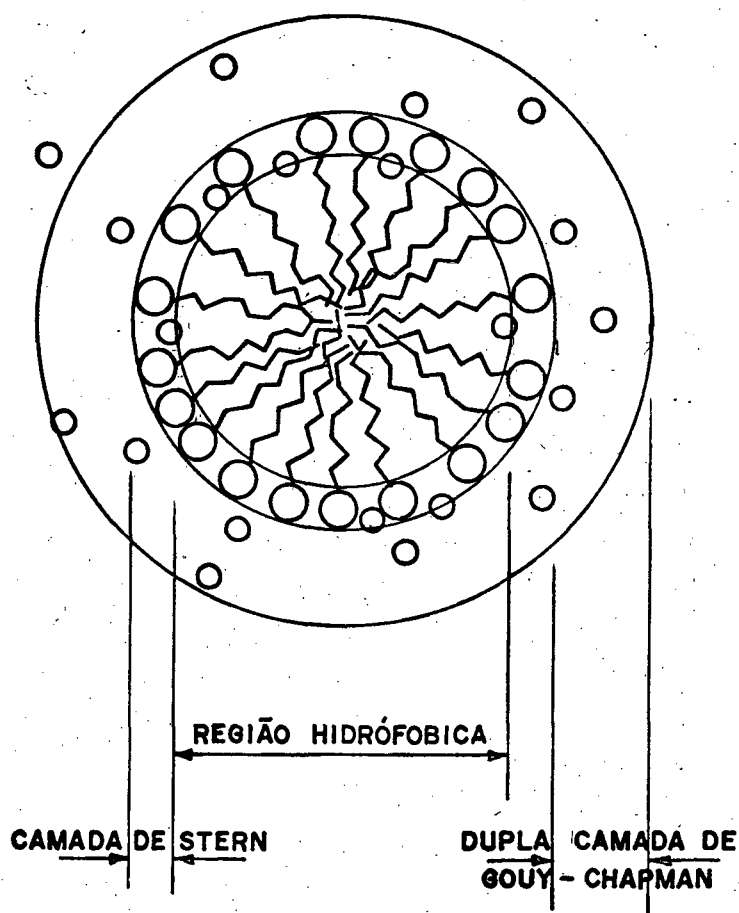


Figura 4 - Representação esquemática das regiões de uma micela esférica de acordo com o modelo de Stigter.

○ monômero: ○ contra-íon

Entre os modelos mais recentes, destaca-se o modelo de Menger & Doll (Figura 5).⁵⁷ Neste modelo, a forma da micela é aproximadamente esférica, mas sua superfície não é lisa e, existem espaços vazios entre as cadeias carbônicas que permitem o contato da água com qualquer grupo metileno da cauda do detergente, resultando

numa estrutura de micela porosa, solta, desordenada e flutuante.

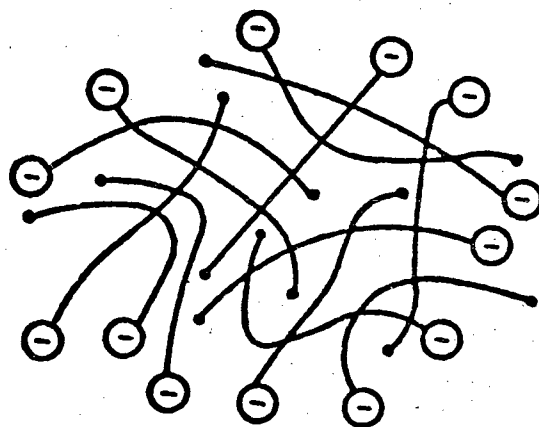


Figura 5 - Modelo de micela de Menger e Doll.⁵⁷

Os modelos de micela de Fromertz com estrutura de cuboide contendo blocos de monômeros e de Dill-Flory com núcleo estruturalmente organizado como uma rede cristalina e de superfície lisa constituem estruturas bastante divergentes do modelo de Menger, principalmente em relação à penetração da água e à flexibilidade das caudas.

A despeito das diferenças conflitantes entre os modelos citados, não há nenhuma influência de efeitos de estrutura no tratamento da reatividade micelar,⁵⁵ quando um modelo é discriminado do outro. Então, na ausência de um modelo inequívoco que represente a forma real da micela, os modelos mais frequentemente usados são o de Hartley por ser o mais consistente com os mais diversificados resultados experimentais e o modelo de Stigter que facilita a interpretação de modificações em várias propriedades micelares, tais como o efeito do tamanho do grupo da

cabeça e o efeito de aditivos (n-butanol e/ou NaBr) analisados nos Tópicos 1.2.8., 3.1.e 3.3. desta tese.

A atual estrutura da micela é um assunto de muitas discussões, mas a maioria dos autores assumem que elas são de forma aproximadamente esférica.^{1,25} O núcleo é formado por cadeias parafínicas orientadas de maneira aproximadamente radial com um certo grau de desorganização conferindo-lhe natureza líquida, como evidenciaram dados de microviscosidade.⁶² O interior da micela é "seco", mas pode ocorrer penetração de água até os primeiros três ou quatro grupos metílenos adjacentes aos grupos da cabeça. Na camada de Stern os grupos hidrofílicos interagem com contra-íons e moléculas de água. A bicamada de Gouy-Chapman contém os contra-íons restantes e se estende radialmente até a fase aquosa.^{35,63} O modelo de Hartley é o que melhor concorda com esta descrição, sendo por isso o mais citado na literatura.

1.2.4. POTENCIAL de SUPERFÍCIE

A adsorção e a reatividade de íons e moléculas na superfície de um eletrodo metálico são fenômenos que dependem da magnitude da diferença de potencial entre o metal e a solução.⁶⁴ A interface metal/solução constitui um modelo básico para analisar a influência do potencial de superfície nas propriedades de outras interfaces que apresentam superfícies carregadas, tais como, micelas iônicas, membranas biológicas, monocamadas, vesículas naturais e sintéticas, etc.⁶⁴⁻⁶⁶

A carga superficial da interface influencia a distribuição e a organização dos íons, próximos à superfície e no

melo aquoso, conduzindo à formação de uma dupla camada elétrica constituída de duas regiões: uma região interna que inclui íons adsorvidos, e uma região difusa na qual os íons se encontram distribuídos de acordo com a influência das forças elétricas e do movimento térmico.⁶⁵

O modelo de tratamento quantitativo mais simples da região difusa da dupla camada é o tratamento desenvolvido por Gouy e Chapman,⁶⁵ que se baseia nas seguintes suposições:

1) A superfície é suposta plana, de extensão infinita e com cargas distribuídas de maneira uniforme:

2) O solvente influencia a dupla camada somente através de sua constante dielétrica, que tem o mesmo valor através de toda a região difusa:

3) A superfície apresenta potencial elétrico ψ_0 , o qual decresce exponencialmente para um valor ψ a uma distância x da superfície, no caso da solução de um eletrólito isolado, simétrico e de carga z .

4) Os íons da região difusa são considerados cargas puntiformes distribuídas de acordo com as equações de Boltzmann:

$$n^+ = n_0 e^{(-ze\psi/KT)} \quad \text{e} \quad n^- = n_0 e^{(+ze\psi/KT)} \quad (3)$$

onde, n^+ e n^- são os números de íons positivos e negativos por unidade de volume, em pontos nos quais o potencial é ψ (isto é, onde a energia potencial elétrica é $ze\psi$ e $-ze\psi$, respectivamente), n_0 representa a correspondente concentração de cada espécie iônica na solução, e é a carga do elétron, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

A Figura B mostra a distribuição dos íons na dupla

camada difusa, segundo o modelo de Gouy-Chapman, para uma superfície carregada positivamente.

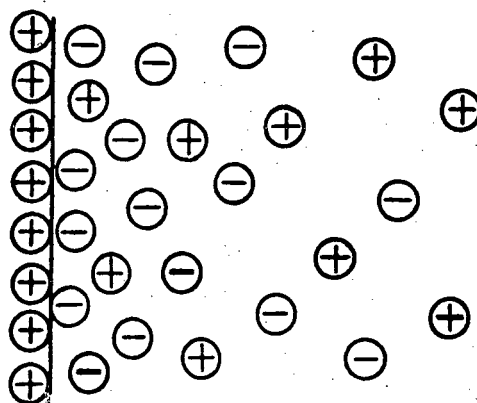


Figura 6 - Representação esquemática da dupla camada elétrica difusa, segundo o modelo de Gouy-Chapman.

Admitindo as seguintes condições de contorno: $\psi = \psi_0$ quando $x=0$, $\psi=0$ e $d\psi/dx=0$ quando $x=\infty$, o potencial em cada ponto da superfície é dado por:

$$\psi = \psi_0 e^{-\kappa x} \quad (4)$$

onde

$$\kappa = \left[\frac{8 \pi n_0 (z e_0)^2}{\epsilon k T} \right]^{1/2} \quad (5)$$

O modelo de Gouy-Chapman, considerando os íons da dupla camada como cargas puntiformes, torna-se inaplicável a altas concentrações de detergente, porque através de suas equações poderia ser calculado um número de contra-íons presentes na superfície carregada muito superior aquele realmente permitido,

se considerarmos o tamanho finito dos íons. Além disso, o raio de hidratação dos íons limita a fronteira interna da parte difusa da dupla camada, já que o centro de um íon só pode se aproximar de uma superfície carregada, até uma distância correspondente a seu raio de hidratado.^{64,65}

Stern propôs um modelo no qual a dupla camada se divide em duas partes, separadas por um plano (o plano de Stern), localizado a uma distância a da superfície carregada, idêntica ao raio do íon hidratado (Figura 7).⁶⁴

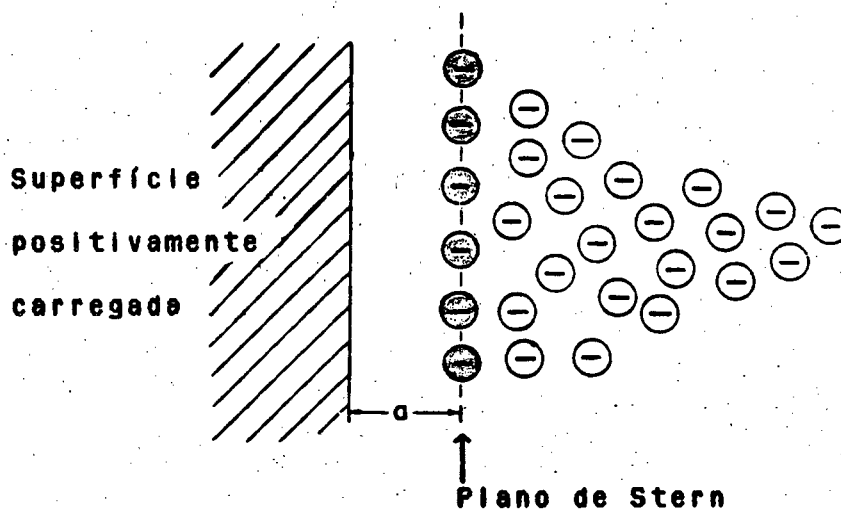


Figura 7 - Representação esquemática da dupla camada elétrica difusa, segundo o modelo de Stern.⁶⁴

A principal consequência do modelo de Stern é uma variação diferenciada do potencial através da interface eletrificada: O potencial ψ_0 (potencial na superfície carregada) varia linearmente através da camada de Stern até ψ_s (potencial de Stern) e, decresce exponencialmente de ψ_s até zero conforme o tratamento de Gouy-Chapman para a camada difusa.^{64,65} (Figura 8).

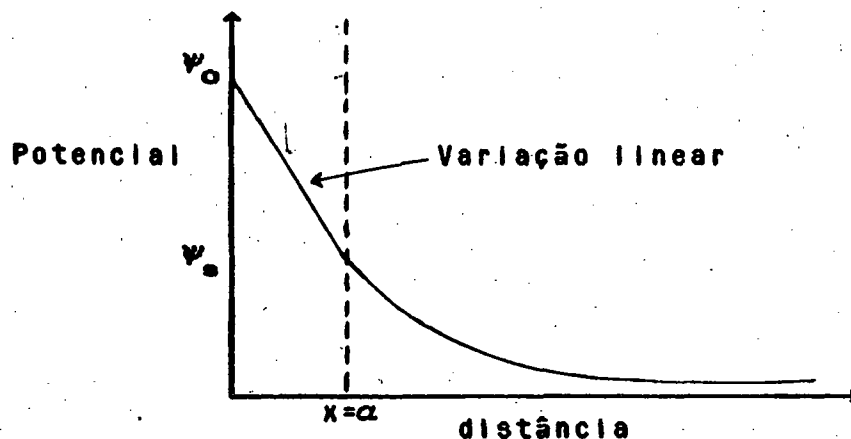


Figura 7 - Variação do potencial de acordo com o modelo de Stern.

Neste modelo, Stern levou em consideração a possibilidade de ocorrer adsorção iônica específica, isto é, contra-íons e co-íons desidratados, ao menos na direção da superfície, podem estar ligados à superfície carregada. Estes íons adsorvidos especificamente estariam situados na camada de Stern, ou seja, entre a superfície e o plano de Stern.⁶⁸

No caso em que a superfície carregada é a superfície micelar, a equação que relaciona a fração de contra-íons X ligados à micela, θ_x , com o potencial na interface⁶⁷ é dado por:

$$\frac{\theta_x}{[X_f]} = \beta_0 (1 - \theta) e^{(z_x \Psi_0 / RT) - (z_x F \Psi_0 / RT)} \quad (6)$$

onde $\theta_x = z_x [X_b] / C_d$, sendo que $[X_b]$ é a concentração de contra-íons ligados à superfície, $[X_f]$ é a concentração de contra-íons livres, z é a valência do contra íon, e $\theta_x = \sum \theta_i$ representa a fração total de contra-íons adsorvidos na camada de Stern. A constante de proporcionalidade, β_0 , pode incluir coeficientes de atividade, mas é independente da natureza do contra-íon. O potencial total de

contra-íons adsorvidos ($\bar{\Phi}_x - z_x F \psi_0$) é resultante de dois componentes distintos: O componente $z_x F \psi_0$ é de natureza puramente eletrostática, sendo dependente somente da carga do contra-íon e do potencial na superfície micelar, enquanto que $\bar{\Phi}_x$ representa o potencial de adsorção específica, o qual inclui todos os fatores que não são de caráter eletrostático, tais como: efeito do tamanho do íon hidratado, solvatação da esfera externa, polarizabilidade, interações específicas, entre contra-íon e grupo da cabeça e contribuições hidrofóbicas (especialmente de aditivos).

Para uma solução micelar contendo contra-íons monovalentes X e Y, o coeficiente de seletividade de troca iônica, $K_{X/Y}$, pode ser obtido a partir da divisão da Equação (6) por uma expressão equivalente para Y, resultando:

$$K_{X/Y} = \frac{\theta_X [Y_f]}{\theta_Y [X_f]} = \frac{[X_b] [Y_f]}{[X_f] [Y_b]} = e^{[(\bar{\Phi}_X - \bar{\Phi}_Y)/RT]} \quad (7)$$

A Equação (7) mostra que o termo de contribuição puramente eletrostática ($z_x F \psi_0$) não influencia a seletividade, a qual é atribuída apenas às diferenças nos potenciais de adsorção específica ($\bar{\Phi}_X - \bar{\Phi}_Y$) para os contra-íons X, Y na superfície micelar.

Estudos do comportamento do potencial de superfície em sistemas micelares mostraram que o potencial diminui com o aumento da força iônica, ^{66, 68} da cadeia parafínica do detergente ⁶⁹ e da carga do contra-íon. ⁶⁶ No caso particular desta tese, a descrição da ligação de contra-íons à micela em termos de potencial de adsorção específica é de fundamental importância para o tratamento dos efeitos do tamanho do grupo da cabeça do detergente e da adição de sal e/ou n-butanol nas propriedades micelares de detergentes catiônicos.

1.2.5. EFEITO de MICELAS em VELOCIDADE de REAÇÕES

A formação de micelas resulta na criação de um meio microscópico em solução que altera, algumas vezes dramaticamente, a velocidade e o mecanismo de muitas reações.⁷⁰⁻⁷³ Estas alterações têm sido atribuídas à mudanças na reatividade e/ou nas concentrações locais dos reagentes, resultantes das interações entre as espécies reativas e a superfície micelar.

O interesse por reações em meio micelar teve sua origem na investigação do efeito de interfaces de sistemas organizados (como micelas e membranas) na velocidade de reações.^{74,75} De fato, muitos estudos cinéticos em sistemas micelares têm sido desenvolvidos na esperança de que as micelas possam funcionar como modelos simples de reações catalizadas por enzimas e também como um meio especial para a realização de sínteses orgânicas.^{10,19,69} Atualmente, muitas reações são estudadas com o objetivo de detalhar a estrutura de diferentes tipos de associações coloidais.^{27,35}

Em 1934, Hartley propôs uma série de regras simples que permitem predizer qualitativamente os efeitos de micelas sobre o equilíbrio de indicadores ácido-base. Enquanto micelas positivas aumentam a dissociação, micelas neutras e principalmente negativas diminuem o grau de dissociação de indicadores, especialmente os hidrofóbicos.⁷⁶

Interações eletrostáticas e hidrofóbicas desempenham um importante papel no efeito cinético das micelas.⁴ As interações eletrostáticas, em geral, determinam a ocorrência de catálise ou inibição de maneira análoga à "regra dos indicadores de Hartley": Reações entre um substrato neutro e uma espécie aniônica são

catalizadas por micelas catiônicas e inibidas por micelas aniônicas, enquanto que reações entre um substrato catiônico e uma espécie neutra são catalizadas por micelas aniônicas e inibidas por micelas catiônicas.⁴ As interações hidrofóbicas determinam principalmente a magnitude do efeito micelar na velocidade, pois a localização e a concentração de um substrato neutro incorporado são predominantemente influenciadas pelo efeito hidrofóbico.

Inúmeros tratamentos quantitativos têm sido propostos para interpretar os efeitos das micelas nas velocidades das reações, entre os quais pode-se destacar os modelos de Menger e Portnoy,⁷⁷ Berezin e col.,⁷⁸ Romsted,^{88,79} Bunton e col.⁸⁰ e Quina e Chalmovich⁸¹. Todos estes modelos tendem a falhar em algum ponto quando testados em uma larga faixa de condições experimentais,⁸⁵ porém a combinação de princípios básicos dos tratamentos que levam em consideração a pseudofase micelar resultou num modelo capaz de se ajustar a um grande número de dados experimentais, denominado modelo de pseudofase com troca iônica (PIE).

O modelo PIE consiste das seguintes suposições:

1) Existe um equilíbrio de troca entre os íons da superfície da micela (ligados) e os íons da fase aquosa (livres), o qual é representado pelas Equações (8) e (9),⁸⁸ onde X e Y



$$K_{X/Y} = \frac{X_m \cdot Y_v}{X_v \cdot Y_m} = \frac{\bar{X}_m \cdot Y_v}{X_v \cdot \bar{Y}_m} \quad (9)$$

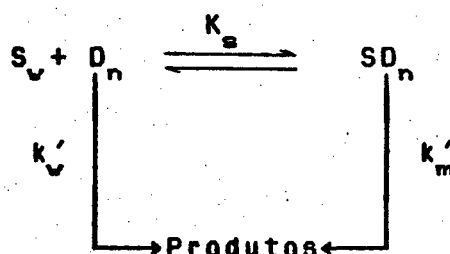
representam as concentrações analíticas (moles/litro de solução) do íon adicionado e do contra-íon original do monômero anfifílico, respectivamente, e $K_{X/Y}$ corresponde ao coeficiente de seletividade

ou constante de troca entre os íons ligados e livres. As barras representam a concentração local (moles/volume de pseudofase) e os índices m e v indicam os íons ligados e livres, respectivamente.

2) O grau de ionização micelar, α , é constante (Equação 9) e está relacionado com o número de contra-íons ligados β , (onde $\beta = 1 - \alpha$), sendo que o valor de α é independente da concentração do detergente e da força iônica.³³

$$\alpha = \frac{\text{concentração de íons livres} - \text{CMC}}{\text{concentração total de íons} - \text{CMC}} \quad (10)$$

3) A ligação de um substrato neutro à micela pode ser caracterizada através de uma constante de ligação, K_s , conforme o Esquema 1 e a Equação (11),^{33,77,78} onde S_v e SD_n representam as



Esquema 1

$$K_s = \frac{SD_n}{S_v + D_n} \quad (11)$$

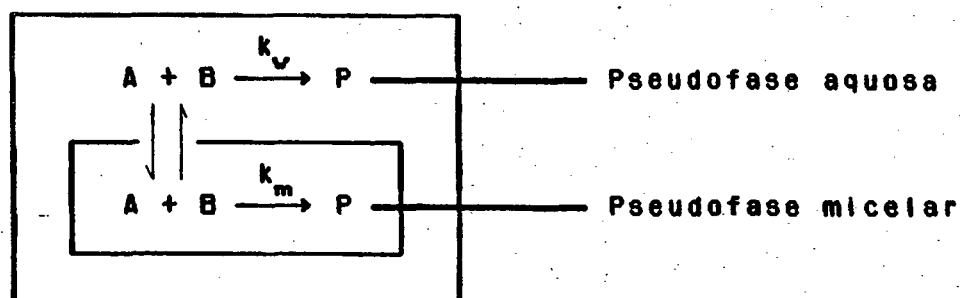
concentrações de substrato na fase aquosa e na fase micelar, respectivamente, sendo que k'_v e k'_m representam as correspondentes constantes de velocidade de primeira ordem.

4) As interações íon-íon e íon-cabeça na superfície da micela não são cooperativas. Isto significa que a velocidade de troca iônica dependerá somente do número de contra-íons em um

agregado e da concentração de íons livres em solução.¹⁴

B) As velocidades de troca iônica entre os íons são rápidas quando comparadas com as escalas de tempo em que se processa a reação em estudo.¹⁵

A aplicação do modelo PIE no tratamento de uma reação bimolecular ($A + B \rightarrow P$) em solução aquosa de micela pode ser inicialmente compreendida a partir do Esquema 2 e Equação (12).¹⁶



Esquema 2

$$\text{Velocidade observada} = k_{2v} [A]_v [B]_v + k_{2m} [A]_m [B]_m \quad (12)$$

Na Equação (12), o primeiro termo refere-se a reação na fase aquosa e o segundo termo na fase micelar e, k_{2v} e k_{2m} representam as constantes de velocidade de segunda ordem na fase aquosa e micelar, respectivamente.

