

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE POS GRADUAÇÃO EM FISICO-QUIMICA

HIDROLISE DO COMPOSTO 2 - (p-METOXIFENIL) - 1,3-
DIOXOLANO EM MICROEMULSÕES

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do grau de Mestre em Ciências

Ricardo da Rocha Pereira

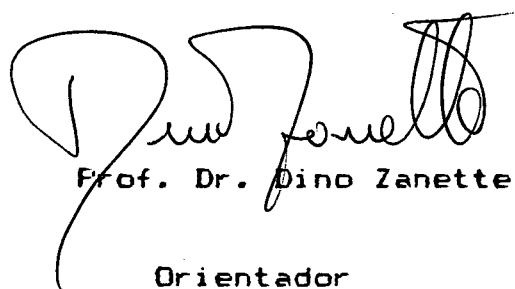
Florianópolis

Santa Catarina - Brasil, maio, 1988

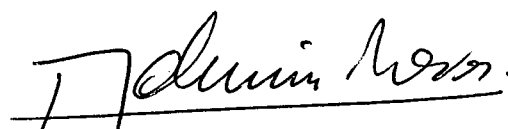
HIDROLISE DO COMPOSTO 2 - (p-METOXIFENIL) - 1,3 -
DIOXOLANO EM MICROEMULSOES

Ricardo da Rocha Pereira

Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e membros da banca examinadora, composta pelos professores:

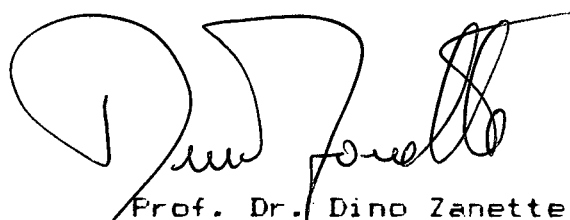


Prof. Dr. Dino Zanette
Orientador




Prof. Dr. Ademir Neves
Coordenador

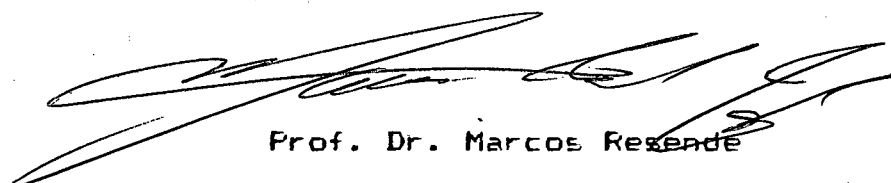
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Dino Zanette



Prof. Dr. Ademir Neves



Prof. Dr. Marcos Resende

À Valéria Beatriz,
Rodrigo e
Rafael,
pelo amor incondicional.

A G R A D E C I M E N T O S

- Aos meus pais e irmãos, pela amizade sincera e constante;
- Ao meu Orientador, pela constante assistência e rigor científicos, que me deram confiança no trabalho;
- Ao meu Co-orientador, pela constante disponibilidade e sapiência;
- Aos professores do grupo de catálise e mecanismo de reação pelo constante apoio;
- Aos professores do Departamento de Química da UFSC pelo auxílio e formação;
- Aos colegas do Curso e em especial ao Cláudio, Paulo, Dilma e Regina Maria pelo auxílio na formação;
- Aos funcionários Jadir, Graça, Luiz, Luiz Paulo, Dagoberto e Luiz, pelo apoio indispensável;
- À UCPel, pela oportunidade de realizar o Curso, e em especial às colegas Graça, Regina e Rosana, pela força na saída;
- À UFSC, pelo apoio na conclusão deste trabalho;
- Aos órgãos financiadores, pelo recurso indispensável à pesquisa, CAPES, CNPq e FINEP;
- Finalmente àqueles que de uma forma ou de outra tornaram possível a realização deste trabalho.

R E S U M O

O comportamento da reação de hidrólise ácida do composto 2-(p-metoxifenil)-1,3-dioxolano foi avaliado num sistema contendo água/dodecilsulfato de sódio/tolueno. A constante catalítica encontrada foi comparada com a constante de segunda ordem em água e solução micelar de dodecilsulfato de sódio, apresentando-se maior em microemulsão.

O grau de dissociação do detergente foi estimado através da variação da condutividade elétrica do sistema, em diversas regiões do diagrama de fase e foi observado que sofre alteração devido ao aumento da fração de volume de óleo.

É proposto um tratamento cinético para interpretar os dados experimentais, o qual se apresentou em acordo com os modelos existentes, considerando-se a necessidade de reavaliação na forma de tratar a constante de partição de substratos medianamente lipofílicos em sistemas tipo detergente aniônico contendo álcool.

S U M Á R I O

1 - Introdução	1
1.1 - Conceitos.....	1
1.2 - Objetivos.....	2
1.3 - Histórico.....	2
1.4 - Tipos de detergentes e cossurfactantes utilizados na preparação de microemulsões.....	4
1.5 - Classificação de microemulsões.....	7
1.6 - Estrutura.....	9
1.7 - Reação de ésteres e compostos similares em meio aquoso.....	17
1.8 - Reações químicas em micelas e microemulsões.....	19
1.9 - Condutividade e elétrica em microemulsões.....	30
2 - Materiais e métodos.....	34
2.1 - Materiais.....	34
2.1.1 - Reagentes.....	34
2.1.2 - Preparação do composto p-MFD.....	35
2.1.3 - Aparelhagem.....	37
2.2 - Métodos.....	38
2.2.1 - Diagramas de fase.....	38
2.2.2 - Medidas cinéticas.....	38
2.2.3 - Medidas condutivimétricas.....	41
2.2.4 - Cálculo das frações de volume dos componentes.....	41
3 - Resultados.....	43
4 - Discussão.....	55
4.1 - Condutividade elétrica como medida do grau de dissociação do SDS.....	55
4.2 - Reação de hidrólise ácida do p-MFD em solução micelar.....	58
4.3 - Reação de hidrólise ácida do p-MFD em microemulsão.....	62
5 - Conclusão.....	77
6 - Apêndice.....	78
- Tabelas.....	79
- Programa para calcular a constante de velocidade de pseudo - primeira ordem observada.....	88
- Programa para calcular a constante de velocidade de segunda	

S U M Á R I O

1 - Introdução	1
1.1 - Conceitos.....	1
1.2 - Objetivos.....	2
1.3 - Histórico.....	2
1.4 - Tipos de detergentes e cossurfactantes utilizados na preparação de microemulsões.....	4
1.5 - Classificação de microemulsões.....	7
1.6 - Estrutura.....	9
1.7 - Reação de ésteres e compostos similares em meio aquoso....	17
1.8 - Reações químicas em micelas e microemulsões.....	19
1.9 - Condutividade e elétrica em microemulsões.....	30
2 - Materiais e métodos.....	34
2.1 - Materiais.....	34
2.1.1 - Reagentes.....	34
2.1.2 - Preparação do composto p-MFD.....	35
2.1.3 - Aparelhagem.....	37
2.2 - Métodos.....	38
2.2.1 - Diagramas de fase.....	38
2.2.2 - Medidas cinéticas.....	38
2.2.3 - Medidas condutivimétricas.....	41
2.2.4 - Cálculo das frações de volume dos componentes.....	41
3 - Resultados.....	43
4 - Discussão.....	55
4.1 - Condutividade elétrica como medida do grau de dissociação do SDS.....	55
4.2 - Reação de hidrólise ácida do p-MFD em solução micelar.....	58
4.3 - Reação de hidrólise ácida do p-MFD em microemulsão.....	62
5 - Conclusão.....	77
6 - Apêndice.....	78
- Tabelas.....	79
- Programa para calcular a constante de velocidade de pseudo - primeira ordem observada.....	88
- Programa para calcular a constante de velocidade de segunda	

ordem em micela.....	90
- Programa para calcular K/K_m em microemulsão.....	97
- Programa para calcular as constantes cinéticas em microemulsão..	101
- Bibliografia.....	103
- Índice de Tabelas.....	108
- Índice de Figuras.....	109

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Conceitos

Detergentes, surfactantes ou agentes tensio-ativos são compostos orgânicos ou organo-metálicos que formam dispersões coloidais ou micelas quando em solução. São substâncias anfifílicas cujas moléculas possuem distintas regiões, uma região hidrofóbica ou lipofílica (que repele a água) constituída por uma cadeia ou cauda parafínica que pode conter oito a dezoito átomos de carbono, e outra região hidrofílica ou lipofóbica (que atrai a água) constituída por um resto, cabeça ou porção polar.¹⁻³

Emulsões são sistemas heterogêneos, de aspecto leitoso, formadas por duas fases imiscíveis, onde uma fase é dispersa na outra sob a forma de gotas, separadas por uma camada interfacial constituída pelo detergente, com diâmetros que variam entre 10 a 100 micra, visíveis ao microscópio óptico.⁴⁻⁷

Soluções micelares são sistemas homogêneos, translúcidos, formados pela adição de um detergente à água, apresentando-se sob a forma de agregados denominados de micelas.²⁻⁷

De uma forma geral, pode-se conceituar microemul-

R E S U M O

O comportamento da reação de hidrólise ácida do composto 2-(p-metoxifenil)-1,3-dioxolano foi avaliado num sistema contendo água/dodecilsulfato de sódio/tolueno. A constante catalítica encontrada foi comparada com a constante de segunda ordem em água e solução micelar de dodecilsulfato de sódio, apresentando-se maior em microemulsão.

O grau de dissociação do detergente foi estimado através da variação da condutividade elétrica do sistema, em diversas regiões do diagrama de fase e foi observado que sofre alteração devido ao aumento da fração de volume de óleo.

É proposto um tratamento cinético para interpretar os dados experimentais, o qual se apresentou em acordo com os modelos existentes, considerando-se a necessidade de reavaliação na forma de tratar a constante de partição de substratos medianamente lipofílicos em sistemas tipo detergente aniônico contendo álcool.

A B S T R A C T

Acid hydrolysis of 2-(p-methoxyphenyl)-1,3-dioxolane has been evaluated in a water/sodium dodecylsulphate/1-butanol / toluene microemulsion. Comparison has been made of the catalytic second order rate constant in microemulsion with those obtained in micellar solutions formed by sodium dodecylsulphate and second order catalytic constant in water. It is greater in microemulsion.

The degree of sodium dodecylsulfate dissociation has been estimated by conductivity measurements in the whole microemulsion domain. The variations observed in conductivity are accounted for in terms of increase of oil volume fraction.

A kinetic treatment has been proposed to explain experimental data which has been found in agreement with the existing models. However the partition constant of half lipophilic substrates must be better evaluated in systems formed by anionic micelles with alcohol content.

S U M Á R I O

1 - Introdução	1
1.1 - Conceitos.....	1
1.2 - Objetivos.....	2
1.3 - Histórico.....	2
1.4 - Tipos de detergentes e cossurfactantes utilizados na preparação de microemulsões.....	4
1.5 - Classificação de microemulsões.....	7
1.6 - Estrutura.....	9
1.7 - Reação de ésteres e compostos similares em meio aquoso.....	17
1.8 - Reações químicas em micelas e microemulsões.....	19
1.9 - Condutividade e elétrica em microemulsões.....	30
2 - Materiais e métodos.....	34
2.1 - Materiais.....	34
2.1.1 - Reagentes.....	34
2.1.2 - Preparação do composto p-MFD.....	35
2.1.3 - Aparelhagem.....	37
2.2 - Métodos.....	38
2.2.1 - Diagramas de fase.....	38
2.2.2 - Medidas cinéticas.....	38
2.2.3 - Medidas condutivimétricas.....	41
2.2.4 - Cálculo das frações de volume dos componentes.....	41
3 - Resultados.....	43
4 - Discussão.....	55
4.1 - Condutividade elétrica como medida do grau de dissociação do SDS.....	55
4.2 - Reação de hidrólise ácida do p-MFD em solução micelar.....	58
4.3 - Reação de hidrólise ácida do p-MFD em microemulsão.....	62
5 - Conclusão.....	77
6 - Apêndice.....	78
- Tabelas.....	79
- Programa para calcular a constante de velocidade de pseudo - primeira ordem observada.....	88
- Programa para calcular a constante de velocidade de segunda	

S U M Á R I O

1 - Introdução	1
1.1 - Conceitos.....	1
1.2 - Objetivos.....	2
1.3 - Histórico.....	2
1.4 - Tipos de detergentes e cossurfactantes utilizados na preparação de microemulsões.....	4
1.5 - Classificação de microemulsões.....	7
1.6 - Estrutura.....	9
1.7 - Reação de ésteres e compostos similares em meio aquoso....	17
1.8 - Reações químicas em micelas e microemulsões.....	19
1.9 - Condutividade e elétrica em microemulsões.....	30
2 - Materiais e métodos.....	34
2.1 - Materiais.....	34
2.1.1 - Reagentes.....	34
2.1.2 - Preparação do composto p-MFD.....	35
2.1.3 - Aparelhagem.....	37
2.2 - Métodos.....	38
2.2.1 - Diagramas de fase.....	38
2.2.2 - Medidas cinéticas.....	38
2.2.3 - Medidas condutivimétricas.....	41
2.2.4 - Cálculo das frações de volume dos componentes.....	41
3 - Resultados.....	43
4 - Discussão.....	55
4.1 - Condutividade elétrica como medida do grau de dissociação do SDS.....	55
4.2 - Reação de hidrólise ácida do p-MFD em solução micelar.....	58
4.3 - Reação de hidrólise ácida do p-MFD em microemulsão.....	62
5 - Conclusão.....	77
6 - Apêndice.....	78
- Tabelas.....	79
- Programa para calcular a constante de velocidade de pseudo - primeira ordem observada.....	88
- Programa para calcular a constante de velocidade de segunda	

ordem em micela.....	90
- Programa para calcular K/K_m em microemulsão.....	97
- Programa para calcular as constantes cinéticas em microemulsão..	101
- Bibliografia.....	103
- Índice de Tabelas.....	108
- Índice de Figuras.....	109

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Conceitos

Detergentes, surfactantes ou agentes tensio-ativos são compostos orgânicos ou organo-metálicos que formam dispersões coloidais ou micelas quando em solução. São substâncias anfifílicas cujas moléculas possuem distintas regiões, uma região hidrofóbica ou lipofílica (que repele a água) constituída por uma cadeia ou cauda parafínica que pode conter oito a dezoito átomos de carbono, e outra região hidrofílica ou lipofóbica (que atrai a água) constituída por um resto, cabeça ou porção polar.¹⁻³

Emulsões são sistemas heterogêneos, de aspecto leitoso, formadas por duas fases imiscíveis, onde uma fase é dispersa na outra sob a forma de gotas, separadas por uma camada interfacial constituída pelo detergente, com diâmetros que variam entre 10 a 100 micra, visíveis ao microscópio óptico.⁴⁻⁷

Soluções micelares são sistemas homogêneos, translúcidos, formados pela adição de um detergente à água, apresentando-se sob a forma de agregados denominados de micelas.²⁻⁷

De uma forma geral, pode-se conceituar microemul-

sões como sendo sistemas isotrópicos, transparentes e translúcidos, constituídos pela dispersão persistente de duas fases imiscíveis, onde uma das fases é dispersa na outra sob a forma de gotas, denominadas de microgotas, separadas da fase dispersante por uma camada interfacial formada por detergente e cossurfactante, com diâmetros que variam entre 100 e 1000 Å, visíveis somente ao microscópio eletrônico.^{4-5.6}

1.2 - Objetivos

O presente trabalho tem o objetivo de:

a) verificar o comportamento da reação de hidrólise ácida do composto 2-(p-metoxifenil)-1,3-dioxolano em diferentes regiões do diagrama de fase de um sistema composto por água/dodecilsulfato de sódio/1-butanol/tolueno;

b) estimar um valor para a constante de dissociação do composto dodecilsulfato de sódio no sistema, utilizando medidas de condutância;

c) propor um tratamento cinético para simular os dados experimentais.

1.3 - Histórico

Provavelmente, a primeira microemulsão foi preparada por G.Rodawald, em 1928, e consistia de uma dispersão de cera de Carnaúba em água.⁶ No entanto, as pesquisas sistemáticas sobre estes sistemas somente tiveram início em 1936, quando L.M. Prince teve contato com a manufatura desses preparados a base de cera de

Carnaúba, já que não obtivera sucesso na obtenção de sistemas com cera de Candelilla.² Posteriormente, em 1938, como Químico da Boyle Midway Division da American Home Products Co., familiarizou-se com estes preparados através das pesquisas de D. Bowden e J. Hohnstine, que desenvolveram uma emulsão com o oleato de trietanolamina da cera de Carnaúba. Na época, esta emulsão era utilizada como base para o "Old English" e o "Aerowax", produtos de ceras para o auto-polimento de pisos.³

A utilização dessa amina como detergente levou Rodawald à pesquisa de processos mais simplificados para a preparação das emulsões de cera de Carnaúba, os quais culminaram com a produção de preparados com o auxílio de detergentes de metais alcalinos.^{4,5}

Na década de 40, foram desenvolvidas as microemulsões de óleos aromáticos (de amêndoas, de menta e de laranja, etc) para o comércio de bebidas, baseadas em emulsificantes não-iônicos.⁶ Nesta época, Schulman publicou estudos nos quais já tentava explicar a formação e estrutura das microemulsões.⁷⁻¹⁴

Em 1958, Prince e Schulman se encontraram quando este último lecionava na disciplina de Química Metalúrgica, na Universidade de Colúmbia. Schulman observou que o sistema com o qual ele e Prince estavam trabalhando tinha uma estrutura intermediária entre as emulsões e as soluções micelares e o denominou de emulsões finas, emulsões transparentes e "micro emulsões"^{15,16}.

Nas décadas posteriores até a atualidade, estudos mais sofisticados e minuciosos têm sido desenvolvidos para propiciar a preparação de microemulsões que possam esclarecer dúvidas existentes a cerca de sua estrutura e propriedades.^{4-5,18}

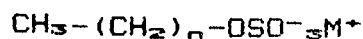
A par desta aplicação acadêmica, as microemulsões são encontradas frequentemente em nossa vida diária. Estão presentes nos sabonetes, loções de barbear, no leite homogeneizado e no leite em pó instantâneo, na própria absorção destes alimentos no intestino; como veículos para pesticidas e herbicidas utilizados na agricultura, na lavagem a seco de roupas, nos produtos para a lavagem de pisos e automóveis, nos desodorantes e loções para o uso pessoal, nos flavorizantes e aromatizantes utilizados na indústria alimentícia e farmacêutica^{4-5.6}.