Para uma reação bimolecular entre um substrato orgânico neutro e um íon X , em condições de pseudo primeira ordem,¹⁷ a expressão geral do modelo PIE para a constante de velocidade de primeira ordem observada, k_{ψ} , é dada por:

$$k_{\psi} = \frac{\left(\frac{k_{2m}}{v} \right) K_s X_m + k_{2v} X_v}{1 + K_s D_n} \quad (13)$$

onde X_m e X_v são as concentrações analíticas do íon reativo na fase micelar e aquosa, respectivamente e, \bar{v} é o volume molar do monômero na micela.

Para um substrato orgânico totalmente incorporado à pseudofase micelar, isto é, quando o valor de K_s é muito grande, a Equação (13) pode ser simplificada resultando:

$$k_p = \frac{k_{zm} \theta_x}{\bar{v}} \quad (14)$$

Quando o íon reativo X é o próprio contra-íon do detergente e apenas X está presente, $\theta_x = 1 - \alpha$, onde α é o grau de ionização micelar aparente, a Equação (14) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$k_p = \frac{k_{zm} (1 - \alpha)}{\bar{v}} \quad (15)$$

Assim como ocorre com qualquer tentativa de explicar o comportamento de sistemas de natureza complexa, através de suposições relativamente simples, o modelo PIE também apresenta suas falhas. Através de estudos de reações com detergentes de contra íons reativos altamente hidrofílicos foram evidenciadas as mais sérias falhas do modelo PIE. Dada a suposição de que o grau de dissociação micelar é constante, este modelo prediz que em altas concentrações de detergente, quando todas as moléculas do substrato orgânico estão incorporadas à fase micelar, a constante de velocidade observada para tal reação deve alcançar um limite de valor constante, o qual deve ser independente da concentração de detergente e da adição de sal de contra-íon comum.²² De fato este comportamento tem sido observado em soluções de detergentes

catiônicos com contra-íona que se ligam fortemente à micela, tais como, Cl^- e CN^- .¹⁴⁻¹⁶ Entretanto, com contra-íons altamente hidrofílicos, tais como, OH^- e F^- , a velocidade continua a aumentar, mesmo após ter ocorrido completa incorporação do substrato.¹⁷⁻²² Analogamente, para reações catalizadas por H_3O^+ em soluções de micelas aniônicas, observou-se o comportamento esperado segundo o modelo PIE quando o grupo da cabeça do detergente era sulfonato,²⁰ mas não quando era sulfato.²³ Outra indicação de falha do modelo PIE é a ocorrência de pouca concordância entre valores de coeficientes de seletividade, $K_{X/Y}$, para a troca de contra-íons altamente hidrofílicos determinados por diferentes métodos.²⁴⁻²⁶

Recentemente, vários grupos²⁵⁻²⁹ têm se preocupado em racionalizar as falhas do modelo PIE, especialmente no caso dos sistemas de contra-íons reativos altamente hidrofílicos. A principal conclusão de estudos cinéticos de CTAOH e CTAF foi de que o aparente fracasso do modelo PIE não deve ser atribuído a falhas do modelo em si próprio, mas sim ao uso inadequado da suposição de que o valor de α é constante sob todas as condições. Foi demonstrado que o modelo pode ser aplicado com sucesso no tratamento de tais sistemas, desde que a variação de α seja levada em consideração, nas condições da reação.²⁹

O modelo PIE tem sido largamente utilizado no tratamento do efeito de micelas na velocidade de reações, a despeito de suas limitações conceituais, porque é o que melhor se ajusta aos dados experimentais. Na verdade, o fato de que o modelo ignora todos os detalhes da estrutura da micela²³ tem permitido sua aplicação para outros tipos de interfaces, tais como microemulsões,^{25,26} micelas reversas²⁰ e vesículas sintéticas.²⁸

1.2.6. EFEITO da ADIÇÃO de n-BUTANOL

Muitos compostos, tais como álcoois e ácidos alifáticos têm propriedades anfífilas, sendo portanto solúveis em água e em solventes apolares. Quando tais compostos são dissolvidos em soluções contendo micelas, um equilíbrio é estabelecido, sendo que o aditivo fica distribuído entre as fases aquosa e micelar.^{100, 101}

A localização de uma molécula de aditivo em qualquer uma das fases é um fenômeno transitório,¹⁰¹ porque o equilíbrio estabelecido é um processo dinâmico no qual as moléculas do composto adicionado e do detergente trocam continuamente entre as fases aquosa e micelar. A aplicação de uma teoria desenvolvida por Aniansson^{99, 102} para sistemas dinâmicos de micelas mistas a sistemas constituídos pela mistura de detergente e álcool, permite prever que tais sistemas podem ser caracterizados por três processos de relaxação: um processo lento que corresponde ao equilíbrio de formação-dissolução da micela mista e dois processos rápidos relacionados com a troca de moléculas do álcool e do detergente entre as fases micelar e aquosa.¹⁰³ Por exemplo, em soluções micelares de CTABr contendo álcool (n-propanol a n-hexanol), o processo de troca das moléculas de álcool entre as micelas e o meio aquoso foi caracterizado por um tempo de relaxação na faixa de frequência ultrassônica de 0,7-105 MHz.¹⁰⁴

Para álcoois alifáticos, a quantidade de álcool distribuída entre as duas fases depende principalmente do comprimento da cadeia do álcool, sendo que álcoois de cadeias pequenas como o metanol e o etanol são muito hidrofílicos e se dissolvem predominantemente na fase aquosa, enquanto que o octanol

tendo uma cauda hidrofóbica relativamente longa apresenta uma grande preferência pela fase micelar.^{100,105}

Assim sendo, o n-butanol é considerado um álcool moderadamente hidrofóbico e tem sido utilizado como co-surfactante em microemulsões^{92,106} e como aditivo em alguns sistemas micelares aquosos, nos quais foi estudado o efeito de álcoois nas propriedades físico-químicas do detergente^{92,108} e nas constantes de velocidade de reação.^{106,107}

Estudos do comportamento das propriedades físico-químicas (CMC e α) de soluções de micelas catiônicas de GTA⁺ e TTA⁺ em presença de n-butanol, revelaram que a CMC destes detergentes diminui em baixas concentrações de álcool e aumenta a altas concentrações, enquanto que o valor de α aumenta continuamente com adição de n-butanol.^{92,108}

Zana e col.¹⁰⁹ propuseram uma representação simplificada de uma parte da micela em presença de álcool (Figura 8) a fim de explicar que o comportamento descrito acima está relacionado com a solubilização parcial do álcool na micela. Segundo esta representação, o sítio de solubilização das moléculas de álcool é uma região denominada "camada barreira", a qual contém moléculas de água, grupos da cabeça do detergente, alguns contra-íons e inclui dois ou três metilenos de cada monômero do detergente que constitui a micela.

O número de moléculas de álcool solubilizadas na camada barreira, sem que haja dissolução da micela, obedece às seguintes restrições geométricas: A área de superfície por grupo de cabeça¹⁰⁹ é, em geral, aproximadamente 80 \AA^2 e a área de superfície ocupada por um grupo de cabeça de trimetilamônio é de aproximadamente 40 \AA^2 . Desde que a área de

superfície requerida por uma molécula de álcool é de aproximadamente 20 \AA^2 , existe espaço suficiente na superfície micelar para acomodar uma molécula de álcool por grupo de cabeça do detergente, sem alterar consideravelmente a geometria da estrutura micelar (como é mostrado na representação planar da parte superior da Figura 9).

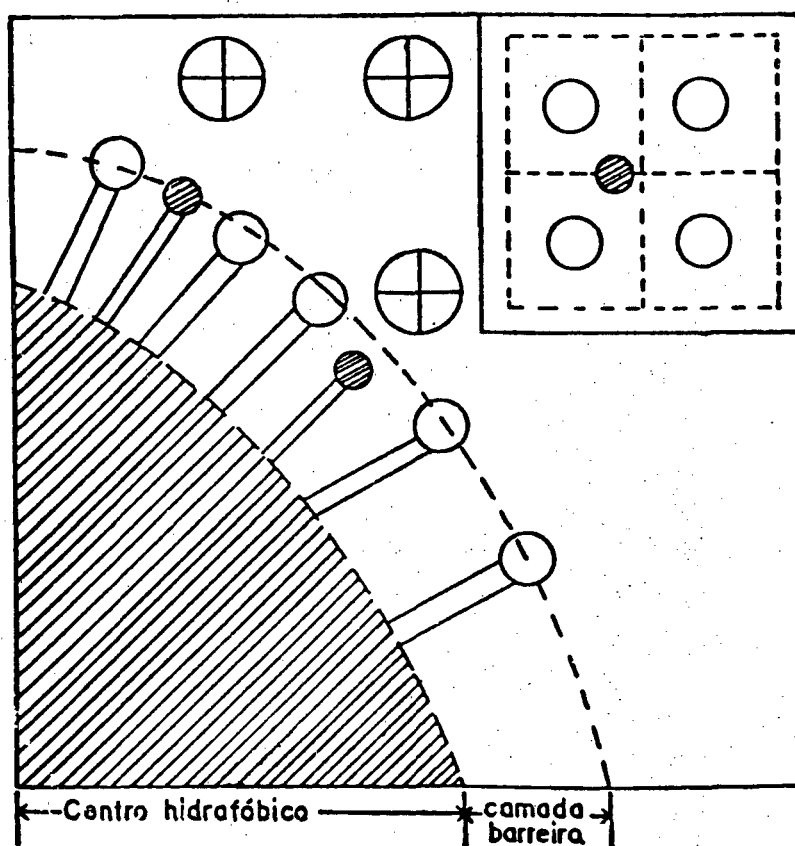


Figura 9 - Representação esquemática de uma parte superficial da micela mista de detergente e álcool. Na parte superior da figura é mostrado uma representação planar da superfície da micela. (○) cabeça do detergente; (⊕) contra-íon; (◐) grupo hidroxílico do álcool.

Porém, as imposições geométricas mais importantes não são ocasionadas apenas por restrições da superfície micelar, mas sim da micela como um todo, já que as caudas das moléculas de álcool estão orientadas na direção do interior da micela. Sendo assim, considera-se que aproximadamente duas moléculas de álcool por molécula de detergente podem estar inseridas na micela, independentemente do comprimento da cauda do álcool.¹⁰⁸

Usando a representação simplificada que é mostrada na Figura 9, o efeito de álcoois nas propriedades micelares tem sido compreendido com base nos seguintes fatores:

1) As moléculas de álcool intercaladas entre os íons do detergente, por efeito estérico, aumentam a distância média entre os grupos iônicos da cabeça, resultando numa diminuição da densidade de carga na superfície da micela e, por conseguinte, aumentando a ionização micelar.¹⁰⁹ Esta interpretação é consistente com o aumento dos valores de α pela adição de álcool^{82, 108} e, com a suposição de que a carga micelar, Q , está relacionada com α através da equação: $Q = \alpha \bar{N}$, considerando que os valores de α são pouco sensíveis ao número de agregação micelar, \bar{N} .¹⁰⁸

2) A polaridade e a constante dielétrica, D_1 , da camada barreira diminuem com a adição de álcool,^{109, 108} provavelmente devido à substituição de moléculas de água por moléculas de álcool. O decréscimo da polaridade e de D_1 conduzem a um aumento das repulsões entre os grupos da cabeça, resultando na desestabilização da micela e na dissociação de um certo número de monômeros a fim de reduzir estas repulsões. Alguns íons de detergente também são substituídos por moléculas de álcool resultando numa diminuição da densidade de carga na superfície,

fato que contribui para o aumento dos valores de α , de maneira análoga ao efeito estérico. Em baixas concentrações de álcool, fracas repulsões eletrostáticas juntamente com o efeito de substituição de monômeros da detergente por moléculas de álcool produzem um decréscimo da GMC,^{2, 108} do número de agregação \bar{n} ,¹⁰⁸ do raio hidrodinâmico R_h ¹⁰⁸ e, do peso molecular M_v ,¹⁰⁸ mostrando que a adição de quantidades relativamente pequenas de álcool ($\approx 3\%$) conduz a formação de um número maior de micelas menores.¹⁰⁸ Em concentrações maiores de álcool, ocorre uma reversão do comportamento da GMC devido ao aumento das repulsões eletrostáticas, as quais são incompatíveis com a tendência de diminuição do tamanho do agregado com o aumento do número de moléculas de álcool incorporadas.¹⁰⁸ Em concentrações ainda mais altas de álcool ($x \approx 0,05$ ou 10-15% em volume)¹¹⁰ considera-se que as micelas estejam completamente dissolvidas, devido às fortes repulsões eletrostáticas juntamente com a diminuição do efeito hidrofóbico.

3) A entropia do sistema aumenta com a adição de álcool, porque a diminuição do tamanho das micelas conduz a formação de um número maior de agregados menores. A desordem molecular na camada barreira aumenta com a incorporação de moléculas de álcool, fato que contribui para a estabilização do monômero do detergente na micela em baixas concentrações de álcool e, para a dissolução da micela em altas concentrações de álcool.¹⁰⁸

Portanto, as alterações das propriedades dos sistemas micelares com a adição de álcool são resultantes do balanço entre: i) os efeitos da solubilização das moléculas de álcool na geometria do agregado e nas interações

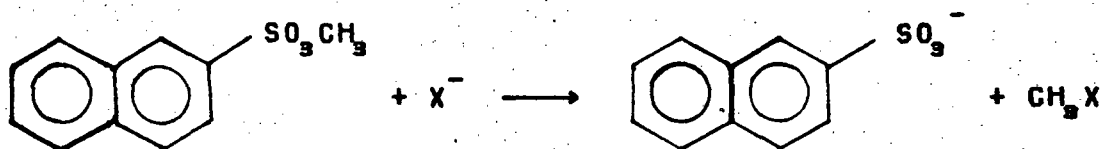
eletrostáticas e hidrofóbicas na micela e. ii) suas contribuições para a estabilização do monômero do detergente, até a dissolução da micela, com o aumento da entropia do sistema.¹⁰⁹

Os efeitos da solubilização de moléculas de n-butanol na geometria micelar que resultam num aumento do valor de α e diminuição do número de agregação serão considerados em termos de um fator R, o qual descreve a diluição dos reagentes na fase micelar em função da concentração de n-butanol solubilizado nas micelas. (Tópico 3.3.5.)

1.3. SISTEMA EM ESTUDO

1.3.1. ESQUEMA CINÉTICO

O sistema em estudo (Esquema 3) é a reação de β -naftalenossulfonato de metila (β -MeONs) com o contra-íon X ($X = Br^-$ ou Cl^-) de micelas catiônicas de cetiltrimetilamônio (CTA⁺) e cetiltrietilamônio (CTEA⁺) modificadas por n-butanol.



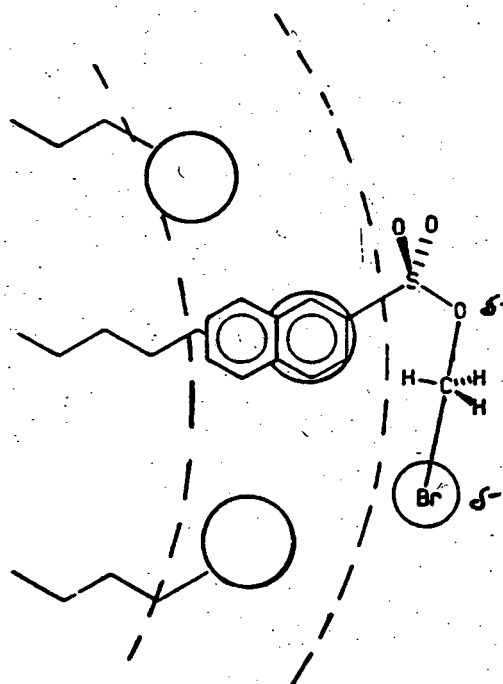
Esquema 3

Esta reação apresenta as vantagens de ser mecanisticamente simples, não há competição interiônica, os íons haleto reagem facilmente com β -MeONs e não há contribuição nem do

íon alcóxido nem do íon OH^- no pH estudado. Além disso, ocorre forte interação entre o sistema π -naftaleno do β -MeONs com o nitrogênio catiônico das micelas, tanto que a constante de incorporação deste substrato é de aproximadamente 1000 M^{-1} em solução aquosa.^{111,112}

1.3.2. SÍTIO de REAÇÃO

Através de resultados de mudanças de deslocamentos químicos de ^1H e ^{13}C , foi demonstrado que tanto o substrato como o íon sulfonato estão localizados na superfície micelar. (Esquema 4)¹¹³



Esquema 4

O estado de transição de uma reação S_N2 apresenta uma estrutura do tipo bipirâmide trigonal, sendo que uma descrição correspondente da interação do substrato com a superfície micelar é mostrada no Esquema 4, baseado em evidências de NMR para a localização média de reagentes e produtos.¹¹⁹ Neste esquema, a região entre as duas linhas tracejadas corresponde aproximadamente a camada de Stern e a água penetra até um ou dois metilenos do grupo metil. As dimensões dos reagentes e dos produtos estão aproximadamente na mesma escala, mas na ausência de evidências a respeito dos comprimentos das ligações no estado de transição, considera-se que elas são 50% maiores do que as correspondentes ligações covalentes.

O éster sulfonato e o íon sulfonato têm localizações semelhantes, sendo que o anel naftaleno tende a inserir-se radialmente para dentro da superfície micelar. Assim, o ataque ao grupo metil pelo íon haleto deve ocorrer na interface micela/água, adjacente a superfície micelar.¹¹⁹

1.3.2. EFEITO DO TAMANHO DO GRUPO DA CABEÇA

O aumento do tamanho do grupo da cabeça do detergente produz um efeito inesperado, a princípio, nas constantes de velocidade observadas para a reação representada no Esquema 3, em soluções aquosas de micelas de cloreto e brometo de cetiltrialquilamônio (alquil = metil, etil, n-propil e n-butil). A reatividade aumenta com o aumento do tamanho do grupo alquil, embora tenha sido demonstrado por dados de condutometria, NMR e simulações cinéticas que ocorre uma diminuição da concentração de

contra-íons associados à superfície micelar com o aumento do tamanho do grupo da cabeça.^{112,113}

As principais causas deste aumento da reatividade, evidenciadas por resultados de NMR, foram: i) Quanto maior o tamanho dos grupos alquil, maior é a tendência destes inserirem-se na direção do interior da micela, ficando situados próximos aos grupos metilênos adjacentes às cabeças do detergente e permitindo ao nitrogênio catiônico romper mais facilmente a camada de hidratação dos íons haleto. ii) Com o aumento do grupo alquil, o substrato tende a situar-se mais próximo do grupo da cabeça, o que resulta numa maior interação entre o sistema π -naftaleno do β -MeONs e o nitrogênio catiônico, transformando o íon β -naftalenossulfonato num melhor grupo de saída. iii) Este movimento do substrato em direção ao grupo da cabeça, também aumenta a proximidade entre os íons haleto e o nitrogênio catiônico.^{112,113}

O rompimento da camada de hidratação dos contra-íons é considerado o fator mais importante no efeito de aumento da reatividade, porque reações de ânions nucleofílicos são fortemente inibidas por solvatação aniônica, sendo que a ruptura desta solvatação é a parte principal da barreira de energia destas reações. Assim, mesmo uma pequena mudança na hidratação do ânion pode produzir um grande efeito na velocidade da reação.¹¹³

Portanto, o efeito de diminuição da concentração de íons haleto na superfície micelar devido ao aumento do tamanho dos grupos alquil da cabeça do detergente é suplantado pelo efeito de ruptura da camada de hidratação do ânion, resultando no aumento da velocidade da reação.^{112,113}

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. REAGENTES

2.1.1. BROMETO de CETILTRIMETILAMÔNIO (CTABr)

O CTABr (Merck) foi purificado através de recristalizações sucessivas em acetona/etanol (80/20) e seco a vácuo.

2.1.2. BROMETO de CETILTRIETILAMÔNIO (CTEABr)

Em um balão (1000 ml) equipado com condensador de refluxo, foram colocados 118ml ($\approx 0,3$ mol) de brometo de cetila (Aldrich) e 50ml ($\approx 0,36$ mol) de trietilamina (Merck) em presença de aproximadamente 200ml de etanol. A mistura foi mantida sob refluxo por 48 horas. Após esfriar, o solvente foi evaporado no evaporador rotatório e o detergente foi recristalizado 2 vezes em acetato de etila e sêco a vácuo.

2.1.3. HIDRÓXIDO de CETILTRIETILAMÔNIO (CTEAOH)

O CTEAOH foi obtido a partir do CTEABr utilizando-se uma coluna de troca iônica (Ionenaustaucher III - Merck). Após ter

sido ativada com uma solução concentrada de HCl, a coluna foi saturada com uma solução concentrada de KOH até não mais ocorrer precipitação de cloreto em solução de nitrato de prata e ácido nítrico. Em seguida, a coluna foi lavada com água bidestilada até pH=7. Uma solução de CTEABr foi então passada pela coluna e volumes de 100 ml foram coletados e testados com nitrato de prata e ácido nítrico para verificar a presença de brometo. Se o teste de brometo fosse positivo, a última alíquota era rejeitada. A concentração do CTEAOH assim obtido foi determinada titulando-se uma amostra de solução do detergente com uma solução padrão de HCl 0,01 M, usando fenolftaleína como indicador.

2 1.4. ETILXANTATO de POTÁSSIO

Num balão (500 ml) equipado com condensador de refluxo foram colocados 42g (1,05 mol) de KOH e 120g (2,61 mol) de álcool etílico. Após 1 hora de refluxo, o líquido foi decantado para outro balão (100 ml) e, vagarosamente, adicionou-se 57g (0,75 mol) de dissulfeto de carbono através de funil de adição, sob agitação constante. Em seguida a massa resultante foi resfriada em banho de gelo, filtrada e lavada com n-hexano gelado (3 x 25ml). O etilxantato de potássio assim obtido foi recristalizado em álcool etílico, obtendo-se um rendimento de 75 %.

2.1.5. XANTATO de CETILTRIMETILAMÔNIO

Em um becker (500 ml) foram colocados 20g (0,04 mol)

de CTABr e 7,7g (0,048 mol) de etilxantato de potássio, ambos dissolvidos em água. A mistura foi resfriada a uma temperatura de 5°C e a fase líquida foi decantada. Em seguida adicionou-se água quente (\approx 100 ml) para redissolver o sólido amarelo e a mistura foi novamente resfriada a 0°C, filtrada e lavada com água gelada até que o filtrado não mais indicasse a presença de brometo ao ser testado com nitrato de prata e ácido nítrico.

2.1.6. CLORETO de CETILTRIMETILAMÔNIO (CTACl)

O CTACl foi preparado pela adição de uma solução concentrada de HCl (0,08 mol) sobre uma solução de xantato de cetiltrimetilamônio (0,05 mol) dissolvido em metanol, sob leve aquecimento e agitação mecânica constante até a mistura tornar-se incolor. Em seguida, o metanol foi evaporado no evaporador rotatório e adicionou-se benzeno à massa do balão. A mistura foi então colocada sob refluxo num aparelho de Dean-Stark para eliminar a água. Após alcançar a temperatura ambiente o produto foi filtrado, recristalizado em benzeno, novamente filtrado e seco a vácuo.

2.1.7. β -NAFTALENOSSULFONATO de METILA (β -MeONs)¹¹⁴

Em um reator de aço inoxidável (300 ml) foram colocados 10g (0,045 mol) de β -nafalenossulfonato de sódio e 6,8g (0,054 mol) de dimetilsulfato (Merck) em 15 ml de benzeno. A mistura foi mantida na temperatura de 150 – 180°C durante 8 horas

em banho de glicerina. Após resfriar até a temperatura ambiente, o conteúdo do reator foi vertido sobre uma mistura de água e gelo e o produto foi extraído com éter etílico. Em seguida, a solução etérea foi levada ao evaporador rotatório para retirar o solvente, adicionado água e colocado na geladeira. O precipitado foi então filtrado, recristalizado por adição de algumas gotas de clorofórmio seguida da adição de n-hexano, novamente filtrado num funil sinterizado e seco a vácuo. Sucessivas recristalizações foram feitas até obter-se um valor de ponto de fusão idêntico ao da literatura, ou seja, 53 - 54 °C. O β -naftalenossulfonato de metila assim obtido foi guardado no dessecador com pentóxido de difósforo, sob vácuo. A pureza do β -MeONs foi confirmada através da reprodutibilidade de valores de k_p para a reação deste substrato com o contra-íon de detergentes catiônicos em condições experimentais estabelecidas de acordo com a literatura.¹¹²

2.1.8. OUTROS REAGENTES

Os detergentes mesilato de cetiltrimetilamônio (CTAOMs) e sulfato de cetiltrimetilamônio $(CTA)_2SO_4$ foram gentilmente cedidos pelo Professor G. A. Bunton da Universidade de Santa Bárbara, Califórnia, USA.

Os ácidos, bases e sais inorgânicos utilizados têm as seguintes procedências: ácido clorídrico, ácido nítrico, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, brometo de sódio (Merck), nitrato de mercúrio (II) (Riedel) e nitrato de prata (Carlo Erba).

2.1.9. SOLVENTES

Os solventes acetona, etanol, n-butanol, benzeno, éter etílico, clorofórmio e n-hexano foram obtidos da Merck e, a acetonitrila da Aldrich Chemical Company. A água utilizada na preparação de reagentes e soluções foi bidestilada.

2.2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.2.1. DETERMINAÇÃO da CONCENTRAÇÃO de Cl^- e Br^-

As concentrações das soluções estoque de CTABr, CTEABr, CTACl e NaBr foram determinadas por titulação de Br^- ou Cl^- com solução padronizada de nitrato de mercúrio (II) e difenilcarbazona como indicador.⁴¹⁵ Foi necessário diluir uma pequena quantidade de amostra da solução do detergente ($\approx 0,1$ ml) em grande quantidade de água (≈ 150 ml) e adicionar um pouco de acetonitrila para evitar a ocorrência de turbidez.

2.2.2. DETERMINAÇÃO de CMC e α

Os valores de CMC e α dos detergentes CTEABr e CTEAOH em soluções aquosas na faixa de 0 a 0,9 M de n-butanol foram determinados utilizando-se um condutivímetro Anallon, modelo C-701, equipado com eletrodo de platina e acoplado a um banho termostático a 25°C. As medidas de condutividade foram obtidas

após cada adição de um pequeno volume de solução de concentração conhecida do detergente a um volume conhecido de água ou solução aquosa de n-butanol. Os valores de CMC e α correspondem à inflexão e à razão dos coeficientes angulares, respectivamente, dos gráficos de condutância específica versus concentração do detergente em água. Para as soluções aquosas contendo n-butanol, os valores de CMC correspondem à concentração a partir da qual inicia o desvio da linearidade na região dos monômeros, enquanto que os valores de α foram calculados com o auxílio de um computador TK-3000-11e, utilizando-se o programa citado no Apêndice 20.

Para os detergentes CTABr e GTEABr os valores de CMC e α foram determinados também pelo método do "anel", utilizando-se um tensiômetro Fisher, modelo 20. Este método consiste em adicionar alíquotas de uma solução de detergente de concentração conhecida a um volume conhecido de água e medir a tensão superficial para cada adição. Deste modo, foram feitas medidas de tensão superficial, γ , de soluções de CTABr e GTEABr em água a temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$), numa faixa de concentração de 0,1 a $3 \times \text{CMC}$, aproximadamente. Do gráfico de γ em função do logaritmo da concentração molar do detergente obteve-se a CMC pela inflexão da curva e a ausência de mínimo indicou que os detergentes apresentavam pureza aceitável para a realização dos demais experimentos.

2.2.3. DETERMINAÇÃO da CONSTANTE de INCORPORAÇÃO do β -MeONs.

A constante de incorporação do substrato na micela,

K_m , também chamada de constante de ligação, foi obtida por medidas de absorvância do β -MeONs em função da concentração do detergente em água e em soluções aquosas contendo 0,4, 0,6 e 0,8 M de n-butanol, a 25°C. Utilizou-se mesilato de cetiltrimetilamônio (CTAOMs) invece de CTABr a fim de minimizar o efeito da reação do contra-íon com o β -MeONs sobre as leituras de absorvância.

O método analítico consistiu em adicionar sobre 2,5ml de uma solução 6×10^{-5} M de β -MeONs em água ou solução aquosa de n-butanol, volumes variáveis de solução 0,1 M de CTAOMs e ler a absorvância em 238 nm após cada adição de detergente. Devido a ocorrência de absorção por parte do grupo mesilato no comprimento de onda selecionado, inicialmente foi feito um gráfico de absorvância versus concentração de CTAOMs na ausência de substrato. Então, a absorvância, A, do β -MeONs foi calculada para cada adição de detergente considerando-se a variação de volume e a absorvância atribuída ao mesilato, conforme a Equação (16).

$$A = A(\text{observado}) \times \frac{\text{Volume final}}{\text{Volume inicial}} - A(\text{mesilato}) \quad (16)$$

Finalmente, o valor de K_m foi calculado a partir do coeficiente angular da reta obtida do gráfico de $1/(A_p - A_v)$ versus $1/C_d$, com base na Equação:

$$\frac{1}{A_p - A_v} = \frac{1}{A_m - A_v} + \frac{1}{K_m (A_m - A_v)} \times \frac{1}{C_d} \quad (17)$$

onde A_p é a absorvância do substrato numa dada concentração de detergente, A_m e A_v são as absorvâncias nas fases aquosa e micelar, respectivamente, e C_d é a concentração de detergente micelizado.

2.2.4. DETERMINAÇÃO da CONSTANTE de LIGAÇÃO do n-BUTANOL

A constante de ligação, K , do n-butanol à micelas de CTEABr foi obtida através de medidas de solubilidade do álcool em água e em soluções aquosas de detergente saturadas com n-butanol, a 25 °C.

A quantidade de n-butanol solubilizada foi determinada em um cromatógrafo gasoso, modelo 30-S (ionização de chama) da Instrumentos Científicos C. G. Ltda, utilizando-se uma coluna (2m x 3,3mm) empacotada com 5% de carbowax 20M sobre cromosorb W/AV/DMCS. As temperaturas da coluna, detector e injetor foram 60, 100 e 150 °C, respectivamente.

Inicialmente, foram registrados os cromatogramas de volumes de 5 a 30 μ l de uma solução 0,5 M de n-butanol em água. A área dos cromatogramas foi calculada multiplicando-se a altura do pico pela largura à meia altura. Uma curva padrão foi então obtida do gráfico de área do pico contra volume de solução de n-butanol. Em seguida determinou-se a área de cromatogramas de 5 μ l de amostras correspondentes à solubilidade máxima de n-butanol em água e em soluções aquosas de CTEABr na faixa de 0,01 a 0,1 M saturadas com n-butanol, previamente agitadas e deixadas em repouso por várias horas antes da realização do experimento. Por comparação de área com o gráfico da curva padrão, foram calculadas as concentrações de n-butanol solubilizado nas micelas de CTEABr.

Do gráfico de concentração de n-butanol, C_2 , em função da concentração de CTEABr, C_1 , foi obtido o valor de K com base na Equação (18), conforme o tratamento de Gettins,¹⁰⁰

$$C_2 = \frac{[A_0]K}{1 - [A_0]K} C_1 + [A_0] \quad (18)$$

assumindo que a solubilidade do álcool em água $[A_0]$ é constante para todas as soluções.

2.2.5. CINÉTICAS

As reações foram acompanhadas a 326 nm, num espectrofotômetro Shimadzu UV-210A, a partir da adição de 20 μ l de solução $1,5 \times 10^{-2}$ M de β -MeONs em acetonitrila a 3ml de solução 0,03M de detergente na presença de 0 a 0,9 M de n-butanol. Utilizou-se celas de quartzo de 3 ml de volume e caminho ótico de 1 cm equipadas com tampas de teflon, sob termostatização a 25 °C. Os dados cinéticos foram coletados com o auxílio de um microcomputador TK-3000-11e através de uma interface A/D de 8 bits. O conversor era operado usando três programas em linguagem Assembly: Tempo, CONV e Fetch, os quais geram um relógio através de um programa (Tempo), operam o conversor (CONV) e sincronizam a ação de TEMPO e CONV (Fetch). Em todos os casos 250 pontos experimentais foram adquiridos.

As constantes de velocidade de primeira ordem observadas, k_p , foram calculadas usando um programa baseado no método iterativo. Todos os gráficos foram lineares até, pelo menos, três meias-vida e o coeficiente de correlação foi sempre maior do que 0,99.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CMC e α dos DETERGENTES CTEABr e CTEAOH em ÁGUA

A CMC do CTEABr determinada pelo método da tensão superficial (Apêndice 1) foi de $8,2 \times 10^{-4}$ M (Figura 10) e, por medidas de condutividade (Apêndice 2) foi de $9,0 \times 10^{-4}$ M (Figura 11); estes valores estão de acordo com a literatura.¹¹²

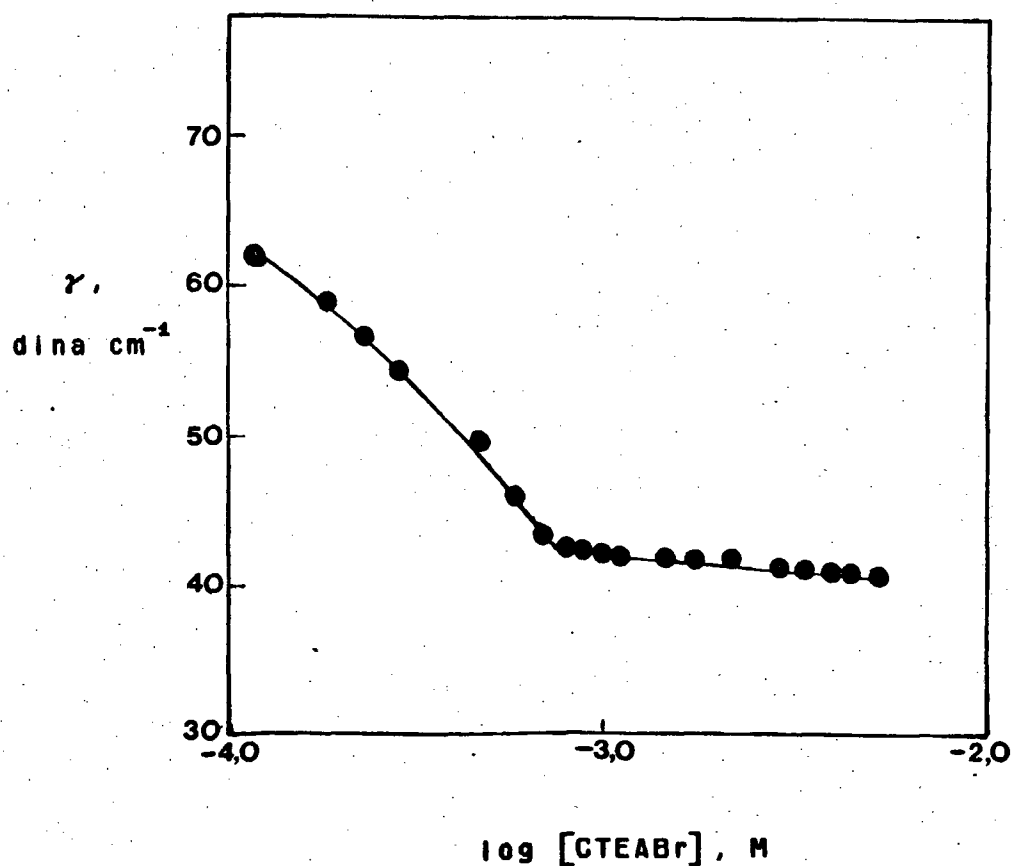


Figura 10 - Tensão superficial versus concentração do CTEABr em água, a 25°C.

O valor de CMC do CTEAOH determinado por medidas de condutividade (Apêndice 3) foi de $2,2 \times 10^{-3}$ M (Figura 11), o qual é consistente com os valores de CMC do CTAOH da literatura.^{20,32}

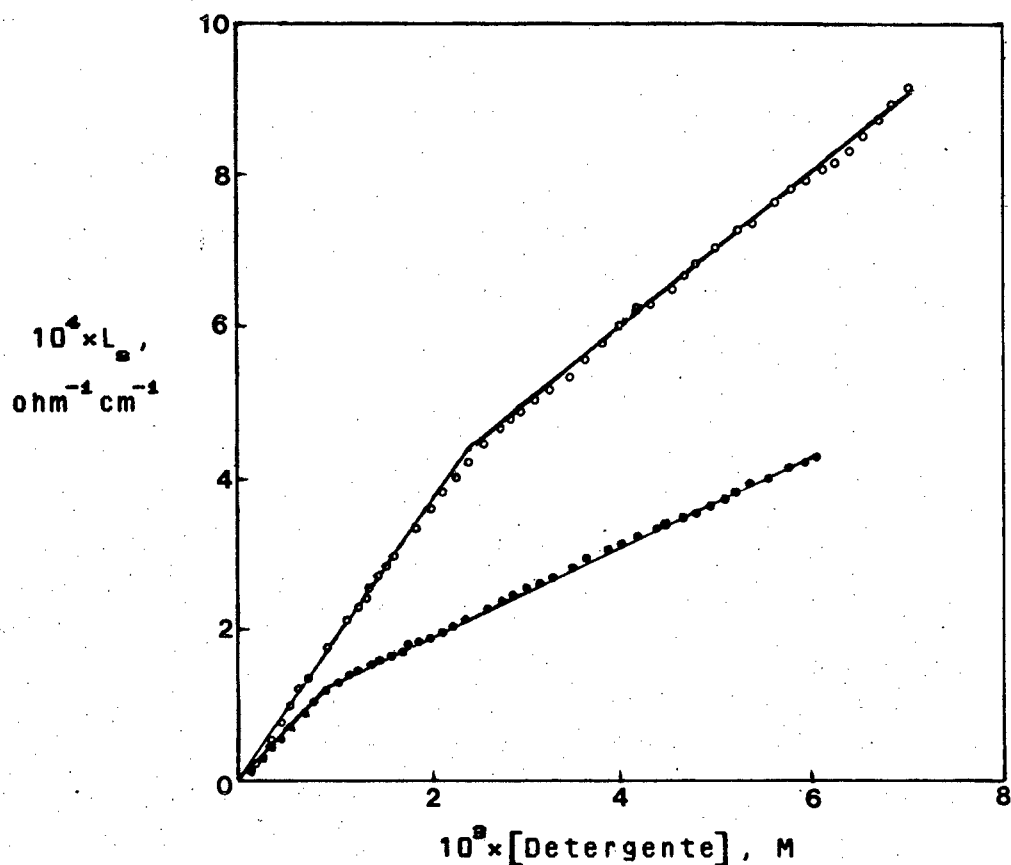


Figura 11 - Condutividade específica versus concentração dos detergentes CTEABr (•) e CTEAOH (◦) em água, a 25 °C.

Os valores do grau de ionização micelar, α , foram determinados condutimetricamente a partir dos coeficientes angulares das retas abaixo e acima da CMC dos gráficos de condutância específica versus concentração de detergente. Foram obtidos valores de α iguais a 0,40 para o CTEABr e 0,56 para o

GTEAOH. O valor de α para o GTEABr está de acordo com o valor de α publicado por Bunton e col.,¹¹² sendo que o valor de α para o GTEAOH é maior do que aquele do GTEABr conforme esperado.⁸²

Comparando os detergentes GTEABr e GTEAOH, observa-se que a CMC do GTEAOH é duas vezes maior do que a CMC do GTEABr e que o grau de ionização micelar também é significativamente maior quando o contra-íon é OH^- . Este comportamento tem sido observado para outros detergentes catiônicos derivados do CTA^+ e TTA^+ , sendo que estas diferenças podem ser usadas para explicar a influência das propriedades do detergente na velocidade de reações entre dois ou mais reagentes insolúveis em água. Nestas condições, a probabilidade de haver micelas contendo as espécies reativas é muito maior quando o contra-íon do detergente é Br^- , porque sua CMC é menor.

Por outro lado, a concentração de contra-íons na camada de Stern deve ser menor para o GTEAOH do que para o GTEABr. De fato, tem sido demonstrado por vários grupos^{81,87} que a razão $[\text{haleto}]/[\text{OH}^-]$ na camada de Stern é muito maior do que a razão entre as concentrações totais dos dois íons em soluções micelares, nas quais ambos os íons estão presentes.

O valor de α é maior para o GTEAOH devido à alta hidrofiliicidade do contra-íon OH^- , haja visto que os números de hidratação para Br^- e OH^- são 1,5 e 6,0,⁸² respectivamente. A ligação do contra-íon à micela é menos eficiente para contra-íons altamente hidrofílicos, porque a penetração destes íons na camada de Stern é dificultada pela sua camada de hidratação. Segundo Quina,¹¹⁷ o resultado inicial deste decréscimo na ligação do contra-íon à micela é uma diminuição na neutralização da carga dos grupos da cabeça do detergente. Este efeito conduz a um aumento na

repulsão eletrostática entre os grupos da cabeça e, portanto, no potencial de superfície micelar. Esta repulsão lateral é parcialmente compensada por um aumento na área ocupada por cada grupo de cabeça na superfície das micelas, o que resulta numa diminuição do número de agregação micelar. Isto implica num aumento do número de micelas presentes em solução e, portanto, numa diminuição da distância média de separação intermicelar. Este decréscimo na distância intermicelar, juntamente com o aumento do potencial de superfície, implicam num aumento da magnitude de repulsão intermicelar devido à sobreposição das camadas mais externas de micelas adjacentes. Esta diminuição na distância entre as micelas se manifesta através de um aumento do grau de ionização micelar aparente e explica a tendência de crescimento do agregado micelar com o aumento da concentração de detergente ou adição de co-íons, para detergentes de contra-íons hidrofílicos.

Comparando as propriedades dos detergentes CTEABr e CTEADH com os detergentes CTABr e CTADH,^{20,92,112} observa-se que os valores de CMC são muito semelhantes, enquanto que os valores de α são maiores quando o monômero do detergente é CTEA⁺. O aumento dos valores de α é atribuído ao efeito do tamanho dos grupos da cabeça do detergente,¹¹² já que os grupos etílicos por serem mais volumosos, ocupam uma área de superfície maior, ocasionando modificações nas propriedades da superfície micelar através de um processo análogo ao descrito acima para o efeito de aumento da hidrofílicidade do contra-íon.

Este efeito do tamanho dos grupos da cabeça na ionização micelar desempenha um importante papel nas propriedades catalíticas de micelas catiônicas para reações entre o contra-íon e um substrato neutro,¹¹² como é mostrado nos Tópicos 1.3.3 e 3.3.

3.2. CMC e α dos DETERGENTES CTEABr e CTEAOH EM SOLUÇÕES AQUOSAS de n-BUTANOL

Os valores de CMC e α para os detergentes CTEABr e CTEAOH em soluções aquosas contendo 0,1 a 0,9M de n-butanol foram determinados condutimetricamente, a 25°C. Os dados de condutância específica versus concentração de detergente são mostrados nos Apêndices 4 a 19 e nas Figuras 12 e 13.

Para ambos os detergentes, o valor da CMC corresponde à concentração a partir da qual inicia o desvio da linearidade na região dos monômeros, porque a transição entre monômeros e micelas não ocorre com uma mudança nítida de comportamento da condutividade equivalente, quando o detergente encontra-se na presença de água e álcool.