1.4 - Tipos de agentes emulsificantes utilizados na preparação de microemulsões^{1-2.4-6}

O agente emulsificante utilizado na preparação das microemulsões pode ser uma mistura, em determinadas proporções, de um detergente e um álcool ou amina.

De acordo com a natureza da porção hidrofílica, os detergentes podem ser classificados em:

a) aniônicos: são os detergentes cuja cabeça iônica é constituída por um ânion e um contra-íon, geralmente de metal alcalino.



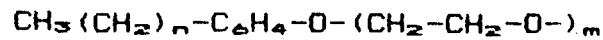
sulfato de n-alquil de metal alcalino(M)

b) catiónicos: são os detergentes cuja porção iônica é constituída por um cátion e o contra-íon é um ânion, geralmente um halogênio(X):



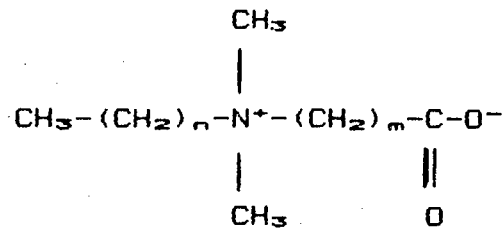
halogeneto de n-alquiltrimetilamônio

c) não-iônico: são os detergentes que apresentam uma porção polar não carregada eletrostaticamente:



m-polioxi-etileno de n-alkilfenila

d) zwitteriônico ou anfóteros: são os detergentes cujas moléculas apresentam uma carga positiva e uma negativa, sendo, portanto, neutros:



N-(n+1 alquilato)-N⁺-alkil-N,N-dimetilamônio

Os cossurfactantes utilizados na preparação das microemulsões são álcoois ou amins primários, cujas cadeias possuem três a sete átomos de carbono. Têm a função de cossolubilizar as cadeias parafínicas do detergente na fase oleosa e estabilizar a parte carregada eletricamente em contato com a fase aquosa.

Como exemplo de álcool pode-se citar o 1-butanol (1-But) e de amina a Butilamina.

1.5 - Classificação de microemulsões

As microemulsões podem ser classificadas quanto à fase dispersante, quanto a presença ou não de detergente e cossurfactante e quanto ao tipo de detergente utilizado.^{4-5,8,18}

a) quanto à fase dispersante as microemulsões podem ser classificadas em:

I - microemulsões do tipo A/O: são as microemulsões cuja fase dispersante é um óleo e cuja fase dispersa é a água, isto é, a microgota apresenta em seu interior a água, cercada por uma camada interfacial formada por detergente e cossurfactante, dispersa num óleo.

II - microemulsões do tipo O/A: são as microemulsões cuja fase dispersante é a água e cuja fase dispersa é um óleo, isto é, a microgota apresenta em seu interior o óleo, cercado pela camada interfacial, também formada por detergente e cossurfactante, dispersa na água.

b) quanto a presença de detergente e/ou cossurfactante as microemulsões ser classificadas em:

I - microemulsões com detergente sem cossurfactante: são microemulsões de tipo especial preparadas pela dispersão, em alta velocidade, de um óleo na água ou da água em um óleo com o

auxílio somente de um detergente. É necessário, para que estas dispersões sejam formadas que a fase dispersa esteja em pequena proporção em relação à fase dispersante;

II - microemulsões sem detergente com cossurfactante: são as microemulsões formadas pela dispersão das fases imiscíveis somente com o auxílio do cossurfactante;

III - microemulsões com detergente e cossurfactante: são os tipos mais comuns e estáveis de microemulsões. São formadas pela dispersão de fases imiscíveis pela formação de uma camada interfacial entre elas composta por detergente e cossurfactante.

c) quanto ao tipo de detergente utilizado as microemulsões podem ser classificadas em: zad

I - aniônicas: são as microemulsões preparadas com detergentes aniônicos;

II - catiônicas: são as microemulsões preparadas com detergentes catiônicos;

III - não-iônicas: são as microemulsões preparadas com detergentes não-iônicos;

IV - zwitteriônicas: são as microemulsões preparadas com detergentes anfóteros.

Os detergentes podem formar diferentes tipos de agregados, dependendo essencialmente de sua estrutura química, de sua concentração no meio e da natureza do meio onde se encontram, e por isso diferentes técnicas têm sido propostas para elucidar sua estrutura, tais como: ressonância magnética nuclear¹⁶, condutividade elétrica¹⁴, absorção ultrassônica¹⁷, fluorescência¹⁸, espectroscopia dielétrica¹⁹, espalhamento de Rayleigh²⁰, espalhamento da luz polarizada²¹, medidas da pressão de vapor²² e estudos cinéticos²³.

Parece que as forças de repulsão entre a parte polar e a cadeia parafínica são as responsáveis pela agregação num meio hidrofílico.^{2,6-7,24-25} Em geral, a interação hidrofóbica predomina, propiciando, desta forma, a formação de uma monocamada formada pelas moléculas de detergente na interface água-ar.²⁶ A Fig. 1 (I) mostra a monocamada formada por moléculas de um detergente iônico em água, em alta concentração, onde as cabeças polares se encontram em contato direto com a água, sendo solvatadas por esta, e as cadeias parafínicas se encontram na interface água-ar. A concentração desta solução por adição de detergente, e este, atuando como um eletrólito forte, "dissolve-se" no meio (Fig. 1 (II)). A adição de uma quantidade maior de detergente a esta solução, provoca nítidas mudanças nas propriedades físicas da solução, tais como: condutividade elétrica, densidade, viscosidade, propriedades ópticas e espectroscópicas e tensão superficial, que são atribuídas à formação de agregados denominados de micelas (solução micelar).² A faixa de concentração de detergente onde ocorrem estas modificações é denominada de concentração crítica micelar (CMC). Em concentrações de detergente com valores próximos ou pouco maiores do que a CMC, as micelas têm formato aproximadamente esférico e são

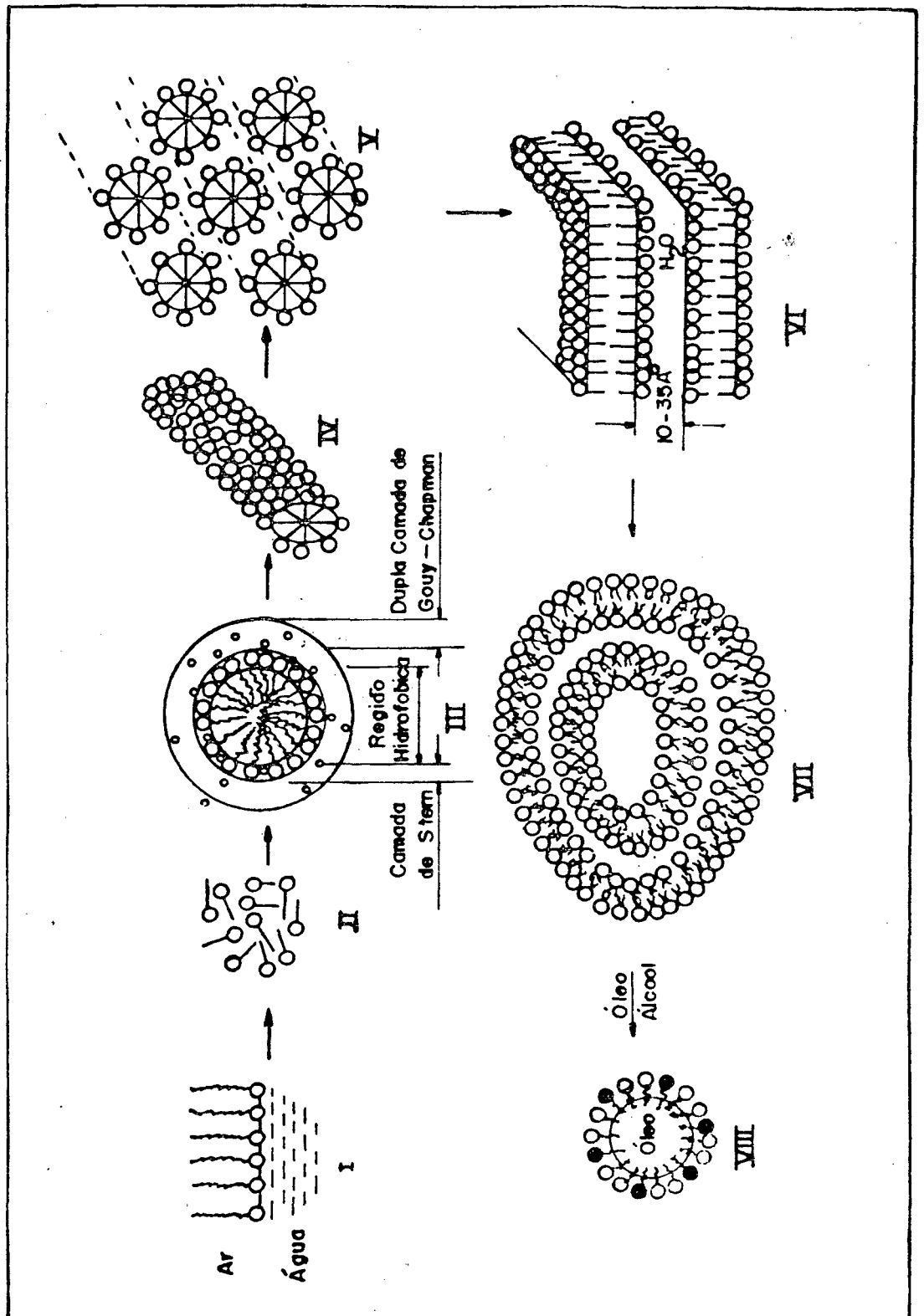


Fig. 1 - Diferentes formas de agregação de detergentes iônicos na água, por concentração da solução, adição de cossurfactante e água.

constituídas por um número de monómeros que varia entre 50 e 200.¹⁻² A estrutura destes agregados é esquematizada na Fig.1 (III) e pode ser dividida em três partes distintas: um centro hidrofóbico com propriedades semelhantes às parafinas, uma região denominada de camada de Stern, onde se localizam as cabeças polares do detergente e seus contra-ions, e uma terceira região denominada de Dupla Camada de Guy-Chapman formada por um excesso de ions (co-ions) que neutralizam a carga da superfície micelar.² O aumento da concentração de detergente, nesta solução, propicia uma alteração da estrutura esférica para uma estrutura em forma de bastão.^{2e} Costuma-se falar em crescimento dos agregados micelares, aumentando assim o número de agregação. A Fig. 1 (IV) mostra a estrutura proposta para um bastão formado por moléculas de detergente num meio hidrofílico numa concentração superior à CMC.

Os cristais líquidos liotrópicos, ou simplesmente limesofases, constituem-se numa outra aplicação dos detergentes, e são constituídos por dois ou mais componentes, sendo um deles obrigatoriamente um anfifílico. Os outros componentes são um solvente, como por exemplo a água, e o outro um sal solúvel, adicionado em altas concentrações. Sua estrutura aparece esquematizada na Fig.1 (V).²⁷

O aumento da concentração de detergente, a diminuição da repulsão eletrostática entre a parte polar e a cadeia parafínica do detergente por adição de um cossurfactante ou quando, nesta faixa de concentração, se está na presença de um detergente birrabado, torna possível o aparecimento de agregados com estruturas tipo bicamadas, denominados de bicamadas planas (micela lamelar ou simplesmente lamela) - Fig. 1 (VI) ou bicamadas vesiculares (ou simplesmente vesículas) - Fig.1 (VII), cujo interior é preenchido pelo meio dispersante, ou seja, a água. Uma propriedade importante das vesículas é sua transição termotrópica do estado cristalino para o estado líquido. A estabilidade das vesículas é consideravelmente maior do que a das micelas, pois estas estão em equilíbrio dinâmico com seus monômeros, enquanto que as vesículas, uma vez formadas, são estáveis por semanas, até meses, sendo que a baixa velocidade de troca de monômeros entre elas e o meio parece ser o fator responsável por sua maior estabilidade em relação às micelas.¹

A agregação ao meio de um componente lipofílico, neste estágio, torna possível o aparecimento de agregados menores, denominados de microgotas, constituintes de uma microemulsão O/A, cujas propriedades são semelhantes às das micelas.^{2º} A Fig. 1 (VIII) apresenta o esquema da estrutura de uma microgota O/A.

Por outro lado, a adição de um detergente a um solvente apolar, em alta concentração, propicia a formação de uma monocamada na interface deste com o ar, porém, inversamente ao caso de adição do detergente à água, a parte parafínica deste dissolve-se no óleo e a parte polar se localiza na interface óleo-água. A Fig. 2 (I) apresenta o esquema de uma monocamada formada pelas moléculas de um detergente iônico adicionado a um óleo, onde

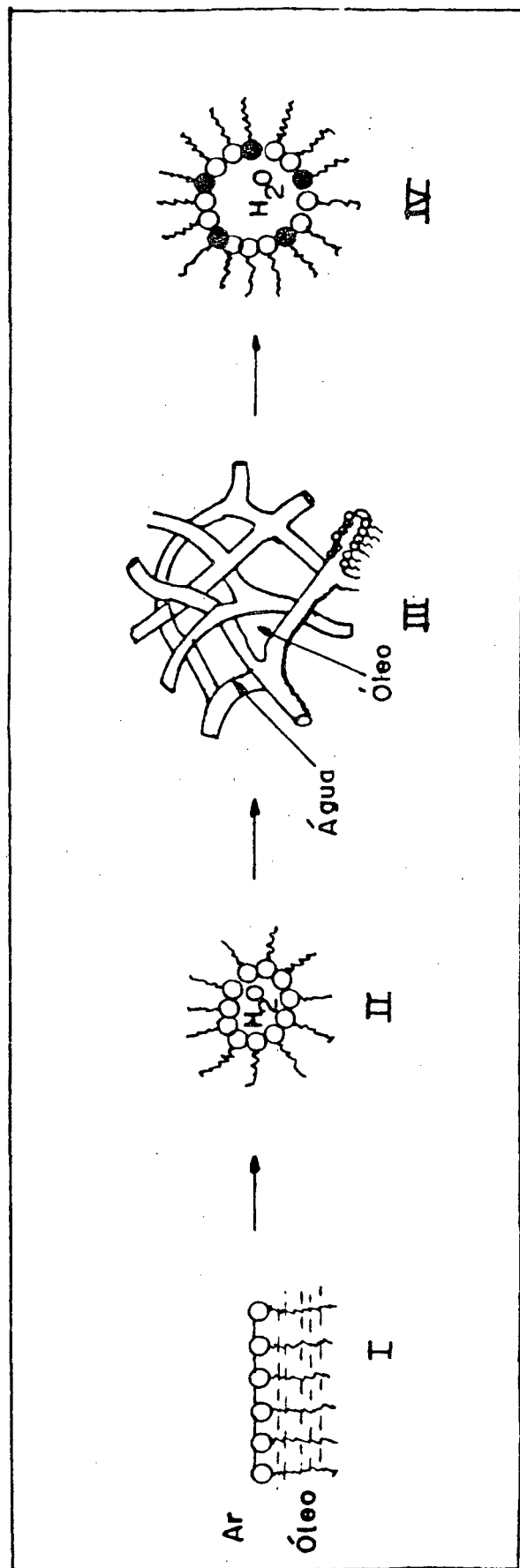


Fig. 2 - Diferentes formas de agregação de detergentes iônicos no óleo, por concentração da solução, adição de cosurfactante e água.

as cabeças polares se encontram na interface óleo-ar e as cadeias parafínicas dissolvidas no óleo.²⁶

A presença de pequenas quantidades de água no meio citado acima propicia a formação de agregados denominados de micelas reversas, cujo esquema se encontra na Fig. 2 (II), onde a água se encontra no centro da micela, solvatando as cabeças polares da molécula de detergente e as cadeias parafínicas se encontram dissolvidas no óleo.²⁷

A medida que a concentração de água aumenta no interior do agregado, a uma dada concentração de detergente, forma-se uma rede ou malha de fibras descontínuas constituídas por moléculas do detergente, fase esta denominada de região bicontínua.²⁸⁻³² A Fig. 2 (III) representa os fios da malha em cuja interior se encontra a água solvatando as cabeças polares das moléculas de detergente cujas cadeias parafínicas se encontram dissolvidas no óleo. Se a concentração de água é muito aumentada nesta fase de formação do sistema, condicionada à presença de um co-surfactante, inicia-se o aparecimento de uma estrutura denominada de microgota A/O, com estrutura e propriedades semelhantes às das micelas reversas.³³⁻³⁴ A Fig. 2 (IV) esquematiza a estrutura destes agregados em cujo centro se encontra a água rodeada por uma camada formada por moléculas de detergente, cujas porções polares se encontram em contato com ela e cujas cadeias parafínicas se encontram dissolvidas no óleo.

A fim de esquematizar e sistematizar o estudo da estrutura das microemulsões, torna-se conveniente o uso do diagrama de fase, baseado na Regra de Fase de J.W. Gibbs, para representar as quantidades relativas dos componentes da mistura.³⁵⁻³⁷ Assim, uma microemulsão constituída por quatro componentes, a saber,

óleo/água/detergente/cossurfactante pode ser representada numa pirâmide regular onde, em cada vértice, está o componente puro, enquanto que sobre cada aresta encontram-se somente os dois componentes localizados nos vértices da aresta considerada.

Para simplificar a visualização das quantidades de cada componente da microemulsão, que formam um sistema quaternário, torna-se conveniente fixar uma razão detergente/cossurfactante, constituindo-se, desta forma, um sistema pseudo-ternário. Sendo assim, a composição do sistema pode ser representada por um triângulo equilátero, sendo que um dos vértices é ocupado pela mistura detergente-cossurfactante. A Fig. 3 mostra o exemplo do diagrama de fase pseudo-ternário do sistema composto por água/dodecilsulfato de sódio (SDS)/ 1-But/heptano, onde a região circunscrita pela linha (-o-) representa o domínio da microemulsão.³⁵

NIEUWKOOP e SNOEI³⁵ estudando as propriedades condutivimétricas do sistema descrito acima, sugerem que dentro do domínio da microemulsão, isto é, a região onde o sistema é monofásico e opticamente transparente há diferentes formas de microestruturas. Quando em altas concentrações de detergente, tem-se uma estrutura lamelar, enquanto que em altas concentrações de água predominam estruturas do tipo microgotas O/A e em altas concentrações de óleo predominam estruturas do tipo microgotas de A/O. Sugerem, ainda, que há uma região onde os componentes estão dissolvidos segundo uma solução normal e, finalmente, no centro do domínio da microemulsão sugerem uma fase bicontínua. Veja a Fig.3.

Independentemente de sua estrutura microscópica, BIAIS e col.^{36,37}, estudando sistemas formados por água/ dodecilsulfato de sódio/butanol/tolueno, propõem que uma microemulsão é formada por três tipos de domínios: um domínio hidrofílico, um do-

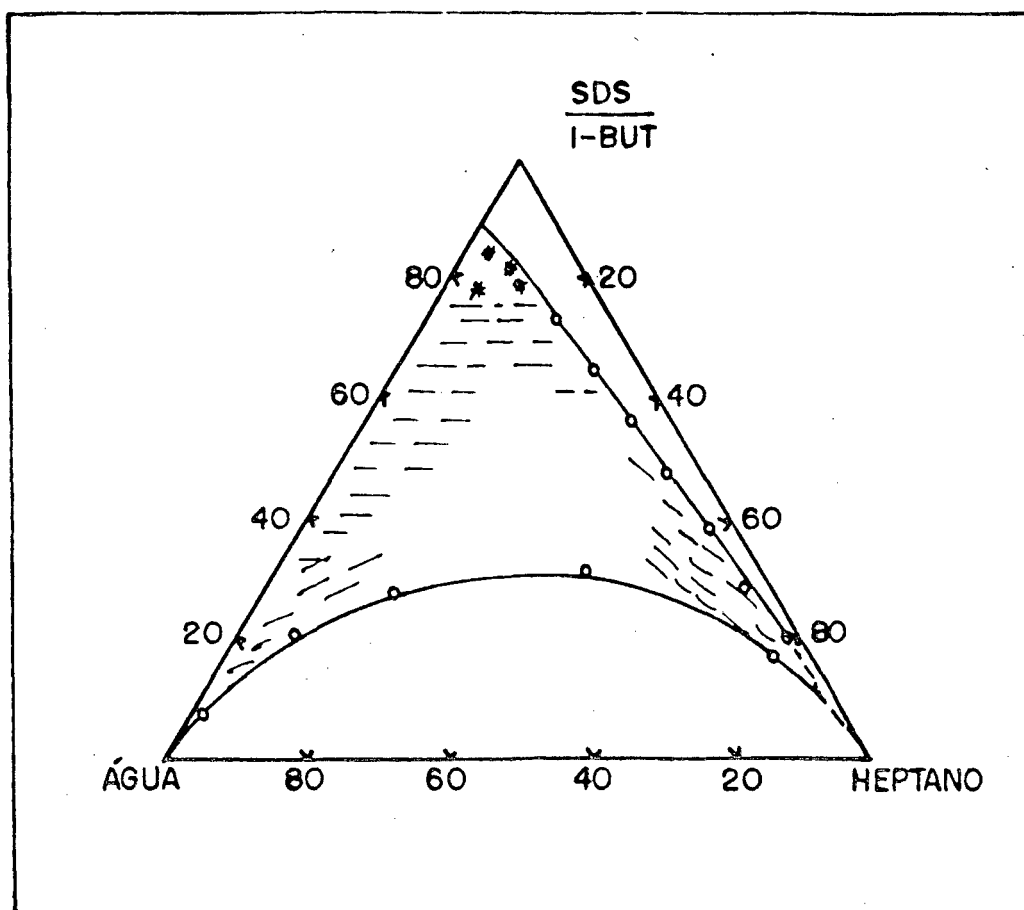


Fig. 3 - Diagrama de fase de um sistema pseudo ternário formado por água/SDS/1-But/heptano.

(***) lamela

(\\/) microemulsão O/A

(---) "solução"

() região "bicontínua"

(\\\) microemulsão A/O

mínio lipofílico e um domínio interfacial, os quais podem ser tratados formalmente como fases macroscópicas separadas. Os domínios, por esta razão, são conhecidos como pseudo-fases e daí o nome do modelo proposto para estudo ser modelo de pseudo-fase. Propõem que para este sistema em estudo, a distribuição das substâncias se dá da seguinte forma: a fase hidrofílica contém apenas água e álcool, a fase lipofílica contém óleo, água e álcool e a fase interfacial contém todo o detergente e parte do álcool. Uma consequência importante da validade deste modelo é que qualquer sistema pode ser diluído com uma mistura de componentes que corresponda a uma das pseudo-fases.

Analogamente, DAMASZEWSKI e col.³⁸, testando o modelo de pseudo-fase em um sistema composto por benzeno/ água/ cetilsulfato de sódio(SCS) ou brometo de cetiltrimetilamônio(CTABr) ou polioxietileno-10-oleil(Brij 96)/2-butanol, através de medidas da pressão de vapor das pseudo-fases, concluíram que o modelo proposto parece simular satisfatoriamente os dados experimentais na maior parte do diagrama de fase para microemulsões iônicas(as microemulsões preparadas com SCS e CTABr). No entanto, algumas modificações parecem ser necessárias para ajustar determinadas regiões do sistema a este modelo, particularmente para microemulsões não-iônicas.

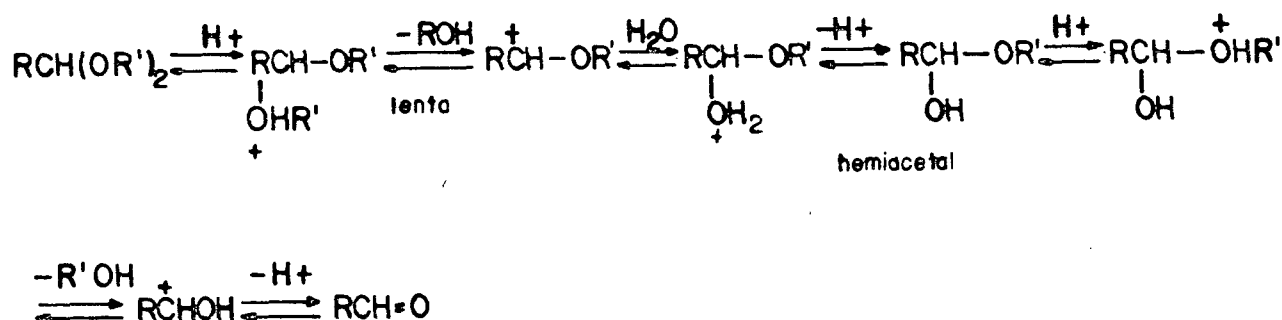
Por outro lado, SJOBLÖM e col.³⁹ comparando as medidas da pressão de vapor em um sistema composto por p-octilbenzenossulfonato de sódio/água/1-But com aquelas preditas pelo modelo de pseudo-fase, observaram que a pseudo-fase lipofílica continha água, provavelmente a uma concentração perto do ponto de saturação, implicando em que a medida da pressão de vapor não é uma medida precisa para determinar a exata composição das pseudo-fases.

Pode-se observar, desta forma que, embora nas últimas décadas, numerosos pesquisadores tenham dedicado esforços para elucidar as várias microestruturas que compõem o domínio do diagrama de fase de uma microemulsão, ainda pairam muitas dúvidas acerca de a) quais medidas são mais adequadas para aferir precisamente a composição de determinada região do domínio de fase e b) as interpretações existentes quanto ao modelo de pseudo-fase, no que tange a um modelo físico satisfatório para as microemulsões.

1.7 - Reação de hidrólise ácida de ésteres, enóis, acetais e compostos similares em meio aquoso

O grupo alcoxi (OR) não é um bom grupo de saída, desta forma, ésteres de enóis, acetais e compostos similares necessitam ser convertidos em seus ácidos conjugados antes de ser hidrolisados. Embora o ácido sulfúrico e outros ácidos minerais fortes concentrados sejam os indicados para se proceder a hidrólise de ésteres simples, os acetais, cetais e orto-ésteres podem ser facilmente hidrolisados por ácidos diluídos.³⁹

A reação geral para a hidrólise ácida de acetais se processa pelo mecanismo S_N1 e pode ser representada pelo Esquema 1 seguinte forma:³⁹⁻⁴¹



Esquema 1 - Reação geral de hidrólise ácida de acetais pelo mecanismo S_N1.

Observa-se, nesta proposta, que a etapa determinante da reação é a formação do ion carbônio e que um intermediário provável formado é um hemiacetal. Certamente é fácil observar que, a produção deste intermediário através da hidratação do ion carbônio formado na etapa lenta e sua posterior desprotonação para formar o hemiacetal, depende da estabilização do carbônio formado, ou seja, da natureza de R.⁴²⁻⁴⁶ Assim, substituintes em R que tendem a diminuir a deficiência eletrônica do átomo de carbono tendem, também, a estabilizar o carbônio formado, aumentando, assim, a velocidade da reação.

1.8 - Reações químicas em micelas e microemulsões

Sabe-se que as micelas catalisam as reações químicas, mormente reações bimoleculares, aumentando até milhares de vezes a velocidade da reação, quando comparada com a reação em água.^{43,51} Este poder catalítico provém do fato das micelas promoverem o encontro entre substrato e reagente no pequeno volume da pseudo-fase micelar.²⁻³

Nas últimas décadas várias reações químicas têm sido investigadas em microemulsões. Entre elas pode-se relacionar: a incorporação de ions de metais em tetrafenilporfirinas e outros complexos⁴⁷⁻⁴⁹, hidrólise de ésteres de fosfato⁵⁰⁻⁵¹, reações fotoquímicas e outras que mimetizam compartimentos biológicos^{29,52-54}, reações de substituição e de desfosforilação⁵⁵⁻⁵⁶.

Interessantemente, a reatividade nas microemulsões pode ser totalmente diversa daquela em micelas. Assim, a velocidade de incorporação de ions de cobre em ésteres dimetilicos de fotoporfirinas é 20.000 vezes mais rápida em micela aquosa de dodecil-sulfato de sódio do que em microgota aquosa de brometo de trimetil-exadecilamônio. A aceleração da velocidade é atribuída à solubilidade micelar do éster porfirínico, de tal forma que o átomo de nitrogênio pirrólico fica localizado na camada de Stern, próximo aos ions de cobre, os quais são atraídos eletrostaticamente para a superfície micelar. Inversamente, nas microemulsões O/A, a incorporação de ions de cobre às tetrafenilporfirinas é facilitada na presença de detergentes catiónicos. Isto é explicado em termos de que o detergente catiónico facilita o transporte de ions de cobre da água através da interface da microemulsão, onde está localizada a porfirina.^{48,57-58}

Nos últimos anos foram publicados alguns modelos cinéticos para interpretar a influência exercida pelas microemulsões sobre a velocidade das reações químicas.^{29,49-51,56,59-67}

MACKAY e col.^{50,59-60} tentaram simular dados cinéticos, aplicando os conceitos de pseudo-fase e introduzindo o conceito fração de volume (ϕ), com o objetivo de avaliar a concentração dos reagentes na microgota da microemulsão. Examinando a hidrólise alcalina de ésteres de fosfato, na presença de uma microemulsão formada por brometo de hexadeciltrimetilamônio/ 1-But/ hexadecano/água⁵⁰ cujo nucleófilo é o ion hidroxila, observaram que foi necessário corrigir o cálculo da constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($k_2 \cdot \phi$) por um fator multiplicador igual a $\phi(1-\phi)$, a fim de melhor expressar as concentrações de nucleófilo e do substrato na microemulsão. A constante de velocidade de pseudo-segunda ordem foi calculada como sendo igual a:

$$k_2 \cdot \phi = k_2 \phi (1-\phi) \quad (1),$$

onde,

$$k_2 = k_{obs} / [OH] \quad (2),$$

sendo k_2 a constante de velocidade de segunda ordem, k_{obs} é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem observada e $[OH]$ a concentração em moles por litro do nucleófilo. Observaram que a constante de velocidade de segunda ordem decrescia de acordo com o aumento da fração de volume do nucleófilo até um valor de ϕ de aproximadamente 0,50, quando aumentava novamente, conforme se observa na Fig. 4, enquanto que a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem corrigida, permanecia praticamente inalterada com o aumento de ϕ . Interpretaram que esta forma da curva do gráfico de $k_2 \cdot \phi$ vs ϕ se deve em primeiro lugar à localização do

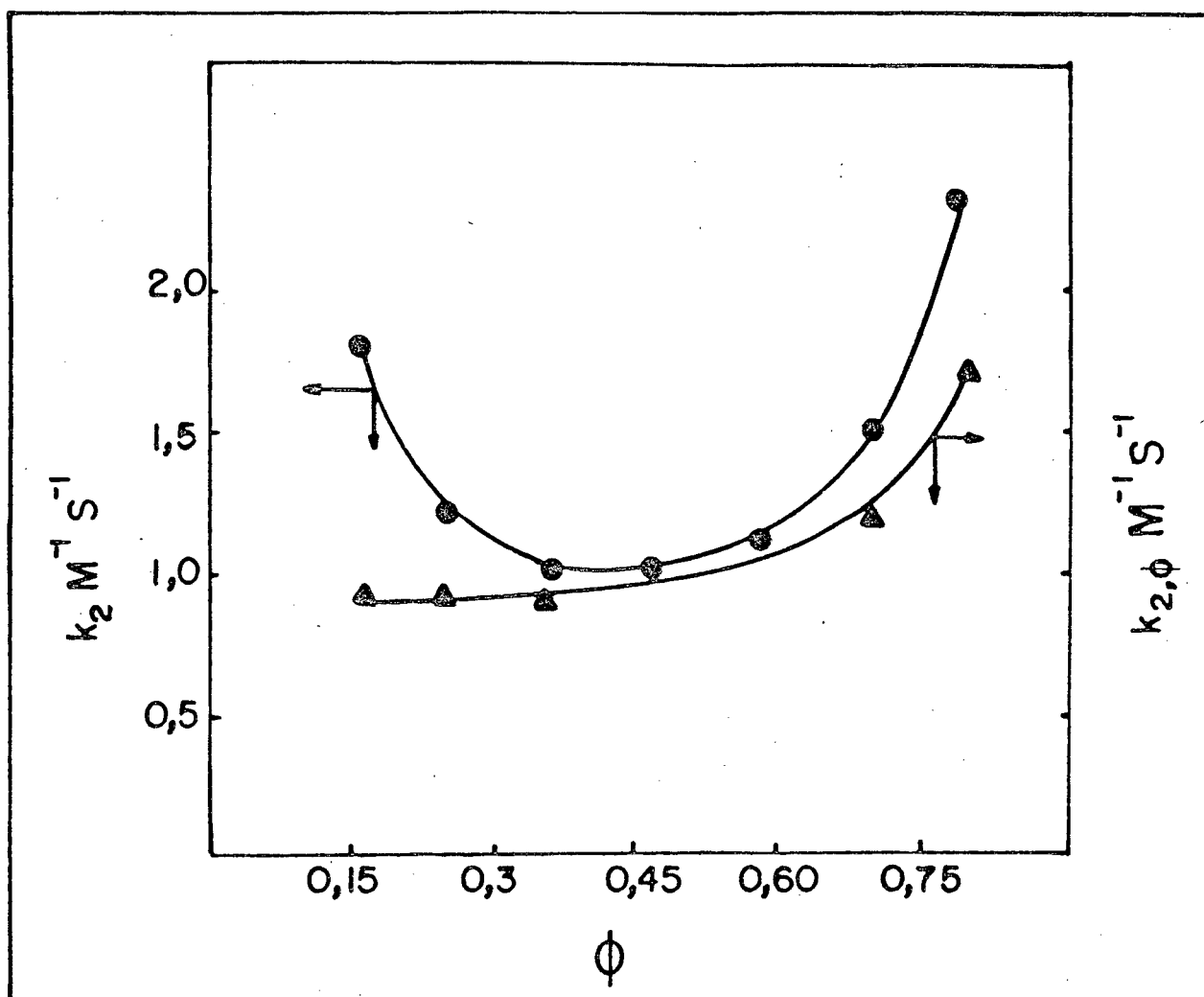


Fig. 4 - Gráfico das constantes de velocidade de pseudo-segunda ordem, k_2 (o) e $k_{2,\phi}$ (▲) vs fração de volume de água.

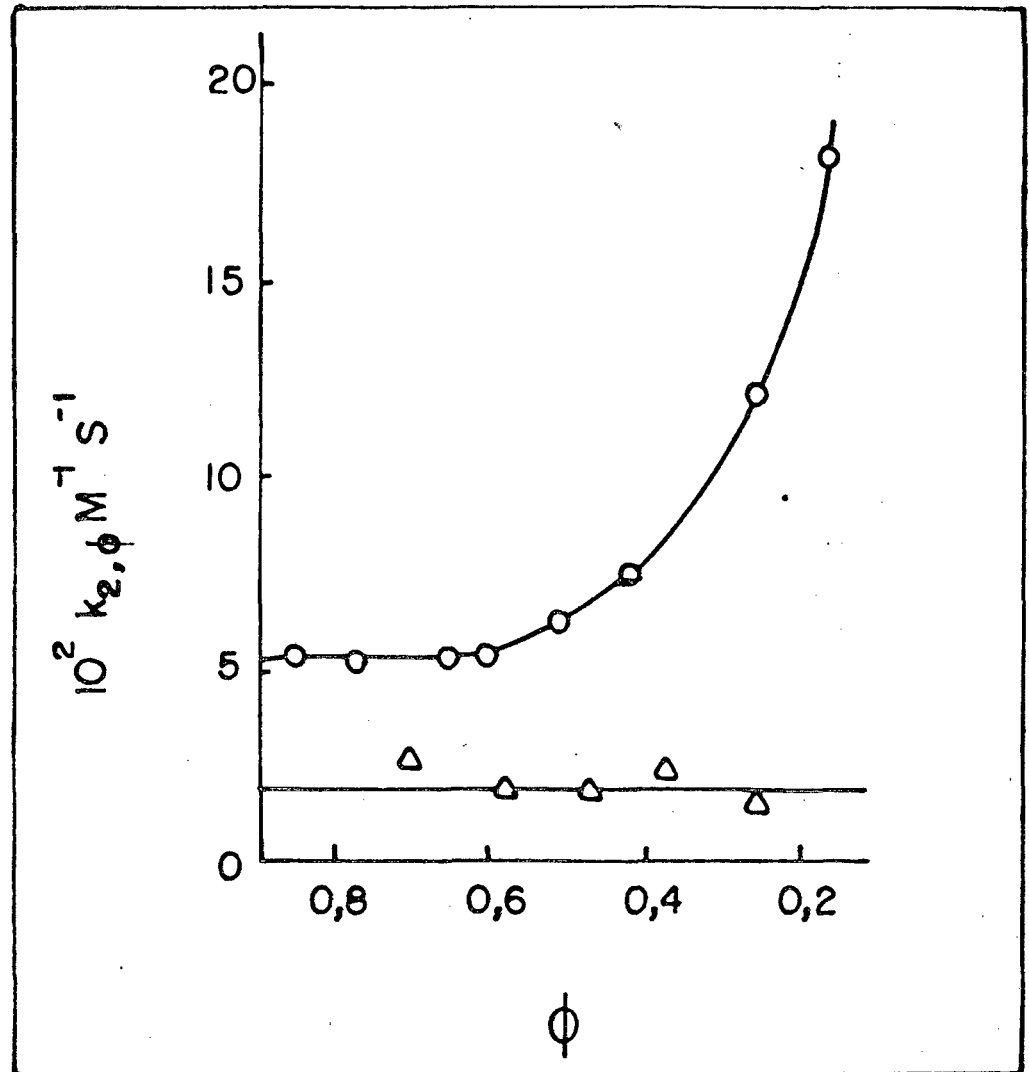


Fig. 5 - Gráfico das constantes de velocidade de pseudo-segunda ordem, $k_{2,\phi}$ em função da fração de volume de nucleófilo (OH) em CTABr (o) e Brij 96 (Δ).

substrato na interface da microgota e, em segundo lugar a uma contribuição, para a reação de hidrólise, do ion butóxido formado.