Os valores de α para o CTEABr foram calculados com auxílio de um programa de computador (Apêndice 20), considerando que o gráfico da condutância específica versus a concentração do detergente apresenta três regiões distintas,⁸² sendo que na região acima da CMC os dados desviam para uma curva suave, a qual tende para uma reta em altas concentrações de detergente.

Para o CTEAOH, os valores de α foram calculados a partir da razão entre as inclinações das retas abaixo e acima da CMC conforme a equação simplificada de Evans ($\alpha = S_2/S_1$), visto que não ocorre um desvio significativo na região acima da CMC até o limite máximo de concentração em que foram realizadas as medidas de condutividade, como pode ser observado na Figura 13.

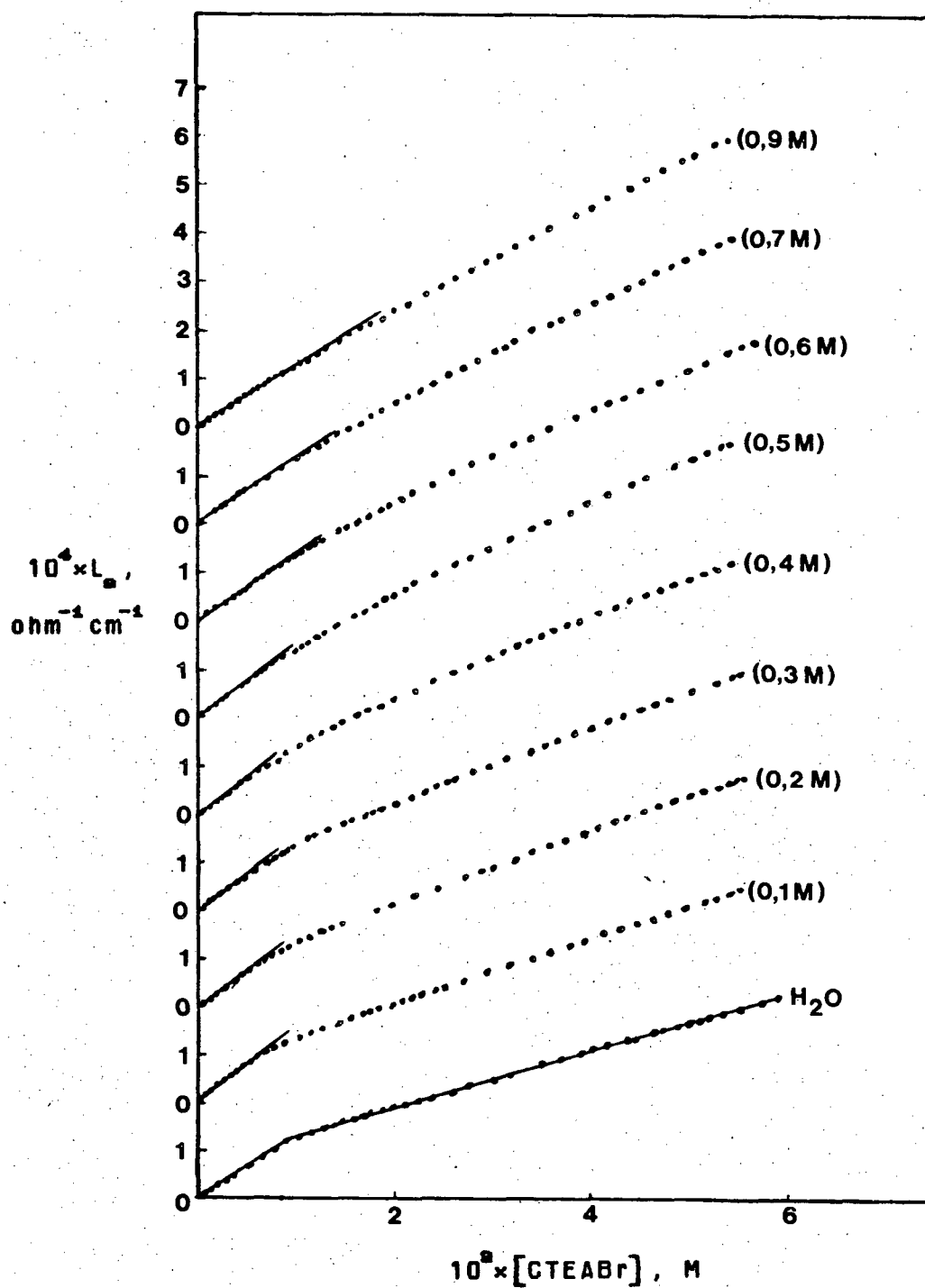


Figura 12 - Gráfico da condutância específica versus concentração do CTEABr em soluções aquosas de n-butanol na faixa de 0 a 0,9 M, a 25 °C. (Os valores entre parênteses indicam a concentração de n-butanol).

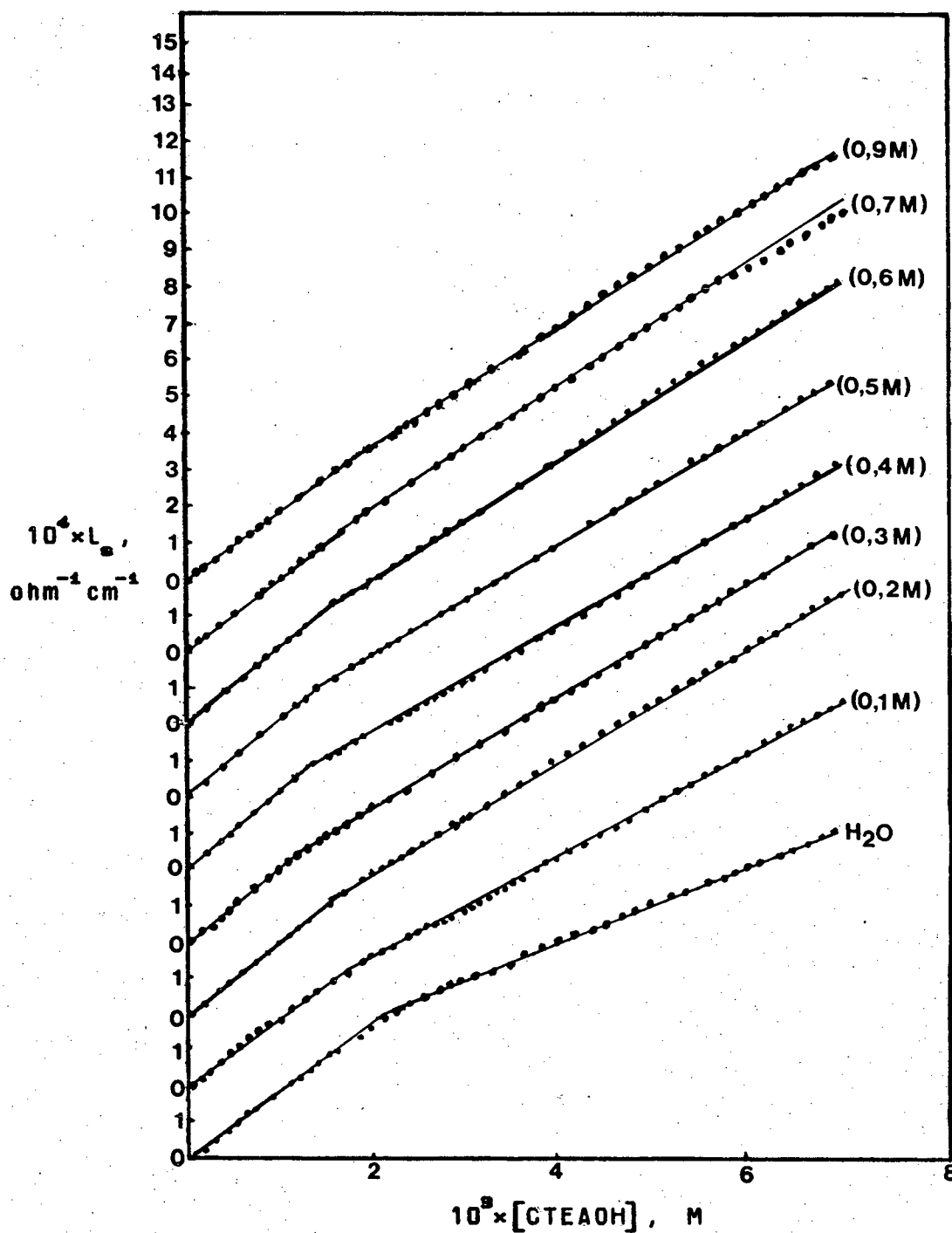


Figura 13 - Gráfico da condutância específica versus concentração do CTEAOH em soluções aquosas de n-butanol na faixa de 0 a 0,9 M, a 25 °C. (Os valores entre parênteses indicam a concentração de n-butanol).

A Figura 14 ilustra o comportamento da CMC dos detergentes CTEABr e CTEAOH em função da adição de n-butanol.

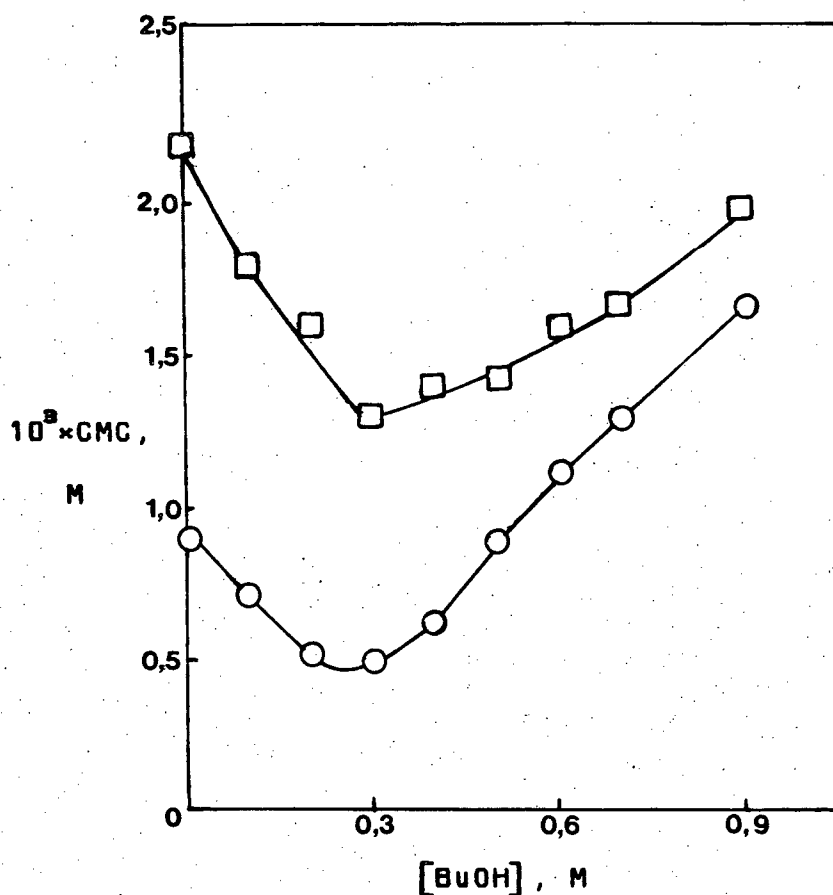


Figura 14 - Efeito da adição de n-butanol sobre a concentração micelar crítica dos detergentes CTEABr(○) e CTEAOH(□).

Como pode ser observado, a CMC diminui com a adição de pequenas quantidades de álcool, passando por um mínimo em aproximadamente 0,3 M de n-butanol e depois aumenta com o aumento da concentração de n-butanol. Este comportamento tem sido observado para outros detergentes catiônicos^{92,109} e pode ser explicado em termos da solubilização das moléculas de n-butanol na camada barreira das micelas.¹⁰⁸ (Tópico 1.2.6.)

Na Figura 15 são mostrados os valores de α em função da concentração de CTEABr, variando a concentração de n-butanol. Em todos os casos, os valores de α são iguais a 1 na região dos monômeros e, diminuem na faixa de concentração de detergente correspondente à região não-linear da Figura 12, até atingir um valor constante.

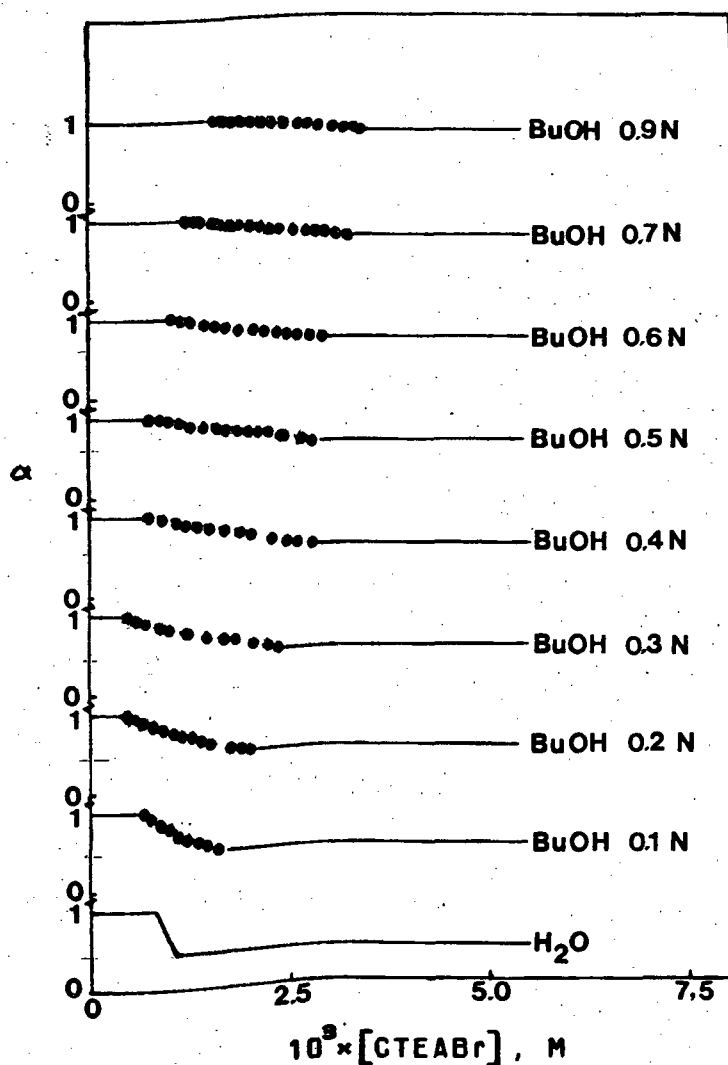


Figura 15 - Variação do grau de ionização micelar em função da concentração do CTEABr em soluções aquosas de n-butanol na faixa de 0 a 0,9M.

O efeito da adição de n-butanol na ionização micelar é ilustrado na Figura 16, sendo que os valores de α para o CTEABr foram obtidos nos limites da Figura 15, ou seja, quando α atinge um valor constante.

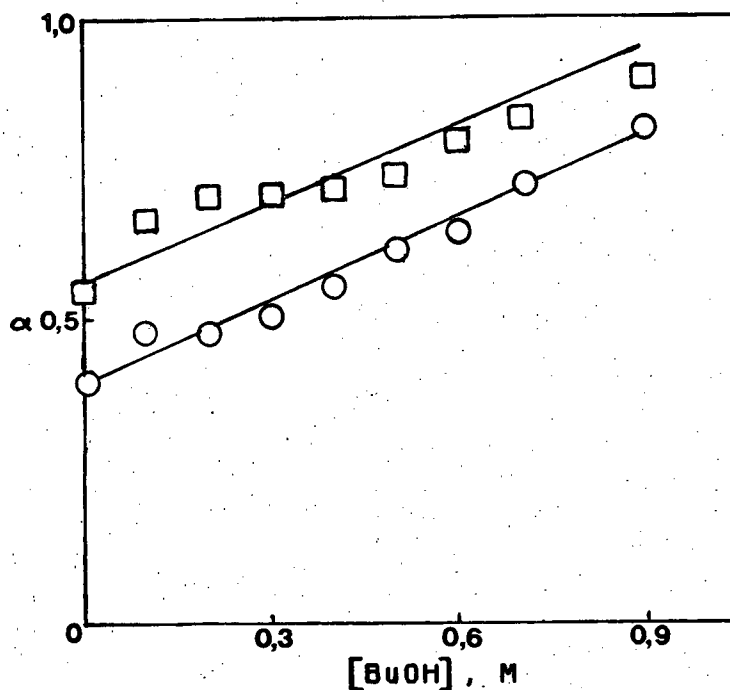


Figura 16 - Efeito da adição de n-butanol sobre o grau de ionização micelar do CTEABr (\circ) e CTEAOH (\square).

O aumento dos valores de α com a adição de álcoois foi explicado por Zana e col.¹¹⁸ em termos de uma redução no potencial da superfície micelar devido à penetração de moléculas de álcool para dentro dos agregados micelares, conforme está descrito no Tópico 1.2.6.

Na Tabela 1 são apresentados os valores CMC e α obtidos condutimetricamente para ambos os detergentes, variando a concentração de n-butanol.

Tabela 1 - Valores de CMC e α para o CTEABr e CTEAOH em soluções aquosas na faixa de 0 a 0,9 M de n-butanol, a 25°C.

[BuOH], M	CTEABr		CTEAOH	
	$10^3 \times \text{CMC}$, M	α	$10^3 \times \text{CMC}$, M	α
0,0	0,90	0,40	2,20	0,56
0,1	0,71	0,48	1,80	0,67
0,2	0,51	0,48	1,60	0,71
0,3	0,49	0,51	1,30	0,71
0,4	0,62	0,56	1,40	0,72
0,5	0,89	0,62	1,42	0,74
0,6	1,12	0,65	1,60	0,80
0,7	1,30	0,73	1,66	0,83
0,9	1,66	0,82	2,00	0,90

Os resultados apresentados na Tabela 1 e nas Figuras 14 e 16 mostram que os valores de CMC e α são maiores para o CTEAOH do que para o CTEABr. Este comportamento é consistente com resultados obtidos por Llanos e Zana²⁰ para micelas de RTAOH e RTABr (R = C₁₀ até C₁₆), os quais mostram que o número de agregação micelar do RTAOH é aproximadamente duas vezes menor do que os valores correspondentes para RTABr. A redução do tamanho micelar implica na formação de um número maior de agregados menores, o que conduz a um aumento da repulsão intermicelar,¹¹⁶ resultando num aumento da ionização micelar e da concentração de monômeros necessários para a formação das micelas de CTEAOH. Este efeito de aumento da repulsão

intermicelar provavelmente não é afetado pela adição de n-butanol, já que os valores de α são maiores para o CTEAOH em todas as concentrações de álcool.

Por outro lado, os valores de α aumentam continuamente com a adição de n-butanol (Figura 16 e Tabela 1). Este acréscimo dos valores de α é consistente com resultados de NMR obtidos recentemente pelo Professor Giórgio Cerichelli (Universita "La Sapienza", Itália), os quais mostram uma diminuição da largura do pico à meia-altura (LPMA) de ^{81}Br em micelas de CTABr na presença de n-butanol (Tabela 2), fato que indica uma redução da concentração de Br^- ligado à superfície micelar.

Tabela 2 - Valores das larguras de pico à meia altura do ^{81}Br em 0,03M de CTABr em água e na presença de n-butanol, a 25 °C.

[BuOH], M	LPMA, Hz
—	8103 ± 664 ^a
0,011	8130 ± 30
0,28	5317 ± 90
0,42	5860 ± 112
0,63	3721 ± 48
0,82	3280 ± 68
0,98	3162 ± 7
1,15	2989 ± 6

^a Os limites de erro foram calculados com base em 5 medidas de LPMA em $\text{H}_2\text{O}:\text{D}_2\text{O} = 9:1$ v/v.

3.3. EFEITO da ADIÇÃO de n-BUTANOL na REAÇÃO de Br^- com β -MeONS em MICELAS CATIONICAS.

As constantes de velocidade de primeira ordem observadas, k_{ψ} , para a reação de β -naftalenossulfonato de metila com contra-íons Br^- (Equação 19) de micelas de CTABr e CTEABr, diminuem gradativamente com a adição de n-butanol. (Figura 17).

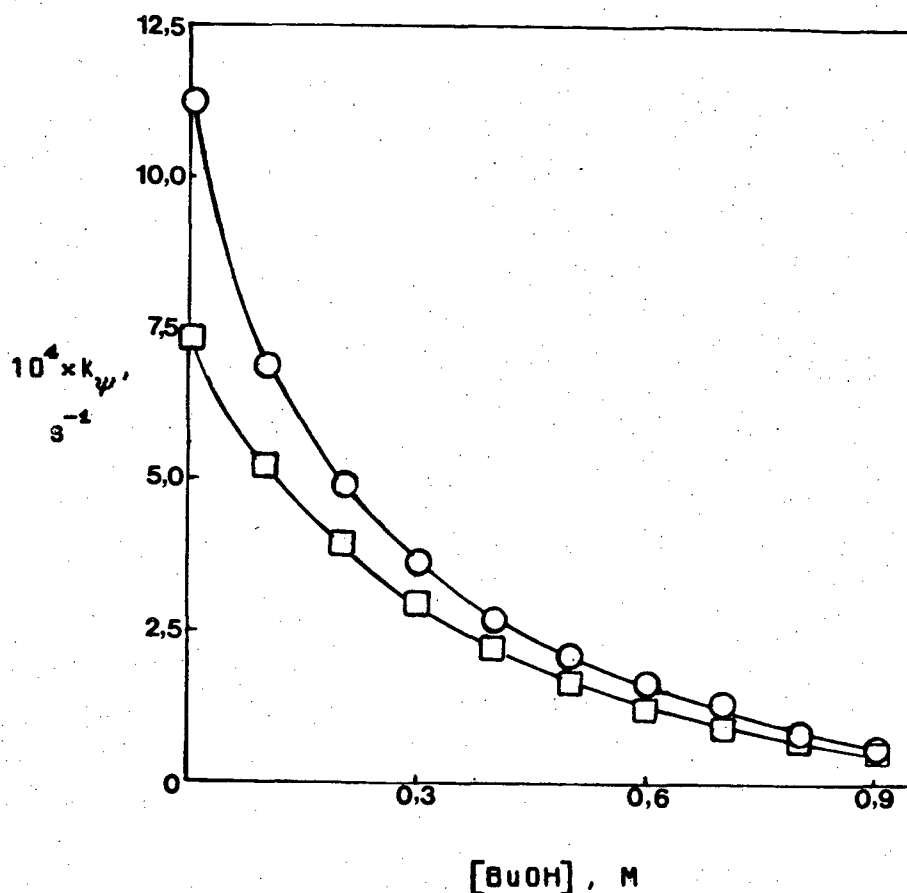
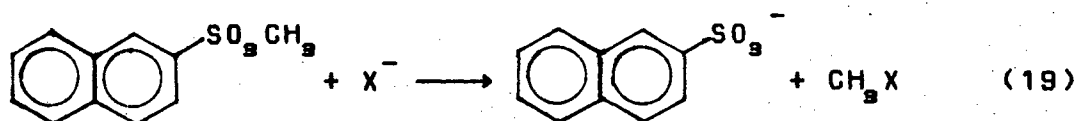


Figura 17 - Efeito da adição de n-butanol sobre as constantes de velocidade observadas para a reação de β -MeONS com Br^- em 0,03M de CTABr(□) e CTEABr(○), a 25°C.