A fim de otimizar os cálculos da constante de velocidade de segunda ordem e aplicar a outros sistemas, MACKAY e col.⁵¹ estudaram a hidrólise de ésteres de fosfato por nucleófilos iônicos, os ions hidroxila e fluoreto, em microemulsões de hexadecano-água estabilizadas por CTABr ou BRIJ 96 como detergentes e 1-But como cossurfactante. A constante de velocidade de pseudo-segunda ordem foi calculada como:

$$k_{z,\phi} = k_z(1-\phi) \quad (3),$$

apresentando valores variáveis em função da fração de volume de nucleófilo na microemulsão preparada com CTABr, e valores constantes quando a microemulsão foi preparada com BRIJ 96 - Fig. 5. Concluem, desta forma, que a constância nos valores de $k_{z,\phi}$ pode ser interpretada de tal forma que somente a efetiva concentração do nucleófilo deva ser considerada quando se está na presença de uma microemulsão não-iônica, e que seria necessário um novo tratamento para avaliar com maior precisão a efetiva concentração de nucleófilo na interface que leve em consideração as cargas da superfície da microgota e sua alteração, devido á troca iônica entre as espécies ligadas e na água.

Com o objetivo de dar um tratamento cinético alternativo, MACKAY⁵², examinando os parâmetros utilizados para predizer o modelo de troca iônica em soluções micelares⁵³, propõem um modelo de troca iônica em microemulsões de óleo em água para explicar a reação entre substratos contidos na microgota e os nucleófilos iônicos contidos na água. Segundo o modelo, a troca entre ions é tratada do ponto de vista de um equilíbrio da forma:



onde, X representa o contra-íon do detergente, Y o co-íon e os subscritos b e f significam ligado ou adsorvido na microgota e livre na água, respectivamente. O modelo prediz que a constante de velocidade na microemulsão, em relação à água, dependerá não somente do grau de dissociação do contra-íon (α), mas também da natureza do co-íon. Negligenciando os coeficientes de atividade, a constante de troca iônica (K_{IE}) para a equação 4 será:

$$K_{IE} = (X_f)(Y_b) / (X_b)(Y_f) \quad (5)$$

onde os símbolos entre parênteses expressam a concentração local dos íons em moles por litro de solução. Assumindo que a reação ocorre na interface (camada de Stern), a concentração estequiométrica do contra-íon adsorvido é dada por:

$$[X_f] = (X_f)(1-\phi) \quad (6)$$

e a concentração total dada por:

$$[X_T] = (X_f)(1-\phi) + (X_b)\phi_i \quad (7)$$

onde ϕ é a fração de volume do íon na água e ϕ_i é a fração de volume da interface. Utilizando as mesmas equações para simular a distribuição do co-íon nas pseudo-fases chega-se a equações similares. Assim, através da Eq. 6 e sabendo-se que:

$$\alpha = [X_f] / [X_T] \quad (8)$$

substituindo na Eq. 5 e rearranjando os termos, temos que:

$$[Y_T] / [Y_b] = \phi_i (1+K_b) K_b \quad (9)$$

onde:

$$K_b = K_{IE}(1-\alpha) / \alpha \quad (10).$$

Nestas equações foi assumido que a concentração de co-ion adsorvido é muito menor que a concentração de contra-ion adsorvido, fato este que verdadeiro se $K_{22} \ll 1$ e/ou $[X_T] \gg [Y_T]$. A constante de velocidade de segunda ordem (k_2) pode ser expressa como:

$$k_2 = k_{022} / [Y_T] \quad (11).$$

A constante de velocidade de segunda ordem na superfície da microgota ($k_{2,1}$) será então expressa por:

$$k_{2,1} = k_{022} / [Y_b] \quad (12).$$

Uma vez que a espessura da superfície da interface (S) é muito menor do que o raio da microgota (r), tem-se que:

$$\phi_1 = 3(S/r)\phi \quad (13).$$

Combinando as expressões para $k_{2,1}$ e ϕ_1 com a Eq. 9 tem-se que:

$$k_{2,1} = k_2(1+K_b)/K_b \times 3(S/r)\phi \quad (14),$$

que expressa a dependência da constante de velocidade de segunda ordem na superfície da microgota em relação ao grau de dissociação do contra-ion.

Estas equações mostram consistência com os dados experimentais observados na reação de hidrólise de ésteres de fosfato em microemulsões catiônicas e com dados de equilíbrio ácido-base em microemulsões anônicas.^{61,67}

BUNTON e col⁶¹ estudaram a reação de substituição aromática nucleofílica do composto 2,4-dinitro-clorobenzeno, utilizando a 1-hexilamina como nucleófilo em microemulsões do tipo n-octano/1-hexilamina/CTABr/água. Observa-se que neste caso, a 1-hexilamina é um reagente não-iônico, diferença fundamental da

reação de hidrólise alcalina de fosfatos de MACKAY e col.⁸⁰ Os autores assumiram que ambos os reagentes estão totalmente incorporados na microgota, devido a sua baixa solubilidade na água. Mais especificamente, propõem que os grupos alquila do CTABr penetram na região parafínica da interface, e que a hexilamina, que é também o cossurfactante, está localizada entre as cadeias parafínicas do detergente, mas com os grupamentos amina voltados para a superfície da microgota. Desta forma, a reação ocorreria numa região que continha toda a amina, mas não n-octano e que parte da cadeia alquímica do detergente está localizada nesta região. O volume deste elemento, V' , por litro de solução, pode ser estimado a partir da composição da microemulsão. A constante de velocidade de segunda ordem, k'_2 , seria dada por:

$$k'_2 = k_{obs}V' / [RNH_2] \quad (15)$$

onde $[RNH_2]$ é a concentração molar de amina calculada com base no volume total de solução. Uma segunda alternativa seria assumir que os grupos alquila de detergente não penetram o centro da microgota, e que a reação ocorre em um local onde estão presentes somente o detergente e a amina. Neste caso a constante de velocidade de segunda ordem, k''_2 , seria dada por:

$$k''_2 = k_{obs}V'' / [RNH_2] \quad (16)$$

onde V'' é o volume de 1-hexilamina e de detergente por litro de solução. Foi observado que para um conjunto de oito corridas cinéticas numa faixa de porcentagem de água que varia entre 60 a 84%, a razão k''_2/k'_2 tem uma média de 1,3 mais ou menos 0,1. Concluem, desta forma, que ambos as formas de calcular a constante de velocidade de segunda ordem confirmam o modelo assumido, isto é, que os reagentes são incorporados na microgota e o detergente está imerso na fase parafínica, e ademais, mudanças nestas quantidades

afetam em igual extensão as constantes de velocidade de segunda ordem.

Seguindo esta mesma linha de tratamento para observar a cinética de reações químicas em diferentes meios, BUNTON e col.⁶² estudaram a reação do picrato de p-bromofenacilmetila com o ion brometo em uma microemulsão preparada com CTABr/n-octano/ 1-But ou álcool tert-amílico. Observe-se que desta vez o reagente é uma espécie iônica, e que, pelo modelo adotado, está localizado em regiões que contém água. Para simular os dados cinéticos obtidos em presença de microemulsão e solução micelar, os autores incluíram nas equações cinéticas um parâmetro, definido como:

$$\beta = 1 - \alpha \quad (17)$$

onde, α é o grau de dissociação do agregado considerado, avaliado em soluções micelares de CTABr, em concentrações diferentes de álcool e extrapolados para microemulsões. Fundamentaram a adição deste termo no fato de que o grau de dissociação do agregado deve variar com a concentração de álcool e, por conseguinte, a concentração de brometo na interface também varia se forem considerados os conceitos gerais de troca iônica entre as espécies na água e na superfície do agregado. A constante de velocidade de pseudo-segunda ordem estaria relacionada com a constante de velocidade observada e com β conforme a Eq. (18) por:

$$k_M = k_{obs} / (\beta R) \quad (18),$$

onde R seria a razão $[CTABr] / ([CTABr] + [ROH_M])$, onde o subscrito M significa micela ou microemulsão, e ROH representa o cossurfactante. De qualquer forma, k_M seria dada em s^{-1} , que, para ser convertida em $M^{-1}.s^{-1}$ seria necessário multiplicar pelo elemento de volume da reação. Para isto os autores definiram duas constantes de velocidade de segunda ordem, k'_2 e k''_2 dadas pelas

equações (19) e (20), onde V'_M e V''_M são avaliados analogamente ao trabalho anterior.⁶¹

$$k'_2 = k_M V'_M \quad (19)$$

$$k''_2 = k_M V''_M \quad (20).$$

Os valores de k'_2 , obtidos através dos cálculos utilizando este modelo, mostraram ser menos sensíveis a mudanças na composição do sistema do que os valores de k''_2 , mas ambos são similares em magnitude. A média entre os valores de k'_2 de 14 corridas cinéticas é de $1,9 \times 10^{-4}$ e entre os valores de k''_2 é de $2,8 \times 10^{-4}$, variando consideravelmente em uma região cujo conteúdo em água varia de 45 a 80% em peso e 5 a 14% em peso de óleo. Para o cálculo de V'_M e V''_M foi negligenciada a quantidade de água existente na superfície micelar e da microgota. Comparando mais diretamente as constantes de velocidade em água e em microemulsões, os autores observaram que as constantes de velocidade de segunda ordem tem a mesma magnitude de grandeza, isto é, 10^{-4} e $1,6 \times 10^{-4} M^{-1} \cdot s^{-1}$, respectivamente. Embora apresentem consideráveis incertezas na determinação dos valores das constantes de velocidade de segunda ordem, estas incertezas são muito menores do que os valores obtidos em misturas de álcool e água com apreciável conteúdo em álcool, sugerindo que a reação ocorre em uma região rica em água, ainda que o álcool possa estar localizado também na micela ou na microgota.

Estas observações são consistentes com outras sugestões de que a superfície das microgotas O/A, como das micelas aquosas, são grandemente hidratadas.⁶⁶⁻⁷⁰

Provavelmente negligenciar o conteúdo em água da

superfície conduziu os autores a valores das constantes de velocidade de pseudo-segunda ordem menores do que o esperado, mas qualquer correção seria tão pequena diante das incertezas das aproximações feitas pelo tratamento proposto, o que não invalida as conclusões qualitativas.

Observa-se claramente, pela revisão apresentada, que ainda permanecem dúvidas acerca do modelo ideal a ser adotado para situar exatamente a superfície onde ocorrem as reações químicas nos agregados formados pelos detergentes e que é necessário um tratamento qualitativo mais preciso para concluir acerca dos efeitos destes agregados sobre estas reações.

1.9 - Condutividade elétrica em microemulsões

KIRKPATRICK⁷¹⁻⁷² desenvolveu, baseado nas simulações numéricas de Monte-Carlo aplicadas a resistores, uma aproximação para prever o fenômeno de percolação em meios heterogêneos. Neste modelo, a condutividade efetiva (K_0 , Kappa índice zero) é zero enquanto a fração de volume (ϕ) do condutor é menor do que um valor crítico (ϕ^c), chamado de coeficiente de percolação, que rapidamente atinge valores diferentes de zero quando ϕ atinge valores pouco maiores do que ϕ^c e cresce com ϕ . Na vizinhança de ϕ^c , a dependência de ϕ (para $\phi > \phi^c$) é demonstrada para o caso de sistemas trifásicos como sendo:

$$K_0 \approx (\phi - \phi^c)^{2/3} \quad (21).$$

Para valores maiores de ϕ , as variações da condutividade com o aumento de ϕ podem ser demonstradas através da relação:

$$K_0 \approx (\phi - \phi_c) \quad (22),$$

onde ϕ_c assume o valor de ϕ^c em um intervalo de validade sobreposto àquele da Eq. (21). Foi demonstrado que a fórmula de efeito do meio de BBL (Bruggeman, Bottcher e Landauer)⁷¹⁻⁷² que é uma expressão da condutividade (K , Kappa) de uma composição binária em função das condutividades K_1 e K_2 de dois dos seus constituintes conduz a uma equação do tipo da Eq. (22):

$$K/K_1 = 3/2(\phi - 1/3) \quad (23)$$

na qual ϕ_c assume o valor de 1/3.

Diferentes valores teóricos têm sido sugeridos

para o coeficiente de percolação em sistemas trifásicos, dependendo da forma geométrica do agregado no sistema. O valor de 0,29 é de particular relevância para o estudo das microemulsões já que é derivado de estimativas numéricas do modelo de percolação contínua, no qual os volumes preditos que circundam os sítios de percolação são assumidos como sendo esferas idênticas que podem se sobrepor e têm centros distribuídos ao acaso. Este modelo é consistente com várias investigações sobre a estrutura das microemulsões e suas interações internas. 8-7.72-77

LAGOURETTE e col.⁷⁷, examinando a condução percolativa em microemulsões do tipo A/O preparadas com água/tolueno/oleato de potássio/1-But, observaram que seria possível utilizar cálculos da condutividade em função da fração de volume da fase dispersa para simular o modelo de Kirkpatrick. Concluem que, os processos de encadeamento e o agrupamento dos constituintes sugeridos por um comportamento percolativo da condutividade da microemulsão, poderia ser descrito por um fenômeno de inversão de fase, onde uma transição de um sistema de A/O para um de O/A teria lugar através da constituição de estados de equilíbrio intermediários do tipo bicontínuo.

LAGUES e col.⁷⁸, procedendo a medidas da condutividade elétrica em microemulsões compostas por água/ciclohexano/SDS/1-pentanol, observaram que os limites de percolação podem ser descritos por expoentes de proporcionalidade, quando baseados no modelo proposto por Kirkpatrick, com as considerações feitas por Lagourette. Concluem que para um grande intervalo de concentração de detergente as medidas obtidas podem ser generalizadas da seguinte forma:

a) quando a concentração de água é baixa, a condu-

tividade reflete a média de carga das microgotas, e esta carga é proporcional ao número de moléculas de detergente nas microgotas, e pode ser medida através de sua proporcionalidade com $(\phi_w^c - \phi_w)^{-\beta}$, desde que $\phi_w < \phi_w^c$, onde ϕ_w significa a fração de volume de água e ϕ_w^c significa a fração de volume de água onde o sistema tem um comportamento percolativo, encontrando os autores um valor de 0,7;

b) quando a concentração de água atinge um valor médio, o rápido aumento nos valores da condutividade é explicado como uma transição percolativa;

c) quando a concentração de água é alta, a condutividade apresenta uma segunda transição que reflete uma inversão da microemulsão de tipo A/O para uma do tipo O/A, e, neste caso a condutividade é avaliada como $(\phi_w - \phi_w^c)^{\epsilon}$, ou seja, $\phi_w > \phi_w^c$, isto é, a água constitui um meio contínuo, e por isto, a condutividade aumenta rapidamente nesta região.

MACKAY e col.⁷⁹, utilizando os valores de β e m da equação de BRUGGEMAN,

$$K/K_m = (1 - \beta \phi_d)^m \quad (24)$$

onde K (Kappa) é a condutividade, K_m (Kappa índice m) é a condutividade específica quando a fração de volume da fase dispersa ϕ_d é zero, $\beta = 1$ e $m = 3/2$, como parâmetros ajustáveis, para simular os valores das medidas de condutividade em microemulsões preparadas com detergente aniônico em solução de cloreto de sódio, sugerem que β pode ser interpretado como o inverso da fração de volume máxima dos agregados dispersos e que m pode ser descrito como a polidispersividade do sistema, isto é, a forma que os agregados de detergente se dispersam dentro do domínio de fase do sistema.

NIEUWKOOOP e col.^{3o} procedendo a medidas da condutividade em uma microemulsão composta por água/SDS/1-But/heptano, observaram que um único valor de m não simula satisfatoriamente os valores obtidos para testar o modelo. Propõem que a transição de uma estrutura do tipo O/A para outra do tipo A/O não ocorre de modo abrupto, mas através de estados intermediários que se encontram em equilíbrio com estas formas extremas.

Desta maneira, observa-se que o exame do perfil da condutividade elétrica das microemulsões pode nos levar a melhor concluir sobre sua estrutura e sobre as transições de microestruturas que ocorrem no sistema por diluição deste com uma de suas pseudo-fases.

2 - MATERIAIS E METODOS

2.1 - Materiais

2.1.1 - Reagentes

O etilenoglicol (REAGEN) foi purificado por destilação e o espectro de absorção no infravermelho obtido é consistente com a literatura.⁸⁰

O p-metoxibenzaldeído (MERCK-DARMSTADT) foi utilizado sem prévia purificação. O espectro de absorção no infravermelho é também consistente com a literatura.⁸¹

Os reagentes e solventes benzeno, ácido para-toluenossulfônico, ácido clorídrico, acetonitrila, hidróxido de sódio, etanol absoluto e ácido acético são procedentes da MERCK. O sulfato de magnésio anidro procede da REAGEN.

Os compostos tolueno e 1-butanol (MERCK) foram previamente destilados e estocados em frascos em atmosfera de nitrogênio.

O composto dodecilsulfato de sódio, procedente da MERCK-DARMSTADT foi recristalizado por três vezes em etanol absoluto e o produto foi seco a vácuo. Medidas da concentração crítica micelar (CMC) não mostraram mínimos no plote $\log\langle\text{SDS}\rangle$ vs tensão superficial. Testes realizados em cromatógrafo a gás revelaram que

o extrato etéreo obtido da hidrólise ácida do SDS apresentou 99% de 1-dodecanol.

A água utilizada nos trabalhos era destilada, deionizada e fervida no laboratório e armazenada sob atmosfera de nitrogênio.

2.1.2 - Preparação do composto 2-(p-metoxifenil)-1,3-dioxolano (p-MFD)

O p-MFD foi preparado e purificado segundo FIFE e JAO.²² Num balão de fundo redondo de 250 ml foram adicionados 30,0 g de p-metoxibenzaldeído e 13,6 g de etilenoglicol. Adaptou-se o balão com a mistura a um aparelho de Dean-Stark, adicionaram-se 30,0 ml de benzeno seco e 1,0 g de ácido p-toluenossulfônico como catalisador. A reação prosseguiu sob refluxo durante 30 horas e durante este tempo foi acompanhada por cromatografia gasosa através do desaparecimento do reagente. Após o término da reação, a mistura foi lavada com uma solução de hidróxido de sódio 1 M, e, em seguida, o extrato benzênico foi seco com sulfato de magnésio anidro. Evaporado o solvente, obteve-se 80% de rendimento bruto. Finalmente o produto foi purificado por destilação a vácuo. A Fig. 6, representa o espectro de absorção no infravermelho. Pela análise do espectrograma na zona do infravermelho podemos concluir:²¹

a) a substituição para do anel aromático é caracterizada pela frequência de 825 cm^{-1} , referente a deformação angular fora do plano dos hidrogênios do anel aromático;

b) a frequência de 1028 cm^{-1} caracteriza a deformação axial simétrica do grupo Me-O-C-C=;

c) as frequências 1180 e 1125 cm^{-1} caracterizam

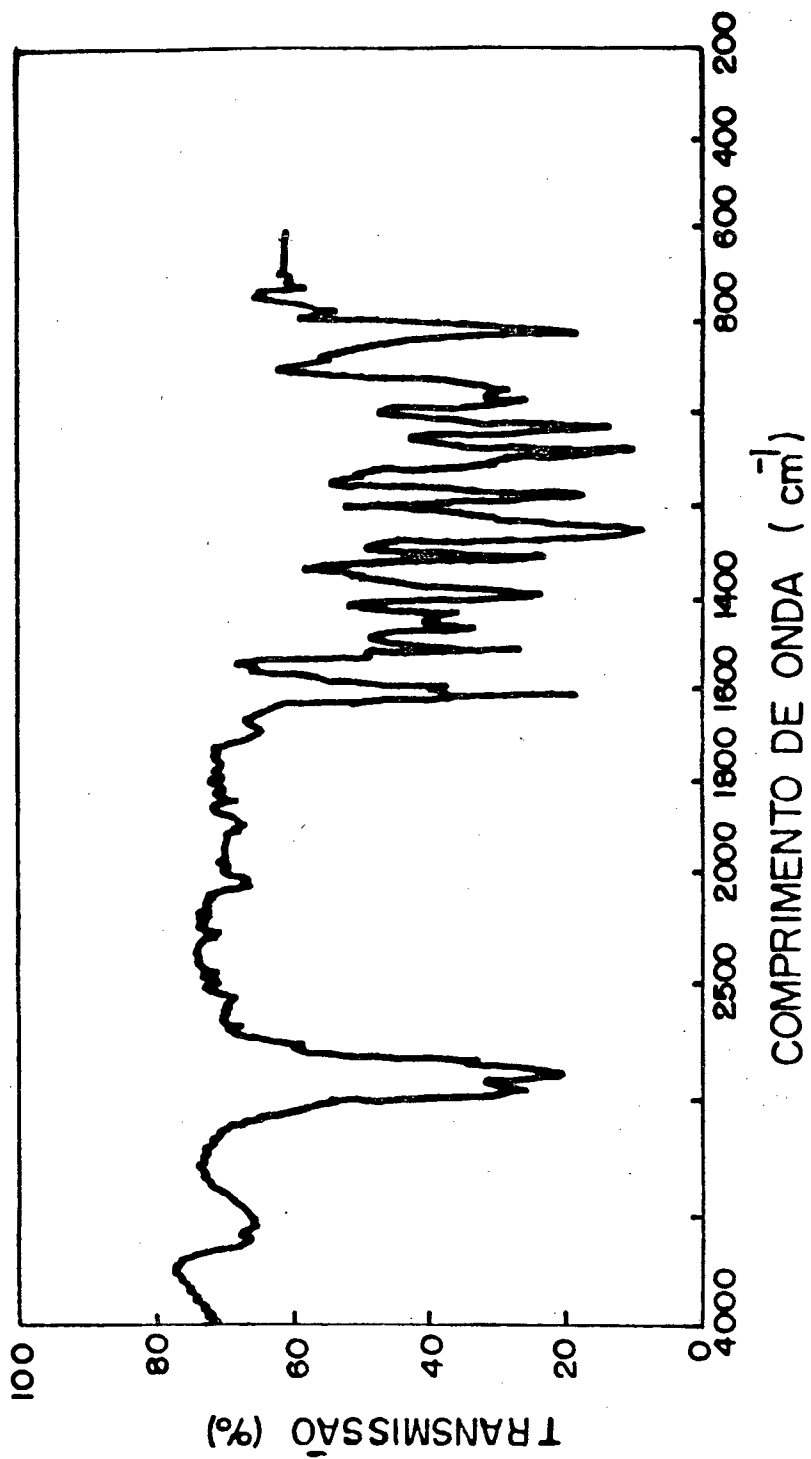


Fig. 6 - Espectrograma na zona do infravermelho do composto p-MFD sintetizado segundo Fife e Jao.

as deformações axiais simétrica e assimétrica da ligação do anel dioxolano (-O-C-C-O-);

d) o anel aromático é ainda caracterizado pelas frequências 1510, 1590 e 1610 cm^{-1} referentes à deformação carbono-carbono e a frequência de 3050 cm^{-1} caracteriza as deformações axiais das ligações =C-H.

É importante salientar que o espectrograma não apresenta a frequência de deformação axial referente à carbonila do benzaldeído.

2.1.3 - Aparelhagem

Os espectros de absorção e registros cinéticos foram obtidos num aparelho da SHIMADZU, modelo UV-210 A, termostaticizado, acoplado a um registrador da mesma marca, modelo U-135.

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos num espectrofotômetro PERKIN-ELMER, modelo 781.

As medidas cromatográficas foram tomadas num cromatógrafo a gás, com detector de ionização de chama da INSTRUMENTOS CIENTIFICOS C.G. Ltda., modelo 30 S.

Os valores de condutância foram determinados num condutivímetro WISS-TECHN.WERKSTATEN, modelo D-812, equipado com célula de eletrodo de platina.

Os valores de tensão superficial foram tomados em um aparelho da marca FISCHER, modelo 20, equipado com anel de platina.

As medidas de pH foram obtidas num potenciômetro MICRONAL, modelo B-222.

2.2 - Métodos

2.2.1 - Diagramas de fase

Os diagramas de fase pseudo-ternários para o sistema água/1-butanol/dodecilsulfato de sódio/tolueno foram determinados através da pesagem dos componentes numa balança analítica com precisão de 0,1 mg. A mistura 1-But/SDS foi representada num dos vértices do diagrama e manteve-se sempre numa razão constante, em peso, igual a 2,82. O domínio da microemulsão foi determinado mediante identificação visual da turvação ou desturvação da mistura, conforme o caso. A Fig. 7 representa os diagramas obtidos em água pura (-o-) e em solução aquosa de HCl 0.0030 M (-x-).

Rotineiramente, determinaram-se os pontos de turvação e de desturvação mediante adição de tolueno sobre uma mistura inicial variável de emulsificante e água (Tabelas I e II) ou mediante adição de água sobre uma mistura inicial variável de emulsificante e tolueno (Tabela III).

2.2.2 - Medidas cinéticas

Todas as cinéticas foram executadas em cubetas de quartzo, de caminho óptico de 1 cm e de 3,0 ml de capacidade com tampas de "teflon", termostatizadas a 25°C. As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas foram calculadas pela tomada de uma média de 25 a 35 pontos da curva absorbância vs tempo obtida através do espectrofotômetro.

As cinéticas de hidrólise ácida do p-MFD em água, solução micelar e microemulsão foram monitoradas mediante o registro da absorbância devido ao aparecimento do p-metoxibenzaldeído em

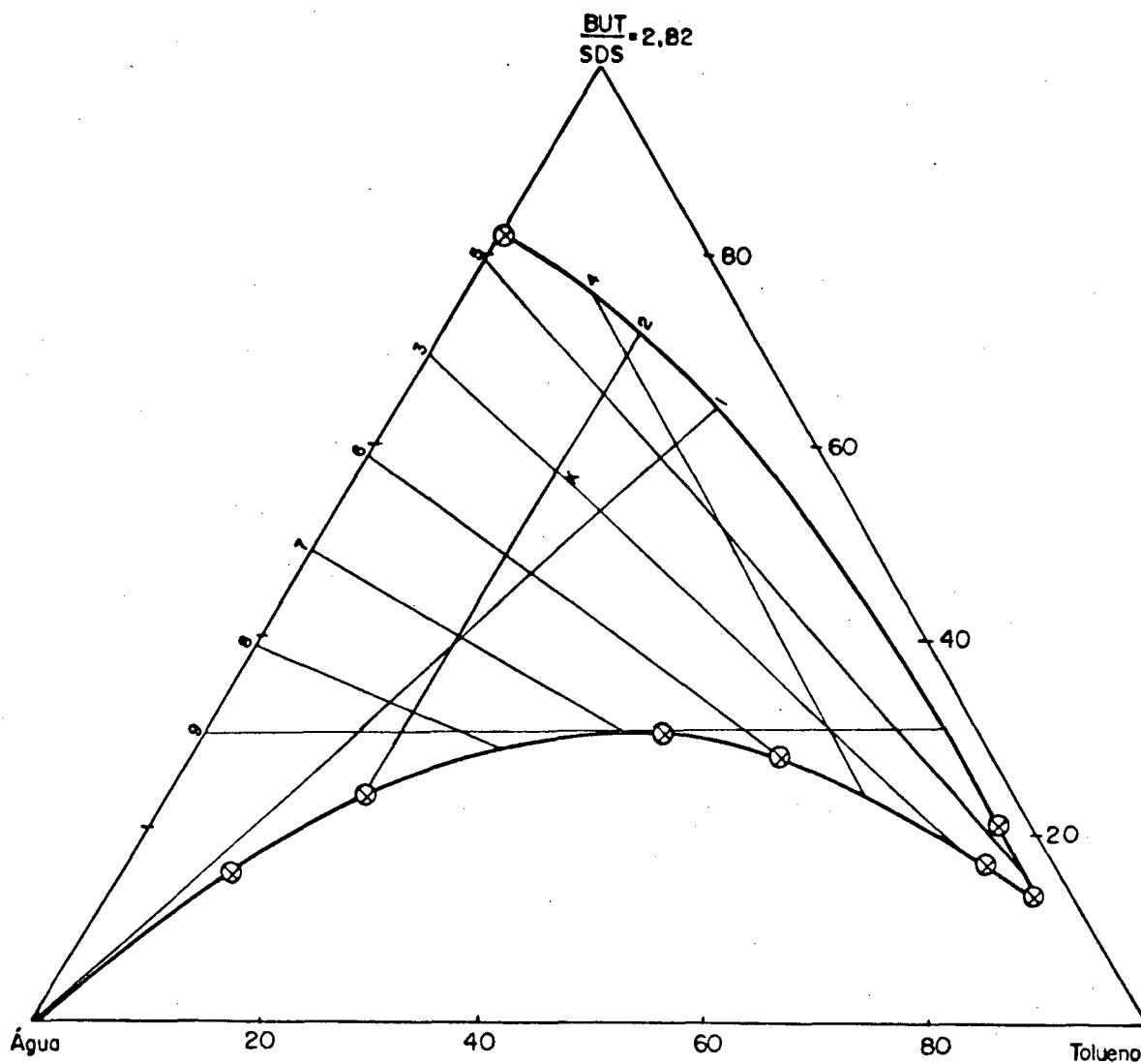


Fig. 7-Diagrama de fase obtido por titulação de misturas ternárias de água pura/1-But/SDS (-o-) e ácido clorídrico 0,0030 M (-x-), com tolueno, até turvação ou com água pura ou ácido clorídrico até desturvação.

Tabela I - Quantidades em peso (g) dos componentes necessárias para construir o diagrama de fase água/SDS/1-butanol/tolueno

1-But	0,6644	0,5906	0,5167	0,4429	0,3691	0,2953	0,2215	0,1477	0,0738
SDS	0,2356	0,2094	0,1833	0,1571	0,1309	0,1047	0,0785	0,0523	0,0261
água	0,1000	0,2000	0,3000	0,4000	0,5000	0,6000	0,7000	0,8000	0,9000
Tol	-	4,9414	3,4562	1,1059	0,7187	0,3321	0,1387	0,0636	0,0031

Tabela II - Quantidades em peso (g) dos componentes necessárias para construir o diagrama de fase solução aquosa de ácido clorídrico (água) 0,0030 M/SDS/1-But/Tol

1-But/ SDS	0,9000	0,8000	0,7000	0,6000	0,5000	0,4000	0,3000	0,2000	0,1000
água	0,1000	0,2000	0,3000	0,4000	0,5000	0,6000	0,7000	0,8000	0,9000
Tol	7,5457	4,8535	3,0463	1,1059	0,6954	0,3321	0,1434	0,0636	0,0248

Tabela III - Quantidades em peso (g) dos componentes necessárias para construir o diagrama de fase solução de ácido clorídrico 0,0030 M/SDS/1-But/Tol

1-But/ SDS	0,8000	0,6000	0,4000
Tol	0,2000	0,4000	0,6000
água	0,1800	0,0825	0,0779

290 nm. A escolha deste comprimento de onda justifica-se pelo fato do tolueno absorver intensamente abaixo de 290 nm. Rotineiramente, na cubeta adicionavam-se 2,5 ml da solução aquosa ácida ou solução aquosa ácida de detergente de concentração variável, ou solução de composição água/detergente/álcool/tolueno, conforme o meio em estudo. Esperava-se o tempo necessário para que a temperatura atingisse a 25°C e em seguida, com o auxílio de uma microsseringa HAMILTON adicionavam-se 10 microlitros de solução estoque 0,01 M do substrato em acetonitrila. Agitava-se a mistura rapidamente e registrava-se a variação da absorbância.

2.2.3 - Medidas condutivimétricas

As medidas dos valores de condutância eram feitas num frasco encamisado de 50 ml de capacidade e a solução era termostatizada a 25°C. Ordinariamente, colocavam-se 30,0 ml de microemulsão de determinada composição inicial e titulava-se com tolueno até o aparecimento de turvação. A condutância era lida a cada adição do titulante com o auxílio da célula de condutância cuja constante era de 0.563 cm⁻¹es. Os valores de condutividade eram obtidos dividindo-se os valores de condutância pela constante da célula.

2.2.4 - Cálculo das frações de volume dos componentes de microemulsões

O cálculo das frações de volume dos componentes das microemulsões foi baseado no cálculo proposto por BAHRI e LETELLIER²⁴ a partir dos volumes molares parciais da água, tolueno, 1-butanol e dodecilsulfato de sódio, determinados experimentalmente. Com base nestas determinações, utilizaram-se

como volumes molares parciais, a média dos valores dos eixos que cortam o domínio da microemulsão. A Tabela (IV) apresenta os valores de volumes molares, \bar{V} , densidade e massa molecular, utilizados para o cálculo das frações de volume dos componentes das microemulsões.

A fração de volume (ϕ) de qualquer componente da microemulsão é igual a:

$$\phi = \bar{V} \times n / V \quad (25)$$

onde, n é o número de moles do componente e V o volume total de microemulsão.

O volume total de microemulsão foi calculado dividindo-se a quantidade em gramas do componente pesada na balança analítica pela sua densidade, calculada com base nos experimentos de Bahri e Lettelier - Tabela (IV).

3 - RESULTADOS

A constante de velocidade de segunda ordem na água ($k_{2,w}$) da reação de hidrólise ácida do substrato p-MFD foi calculada conforme a Equação 26,

$$k_{2,w} = \frac{k_{obs,w}}{H^+} \quad (26)$$

onde $k_{obs,w}$ representa a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem observada em água, considerando-se que a velocidade da reação tem uma dependência de primeira ordem em relação à concentração hidrogeniônica. As medidas foram tomadas em solução aquosa de ácido clorídrico 0,0030 M, a 25°C, sendo que o valor de $k_{2,w}$, 11,57 M⁻¹.s⁻¹, provém de uma média aritmética entre três valores de $k_{obs,w}$ obtidos experimentalmente.

As constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem da reação de hidrólise ácida do p-MFD em solução micelar de SDS ($k_{obs,m}$), em ácido clorídrico 0,0040 M, foram obtidas por diluição de uma solução inicial 0,10 M do detergente com solução ácida. A Tabela V mostra os valores das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas obtidos nas respectivas concentrações de SDS. A simulação da curva para obtenção dos valores da constante observada calculada foi realizada conforme QUINA e CHAIMOVICH.⁴⁵ Na Figura 8 estão graficados os valores experimentais de $k_{obs,m}$ obtidos até 0,100 M de SDS.