Como pode ser observado na Figura 17, a reatividade é maior para o CTEABr do que para o CTABr. Esta diferença na reatividade é atribuída ao efeito do tamanho do grupo da cabeça do detergente, conforme foi descrito no Tópico 1.3.2. Este efeito não é alterado pela presença de n-butanol, pois os valores de k_p são sempre maiores para o CTEABr.

A diminuição nas velocidades observadas com a adição de n-butanol poderia ser atribuída à quatro diferentes tipos de fatores: i) Redução da concentração de íons Br^- ligados à superfície micelar, já que α aumenta com a adição de álcool; ii) diminuição da constante de ligação do substrato à micela, porque o n-butanol poderia aumentar sua solubilidade na fase aquosa; iii) aumento da constante de velocidade de reação espontânea devido a modificações nas propriedades da superfície micelar; iv) solubilização do álcool nas micelas, o que aumentaria o volume da fase micelar ocasionando a diluição dos reagentes.

Nos Tópicos 3.3.1. a 3.3.4 descritos a seguir, serão apresentados os resultados experimentais referentes a estes quatro fatores. A partir destes resultados será formulado um esquema cinético que nos permite racionalizar os dados mostrados na Figura 17.

3.3.1. CONCENTRAÇÃO de ÍONS BROMETO na SUPERFÍCIE MICELAR

A concentração de íons brometo na superfície micelar pode ser expressada em termos de β , sendo que $\beta = 1 - \alpha$. Conforme foi demonstrado por resultados de condutometria, os valores de β diminuem com a adição de n-butanol. (Tabela 3)

Tabela 3 - Valores de β para o CTABr e CTEABr em soluções aquosas na faixa de 0 a 0,9 M de n-butanol, a 25°C.

[BuOH], M	β	
	CTABr ^a	CTEABr
-	0,75	0,56
0,1	0,69	0,52
0,2	0,65	0,52
0,3	0,59	0,49
0,4	0,56	0,44
0,5	0,53	0,38
0,6	0,46	0,35
0,7	0,38	0,27
0,8	0,32	
0,9	0,30	0,18

^a Os valores de β para o CTABr foram obtidos da Referência 32.

A diminuição dos valores de β relaciona-se qualitativamente com o decréscimo dos valores de LPMA do ⁸¹Br (Tabela 2), indicando uma redução substancial da concentração de Br⁻ na superfície micelar devido à adição de n-butanol.

Portanto, a redução da concentração de Br⁻ certamente é um dos fatores que contribui para a inibição da reação (Equação 19), sendo que o tratamento matemático dos dados cinéticos levará em consideração somente os valores de β obtidos por condutividade, já que os valores de LPMA não são suficientemente bons para descreverem quantitativamente a redução na concentração de Br⁻.

3.3.2. CONSTANTE de LIGAÇÃO do SUBSTRATO

As constantes de ligação, K_b , do β -MeONs à micelas de Mesilato de cetiltrimetilamônio (CTAOMs) foram determinadas por medidas de variação da absorbância em função da concentração do detergente em água e em soluções 0,4, 0,6 e 0,9 M de n-butanol. A absorbância aumenta com a adição de CTAOMs na ausência de álcool (Figura 18A), mas diminui quando n-butanol está presente (Figuras 18B, C e D).

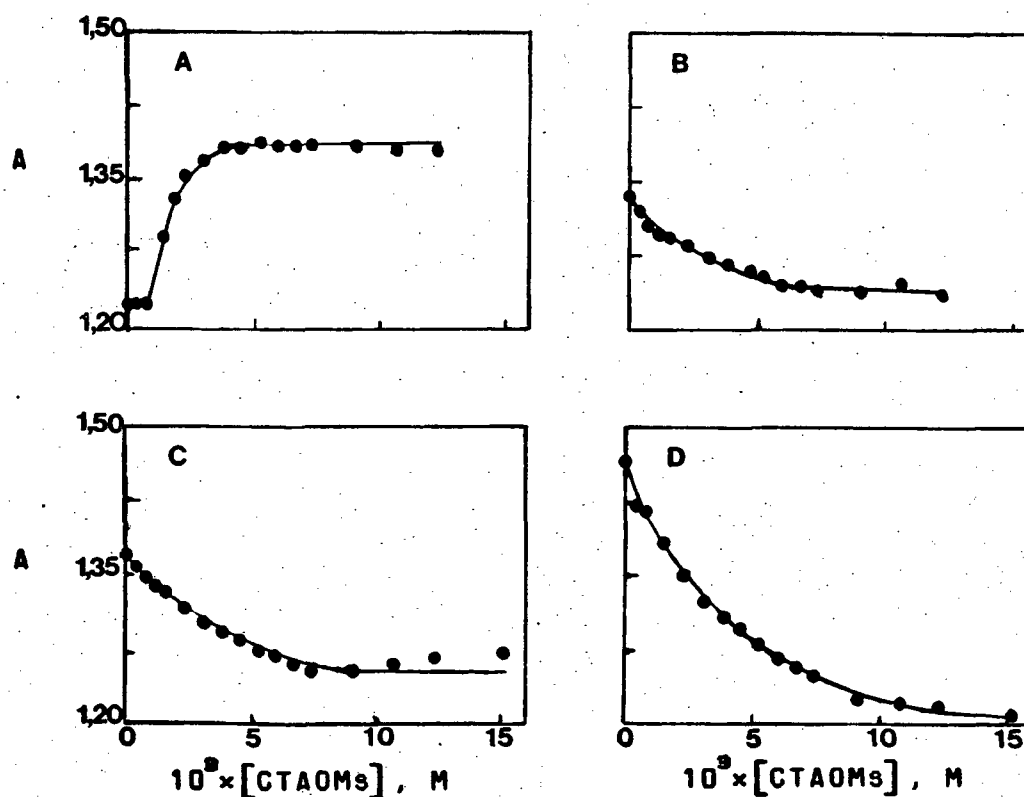


Figura 18 - Efeito da adição de CTAOMs sobre a absorbância do β -MeONs à 236nm, em água (A) e em soluções de n-butanol 0,4 M (B), 0,6 M (C) e 0,9 M (D), a 25 °C.

Na Tabela 4 são apresentados os valores de K_s em função da concentração de n-butanol. Estes valores foram calculados a partir dos dados mostrados na Figura 18, utilizando-se a Equação (17), conforme o tratamento descrito no Tópico 2.2.3.

Tabela 4 - Valores da constante de ligação do β -MeONs à micelas de CTAOMs em função da concentração de η -butanol.

[BuOH], M	K_s , M ⁻¹
-	1500
0,4	590
0,6	530
0,9	510

Os resultados mostram que a constante de ligação do substrato à micela diminui com a adição de n-butanol. Este efeito é atribuído ao aumento da solubilidade do β -MeONs na fase aquosa contendo n-butanol e às mudanças na estrutura micelar induzidas pela incorporação de moléculas do álcool nas micelas (Tópico 1.2.8.). Estas mudanças na estrutura micelar podem reduzir as interações entre o substrato e a micela, porque a ligação do β -MeONs depende das interações entre o sistema π -naftaleno e o nitrogênio catiônico do detergente.

O decréscimo da ligação do β -MeONs à micelas de CTA⁺ pode ser avaliado em termos percentuais, a partir dos dados da Tabela 4 e considerando que a constante de incorporação do

substrato à micela é dada por:

$$K_s = \frac{[\beta\text{-MeONs}]_m}{[\beta\text{-MeONs}]_v [\text{CTAOMs-CMC}]} \quad (20)$$

Assumindo que a CMC do CTAOMs é igual a $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ e, utilizando valores de $[\text{CTAOMs}] = 0,03 \text{ M}$ e $K_s = 510 \text{ M}^{-1}$, os quais correspondem as condições experimentais da reação em 0,9 M de n-butanol, obtém-se que:

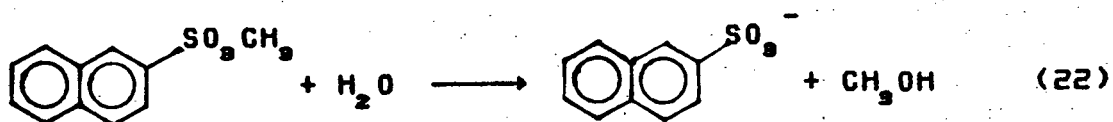
$$\frac{[\beta\text{-MeONs}]_m}{[\beta\text{-MeONs}]_v} = 14,79 \quad (21)$$

Considerando que $[\beta\text{-MeONs}]_m + [\beta\text{-MeONs}]_v = 100\%$, obtém-se que ainda em concentrações de 0,9 M de n-butanol, 93,7% de $\beta\text{-MeONs}$ está incorporado na micela.

Portanto, a contribuição do efeito de diminuição da constante de ligação do substrato com a adição de n-butanol para a inibição da reação de $\beta\text{-MeONs}$ com Br^- deve ser mínima, isto é, menor do que 6,3%.

3.3.3. CONSTANTE de VELOCIDADE da REAÇÃO ESPONTÂNEA

As constantes de velocidade de primeira ordem para a hidrólise espontânea, k_s , do $\beta\text{-MeONs}$ (Equação 22) foram determinadas em 0,03 M de $[\text{CTA}]^+$ em água e na presença de n-butanol, a 25°C . (Figura 19).



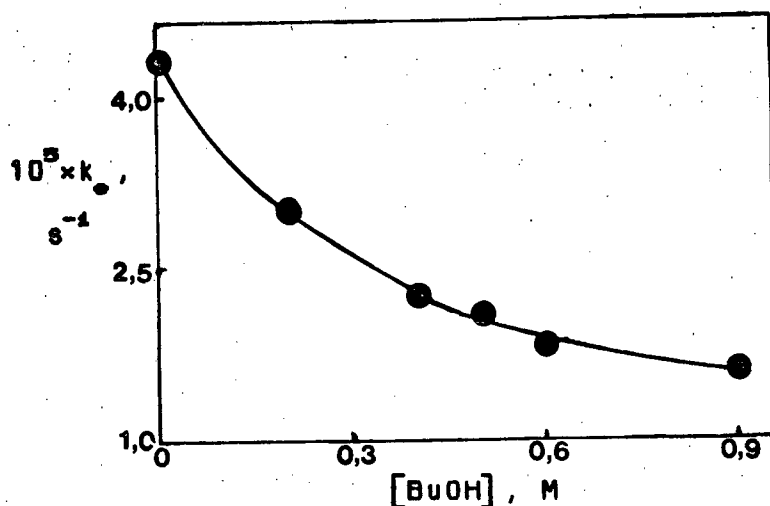


Figura 19 - Efeito da adição de n-butanol sobre as constantes de velocidade observadas para a reação de hidrólise espontânea do β -MeONs em 0,03 M de $[CTA]^+$, a 25°C.

O valor de $k_0 = 4,33 \times 10^{-5}$ em 0,03 M de CTA^+ na ausência de n-butanol está de acordo com o valor de $4,4 \times 10^{-5}$ apresentado na literatura.¹¹²

O decréscimo nos valores de k_0 com o aumento da concentração de n-butanol pode ser atribuído às modificações nas propriedades da superfície micelar como meio de reação, visto que a adição de álcoois diminui a constante dielétrica da camada barreira dos agregados micelares. (Tópico 1.2.6. e Referência 113).

Os valores das constantes de velocidade para a reação espontânea (Equação 22 e Figura 19) representam uma contribuição mínima comparados aos valores de constante de velocidade observados para a reação de Br^- com β -MeONs (Equação 19 e Figura 17). Estes valores de k_0 são usados para corrigir os valores de k_p mostrados na Figura 17, conforme a equação:

$$k_{(\text{corr})} = k_{\psi} - k_{\bullet} \quad (23)$$

Na Tabela 5 são apresentados os valores de $k_{(\text{corr})}$ obtidos a partir da Equação (22), assumindo que os valores de constantes de velocidade espontânea em $(\text{CTA})_2\text{SO}_4$ seriam similares com os de sistemas de CTABr e CTEABr, isto é, considerando que as diferenças devido à natureza do contra-íon ou tamanho do grupo da cabeça do detergente teriam pouco efeito na velocidade.

Tabela 5 - Constantes de velocidade de primeira ordem para a reação de Br^- com β -MeONs em 0,03 M de CTABr e CTEABr, corrigidas a partir dos valores de constantes de hidrólise espontânea do substrato em água e na presença de n-butanol, a 25°C.

[BuOH], M	$10^4 \times k_{(\text{corr})}, \text{s}^{-1}$	
	CTABr	CTEABr
-	7,36	10,2
0,1	5,24	6,87
0,2	3,92	4,99
0,3	2,95	3,68
0,4	2,27	2,68
0,5	1,67	2,13
0,6	1,25	1,54
0,7	0,90	1,30
0,8	0,67	0,83
0,9	0,54	0,53

3.3.4. CONSTANTE de LIGAÇÃO do n-BUTANOL

A constante de ligação, K , do n-butanol à micela de CTEABr foi determinada através de medidas de solubilidade do álcool em função da concentração de detergente (Figura 20), utilizando-se a técnica de cromatografia em fase gasosa.

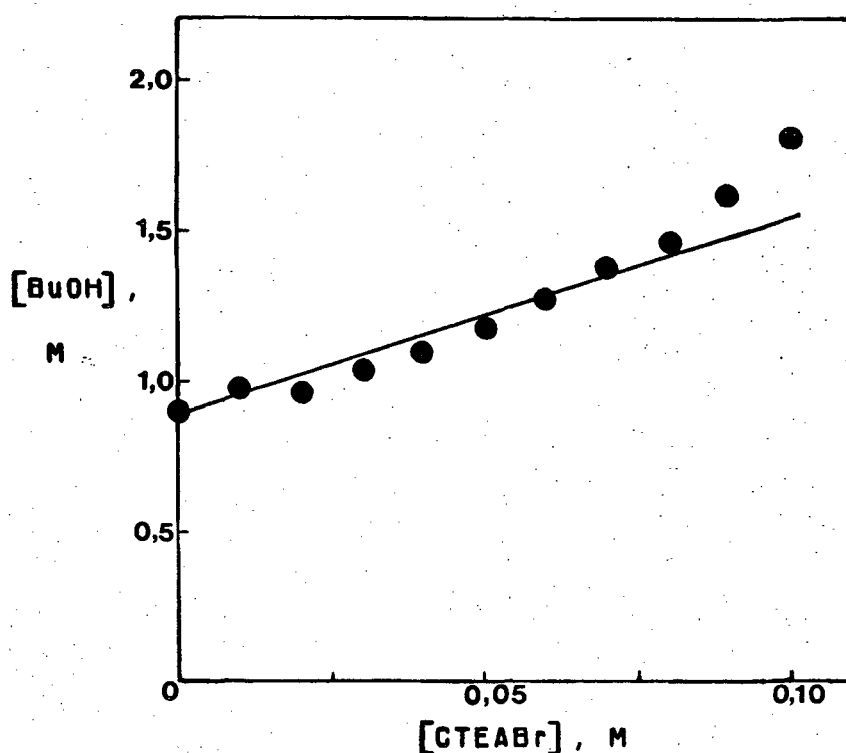


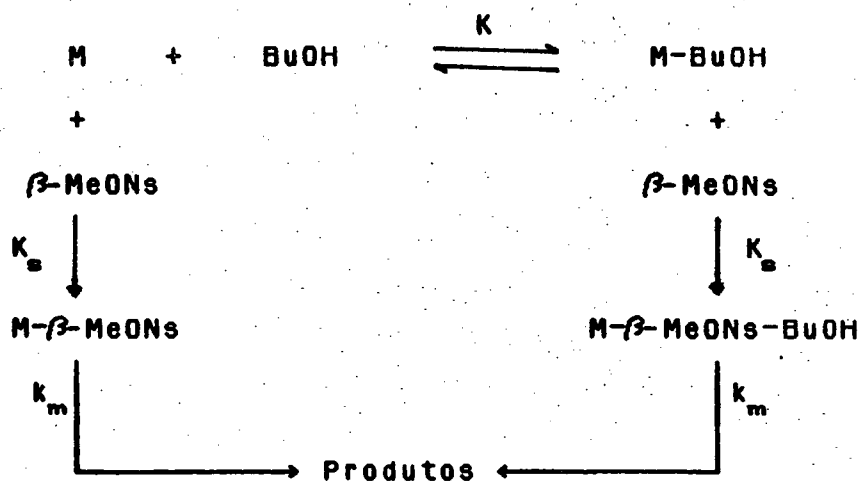
Figura 20 - Solubilidade do n-butanol em água e em soluções aquosas de CTEABr.

Utilizando-se o tratamento de Gettins e col.¹⁰⁰ (Tópico 2.2.4.) para os dados mostrados na Figura 20, foi obtido um valor de $K = 0,98 \text{ M}^{-1}$, o qual é semelhante ao valor de valor de $K = 1 \text{ M}^{-1}$ determinado em micelas de CTABr.^{92,100}

A incorporação do *n*-butanol às micelas aumenta o volume da fase micelar, o que implica numa diluição dos reagentes. Portanto este efeito também deve ser levado em consideração no tratamento matemático dos dados cinéticos mostrados na Tabela 5.

3.3.5. MODELO CINÉTICO

A aplicação do modelo de pseudofase juntamente com os resultados mostrados nos Tópicos 3.3.1 a 3.3.4. para o sistema em estudo, permitem que seja formulado o seguinte esquema:



Esquema 5

onde K e K_s representam as constantes de ligação do *n*-butanol e do β -MeONs, respectivamente, k_m representa a constante de velocidade de segunda ordem para a reação de Br^- com β -MeONs, e M representa uma micela contendo $\bar{n}\beta$ contra-íons reativos, sendo que \bar{n} é o número de agregação micelar. A pseudofase aquosa foi omitida do esquema, considerando-se que praticamente todo o substrato está incorporado à pseudofase micelar.

A formulação do modelo matemático que permite ajustar os dados cinéticos obtidos para a reação dos contra-íons Br^- com β -MeONs nas condições do Esquema 5, baseia-se nas seguintes considerações:

a) A redução da concentração de Br^- na superfície micelar, demonstrada por resultados de condutometria e NMR não constitui o único fator que contribui para a inibição da reação, visto que os valores de β sugerem a existência de uma concentração substancial de Br^- em 0,9 M de n-butanol, quando a reação é praticamente suprimida. Esta desproporção entre as constantes de velocidade e a concentração de brometo também é evidenciada pelos resultados de NMR, pois os valores de LPMA são muito maiores em 0,9 M de n-butanol do que em água.

b) A diminuição da constante de ligação do substrato representa uma contribuição muito pequena para a inibição da reação, pois mesmo em 0,9 M de n-butanol a quantidade de β -MeONs na pseudofase micelar é de aproximadamente 94%.

c) Os valores de k_w (Figura 17) foram corrigidos a partir dos valores de constante de velocidade de decomposição espontânea do substrato.

d) O n-butanol se incorpora nas micelas diluindo os reagentes na pseudofase micelar.

e) A contribuição dos contra-íons Br^- no meio aquoso à reação é desprezível, porque nas condições experimentais somente 3-8% do substrato encontra-se aquosa.

Segundo o modelo PIE, a equação que prediz o comportamento da velocidade de reações entre o contra-íon do detergente e um substrato neutro totalmente incorporado à pseudofase micelar, é dada por:

$$k_p = \frac{k_m \beta K_n D_n}{1 + K_n D_n} \quad (24)$$

Utilizando a Equação (24), Bunton e col.¹¹² ajustaram os dados cinéticos para a reação de Br^- com β -MeONs na ausência de n-butanol, considerando β =constante em todas as concentrações de detergente.

Na presença de n-butanol, β diminui e a solubilização do álcool nas micelas ocasiona um aumento da pseudofase micelar. Sendo assim, a utilização da Equação (24) no tratamento matemático dos dados da Tabela 5 requer o emprego dos valores de β obtidos por condutividade (Tabela 3) e, é necessário incluir nesta equação um termo de correção para o volume da pseudofase micelar, o qual será representado por R, sendo que:

$$R = \frac{D_n}{D_n + [\text{BuOH}]_m} \quad (25)$$

As concentrações de n-butanol na pseudofase micelar, $[\text{BuOH}]_m$, foram obtidas a partir do valor de K, usando a equação:

$$K = \frac{[\text{BuOH}]_m}{[\text{BuOH}]_v (D_n + [\text{BuOH}]_m)} \quad (26)$$

Substituindo:

$$[\text{BuOH}]_v = [\text{BuOH}]_t - [\text{BuOH}]_m \quad (27)$$

e rearranjando os termos da Equação (26), obtém-se a expressão:

$$K[\text{BuOH}]_m^2 + (1 - K[\text{BuOH}]_t + KD_n) [\text{BuOH}]_m - KD_n [\text{BuOH}]_t = 0 \quad (28)$$

a qual corresponde a uma equação de segunda ordem que permite calcular os valores de $[BuOH]_m$ utilizados para o cálculo de R.

Então, em função do Esquema 5, a equação que permite o ajuste dos dados cinéticos mostrados na Tabela 5 para reação em presença de n-butanol é escrita na forma de:

$$k_{\psi} = \frac{k_m \beta R K_n D_n}{1 + K_n D_n} \quad (29)$$

Na Tabela 6 são apresentados os valores de R e k_m obtidos a partir das Equações (25) e (29), respectivamente, para a reação de Br^- com β -MeONs na presença de n-butanol, usando valores de $K=1,2$ e $1,4 M^{-1}$ para CTABr e CTEABr, respectivamente. Estes valores de K são ligeiramente maiores do que aqueles obtidos por medidas de solubilidade, embora ajustes razoavelmente bons poderiam ter sido obtidos com $K=1 M^{-1}$.

O uso de valores de K maiores do que aqueles obtidos por medidas de solubilidade pode ser explicado com base na observação de que os gráficos de concentração total de n-butanol versus concentração de detergente apresentam um desvio "para cima" em altas concentrações do álcool (Referência 100 e Figura 20). Então, valores mais altos de K poderiam ser obtidos em condições experimentais, nas quais grandes quantidades de álcool estejam incorporadas à fase micelar. Além disso, resultados de medidas de densidade de soluções micelares de CTABr em presença de n-butanol²² também mostram que o coeficiente de partição do n-butanol aumenta com o aumento da concentração de detergente, indicando que o valor de K deve ser realmente superior a 1 nas condições experimentais em que foram obtidos os dados cinéticos.

Tabela 8 - Valores de R e k_m obtidos para a reação de Br^- com β -MeONs em 0,03 M de CTABr e CTEABr em soluções aquosas na faixa de 0 a 0,9 M de n-butanol.

[BuOH], M	CTABr		CTEABr	
	R	$10^4 \times k_m, \text{s}^{-1}$	R	$10^4 \times k_m, \text{s}^{-1}$
-	1,00	9,26	1,00	16,77
0,1	0,87	8,72	0,88	15,12
0,2	0,73	3,62	0,77	12,50
0,3	0,61	8,06	0,66	11,35
0,4	0,48	8,05	0,55	10,83
0,5	0,37	7,97	0,44	12,23
0,6	0,27	9,13	0,34	11,93
0,7	0,19	10,74	0,26	17,31
0,8	0,13	12,26		
0,9			0,13	16,17

A partir da média aritmética dos valores de k_m na faixa de 0 a 0,9 M de n-butanol, foram obtidos os valores de $k_m = (9,14 \pm 1,07) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para o CTABr e $k_m = (13,80 \pm 2,26) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para o CTEABr. Estes valores de k_m ajustam perfeitamente os dados experimentais (Figura 16 e Tabela 5) e, estão de acordo com valores de k_m iguais a $9,8 \times 10^{-4}$ e $14,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para CTABr e CTEABr, respectivamente, obtidos por Bunton e col.¹¹² para a reação em água.

É importante salientar que o ajuste dos dados

experimentais com estes valores de k_m , só foi possível mediante a utilização dos valores de β determinados condutimetricamente, os quais variam com a concentração de n-butanol. Sendo assim, a suposição do modelo PIE de que β é constante sob todas as condições não se ajustaria às evidências experimentais obtidas para a reação de β -MeONs com Br^- em presença de n-butanol.

Embora tenham sido obtidas evidências de que os álcoois moderadamente hidrofóbicos modificam o número de agregação e a estrutura micelar, foi possível mostrar que os dados experimentais podem ser ajustados a partir de equações matemáticas relativamente simples, as quais não levam em consideração nenhum parâmetro ou efeito relacionado com as alterações na estrutura dos agregados micelares devido à presença do álcool.

Portanto, o bom ajuste dos dados experimentais a partir de equações do modelo PIE usando os valores de β obtidos por condutometria mostra que este modelo pode ser aplicado satisfatoriamente em soluções de n-butanol e, que as falhas do modelo PIE devem ser atribuídas, ao menos parcialmente, à simplificação inadequada de que os valores de β são constantes sob todas as condições experimentais.

3.4. EFEITO da ADIÇÃO de NaBr na REAÇÃO de Br^- com β -MeONs em MICELAS CATIONICAS na PRESENÇA de n-BUTANOL

3.4.1. CONSTANTES DE VELOCIDADE

A adição de NaBr a sistemas micelares de CTABr e CTEABr em água e em soluções aquosas contendo 0,2, 0,4, 0,6 e 0,8M

de n-butanol, produz um aumento nas constantes de velocidade de primeira ordem observadas para a reação de β -MeONs com Br^- , a 25°C . (Tabelas 7 e 8 e Figura 21).

Tabela 7 - Constantes de velocidade de primeira ordem observadas para a reação de β -MeONs com Br^- em 0,03M de CTABr na presença de NaBr em água e em soluções aquosas de n-butanol, a 25°C .

$10^4 \times k_p, \text{ s}^{-1}$					
[BuOH], M					
[NaBr], M	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8
-	7,30	3,92	2,27	1,25	0,67
0,020	8,81	4,75	2,77	1,40	0,73
0,040	10,10	5,35	2,84	1,54	0,98
0,050	9,54			1,61	
0,075		5,90	3,35	1,72	1,14
0,100		6,29	3,64	1,89	1,25
0,150		8,70	3,95	2,08	1,42
0,200		6,74	4,09	2,05	1,42
0,250		6,84		2,27	
0,300			4,21	2,23	1,60
0,400			4,32	2,47	1,73

Tabela 8 - Constantes de velocidade de primeira ordem observadas para a reação de β -MeONs com Br^- em 0,03 M de GTEABr na presença de brometo de sódio em água e em soluções aquosas de n-butanol, a 25°C.

[NaBr], M	$10^4 \times k_p, \text{ s}^{-1}$				
	[BuOH], M				
	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8
—	11,20	4,99	2,68	1,54	0,84
0,01	12,35		3,39	1,66	
0,02	12,74	6,43		1,78	0,94
0,04	12,99	7,01	3,88	2,04	
0,06	13,74	7,14			1,28
0,07	13,71	7,15	4,13	2,29	
0,10	13,80	7,43	4,28	2,48	1,49
0,12	14,51			2,49	
0,14	14,73	8,10	4,46		1,52
0,16		7,69		2,71	
0,20	15,06	8,04	4,71	2,80	1,70
0,25					1,76
0,30	15,29	8,53	4,96	2,86	1,81
0,40	15,40	9,08	5,11	3,29	1,86
0,50	15,53	8,79	5,26	3,18	

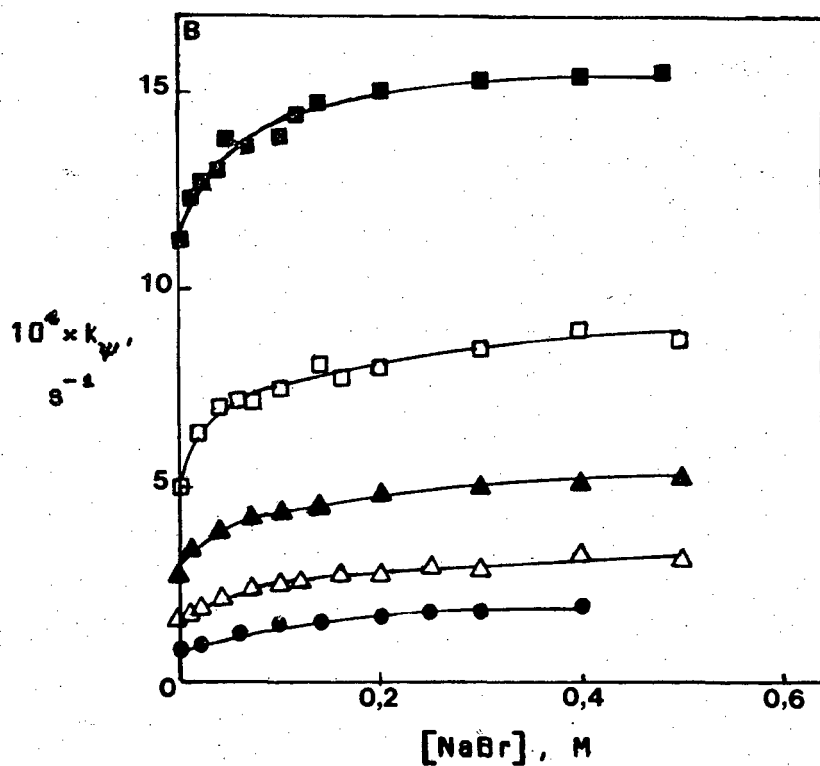
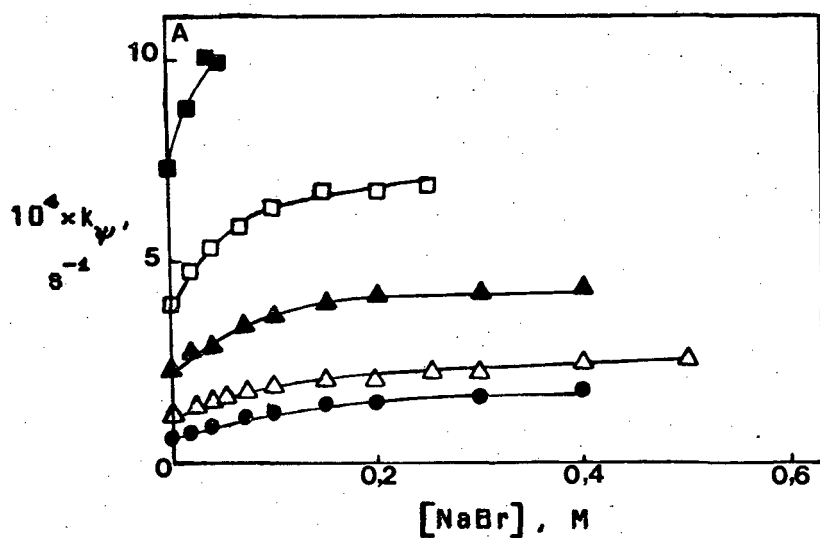


Figura 21 - Efeito da adição de NaBr nas constantes de velocidade observadas para a reação de β -MeONs com Br^- em 0,03 M de CTABr (A) e CTEABr (B) em água(■) e em soluções de n-butanol 0,2M(□), 0,4M(▲), 0,6M(△) e 0,8M(●),  25°C.

O aumento dos valores de k_p com a adição de brometo de sódio para a reação de β -MeONs com Br^- indica um aumento da concentração de Br^- na superfície micelar. Obviamente, este aumento da concentração implica num aumento dos valores de β com a adição do sal.

Na Tabela 9 são apresentados os percentuais de acréscimo nos valores de k_p devido à adição de NaBr em relação aos valores de k_p na ausência do sal. Os valores de percentual foram calculados utilizando-se os valores de k_p obtidos na concentração máxima de NaBr adicionada ao meio reacional.

Tabela 9 - Valores de percentual de aumento das constantes de velocidade de primeira ordem observadas para a reação de β -MeONs com Br^- em 0,03M de CTABr e CTEABr em água e em soluções aquosas na presença de n-butanol.

[BuOH], M	%	
	CTABr	CTEABr
—	31	39
0,2	74	76
0,4	90	96
0,6	98	106
0,8	158	133

Os resultados apresentados na Tabela 9 mostram que o efeito da adição de sal de íon comum é maior para concentrações

mais altas de n-butanol. Este efeito é consistente com os dados da Tabela 3, que mostram que o valor de β diminui com o aumento da concentração de n-butanol. Assim, em altas concentrações do álcool, quando os valores de β estão próximos de 0, indicando que a micela está quase que totalmente dissociada de seus contra-íons, existe uma larga faixa de variação de β à ser compensada pela adição do sal até que a micela fique saturada de contra-íons ligados à sua superfície e, então, observa-se um efeito maior da adição de NaBr. Por outro lado, em água e em baixas concentrações de n-butanol os valores de β estão mais próximos de 1, o que indica que já existe um número relativamente grande de contra-íons associados. Neste caso, o efeito da adição de NaBr é menor porque a faixa de β à ser compensada pela adição de Br^- até alcançar a saturação da superfície micelar é relativamente pequena.

3.4.2. TRATAMENTO MATEMÁTICO

O tratamento matemático dos dados cinéticos na presença de NaBr (Tabelas 7 e 8 e Figura 21) segue as mesmas considerações feitas no Tópico 3.3.5. para a reação de β -MeONs com Br^- em diferentes concentrações de n-butanol, sendo que o ajuste dos dados experimentais é obtido a partir da equação:

$$k_{\psi} = \frac{k_m \beta R K D_n}{1 + K D_n} + k_e \quad (30)$$

Porém, em presença de NaBr os valores de β não são acessíveis experimentalmente por condutometria, já que as medidas de condutividade em altas concentrações de sal não permitem

calcular β . Além disso, experimentos de intensidade de fluorescência de pireno na presença de n-butanol mostram que a intensidade da banda do monômero não diminui com a adição de n-butanol na faixa de 0 a 0,9M à micelas de CTABr. Desta forma a técnica de fluorescência não pode ser utilizada para determinar os valores de β , pois apesar do brometo estar se dissociando, a intensidade de fluorescência não muda.

Então, os valores de β utilizados no ajuste dos dados experimentais foram determinados com base na Equação (6) do Tópico 1.2.4., a qual descreve a ligação do contra-íon à superfície micelar em função do potencial na superfície micelar,^{67, 117} e pode ser escrita na forma de:

$$\frac{\beta}{(1-\beta)[Br^-]_v} = \beta_0 e^{(\Phi - zF\psi_0)/RT} \quad (31)$$

Definindo: $K = \beta_0 e^{(\Phi - zF\psi_0)/RT} \quad (32)$

Temos que: $K = \frac{\beta}{(1-\beta)[Br^-]_v} \quad (33)$

Substituindo $\beta = \frac{[Br^-]_m}{D_n}$ e $[Br^-]_v = [Br^-]_t - [Br^-]_m$, obtemos a expressão:

$$K = \frac{[Br^-]_m}{\left(D_n - [Br^-]_m \right) \left([Br^-]_t - [Br^-]_m \right)} \quad (34)$$

que corresponde a equação de equilíbrio para a ligação de Br^- à superfície de CTA^+ e nos permite calcular os valores de $[Br^-]_m$,

assumindo o valor de K que melhor ajuste os dados cinéticos.

Na Tabela 10 são apresentados os valores das constantes de velocidade de primeira ordem, k_m , e das constantes de ligação do brometo à micela, K , para a reação de β -MeONs com Br^- em sistemas micelares contendo 0,03M de CTABr e CTEABr em água e em soluções de *n*-butanol na presença de NaBr, a 25°C.

Tabela 10 - Valores de k_m e K para a reação de β -MeONs com Br^- em sistemas micelares contendo 0,03 de CTABr e CTEABr em água e em soluções aquosas de *n*-butanol na presença de NaBr, à 25°C.

[BuOH], M	CTABr		CTEABr	
	$10^4 \times k_m$, s^{-1}	K , M^{-1}	$10^4 \times k_m$, s^{-1}	K , M^{-1}
-			15,10	250
0,2	9,11	150	11,03	140
0,4	8,96	90	8,91	100
0,6	9,10	40	8,26	50
0,8	12,50	15	10,00	20

A partir da média dos valores de k_m da Tabela 10, foram obtidos os valores de $k_m = (9,92 \pm 1,29) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para o CTABr e $k_m = (9,55 \pm 0,96) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para o CTEABr na presença de brometo de sódio.

O valor de $k_m = (9,92 \pm 1,29) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para a reação em micelas de CTABr na presença de NaBr é muito semelhante ao valor de $k_m = (9,14 \pm 1,07) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ determinado na ausência do sal, considerando que o erro calculado é maior do que 1 em ambos os casos. Esta similaridade entre as constantes de velocidade na pseudofase micelar indica que a adição de NaBr não modifica a reatividade química em micelas de CTABr, sendo que o aumento dos valores de k_m é atribuído somente ao aumento da concentração de Br^- na superfície micelar.

Por outro lado, o valor de $k_m = (9,55 \pm 0,96) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ em micelas de CTEABr é consideravelmente menor do que o valor de $k_m = (13,80 \pm 2,26) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ obtido na ausência de NaBr. Estes resultados indicam que o efeito do tamanho do grupo da cabeça na reatividade química (Tópico 1.3.2.) desaparece em presença de sal de íon comum ao detergente devido ao aumento da concentração de contra-íons reativos na pseudofase micelar.

O desaparecimento do efeito do tamanho do grupo da cabeça na reação de Br^- com β -MeONs devido à presença de NaBr também é evidenciado pela semelhança entre os valores de k_m e K em CTABr e CTEABr em todas as concentrações de n-butanol. (Tabela 10).

Os resultados apresentados na Tabela 10 mostram ainda que a constante de ligação, K , do Br^- à micelas catiônicas diminui com o aumento da concentração de n-butanol. Este efeito é atribuído à uma redução do potencial na superfície micelar (Tópico 1.2.4) com a adição de álcool, justificando o uso da Equação (31) como base do tratamento matemático utilizado na determinação dos valores de β , já que a diminuição do potencial implica numa redução da concentração de íons ligados a superfície micelar.

4. CONCLUSÕES

— A adição de n-butanol modifica as propriedades físico-químicas de micelas catiônicas, sendo que a CMC diminui em baixas concentrações e aumenta em altas concentrações do álcool, enquanto que o valor de α aumenta continuamente com a adição de n-butanol. Este efeito é maior para o CTEAOH do que para o CTEABr porque o contra-íon OH^- é mais hidrofílico em relação ao Br^- .

— As constantes de velocidade de primeira ordem observadas, k_p , para a reação de β -MeONs com Br^- ou Cl^- em micelas catiônicas de CTA^+ e CTEA^+ diminuem gradativamente com a adição de n-butanol, mas aumentam com a adição de brometo de sódio.

— A constante de velocidade de primeira ordem em meio micelar, k_m , não é influenciada pela presença de n-butanol.

— O efeito do aumento do tamanho do grupo da cabeça do detergente na reatividade química em soluções aquosas, desaparece em presença de n-butanol.

— O modelo de pseudofase troca iônica (PIE) pode ser usado para ajustar dados cinéticos obtidos em presença de n-butanol e brometo de sódio, desde que os valores variáveis de β e um fator de correção para a diluição da fase micelar devido à presença do álcool sejam utilizados.

REFERÊNCIAS

01. FENDLER, J. H. & FENDLER, E. J. Catalysis in micellar and macromolecular systems. New York, Academic Press, 1975.
02. FENDLER, J. H. Membrane mimetic chemistry. New York, Wiley-Interscience, 1982.
03. FISHER, L. R. & OAKENFUL, D. J. Micelles in aqueous solution. Chem. Soc. Rev., **6**: 25-42, 1979.
04. MITTAL, K. L. & MUKERJEE, P. Micelization, solubilization and microemulsions. New York, Plenum Press, 1977.
05. MITTAL, K. L. Solution chemistry of surfactants. New York, Plenum Press, 1979.
06. TANFORD, C. The hydrophobic effect. New York, John Wiley, 1973.
07. SHINODA, K. et alii. Colloidal surfactants. New York, Academic Press, 1963.
08. SHINODA, K. Solvent properties of surfactants solutions. New York, Marcel Dekker, 1967.
09. McBAIN, M. E. L. & HUTCHINSON, E. Solubilization and related phenomena. New York, Academic Press, 1955.
10. BROWN, J.M. Further perspectives in organic chemistry. Amsterdam, Elsevier, 1978.

11. BUNTON, G. A. Application of biomedical systems in Chemistry.
Part II, B. Jones, Ed., New York, Wiley, 1976.
12. ELWORT, P. H.; FLORENCE, A. T. & McFAIRLANE, C. B. Solubiliza-
tion by surface active agents and biological sciences.
London, Chapman and Hall, 1968.
13. JONES, M. N. Biological interfaces, An Introduction to the
surface and colloid science of biochemical and biological
systems. Amsterdam, Elsevier, 1975.
14. EKVAL, P.; DANIELSON, A. & STENIUS, P. Surface chemistry and
colloids. Phys. Chem. Series II, London, Marcel Dekker,
1972. V. 7.
15. STOIAN, A. G. I. et alii. Romanian patent 58,018, Dec., 1974.
Apud Chem. Abstr., 85: 37262t, 1976.
16. SEBBA, F. Ionic flotation. Amsterdam, Elsevier, 1962.
17. GABBI, V. R. M. Separacao de compostos de torio na presenca
de surfactants. Dissertação (M. Sc.). Curso de Pós-
Graduação em Físico-Química, UFSG, Florianópolis, 1981.
18. PROBST, S. M. H. Formacao de micelas de brometo de cetiltri-
metilamonio em solucoes aquosas de etilenoglicol, glicerol
& formamida. Dissertação (M. Sc.). Curso de Pós-Graduação
em Físico-Química, UFSC, 1982.
19. DUYNSTEE, E. F. J. & GRUNWALD, E. Organic Reactions Occurring
in Micelles. J. Am. Chem. Soc., 81: 4540-8, 1959.

20. EL SEOUD, O. A. & CHINELATTO, A. M. Acid-base indicator equilibria in aerosol-OT reversed micelles in heptane. The use of buffers. J. Colloid Interface Sci., 95: 163-71, 1983.
21. ZAMPIERE, G. B.; JACKLE, H. & LUISI, P. P. Determination of structural parameters of reversed micelles after uptake of proteins. J. Phys. Chem., 90: 1849-53, 1986.
22. FENDLER, J. H. Interactions and reactions in reversed micellar systems. Acc. Chem. Res., 9: 153-81, 1978.
23. FENDLER, J. H. & HINZE, W. L. Reactivity control in micelles and surfactant vesicles. Kinetics and mechanism of base-catalyzed hydrolysis of 5,5'-dithiobis (2-nitrobenzoic acid) in water, hexadecyltrimethylammonium bromide micelles and dioctadecyldimethylammonium chloride surfactant vesicles. J. Am. Chem. Soc., 103: 5439-47, 1981.
24. CUCCOVIA, I. M.; QUINA, F. H. & CHAIMOVICH, H. A remarkable enhancement of the rate of ester thiolysis by synthetic amphiphile vesicles. Tetrahedron, 38: 917-20, 1982.
25. MACKAY, R. A. Reactions in microemulsions. The ion-exchange model. J. Phys. Chem., 86: 4756-8, 1982.
26. SILVA, I. S.; ZANETTE, D. & NOME, F. Reações em microemulsões: desidratação do DDT e derivados. Atual. Fis. Quim. Org., 123-38, 1985.