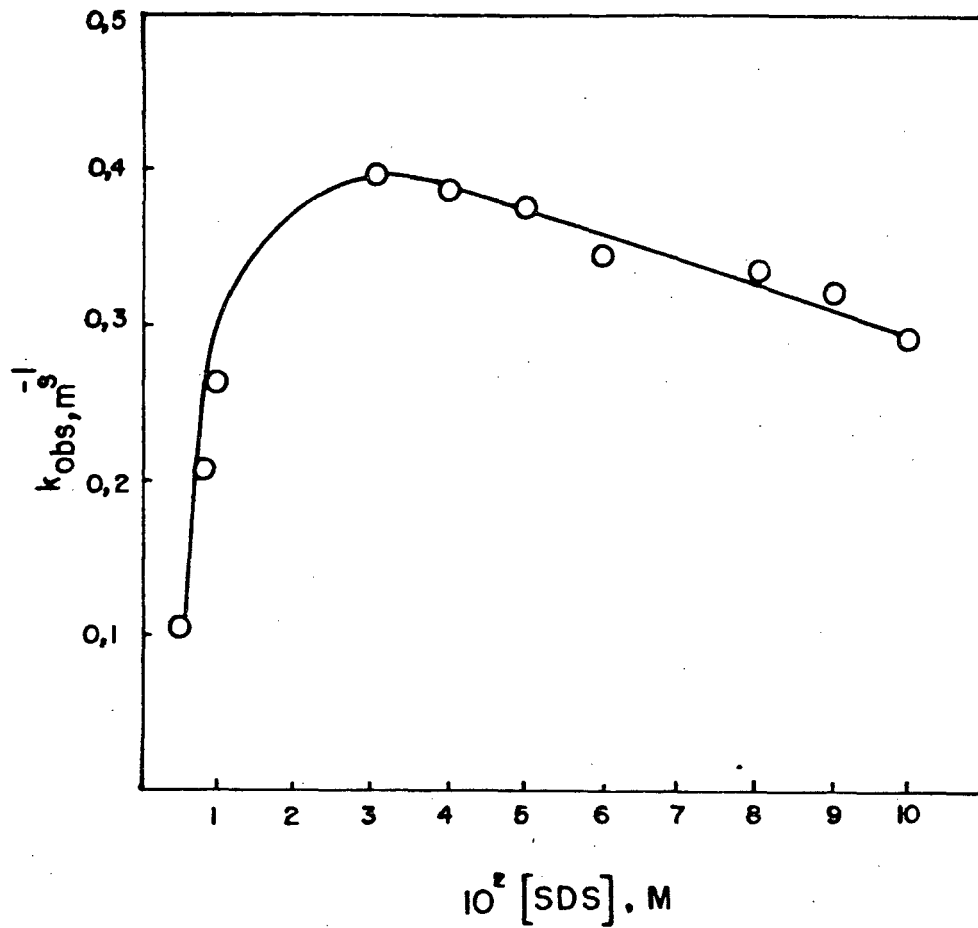


Fig. 8-Valores da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem observada, $k_{OBS, M}$ experimental (o) e teórica (-) em função da concentração de dodecilsulfato de sódio (SDS).

É importante observar que a velocidade da reação aumenta rapidamente até alcançar um valor máximo em aproximadamente 0,020 M de detergente e, em seguida diminui gradativamente.

Com o intuito de verificar a dependência da velocidade da reação de hidrólise do p-MFD da concentração de íon hidrogênio, em microemulsão, mediu-se a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem observada, $k_{obs,ME}$, numa composição definida da microemulsão em estudo: E = 53%, solução aquosa de ácido clorídrico = 22% e tolueno = 25%. A Fig. 7 mostra o ponto (+) no diagrama de fase que representa esta composição. Na Fig. 9 estão graficados os resultados dos valores das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem, obtidos numa faixa de concentração total de ácido clorídrico de 0,0010 a 0,100 M e mostra uma dependência linear de $k_{obs,ME}$ em função da concentração hidrogeniônica.

Para facilitar a exposição escrita deste trabalho, a Fig. 7 mostra o diagrama de fase do sistema água/dodecil-sulfato de sódio/1-butanol/tolueno, e sobre ele, as linhas desenhadas representam as composições estudadas.

Inicialmente verificou-se a influência da diluição de uma composição inicial E = 70% e tolueno = 30% com água. A linha (1) da Fig. 7 representa a composição do sistema estudado. A razão E/Tol, neste caso é mantida constante. A Fig. 10 mostra os resultados de $k_{obs,ME}$ obtidos em função da fração de volume de água (Q_w) de 0,25 a 1,0. É importante salientar que a velocidade da reação aumenta lentamente até um valor da fração de volume de água de aproximadamente de 0,45 para depois aumentar rapidamente. De outro lado, a Fig. 11 mostra os valores de $k_{obs,ME}$ obtidos numa faixa próxima do vértice do diagrama quando a quantidade de água é 100%. As condições experimentais foram idênticas às da Fig. 10,

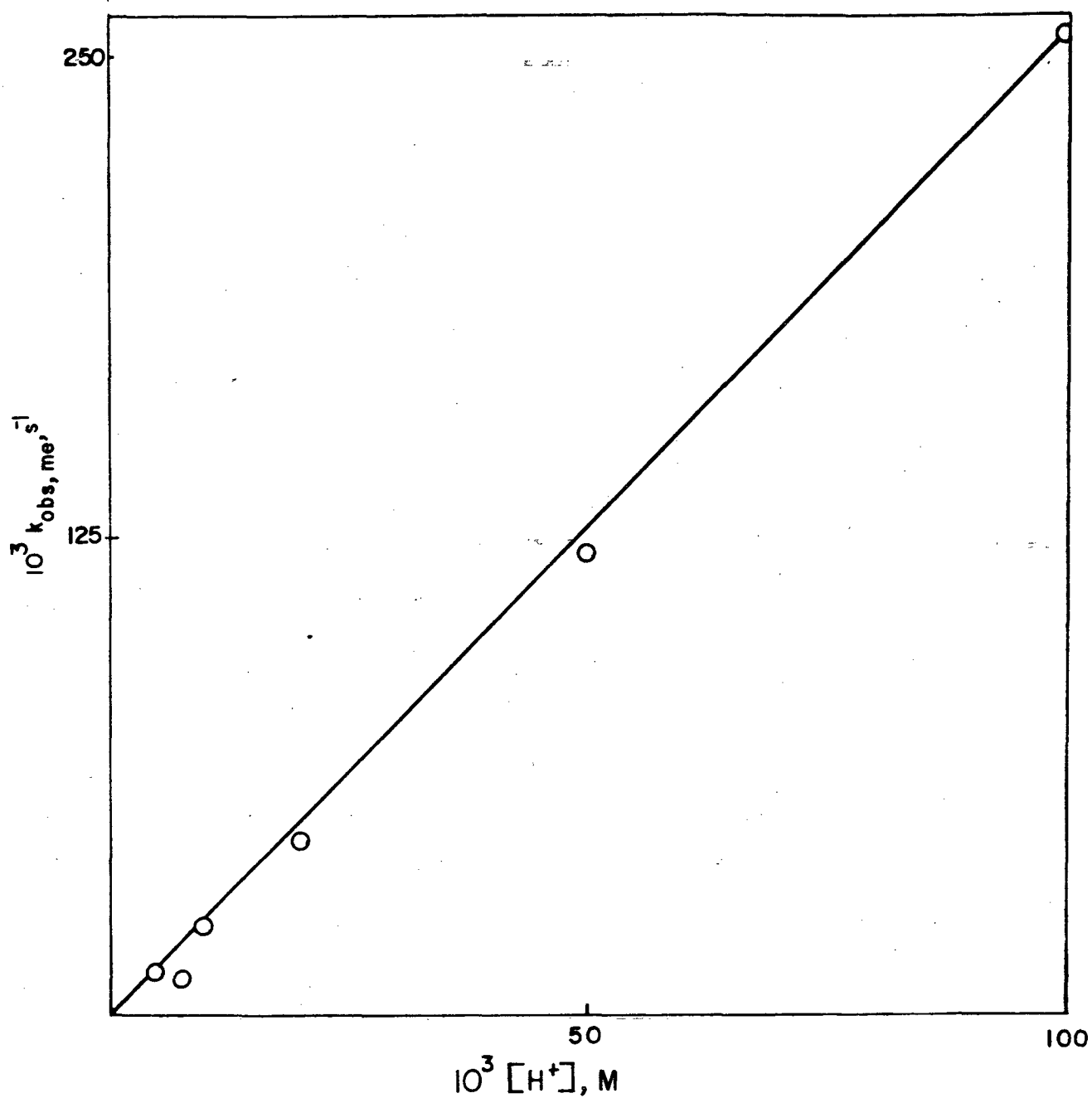


Fig. 9-Valores da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem observada, em microemulsão, $k_{\text{OBS,ME}}$, em função da concentração de ácido clorídrico.

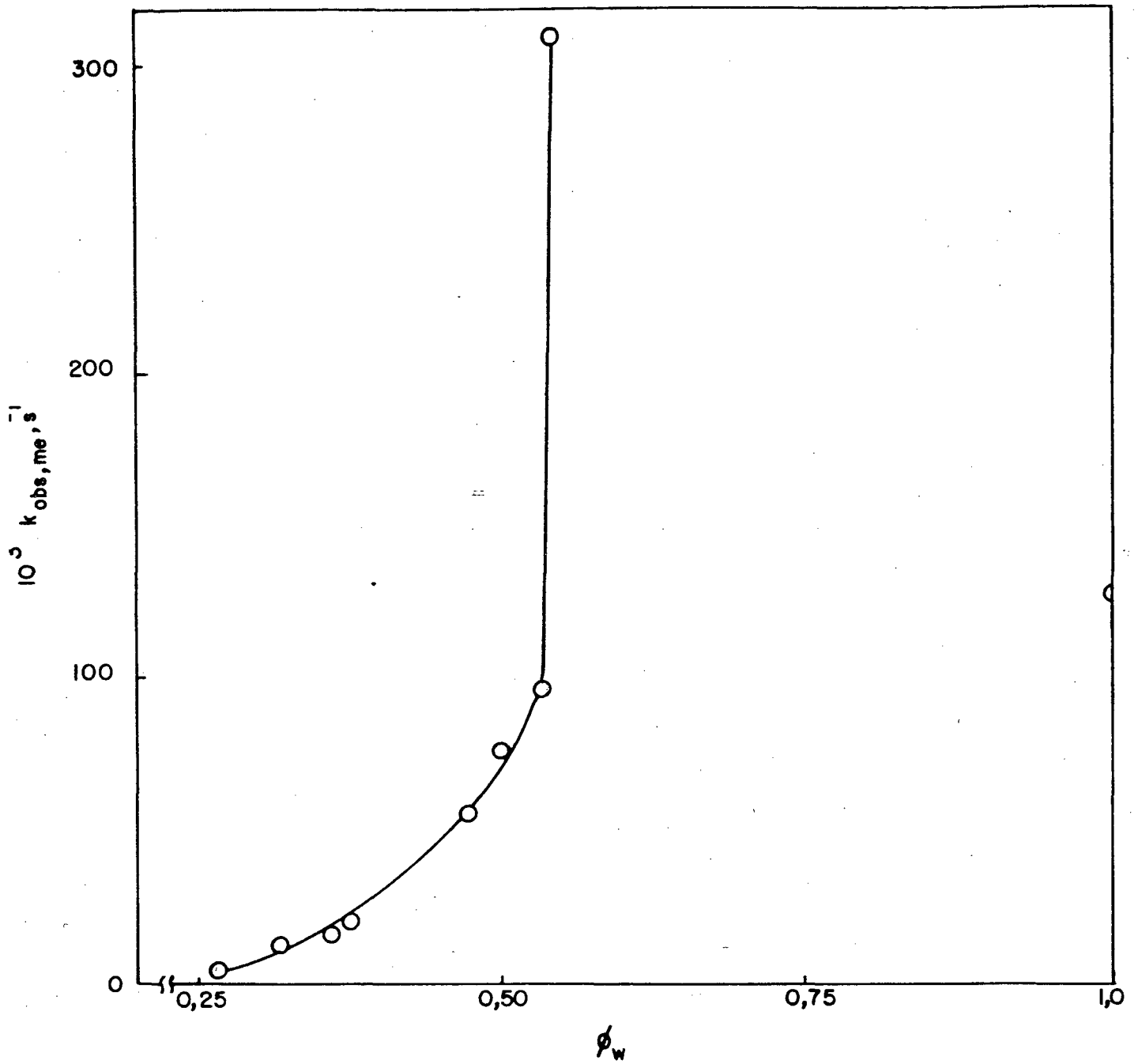


Fig. 10 - Valores da constante de velocidade de pseudo-primeira observada, em microemulsão, $k_{OBS,ME}$, em função da fração de volume de água.

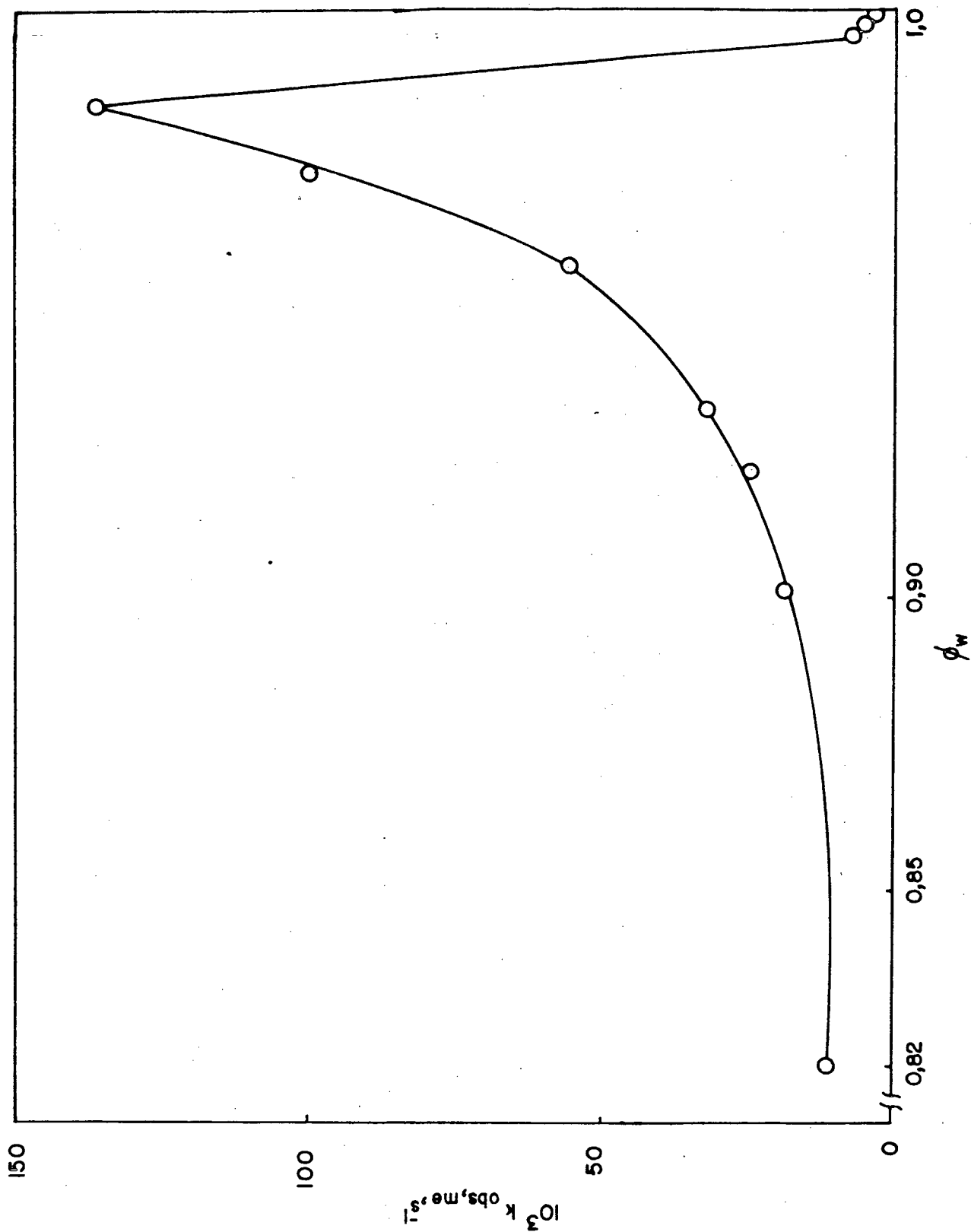


Fig. 11 - Valores da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem observada, $k_{OBS,ME}$, em função da fração de volume de água.

porém substituindo-se a solução de ácido clorídrico 0,0030 M por uma solução de ácido acético 0,010 M, pH 4,0. Nestas condições, observa-se claramente que a velocidade da reação cresce rapidamente até atingir um valor máximo ao redor da fração de volume de água em torno de 0,99, para depois diminuir rapidamente, tendendo ao valor da constante de velocidade em água.

A Figura 12 mostra a variação da constante de velocidade observada em função da fração de volume de água, mantendo-se a porcentagem de tolueno constante. As composições em peso para o ponto avaliado aparecem na linha 2 da Fig. 7. Observa-se que os valores de $k_{obs,ME}$ variam linearmente.

Titulou-se uma mistura inicial de E = 70% e água = 30%, com tolueno, até a solução turvar, conforme a linha 3 da Fig. 7. Neste caso a razão água/E manteve-se constante em toda a faixa estudada entre O_o 0 a 0,75. A Fig. 13 mostra os resultados experimentais obtidos. É importante observar que a velocidade da reação diminui rapidamente para valores baixos da fração de volume de óleo, para tender a valores quase constantes para altos valores de O_o .

A influência do aumento do volume de óleo, O_o , sobre a velocidade da reação de hidrólise do p-MFD é vista na Fig. 14 e a linha 9 da Fig. 7 mostra a composição do sistema. Neste caso a concentração total de agente emulsionante é mantida constante. Curiosamente observa-se que a velocidade da reação diminui segundo um comportamento semelhante ao experimento descrito anteriormente a medida que aumenta a fração de volume de óleo.

Com o objetivo de estimar a constante de dissoci-

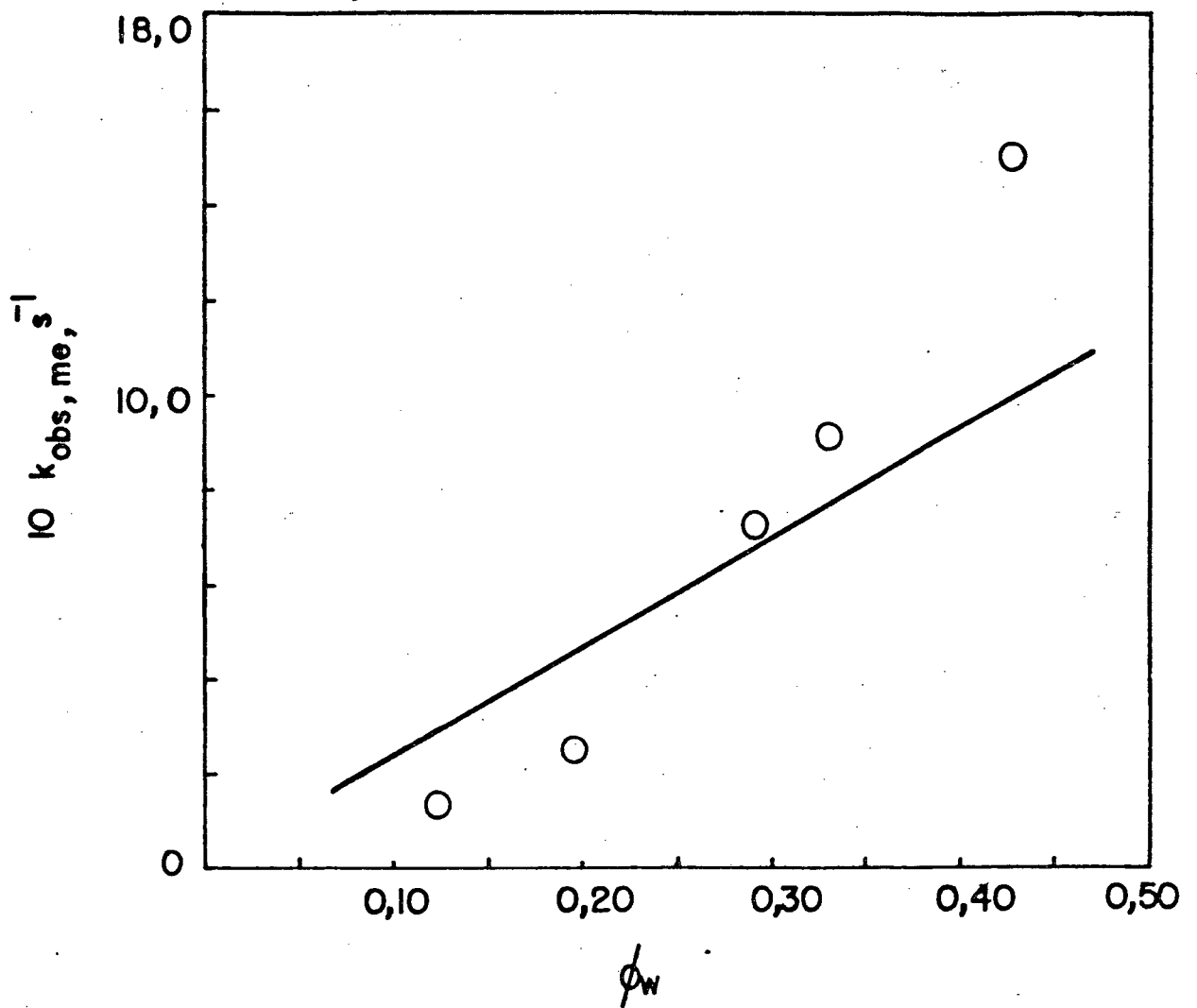


Fig. 12 - Valores da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem observada, $k_{OBS,ME}$ experimental (o) e calculada (-) em função da fração de volume de água.

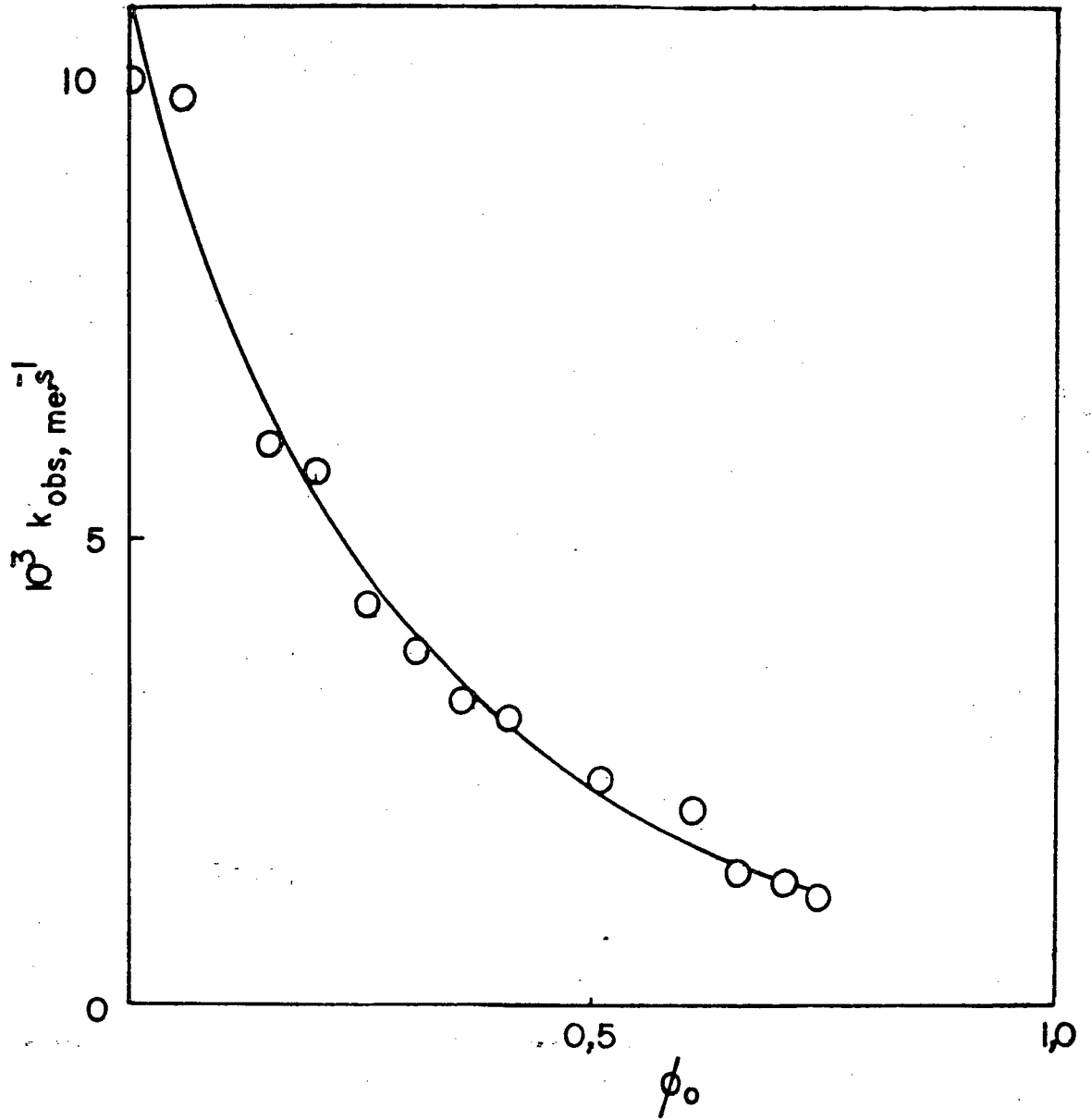


Fig. 13 - Valores da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem observada, $k_{OBS,ME}$, experimental (o) e calculada (-) em função da fração de volume de óleo.

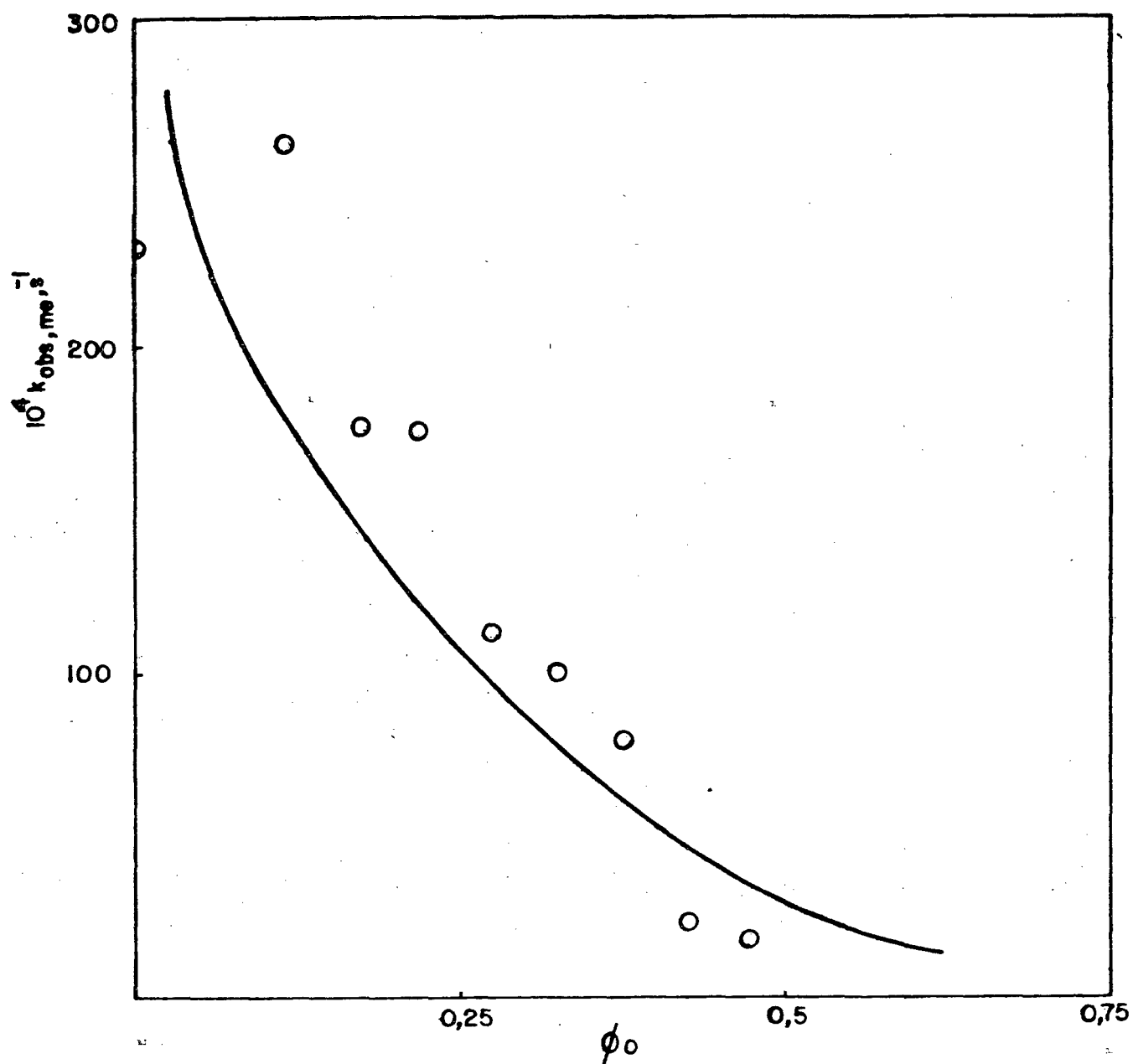


Fig. 14 - Valores da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem observada, $k_{\text{OBS,ME}}$, experimental (o) e calculada (-) em função da fração de volume de óleo.

ação do detergente, titularam-se diferentes misturas iniciais de emulsionante/ água com tolueno e mediu-se a condutividade para cada adição.

As composições dos sistemas avaliados estão representados na Fig. 7 pelas linhas 5, 3, 6, 7 e 8 que representam as razões emulsionante/água de 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 e 40/60, respectivamente.

Os valores de condutividade obtidos foram graficados conforme a Equação de Bruggeman (Eq. 24) na figura 15.

Observa-se que a variação de K/K_m é praticamente linear para as experiências graficadas nas figuras 15 - D e E, enquanto que para os experimentos representados nas figuras 15 - A, B e C observa-se um desvio da linearidade que se torna mais acentuado à medida que aumenta a concentração de detergente no sistema.

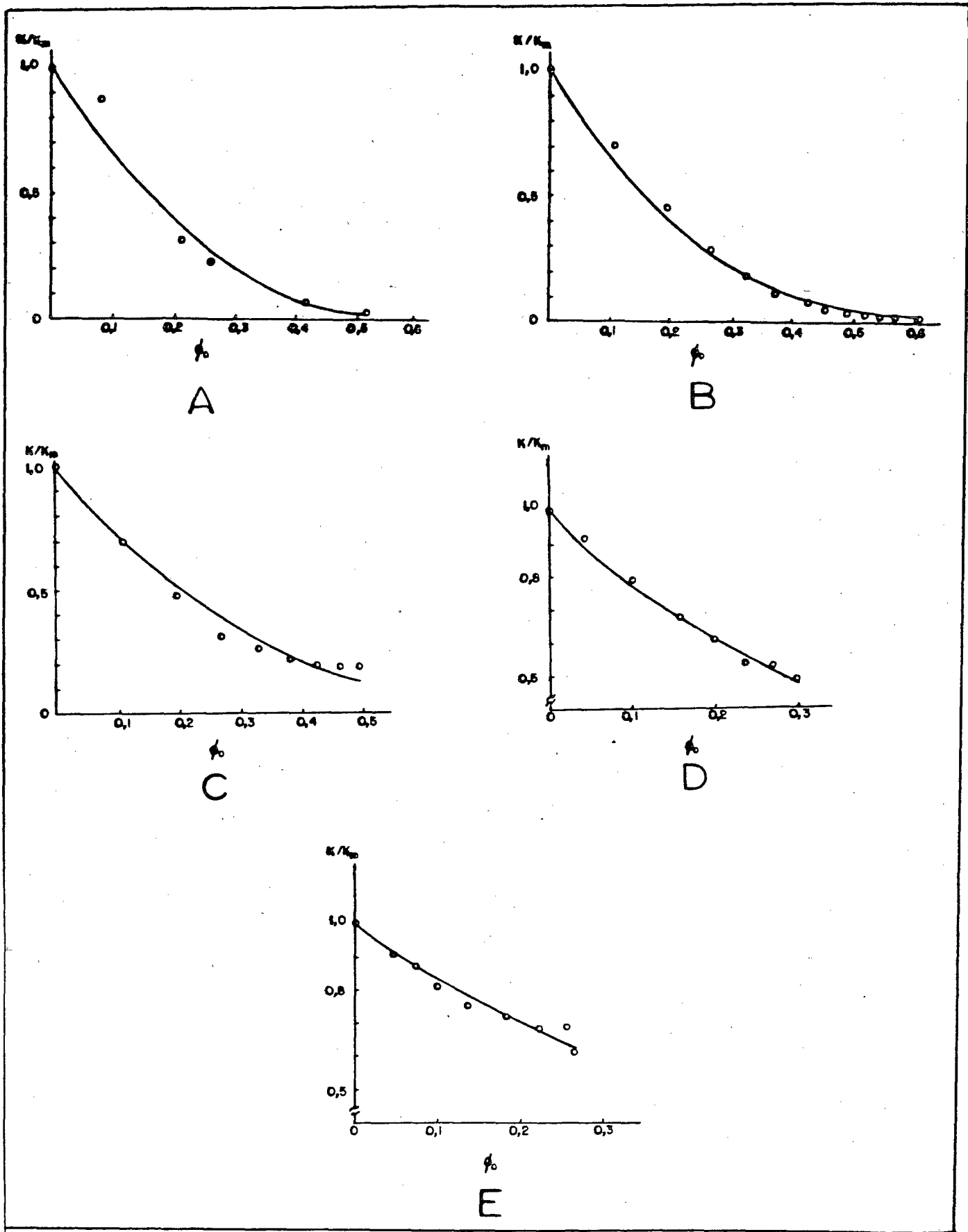


Fig. 15 - Valores de K/K_m em função da fração de volume de óleo para as composições iniciais de emulsionante-água de 80/20 (A), 70/30 (B), 60/40 (C), 50/50 (D) e 40/60 (E).

4 - D I S C U S S Ã O

4.1 - Condutividade elétrica como medida do grau de dissociação do detergente

Os valores de condutividade obtidos mostram uma dependência da quantidade de óleo adicionada ao sistema (Fig.15-A, B,C,D e E). A dificuldade de explicar estes resultados em termos de um modelo físico está no fato que se as microgotas de O/A ou A/O estão presentes apenas numa pequena quantidade de água ou de óleo, o emulsionante estaria distribuído entre as microgotas e a fase contínua. A princípio estes coeficientes de distribuição do detergente em diferentes meios não são conhecidos e, desta forma, somente é possível apresentar uma descrição aproximada das microestruturas presentes e sua localização no diagrama de fase.

Baseando-se no modelo proposto por Bruggeman, expresso pela Eq. 24, para estimar a variação da condutividade do sistema em função da variação de óleo adicionado, atribuiu-se ao parâmetro β dessa equação o valor de 1,0, ou seja, considerou-se que a forma dos agregados varia entre o formato de esferas rígidas, segundo Mackay e col.⁷⁹, até agregados maiores. Nas simulações realizadas a partir desta interpretação, o valor arbitrado mostrou-se razoável. No entanto, observa-se que não é possível a

simulação do modelo pela interpretação do coeficiente de polidispersibilidade (m) através de um único valor, como preconizam Mackay e col.^{77,86}. Para simular os dados de condutividade, utilizando o valor de $\beta = 1,0$, obtiveram-se valores de (m) de 4,98; 4,40; 3,08; 1,91 e 1,59 para os experimentos mostrados na Fig. 15-A, B, C, D e E, respectivamente. Conclui-se que o incremento de óleo ao sistema altera consideravelmente a forma de agregação do detergente, se bem que Mackay⁷⁷ fixa um valor básico de 2,5 para o coeficiente de polidispersibilidade. É importante salientar que os dados experimentais aqui obtidos são consistentes com os de Nieuwkoop e col.³⁵, os quais estudaram um sistema semelhante, composto por água/dodecilsulfato de sódio/1-butanol/heptano e obtiveram valores de m de aproximadamente 1,0 a 3,5, para um valor de $\beta = 1,0$.