27. ISRAELACHVILI, J. N. Intermolecular and surface forces: Colloid and biological systems. New York, Academic Press, 1985. Cap. 16.
28. LINDMAN, B. & WENNERSTRM, H. Micelles- Amphiphile agregation in aqueous solutions. Topics in Current Chemistry. Berlin, Springer Verlag, 1980. V. 87.
29. LIANOS, P. & ZANA, R. Micellar properties of alkyltrimethylammonium hydroxides in aqueous solution. J. Phys. Chem., **87**: 1289-91, 1983.
30. MUKERJEE, P. The nature of the binding of counterions on charged colloids and macromolecules. J. Phys. Chem., **66**: 943-7, 1962.
31. SEPÚLVEDA, L. & CORTÉS, J. Ionization degrees and critical micelle concentration of hexadecyltrimethylammonium and tetradecyltrimethylammonium micelles with different counterions. J. Phys. Chem., **89**: 5322-4, 1985.
32. NEVES, M. F. S. Propriedades fisico-químicas de detergentes Cationicos. Dissertação (M. Sc.). Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1987.
33. ROMSTED, L. S. Rate enhancements in micellar systems. Thesis (Ph. D.). Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, Ind., 1975.
34. EISENBERG, D. & KAUZMANN, W. The structure and properties of water. London, Clarendon Press, 1969.

35. BUNTON, C. A. et alii. Ion binding and reactivity at changed aqueous interfaces. Acc. Chem. Res. In Press.
36. TANFORD, C. Micelle shape and size. J. Phys. Chem., 76: 3020-24, 1972.
37. TANFORD, C. Hydrophobic free energy, micelle formation and the association of proteins with amphiphiles. J. Mol. Biol., 67(1): 59-74, 1972.
38. LANG, J. et alii. Chemical relaxation studies of micellar equilibria. J. Phys. Chem., 79: 276-83, 1975.
39. ANIANSON, E.A.G. et alii. Theory of the kinetics of micellar equilibria and quantitative interpretation of chemical relaxation studies of micellar solutions of ionic surfactants. J. Phys. Chem., 80: 905-22, 1976.
40. ISRAELACHVILI, J. N.; MICHEL, D. J. & NINHAM, B.W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. J. Chem. Soc., 72: 1525-68, 1976.
41. LEIBNER, J. E. & JACOBUS, J. Charged micelle shape and size. J. Phys. Chem., 81: 130-5, 1977.
42. GRÄTZEL, M. & THOMAS, J. K. Modern fluorescence spectroscopy. New York, Plenum Press, 1978.
43. POLITI, M. J. Estudo da reação de hidrólise alcalina de ions n-alkil-4-cianopiridíneos em micelas, Dissertação (M. Sc.). Instituto de Química, USP, São Paulo, 1980.

44. EKWALL, P.; MANDELL, L. & SOLYOM, P. Aqueous cetyltrimethylammonium bromide solutions. J. Colloid Interface Sci., 39(2): 519-28, 1971.
45. MIJNLIEFF, P.F. Thermodynamics of micellar equilibrium for ionic detergent. J. Colloid Interface Sci., 33: 255 - 64, 1970.
46. ABU-HANDIYYH, M. & MYSELS, K. L. The dialysis of sodium dodecylsulfate: its activity above the critical micelle concentration, and the phase-separation model of micelle formation. J. Phys. Chem., 71: 418-26, 1967.
47. EVANS, H. G. Alkyl sulphates Part I. Critical micelle concentrations of the sodium salts. J. Chem. Soc., : 576-82, 1956.
48. SHINODA, K. & HUTCHISON, E. Pseudo-phase separation model for thermodynamic calculations on micellar solutions. J. Phys. Chem., 66: 577-82, 1962.
49. MUKERJEE, P.; MYSELS, K. J. & KAPAUAN, P. Counterion specificity in the formation of ionic micelles: Size, hydration and hydrophobic bonding effects. J. Phys. Chem., 71: 4166-75, 1967.
50. SEPULVEDA, L.; LISSI, E. & QUINA, F. Interaction of neutral molecules with ionic micelles. Adv. Coll. Interf. Sci., 21: 1-57, 1986.

51. SUDHOLTER, E. J. H.; ENGBERTS, J. B. N. F. & HOEKSTRA, D. Vesicle formation by two novel synthetic amphiphiles carrying micropolarity reporter head groups. J. Am. Chem. Soc., 102: 2487-9, 1980.
52. HARTLEY, G. S. Aqueous solutions of paraffin chain salts. Paris, Hermann, 1936.
53. STIGTER, D. Micelle formation by ionic surfactants, Part I. J. Colloid Interface Sci., 47 (2): 473-81, 1974.
54. McBAIN, J. N. Advances in colloid science. New York, Interscience, 1942.
55. HARKINS, W.D. A cylindrical model for the small soap micelle. J. Chem. Phys., 16: 156-7, 1948.
56. MENDER, F. M. The structure of micelles. Acc. Chem. Res., 12: 111-7, 1979.
57. MENDER, F. M. & DOLL, D. W. On the structure of micelles. J. Am. Chem. Soc., 106: 1109-13, 1984.
58. FROMHERTZ, F. Micelle structure: A surfactant-block model. Chem. Phys. Lett., 77(3): 460-8, 1981.
59. DILL, K. A. & FLORY, P.J. Molecular organization in micelles and vesicles. Proc. Natl. Acad. Sci. Usa., 78: 878-80, 1981.

80. MENDER, F. M. & BOYER, B. J. Water penetration into micelles as determined by optical rotary dispersion. J. Am. Chem. Soc., 102: 5936-8, 1980.
81. ZANETTE, D. Preparacao de anfifilicos funcionais e estudo de suas propriedades em micelas. Tese (Dr.). Instituto de Química, USP, São Paulo, 1981.
82. GRUEN, D. W. R. The standard picture of ionic micelles. Progress in Colloid & Polymer Science., 70: 8-16, 1985.
83. ROBB, I. D. & SMITH, R. Nuclear spin-lattice relaxation times of alkali metal counterions at micellar interfaces. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., 70: 287-92, 1974.
84. BOGKRIS, J. O'M. & REDDY, A. K. N. Modern electrochemistry. New York, Plenum Press, 1973. V. 2.
85. SHAW, D. J. Introducao a quimica dos coloides e de superficies. São Paulo, Edgard Beücher, 1973.
86. ADAMSON, A. W. Physical chemistry of surfaces. New York, Interscience, 1967.
87. BONILHA, J.B.S. et alii. Ion exchange in micellar solutions. Effect of detergent structure on the binding and reactivity of OH^- in cationic micellar solutions. J. Phys. Chem., 25: 4941-7, 1982.

68. FRAHM, J.; DIEKMANN, S. G. & HAASE, A. Electrostatic properties of ionic micelles in aqueous solutions. Ber. Buns. Phys. Chem., 84: 566-71, 1980.
69. KURTZ, J. L. Effects of micellization on the kinetics of the hydrolysis of monoalkyl sulfates. J. Phys. Chem., 66: 2239-46, 1962.
70. CORDES, E. H. Reaction kinetic in micelles. New York, Plenum Press, 1973.
71. BUNTON, C. A. Micellar catalysis and inhibition. Prog. Solid State Chem., 8: 239-81, 1973.
72. FENDLER, J. H. Interactions and kinetics in membrane mimetic systems. Ann. Rev. Phys. Chem., 35: 137-57, 1984.
73. CORREIA, V. R. Mecanismo de reacao em meio micelar. Tese (Dr.). Instituto de Química, USP, São Paulo, 1989.
74. KOLTHOFF, I. M. & JOHNSON, W. F. Determination of the degree of dissociation of micelles of 1-n-dodecanesulfonic acid by use of the acid-catalyzed reaction between iodine and acetone. J. Am. Chem. Soc., 73: 4583-8, 1951.
75. ERIKSSON, J.A. & LINGAFELTER, E.C. Primary salts effects with some paraffin-chain salt solutions. J. Colloid Interface Sci., 10: 71-87, 1955.

76. HARTLEY, G. S. Effect of long-chain salts on indicators - valence type of indicators and the protein error. Trans. Farad. Soc., 30: 444-50, 1934.
77. MENDER, F. M. & PORTNOY, C. E. On the chemistry of reactions proceeding inside molecular aggregates. J. Am. Chem. Soc., 89: 4698-703, 1967.
78. BEREZIN, I. V.; MARTINEK, K. & YATSIMIRSKI, A. K. Physicochemical principles of micellar catalysis. Usp. Khim., 42: 1729-56, 1973.
79. ROMSTED, L. A general kinetic theory of rate enhancements for reactions between organic substrates and hydrophilic ions in micellar systems. In: MITTAL, K. L. Micellization, solubilization and microemulsions. New York, Plenum Press, 1977.
80. BUNTON, C. A.; ROMSTED, L. S. & SAVELLI, G. Tests of the pseudophase model of micellar catalysis: its partial failure. J. Am. Chem. Soc., 101: 1253-9, 1979.
81. QUINA, F. H. & CHAIMOVICH, H. Ion exchange in micellar solutions. 1. Conceptual framework for ion exchange in micellar solutions. J. Phys. Chem., 83: 1844-50, 1979.
82. GRUNHAGEN, H.H. Chemical relaxation of cetylpyridinium iodide micelles in high electric fields. J. Colloid Interface Sci., 53: 282-95, 1975.

83. NEVES, M. F. S. et alii. Origin of the apparent breakdown of the pseudophase ion-exchange model for micellar catalysis with reactive counterion surfactants. J. Phys. Chem., 93: 1502-5, 1989.
84. ROMSTED, L. S. Micellar effects on reaction rates and equilibria. In: MITTAL, K. L. Surfactants in solution. New York, Plenum Press, 1984. V.2, p. 1015.
85. BUNTON, C. A. & SAVELLI, G. Organic reactivity in aqueous micelles and similar assemblies. Adv. Phys. Org. Chem., 22: 213-308, 1986.
86. BUNTON, C. A.; ROMSTED, L. S. & THAMAVIT, G.J. The pseudophase model of micellar catalysis. J. Am. Chem. Soc., 102: 3900-03, 1980.
87. BUNTON, C.A. et alii. Reaction in micelles of cetyltrimethyl ammonium hydroxide. Test of pseudophase model for kinetics. J. Phys. Chem., 85: 4118-25, 1981.
88. BUNTON, C.A. & ROMSTED, L.S. Reactive counterion surfactants. In: MITTAL, K. L. Solution behavior of surfactants. New York, Plenum Press, 1982. V.2, p.975.
89. NOME, F. et alii. Limitations of the pseudophase model of micellar catalysis. The dehydrochlorination of 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane and some of its derivatives. J. Phys. Chem., 86: 1881-5, 1982.

90. VERA, S. & RODENAS, E.J. Influence of N-cetyl-N,N,N-trimethyl ammonium bromide counterions in the basic hydrolysis of negatively charged aromatic esters. J. Phys. Chem., 90: 3414-7, 1986.
91. IONESCU, L. G. & NOME, F. On the validity of the pseudo-phase model for micellar catalysis. In: MITTAL, K.L. Surfactants in solution. New York, Plenum Press, 1984. V.2, p. 1107.
92. STAOLER, E. et alii. Kinetic behavior of cetyltrimethylammonium hydroxide. The dehydrochlorination of 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane and some of its derivatives. J. Phys. Chem., 88: 1892-6, 1984.
93. GONSALVES, M. Et alii. Failure of the pseudophase model in the acid-catalyzed hydrolysis of acetals and p-methoxybenzaldehyde esters in the presence of an anionic micelle. J. Phys. Chem., 89: 1127-30, 1985.
94. BROXTON, T. J. & SANGO, D. B. Micellar Catalysis of organic reactions. Further evidence for the partial failure of the pseudophase kinetic model of micellar catalysis for reactions of hydroxide ions. Aust. J. Chem., 36: 711-7, 1986.
95. ABUIN, E. B. et alii. Selectivity coefficients for ion exchange in micelles of hexadecyltrimethylammonium bromide and chloride. J. Colloid Interface Sci., 96: 993 - 5, 1983.

96. NASCIMENTO, M. G.; MIRANDA, S. A. F. & NOME, F. Use of reactive counterion type micelles for the determination of selectivity coefficients. J. Phys. Chem., 90: 3366 - 8, 1986.
97. FRAHM, J. & DIEKMANN, S. Electrostatics of micellar systems. In: MITTAL, K. L. Surfactants in solution. New York, Plenum Press, 1984. V.2, p.897.
98. BUNTON, C. A. & MOFFAT, J. R. Ionic competition in micellar reactions: A quantitative treatment. J. Phys. Chem., 90: 538-41, 1986.
99. ORTEGA, F. & RODENAS, E. An electrostatic approach for explaining the kinetic results in the reactive counterion surfactants CTAOH and CTACN. J. Phys. Chem., 91: 837-40, 1987.
100. GETTINS, J. et alii. Thermodynamic and kinetic parameters associated with the exchange process involving alcohols and micelles. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II., 74:1957-64, 1978.
101. JAGANNATHAN, N. R. et alii. Localization of methanol, ethanol and 2-propanol at micelles in water: An NMR T_1 -relaxation study. J. Phys. Chem., 91: 4553-5, 1987.
102. ANIANSSON, E. A. G. Techniques and applications of fast reactions in solutions. Holland, D. Reidel, 1979.

103. ZANA, R. et alii. Effect of alcohol on the properties of micellar systems. J. Colloid Interface Sci., 80(1): 208-23, 1981.
104. HALL, D. et alii. Ultrasonic relaxation studies of the exchange process between surface active agent ions, small molecules and mixed micelles. J. Chem. Soc. Faraday II, 73: 1582-8, 1977.
105. HAYASE, K. & SHIGEO, H. The distribution of higher alcohols in aqueous micellar solutions. Bull. Chem. Soc. Japan, 50(1): 83-5, 1977.
106. IVANA, A. S. Reacoes em microemulsoes: Desidrocioracao do e derivados. Dissertação (M. Sci.). Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1986.
107. BUNTON, C. A. & BUZZACCARINI, F. Quantitative treatment of bromide ion nucleophilicity in a microemulsion. J. Phys. Chem., 86: 5010-4, 1986.
108. ATHANASSAKIS, V. et alii. Perturbation of micellar size and charge by addition of t-amyl alcohol. In: MITTAL, K. L. Surfactants in solutions. New York, Plenum Press, 1986. V. 4, p. 271.
109. THOMAS, J. K. Effect of structure and charge on radiation-induced reactions in micellar systems. Acc. Chem. Res. 10(4): 133-8, 1977.

110. IONESCU, L. V.; ROMANESCO, L. S. & NOME, F. The effect of cosolvents on the formations of cetyltrimethylammonium bromide in aqueous solutions. In: MITTAL, K.L. Surfactants in solution. New York, Plenum Press, 1984. V. 2, p.789.
111. BUNTON, C. A. & MOFFAT, J. R. Micellar effects upon substitutions by nucleophilic anions. J. Phys. Chem., 92: 2896-902, 1988.
112. BACALOGLU, R.; BUNTON, C. A. & ORTEGA, F. Micellar enhancements of rates of S_N2 reactions of halide ions. The effect of headgroup size. J. Phys. Chem., 93: 1497-502, 1989.
113. BACALOGLU, R. et alii. NMR study of the location of bromide ion and methyl naphthalene-2-sulfonate in cationic micelles Relation to reactivity. J. Phys. Chem., 93: 1490-7, 1989.
114. BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE. Berlin, Julius Springer, 1928. V. 11, p. 17.
115. SHALES, O & SHALES, S. S. A simple and accurate method for the determination of chloride in biological fluids. J. Biol. Chem., 140: 879-84, 1941.
116. QUINA, F. Advances and perspectives in micellar catalysis. Anais da VI Conferencia de Fisico-Quimica Organica. Florianópolis, 1987.
117. ALMGREN, M. & RYDHOLM, R. Influence of counterion binding on micellar reaction rates. Reaction between p-nitrophenyl acetate and hydroxide ion in aqueous cetyltrimethylammonium bromide. J. Phys. Chem., 83(3): 360-4, 1979.

APÊNDICE 1 - Tensão Superficial do CTEABr em água, a Temperatura Ambiente.

$-\log [\text{CTEABr}], M$	$\gamma, \text{ dina cm}^{-1}$
3,92	61,8
3,74	58,8
3,64	56,5
3,54	54,2
3,32	49,5
3,24	46,0
3,15	43,0
3,09	42,4
3,06	42,4
3,00	42,0
2,93	42,0
2,84	42,0
2,76	41,8
2,66	41,7
2,53	41,3
2,47	41,2
2,40	40,9
2,36	40,7
2,29	40,6

APÊNDICE 2- Condutividade específica do GTEABr em água, a 25°C.

$10^3 \times [\text{GTEABr}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$10^3 \times [\text{GTEABr}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
0,09	0,09	2,77	2,35
0,14	0,18	2,88	2,42
0,22	0,28	3,03	2,51
0,31	0,40	3,18	2,60
0,39	0,52	3,34	2,69
0,53	0,70	3,52	2,80
0,66	0,88	3,71	2,92
0,79	1,07	3,89	3,01
0,91	1,20	4,03	3,11
1,04	1,29	4,21	3,20
1,16	1,38	4,40	3,31
1,30	1,46	4,49	3,37
1,40	1,51	4,67	3,47
1,47	1,57	4,76	3,53
1,81	1,65	4,93	3,62
1,69	1,70	5,01	3,68
1,76	1,81	5,11	3,73
1,89	1,83	5,22	3,80
2,00	1,90	5,36	3,87
2,12	1,96	5,58	4,00
2,24	2,03	5,77	4,11
2,39	2,12	5,93	4,19
2,60	2,25	6,09	4,28

APÊNDICE 3 - Condutividade específica do CTEAOH em água, a 25°C.

$10^3 \times [\text{CTEAOH}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$10^3 \times [\text{CTEAOH}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
0,18	0,20	3,29	5,17
0,30	0,46	3,47	5,30
0,43	0,78	3,64	5,59
0,52	1,00	3,82	5,80
0,62	1,20	4,00	6,01
0,72	1,35	4,18	6,25
0,92	1,71	4,42	6,27
1,12	2,10	4,58	6,46
1,22	2,23	4,70	6,70
1,35	2,50	4,83	6,87
1,42	2,66	5,00	7,06
1,54	2,86	5,24	7,29
1,61	2,92	5,40	7,38
1,84	3,32	5,62	7,65
2,00	3,58	5,79	7,85
2,14	3,82	5,95	7,93
2,28	3,92	6,10	8,06
2,40	4,20	6,26	8,18
2,56	4,45	6,41	8,31
2,75	4,69	6,56	8,51
2,84	4,78	6,71	8,72
2,94	4,85	6,85	8,94
3,11	5,01	7,00	9,14

APÊNDICE 4 - Condutividade específica do CTEABr em solução aquosa de n-butanol 0,1N, a 25°C.

$10^3 \times [\text{CTEABr}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$10^3 \times [\text{CTEABr}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
0,09	0,15	2,09	2,11
0,16	0,28	2,20	2,18
0,20	0,35	2,30	2,25
0,27	0,44	2,41	2,33
0,34	0,55	2,53	2,39
0,41	0,64	2,72	2,54
0,47	0,72	2,95	2,70
0,56	0,85	3,18	2,86
0,60	0,91	3,42	3,03
0,66	0,99	3,59	3,14
0,72	1,05	3,79	3,27
0,79	1,11	3,97	3,40
0,91	1,23	4,14	3,52
1,04	1,33	4,32	3,63
1,16	1,43	4,49	3,74
1,28	1,52	4,65	3,85
1,46	1,63	4,81	3,95
1,61	1,77	4,97	4,06
1,70	1,84	5,19	4,15
1,75	1,88	5,28	4,26
1,86	1,96	5,43	4,35
1,98	2,02	5,57	4,44

APÊNDICE 5 - Condutividade específica do CTEABr em solução aquosa de n-butanol 0,2N, a 25°C.

$10^3 \times [\text{CTEABr}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$10^3 \times [\text{CTEABr}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
0,06	0,10	2,19	2,27
0,13	0,19	2,45	2,45
0,19	0,29	2,74	2,69
0,28	0,41	2,89	2,82
0,32	0,48	3,02	2,92
0,38	0,58	3,25	3,09
0,44	0,66	3,43	3,22
0,51	0,73	3,60	3,35
0,59	0,84	3,77	3,47
0,65	0,91	3,94	3,59
0,70	0,96	4,10	3,71
0,75	1,02	4,27	3,83
0,86	1,14	4,42	3,94
0,93	1,20	4,58	4,06
1,00	1,27	4,73	4,16
1,05	1,36	4,87	4,27
1,16	1,42	5,02	4,37
1,28	1,53	5,16	4,47
1,39	1,62	5,31	4,57
1,50	1,72	5,44	4,67
1,84	2,00	5,50	4,71
1,98	2,11	5,57	4,76

APÊNDICE 6 - Condutividade específica do CTEABr em solução aquosa de n-butanol 0,3N, a 25°C.

$10^3 \times [\text{CTEABr}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$10^3 \times [\text{CTEABr}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
0,07	0,09	2,17	2,34
0,11	0,15	2,32	2,47
0,17	0,24	2,44	2,58
0,25	0,36	2,55	2,66
0,33	0,46	2,62	2,72
0,40	0,58	2,79	2,86
0,49	0,70	2,97	3,00
0,60	0,82	3,17	3,15
0,71	0,98	3,40	3,33
0,80	1,07	3,54	3,44
0,87	1,16	3,68	3,54
0,92	1,21	3,85	3,67
0,99	1,30	4,03	3,81
1,13	1,44	4,20	3,93
1,20	1,50	4,36	4,05
1,34	1,64	4,52	4,17
1,49	1,78	4,67	4,29
1,57	1,85	4,83	4,40
1,70	1,95	5,04	4,56
1,77	2,00	5,28	4,72
1,88	2,10	5,44	4,84
2,04	2,22	5,54	4,91

APÊNDICE 7 - Condutividade específica do CTEABr em solução aquosa
de n-butanol 0,4N, a 25°C.

$10^8 \times [\text{CTEABr}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$10^8 \times [\text{CTEABr}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
0,08	0,08	2,20	2,54
0,13	0,18	2,39	2,72
0,19	0,26	2,59	2,90
0,26	0,34	2,79	3,06
0,32	0,44	2,98	3,24
0,38	0,54	3,12	3,36
0,44	0,64	3,25	3,47
0,51	0,72	3,38	3,58
0,58	0,80	3,52	3,69
0,63	0,89	3,65	3,80
0,70	0,97	3,77	3,90
0,81	1,11	3,90	4,00
0,92	1,24	4,10	4,16
1,05	1,41	4,27	4,29
1,16	1,54	4,42	4,42
1,27	1,66	4,58	4,53
1,39	1,78	4,73	4,65
1,50	1,90	4,87	4,77
1,62	2,00	5,02	4,88
1,74	2,12	5,17	5,00
1,88	2,19	5,30	5,09
2,01	2,36	5,44	5,20

APÊNDICE 8 - Condutividade específica do CTEABr em solução aquosa de n-butanol 0,5 N, a 25°C.

$10^3 \times [\text{CTEABr}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$10^3 \times [\text{CTEABr}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
0,06	0,07	1,82	2,32
0,11	0,16	1,92	2,43
0,18	0,27	2,00	2,51
0,25	0,35	2,13	2,64
0,31	0,45	2,23	2,75
0,46	0,66	2,43	2,96
0,51	0,73	2,64	3,16
0,60	0,86	2,79	3,32
0,66	0,95	2,98	3,50
0,71	1,02	3,18	3,69
0,77	1,10	3,42	3,92
0,83	1,18	3,57	4,05
0,89	1,25	3,82	4,28
1,00	1,39	3,98	4,42
1,07	1,47	4,20	4,61
1,13	1,55	4,44	4,83
1,22	1,65	4,63	5,00
1,30	1,75	4,85	5,20
1,40	1,86	5,06	5,38
1,49	1,95	5,21	5,52
1,61	2,09	5,36	5,65
1,71	2,19	5,43	5,70

APÊNDICE 9 - Condutividade específica do CTEABr em solução aquosa de n-butanol 0,6 N, a 25°C.

$10^3 \times [\text{CTEABr}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$10^3 \times [\text{CTEABr}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
0,10	0,13	1,87	2,30
0,19	0,26	1,96	2,39
0,27	0,37	2,07	2,51
0,38	0,52	2,19	2,62
0,43	0,59	2,39	2,82
0,48	0,66	2,60	3,04
0,55	0,77	2,81	3,23
0,61	0,85	3,01	3,43
0,67	0,92	3,22	3,63
0,72	0,99	3,39	3,80
0,78	1,07	3,59	3,98
0,84	1,14	3,86	4,22
0,94	1,27	4,06	4,39
1,01	1,34	4,20	4,51
1,05	1,41	4,37	4,66
1,15	1,52	4,53	4,81
1,20	1,59	4,74	4,99
1,27	1,67	4,99	5,21
1,44	1,86	5,20	5,38
1,51	1,93	5,42	5,57
1,63	2,05	5,53	5,66
1,74	2,16	5,67	5,78

APÊNDICE 10 - Condutividade específica do CTEABr em solução aquosa de n-butanol 0,7 N, a 25°C.

$10^3 \times [\text{CTEABr}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$10^3 \times [\text{CTEABr}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
0,20	0,28	2,26	2,78
0,25	0,34	2,40	2,93
0,28	0,40	2,56	3,10
0,37	0,52	2,71	3,25
0,43	0,60	2,86	3,41
0,48	0,67	3,05	3,59
0,59	0,81	3,15	3,69
0,63	0,87	3,24	3,81
0,68	0,94	3,42	4,00
0,86	1,17	3,61	4,17
1,01	1,35	3,70	4,26
1,06	1,43	3,87	4,42
1,13	1,50	4,04	4,61
1,22	1,62	4,21	4,76
1,31	1,74	4,38	4,92
1,42	1,86	4,54	5,07
1,54	1,98	4,69	5,23
1,65	2,10	4,85	5,37
1,76	2,23	5,00	5,52
1,89	2,37	5,15	5,66
2,02	2,52	5,30	5,80
2,14	2,65	5,43	5,93

APÊNDICE 11 - Condutividade específica do CTEABr em solução aquosa
de n-butanol 0,9 N, a 25°C.

$10^3 \times [\text{CTEABr}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$10^3 \times [\text{CTEABr}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
0,06	0,07	1,88	2,26
0,13	0,16	2,02	2,42
0,19	0,24	2,16	2,57
0,26	0,32	2,34	2,77
0,33	0,42	2,49	2,94
0,45	0,56	2,65	3,11
0,51	0,64	2,79	3,27
0,57	0,71	2,95	3,44
0,63	0,80	3,09	3,58
0,69	0,87	3,25	3,76
0,75	0,93	3,43	3,94
0,81	1,00	3,60	4,13
0,87	1,08	3,86	4,40
0,93	1,16	4,02	4,56
1,01	1,25	4,19	4,72
1,11	1,38	4,43	4,98
1,22	1,53	4,58	5,14
1,33	1,66	4,76	5,32
1,44	1,79	4,95	5,51
1,55	1,92	5,09	5,64
1,66	2,02	5,26	5,81
1,77	2,14	5,40	5,96

APÊNDICE 12 - Condutividade específica do GTEAOH em solução aquosa de n-butanol 0,1 N, a 25°C.

$10^3 \times [\text{GTEAOH}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$10^3 \times [\text{GTEAOH}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
0,14	0,14	3,60	5,71
0,23	0,41	3,78	5,98
0,33	0,64	3,98	6,27
0,44	0,93	4,13	6,46
0,55	1,18	4,30	6,66
0,66	1,39	4,47	6,91
0,77	1,61	4,63	7,14
0,98	1,85	4,80	7,38
1,13	2,16	4,96	7,61
1,29	2,40	5,16	7,95
1,39	2,59	5,32	8,17
1,58	2,90	5,44	8,35
1,73	3,19	5,60	8,59
1,90	3,49	5,75	8,81
2,10	3,66	5,91	9,00
2,23	3,88	6,06	9,22
2,39	4,13	6,22	9,47
2,58	4,37	6,38	9,71
2,87	4,64	6,50	9,90
3,05	4,92	6,65	10,09
3,24	5,19	6,79	10,26
3,42	5,47	7,07	10,64

APÊNDICE 13 - Condutividade específica do CTEAOH em solução aquosa
de n-butanol 0,2 N, a 25°C.

$10^3 \times [\text{CTEAOH}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$10^3 \times [\text{CTEAOH}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
0,16	0,32	3,78	6,69
0,33	0,69	3,95	6,94
0,44	0,87	4,13	7,19
0,57	1,12	4,30	7,47
0,72	1,45	4,47	7,73
0,87	1,74	4,63	7,99
0,98	1,99	4,80	8,22
1,09	2,19	4,96	8,48
1,20	2,35	5,12	8,70
1,29	2,52	5,28	8,94
1,54	3,01	5,44	9,17
1,70	3,33	5,60	9,43
1,90	3,73	5,75	9,63
2,10	4,04	5,91	9,87
2,30	4,30	6,06	10,07
2,56	4,71	6,21	10,30
2,70	4,95	6,37	10,55
2,87	5,22	6,53	10,75
3,05	5,46	6,65	10,97
3,24	5,76	6,79	11,20
3,42	6,09	6,93	11,39
3,60	6,38	7,07	11,60

APÊNDICE 14 - Condutividade específica do CTEAOH em solução aquosa de n-butanol 0,3 N, a 25°C.

$10^3 \times [\text{CTEAOH}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$10^3 \times [\text{CTEAOH}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
0,12	0,18	3,42	5,75
0,22	0,44	3,69	6,15
0,33	0,69	3,95	6,55
0,44	0,91	4,16	6,87
0,51	1,15	4,30	7,10
0,72	1,52	4,47	7,36
0,87	1,81	4,63	7,65
0,98	2,00	4,80	7,94
1,08	2,21	4,96	8,19
1,20	2,43	5,13	8,49
1,29	2,58	5,29	8,73
1,40	2,76	5,44	8,99
1,50	2,95	5,60	9,23
1,60	3,11	5,75	9,45
1,71	3,30	5,90	9,69
1,87	3,45	6,06	9,93
2,00	3,73	6,21	10,12
2,20	3,99	6,36	10,33
2,39	4,15	6,52	10,59
2,68	4,63	6,79	10,97
2,87	4,92	6,93	11,17
3,16	5,35	7,07	11,88

APÊNDICE 15 - Condutividade específica do CTEAOH em solução aquosa de n-butanol 0,4 N, a 25°C.

$10^3 \times [\text{CTEAOH}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$10^3 \times [\text{CTEAOH}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
0,18	0,40	3,46	5,84
0,34	0,77	3,60	6,05
0,44	0,99	3,78	6,31
0,55	1,23	3,95	6,54
0,70	1,58	4,30	7,00
0,87	1,92	4,65	7,58
0,98	2,14	4,82	7,83
1,15	2,50	4,97	8,07
1,29	2,76	5,14	8,33
1,40	2,96	5,28	8,56
1,50	3,12	5,44	8,80
1,61	3,29	5,60	9,05
1,70	3,44	5,75	9,28
1,80	3,53	5,91	9,52
2,00	3,79	6,06	9,74
2,20	4,08	6,21	9,98
2,39	4,28	6,36	10,19
2,58	4,54	6,50	10,41
2,77	4,80	6,65	10,63
2,98	5,08	6,80	10,88
3,08	5,23	6,96	11,10
3,24	5,44	7,07	11,27

APÊNDICE 16 - Condutividade específica do CTEAOH em solução aquosa
de n-butanol 0,5 N, a 25°C.

$10^3 \times [\text{CTEAOH}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$10^3 \times [\text{CTEAOH}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
0,19	0,42	3,60	6,29
0,38	0,85	3,79	6,55
0,55	1,19	3,95	6,83
0,79	1,71	4,13	7,09
1,02	2,21	4,37	7,51
1,19	2,50	4,47	7,65
1,29	2,70	4,63	7,90
1,44	2,98	4,80	8,16
1,60	3,25	4,96	8,40
1,70	3,43	5,12	8,64
1,80	3,61	5,28	8,87
1,90	3,76	5,47	9,29
2,00	3,93	5,60	9,37
2,20	4,21	5,75	9,57
2,44	4,57	5,94	9,87
2,58	4,78	6,07	10,05
2,73	5,00	6,21	10,25
2,87	5,19	6,36	10,49
3,01	5,41	6,50	10,69
3,17	5,69	6,65	10,92
3,33	5,93	6,80	11,13
3,47	6,11	7,07	11,54

APÊNDICE 17 - Condutividade específica do CTEAOH em solução aquosa de n-butanol 0,6 N, a 25°C.

$10^3 \times [\text{CTEAOH}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$10^3 \times [\text{CTEAOH}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
0,20	0,43	3,79	6,90
0,41	0,89	3,95	7,09
0,62	1,31	4,13	7,47
0,77	1,64	4,30	7,77
0,98	2,08	4,47	8,05
1,08	2,27	4,63	8,33
1,29	2,67	4,80	8,86
1,52	3,13	4,96	8,87
1,60	3,26	5,12	9,14
1,70	3,45	5,28	9,40
1,82	3,66	5,44	9,65
1,90	3,80	5,60	9,91
2,10	4,14	5,75	10,14
2,25	4,37	5,97	10,48
2,39	4,61	6,06	10,62
2,54	4,86	6,21	10,85
2,68	5,08	6,36	11,06
2,82	5,31	6,50	11,32
2,96	5,51	6,65	11,52
3,15	5,86	6,80	11,77
3,42	6,32	6,93	11,96
3,60	6,66	7,07	12,20

APÊNDICE 18 - Condutividade Específica do CTEAOH em solução aquosa
de n-butanol 0,7 N, a 25°C.

$10^3 \times [\text{CTEAOH}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$10^3 \times [\text{CTEAOH}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
0,13	0,30	3,62	6,60
0,29	0,61	3,78	6,86
0,47	0,97	3,95	7,18
0,68	1,40	4,13	7,46
0,79	1,63	4,30	7,76
0,87	1,80	4,47	8,03
1,08	2,18	4,63	8,32
1,19	2,40	4,80	8,59
1,29	2,56	4,96	8,84
1,40	2,78	5,12	9,09
1,65	3,29	5,28	9,35
1,80	3,56	5,44	9,62
1,90	3,74	5,60	9,86
2,00	3,90	5,75	10,06
2,20	4,24	5,92	10,24
2,39	4,57	6,06	10,43
2,53	4,76	6,21	10,63
2,68	5,02	6,50	11,08
2,81	5,24	6,65	11,32
2,96	5,50	6,86	11,63
3,15	5,82	6,98	11,78
3,35	6,15	7,07	11,93

APÊNDICE 19 - Condutividade específica do CTEAOH em solução aquosa
de n-butanol 0,9 N, a 25°C.

$10^3 \times [\text{CTEAOH}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$10^3 \times [\text{CTEAOH}]$, M	$10^4 \times L_s$, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
0,14	0,11	3,24	5,64
0,30	0,39	3,42	5,95
0,44	0,64	3,60	6,24
0,55	0,86	3,78	6,54
0,66	1,07	3,95	6,84
0,79	1,34	4,13	7,11
0,98	1,72	4,30	7,43
1,08	1,92	4,47	7,71
1,19	2,11	4,80	8,27
1,29	2,30	4,96	8,54
1,44	2,56	5,12	8,81
1,60	2,89	5,28	9,05
1,72	3,07	5,60	9,55
1,80	3,22	5,75	9,76
1,90	3,37	5,91	9,95
2,00	3,57	6,09	10,24
2,21	3,89	6,21	10,43
2,42	4,20	6,37	10,64
2,58	4,50	6,50	10,85
2,68	4,65	6,65	11,07
2,87	4,99	8,79	11,30
3,05	5,32	6,93	11,50

APÊNDICE 20 - Constantes de velocidade de primeira ordem observadas para a reação de X^- ($X = Br, Cl$) com β -MeONs em 0,03 M de CTACl na presença de brometo de sódio em soluções aquosas na faixa de 0 a 0,8 M de n-butanol, a 25 °C.

$10^4 \times k_p, s^{-1}$					
[BuOH], M					
[NaBr], M	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8
-	1,30	0,56	0,46	0,20	0,09
0,005	2,51	1,25			
0,010	3,51	1,90	1,00	0,54	0,30
0,015	3,90	2,11	1,25	0,73	
0,020	5,42	2,61	1,35	0,88	0,44
0,025			1,49	0,93	0,50
0,030	6,12	3,13	1,78	1,05	0,57
0,040	6,85	3,69	2,07	1,26	0,65
0,060	7,95		2,42		
0,080	9,36	5,12	2,70		0,87
0,100	9,80	5,55	3,07	1,55	0,97
0,140		6,13	3,61	1,79	
0,200		6,19	3,64	1,95	1,12
0,250			3,62	2,06	1,21
0,300			3,65	2,20	1,35

APÊNDICE 21 - Programa para calcular os valores do grau de
ionização micelar do CTEABr.

```

10  REM  PROGRAMA DE CONDUTIVIDADE
12  REM  USA EQ. CUBICA PARA ANALISAR
18  DIM  TY(280)
19  DIM  CA(280),UN(280)
20  DIM  X(280),Y(280)
22  DIM  E(280),S(8)
25  DIM  PV(20),PD$(20)
26  DIM  ALFA(50)
27  TP = 0:MP = 1:NC = 1
30  INPUT "ENTRE NOME DO ARQUIVO ";N$
40  D$ = CHR$(4)
45  IM$ = CHR$(9)
50  PRINT D$;"OPEN" + N$
52  DA = C
60  PRINT D$;"READ" + N$
65  INPUT NP
70  FOR I = 1 TO NP: INPUT X(I): NEXT
75  FOR I = 1 TO NP: INPUT Y(I): NEXT
80  INPUT N$: INPUT DA$: INPUT NO$
90  INPUT DE$: INPUT UX$: INPUT UY$
100 INPUT SO$: INPUT PH: INPUT TE
110 INPUT PA
120 IF PA = 0 GOTO 190
130 FOR I = 1 TO PA
140 INPUT PD$(I): INPUT PV(I)
150 NEXT I
190 PRINT D$;"CLOSE" + N$
195 PN = NP
200 REM  IMPRIMIR DESCRIPCOES E VALORES
202 INPUT "ENTRE 1 PARA DADOS NA IMPRESSORA";IM
204 IF IM = 1 THEN GOSUB 3800
205 PRINT
210 PRINT "NOME DO ARQUIVO: ";N$
220 PRINT "DATA : ";DA$
230 PRINT "NOME DO PESQUISADOR: ";NO$
240 PRINT "DESCR. DO EXPERIMENTO: ";DE$
250 PRINT "UNIDADES DO EIXO-X: ";UX$
260 PRINT "UNIDADES DO EIXO-Y: ";UY$
270 PRINT "SOLVENTE : ";SO$
272 PRINT : PRINT
273 IF IM = 1 GOTO 280
275 PRINT : PRINT
276 INPUT "ENTRE QUALQUER NUMERO PARA SEGUIR ";QN
280 PRINT : PRINT " PH: ";PH
290 PRINT "TEMPERATURA ";TE
300 IF PA = 0 GOTO 350
310 FOR I = 1 TO PA
320 PRINT "DESC. DO PARAMETRO #";I;": ";PD$(I)
340 PRINT "O SEU VALOR E: ";PV(I)
342 PRINT
345 NEXT I
346 GOSUB 870
347 IF IM = 1 GOTO 350
348 PRINT : INPUT "ENTRE QUALQUER NUMERO PARA SEGUIR ";QN
350 PRINT : PRINT "# DE PONTOS NO ARQUIVO: ";NP
360 PRINT : NR = 1 + INT (NP / 20)
370 RE = NP - (NR - 1) * 20
380 FOR J = 1 TO NR
390 LL = (J - 1) * 20:HL = J * 20
391 LL = LL + 1
400 IF J = NR THEN HL = LL + RE - 1
410 FOR I = LL TO HL
420 PRINT I;
430 PRINT TAB(8)X(I);
435 PRINT TAB(20)Y(I)
440 NEXT I
450 NEXT J
460 IF IM = 1 THEN PR# C
470 INPUT "entre limite da reta 1: ";N1
480 INPUT "entre limite da reta 2: ";N2
490 N1 = 1:N2 = N1
500 GOSUB 760

```

```

510 A1 = CA:B1 = CL
520 N1 = NF:N2 = NP
530 GOSUB 760
540 A3 = CA:B3 = CL
550 N1 = NI:N2 = NF
560 GOSUB 980
570 FOR J = NI TO NF
580 ALFA(J) = ( - A * B * EXP ( B * X(J))) / A1
590 NEXT J
600 CMC = (B1 - B3) / (A3 - A1)
610 INPUT "entre 1 para imprimir resultados";IM
620 IF IM = 1 THEN PR# 1
630 PRINT "nome do arquivo ";N$
640 PRINT "res. da reta 1"
650 PRINT "coef. ang=";A1
660 PRINT "coef. lin=";B1
670 PRINT "res. da reta 2"
680 PRINT "coef. ang=";A3
690 PRINT "coef. lin=";B3
700 PRINT "exponencial"
710 PRINT "A=";A
720 PRINT "B=";B
730 PRINT "c. de dissociacao"
740 FOR J = NI TO NF
750 PRINT "Alfa(";J;")=";ALFA(J): NEXT J
760 PRINT "CMC=";CMC
770 GOTO 3900
780 REM reg linear
790 NX = N2 - N1 + 1
800 S1 = 0:S2 = 0:S3 = 0:S4 = 0
810 FOR I = N1 TO N2
820 S1 = S1 + X(I):S2 = S2 + Y(I)
830 S3 = S3 + X(I) * X(I):S4 = S4 + X(I) * Y(I)
840 NEXT I
850 AX = NX * S3 - S1 * S1
860 CL = (S2 * S3 - S1 * S4) / AX
870 CA = (NX * S4 - S1 * S2) / AX
880 RETURN
890 REM ordenacao
900 K = 0
910 FOR I = 1 TO NP - 1
920 IF X(I) < X(I + 1) GOTO 940
930 R = X(I):Q = Y(I)
940 X(I) = X(I + 1):Y(I) = Y(I + 1)
950 X(I + 1) = R:Y(I + 1) = Q
960 S6 = - A * EXP ( B * X(I))
970 K = 1
980 NEXT I
990 IF K < > 0 GOTO 870
1000 RETURN
1010 REM reg exponencial
1020 NX = N2 - N1 + 1
1030 S5 = 0:S6 = 0
1040 B = ( LOG (A1) - LOG (A3)) / (X(NI) - X(NF))
1050 A = - A1 / (B * EXP (B * X(NI)))
1060 FOR I = N1 TO N2
1070 S5 = S5 + Y(I):S6 = - A * EXP (B * X(I))
1080 NEXT I
1090 C = (S5 - S6) / NX
1100 RETURN
1110 REM SOB-ROTINA PARA SAIDA A IMPRESORA
1120 PR# 1
1130 PRINT IM$ + "80N"
1140 RETURN
1150 INPUT "ENTRE 1 PARA ANALIZAR OUTRO ARQUIVO ";OA
1160 IF OA = 1 GOTO 27

```