As diferentes faixas de variação dos valores de K/K_m observadas na Fig. 15, indicam claramente que a polidispersibilidade do sistema varia em função de sua composição e que a aplicação da Equação de Bruggeman tem aplicação limitada à regiões do diagrama de fase onde a quantidade de óleo é grande. Considerando que, por exemplo, a titulação condutivimétrica cuja razão inicial emulsionante/água é 80/20 (linha 5 da Fig. 7 e Fig. 15-A) e, considerando os valores iniciais, isto é, ϕ_0 aproximadamente 0,1, esteja na presença de uma solução micelar do tipo lamela, e que a água presente, por estar em pequena quantidade, esteja apenas hidratando as cabeças polares do detergente, a adição de óleo ao sistema leva a uma acomodação na forma do agregado para uma estrutura do tipo "bicontínua", de forma que o valor de K/K_m tende a diminuir rapidamente do valor de 1,0 quando não tem óleo para um valor de 0,3 quando, por exemplo, óleo é adicionado na quantidade de 20 % aproximadamente. A diluição

deste sistema, pela adição de grandes quantidades de óleo, leva o tamanho dos agregados a tornar-se cada vez menor, para acomodar maiores quantidades de óleo, o que propicia a formação de microgotas do tipo A/O, cuja forma de agregação é a última forma estável antes da desestabilização do sistema pela grande quantidade de óleo existente. Devido à capacidade deste novo sistema do tipo reverso de absorver grande quantidade de óleo, verifica-se, pela análise dos experimentos mostrados nas Fig. 15-A, B e C que a variação de K/K_m é menor para a adição de quantidades maiores de óleo do que as iniciais. Observa-se que a variação de K/K_m é de aproximadamente de 0,2 para a adição de uma quantidade de óleo de 50 % ao sistema inicial.

Por outro lado, a diluição, com óleo, de sistemas que contém grande quantidade de água em relação a quantidade de detergente (linha 8 da Fig. 7 e Fig. 15-E), faz com que a transição de agregados do tipo micelas O/A para formar sistemas do tipo A/O necessitem de maior quantidade de óleo, que permanecerá no centro do agregado dissolvendo a cadeia parafínica do detergente, o que explica a pequena variação nos valores da condutividade elétrica do sistema em relação ao meio utilizado para avaliar o modelo representado pela linha 5 da Fig. 7. Para explicar esta variação nos valores da condutividade do meio para a adição de uma mesma quantidade de óleo nos experimentos analisados anteriormente, admite-se que ocorre uma variação na constante de dissociação do detergente. Nos sistemas nos quais a quantidade de detergente é muito pequena em relação a quantidade de água, a diluição, com óleo, para formar agregados do tipo reverso, estima-se que o grau de dissociação do detergente apresente uma relativa constância em função de que sua parte iônica se encontra no interior do agregado, reduzindo a capacidade do meio em conduzir

a corrente elétrica. De outro lado, a transição mais rápida de sistemas do tipo normal para sistemas de tipo A/O leva a uma queda mais acentuada nos valores de K/K_m . Assim, a medida da variação da condutividade elétrica do meio pode ser utilizada como forma de se avaliar a quantidade de detergente dissociada.

Desde que esta medida não foi realizada de uma forma direta pelos métodos usualmente preconizados pela literatura⁸⁷⁻⁹², relacionou-se a medida da variação da condutividade elétrica do sistema com a constante de dissociação do detergente (α) na seguinte forma:

$$K/K_m = \alpha \times R, \quad (27)$$

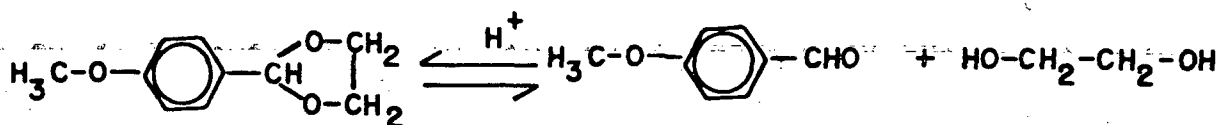
onde R é o coeficiente de proporcionalidade. Isto é, admite-se que a variação do grau de dissociação (α) do detergente está diretamente relacionado com K/K_m e que R é um número que divide a razão K/K_m sobre toda a extensão do diagrama de fase.

Em todas as simulações cinéticas que são apresentadas a seguir, os valores da constante R variam entre 1,6 e 2,1, quando ϕ_0 varia de 0,0 a 0,6. Os valores de α utilizados neste trabalho são razoáveis, se comparados com os valores do grau de dissociação do SDS encontrados na literatura em sistemas que contém álcool, tal como nos trabalhos desenvolvidos por Taupin e col.^{16,30} e por Zana e col.⁹⁴.

4.2 - A reação de hidrólise ácida do p-MFD em solução micelar

A reação de hidrólise ácida de acetais é uma rea-

ção de primeira ordem com respeito à concentração do substrato e do ácido. Desta forma, a reação de hidrólise do p-MFD pode ser esquematizada da seguinte forma:



Esquema 2 - Reação de hidrólise ácida do p-MFD em água

onde a etapa determinante é a formação do carbocátion e um intermediário detectável é um hemiacetal, que comprova o mecanismo analisado no item 1.6.

A velocidade com que a reação se processa em água foi avaliada através da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem observada ($k_{\text{obs},w}$) apresentando um valor médio de $0,0347 \text{ s}^{-1}$ a uma concentração de ácido clorídrico de $0,0030 \text{ M}$. A constante de velocidade de segunda ordem, calculada conforme a equação 26, conduziu ao valor de $11,57 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, que é muito próximo ao valor obtido por Fife e Jao⁴¹ de $13,61 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Os efeitos catalíticos micelares sobre as reações químicas bimoleculares são geralmente explicados em termos de uma partição favorável do substrato entre a fase aquosa e micelar. Aumentos na velocidade são atribuídos a um aumento da concentração dos reagentes na fase micelar. Assim, um substrato muito hidrofóbico e micela aniônica, tipo SDS, catalisa melhor reações cujos reagentes são catiónicos, já que nestes dois casos o substrato se localiza mais favoravelmente na superfície micelar. O tratamento cinético baseado neste modelo de separação de fases descreve a velocidade observada como uma soma de duas contribuições: um termo

aquoso e um termo micelar.⁷³ Ainda levando em conta o modelo de troca iônica para reações em micelas, na ausência de tampão⁶⁵, a constante de velocidade observada da reação em solução micelar pode ser expressa por:

$$k_{OBS,M} = \frac{[H^+]_T (k_{2,M}/V) (K_s K_{H/Na}) [Na]_b / [Na]_f + k_{2,W}}{(1 + K_s C_D) 1 + K_{H/Na} [Na]_b / [Na]_f}$$

onde: $[H^+]_T$ é a concentração total de ácido na solução,

$k_{2,M}$ é a constante de velocidade de segunda ordem na micela,

$K_{H/Na}$ é a constante de troca iônica,

$[Na]_b$ é a concentração molar de contra-íon na micela,

$[Na]_f$ é a concentração molar de contra-íon na água,

$k_{2,W}$ é a constante de velocidade de segunda ordem da reação em água,

K_s é a constante de incorporação do substrato na micela,

C_D é a concentração de detergente micelizado, relacionado com a concentração total de detergente (C_T) como $C_T = C_D + CMC$, e,

V é o volume parcial específico por mol de detergente micelizado.

Esta equação permite avaliar a constante de segunda ordem na micela. Assim, simulou-se os valores de $k_{OBS,M}$ da Tabela V, utilizando-se a equação acima, tomando-se o valor de 0,0030 M para a CMC, a constante de dissociação do SDS de 0,18⁶⁵, a constante de troca iônica de 0,98, um valor para a constante de incorporação de 10, um valor do volume específico de detergente micelizado de 0,25 ml/mol⁶⁵. O valor de 0,00300 M utilizado para a CMC foi estimado teoricamente como sendo o valor que melhor simulou os dados experimentais, e, foi observado que é um valor muito

próximo ao preconizado para o SDS por Fendler². Similarmente, os valores utilizados para a constante de incorporação do substrato à micela e para a constante de troca iônica foram estimados teoricamente como sendo os valores que melhor simulam os dados experimentais. Os resultados da simulação encontram-se na Tabela V e estão graficados na Fig. 8. Observa-se que a velocidade máxima da reação em solução micelar é cerca de 10 vezes maior do que a velocidade da reação em água. Porém, comparando-se os valores das constantes de velocidade de segunda ordem conclui-se que a reatividade do substrato é menor em solução micelar, já que $k_{2,M}$ em solução de SDS é de $4,77 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \pm 0,91$, portanto duas vezes e meia menor do que o valor em água ($11,57 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

4.3 - Reação de hidrólise ácida do p-MFD em microemulsões

Medidas cinéticas em microemulsão composta por água/dodecilsulfato de sódio/1-butanol/tolueno foram realizadas em diversas regiões do diagrama de fase, com o objetivo de predizer um modelo cinético que simulasse satisfatoriamente os dados experimentais em toda a extensão do domínio da microemulsão.

O tratamento cinético teórico dos dados apresentado neste trabalho assumiu que o substrato pode encontrar-se em diferentes regiões de uma microemulsão, isto é, na água ou fase hidrofílica ou no óleo ou fase lipofílica ou na interface. Com base nos princípios da teoria de pseudo-fase desenvolvida para agregados micelares³⁶⁻³⁷, assumiu-se que estas diferentes fases, para efeito de tratamentos cinéticos, são pseudo-fases distintas e que, para tanto, a reação pode ocorrer em qualquer delas, dependendo da localização do substrato.

O tratamento cinético, em nenhum momento, leva em consideração qualquer mudança na estrutura dos agregados, e que em qualquer composição do sistema, estas pseudo-fases podem ser avaliadas, não obstante o que, em casos extremos, seria interessante levar em consideração.

Assim, a velocidade da reação pode ser expressa como o somatório das velocidades nas três diferentes pseudo-fases, isto é:

$$-\frac{d \text{ p-MFD}}{dt} = v = v_W \phi_W + v_O \phi_O + v_I \phi_I \quad (28)$$

onde ϕ_w , ϕ_o e ϕ_I são as frações de volume das pseudo-fases água, óleo e interface. Ou ainda,

$$v = k_{2,W} [H^+]_W [p\text{-MFD}]_W \phi_W + k_o [H^+]_o \phi_o + k_I [H^+]_I [p\text{-MFD}]_I \phi_I \quad (29)$$

Considerando-se que a concentração de substrato na água é muito pequena, e a concentração hidrogeniônica no óleo é nula, os dois principais termos da equação 29 se anulam e

$$v = k_I [H^+]_I [p\text{-MFD}]_I \phi_I \quad (30)$$

ou seja, a reação de hidrólise do substrato ocorre somente na interface do agregado. De outro lado, o substrato p-MFD pode localizar-se tanto na interface como na fase oleosa, de tal forma que é necessário definir uma constante de partição, K_P , dada pela razão das concentrações do substrato nas duas pseudo-fases.

$$K_P = [p\text{-MFD}]_I / [p\text{-MFD}]_o \quad (31)$$

A concentração total de substrato no sistema, $[p\text{-MFD}]_T$, é dada por:

$$[p\text{-MFD}]_T = [p\text{-MFD}]_I \phi_I + [p\text{-MFD}]_o \phi_o \quad (32)$$

Substituindo o valor da concentração de substrato na fase lipofílica da Eq. 31 na Eq. 32, e rearranjando os termos, obtém-se a expressão para avaliar a concentração do substrato na interface:

$$[p\text{-MFD}]_I = [p\text{-MFD}]_T / (\phi_I + \phi_o / K_P) \quad (33)$$

Substituindo a Eq. 33 na Eq. 30 e integrando, obtém-se que

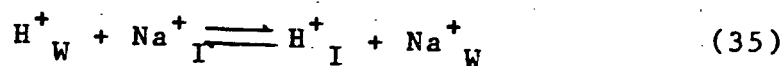
$$k_{OBS,ME} = k_{2,ME} [H^+]_I \phi_I / (\phi_I + \phi_o / K_P) \quad (34)$$

onde $k_{OBS,ME}$ é a constante de velocidade observada em microemulsão.

A Eq. 34 permite estimar a constante de velocidade de segunda ordem

($k_{2,ME}$) na interface do agregado, desde que se conheça a concentração hidrogeniônica nesta fase e, também, os diferentes volumes das pseudo-fases. As frações de volume das fases foram estimadas conforme descrito no item 2.2.4 do Capítulo de Materiais e Métodos, admitindo-se que na interface estão todo o álcool e o detergente, enquanto que as outras duas fases são compostas somente por água e óleo. Estas suposições não estão muito corretas, já que mesmo que a solubilidade do 1-butanol em água seja muito pequena, este composto pode particionar-se entre a interface e a fase oleosa, dependendo da composição do sistema. Estas mesmas considerações foram assumidas por outros autores^{35,41-43} com base em que o álcool localiza-se primeiramente na interface e tem como função a estabilização das microgotas.

Para estimar a concentração hidrogeniônica na interface, utilizaram-se os princípios do modelo de pseudo-fase e de troca iônica^{42,45} desenvolvidos para sistemas micelares, admitindo-se que num agregado aniônico, tipo SDS, os ions positivos, como no presente caso os prótons, trocam com os ions sódio segundo o equilíbrio,



equilíbrio este governado por uma constante denominada de constante de troca iônica, $K_{H/Na}$, dada por

$$K_{H/Na} = \frac{[H^+]_I [Na^+]_W}{[H^+]_W [Na^+]_I} \quad (36)$$

Como a concentração hidrogeniônica total no sistema é dada por

$$[H^+]_T = [H^+]_{I/I} + [H^+]_{W/W} \quad (37)$$

e considerando que

$$[\text{Na}^+]_W = C_D + [\text{H}^+]_I \quad (38)$$

$$[\text{Na}^+]_I = (1-\alpha)C_D + [\text{H}^+]_W \quad (39)$$

onde C_D expressa a concentração de detergente micelizado, $C_T = C_D + \text{CMC}$, rearranjando as equações 37, 38 e 39 e substituindo em 36, tem-se que:

$$K_{\text{H/Na}} = \frac{[\text{H}^+]_I \phi_I (\alpha C_D + [\text{H}^+]_T - [\text{H}^+]_I \phi_I)}{(1-\alpha)C_D - [\text{H}^+]_I \phi_I} \quad (40)$$

Denominando $A = [\text{H}^+]_I \phi_I$ e fatorando a Eq. 40 tem-se a expressão 41, que é análoga a apresentada por QUINA e CHAIMOVICH⁶⁵:

$$(1-K_{\text{H/Na}})^2 A^2 + (\alpha C_D + K_{\text{H/Na}} [\text{H}^+]_T + K_{\text{H/Na}} (1-\alpha)C_D)A - K_{\text{H/Na}} (1-\alpha)C_D [\text{H}^+]_T = 0 \quad (41)$$

Como para o SDS $K_{\text{H/Na}} \approx 12.7$, a expressão 41 pode ser simplificada para

$$(\alpha C_D + [\text{H}^+]_T + (1-\alpha)C_D) [\text{H}^+]_I \phi_I - (1-\alpha)C_D [\text{H}^+]_T = 0 \quad (42)$$

ou

$$[\text{H}^+]_I = (1-\alpha)C_D [\text{H}^+]_T / [\text{H}^+]_T + C_D \quad (43)$$

Considerando que a concentração total de detergente micelizado é muito maior do que a concentração total de ion hidrogênio, chega-se a uma expressão bastante simplificada para calcular a concentração hidrogeniônica na interface dada por

$$[H^+]_I = (1 - \alpha) [H^+]_T \quad (44)$$

A Equação 44 é uma forma simplificada para calcular a concentração hidrogeniônica na interface, pois só depende do grau de dissociação do detergente. No entanto, é uma equação coerente para o sistema em estudo. Assim, se a constante de dissociação do detergente não varia, esta equação prediz uma variação linear da concentração hidrogeniônica na interface do agregado em função da concentração hidrogeniônica total no sistema. Por outro lado, se em determinadas condições, a constante de dissociação do detergente for igual à unidade, a concentração hidrogeniônica na interface do agregado tende a zero, o que é coerente com o modelo de troca iônica, pois os agregados estariam totalmente dissociados.

Substituindo a Equação 44 na Equação geral cinética 34, tem-se

$$k_{OBS,ME} = \frac{k_{2,ME} (1 - \alpha) [H^+]_T \phi_I}{(\phi_I + \phi_O / K_P)} \quad (45)$$

As Fig. 12, 13 e 14, juntamente com as Tabelas IX, X e XI, mostram os resultados das simulações cinéticas utilizando a Equação 45. Em todos os casos, com o auxílio de um computador (programa para cálculo da constante cinética em microemulsões - Apêndice), estimava-se K_p e $k_{2,ME}$ até conseguir um valor teórico de $k_{obs,ME}$ que se aproximasse melhor ao valor de $k_{obs,ME}$ experimental. Já os valores da constante de dissociação do detergente (α) eram avaliados a partir dos resultados de K/K_m teóricos obtidos da Equação de Bruggeman (Fig. 15 e Tabela XII) para cada valor de $k_{obs,ME}$. Assumiu-se a razão K/K_m proporcional a α e esta constante de proporcionalidade, representada por R (Eq. 27), em todos os casos simulados (Fig. 12, 13 e 14), foi de 1,9. Isto significa que se a razão $K/K_m = 1,0$, o valor de α utilizado na Eq. 45 seria aproximadamente 0,5. Em outras palavras, 0,5 seria o valor máximo assumido nos cálculos apresentados neste trabalho, diminuindo em seguida para valores de K/K_m menores do que a unidade. De qualquer forma, o melhor valor de R leva a valores do grau de dissociação do detergente que são coerentes com dados da literatura. NIEUWKOOP e col.³⁵, por exemplo, medindo em função da concentração de álcool em um sistema composto por água/SDS/1-butanol/heptano, verificou variações deste parâmetro de 0,49 a 0,96 em percentuais de 1-butanol que variam entre 0 a 3%.

E de conhecimento de que as microemulsões são dispersões transparentes líquidas de dois ou mais líquidos imiscíveis, tal como um óleo e água, contendo moléculas de um anfifílico e de um cossurfactante.^{2.4-5} Dependendo da quantidade de água, admite-se estruturas dos agregados tipo óleo em água ou água em óleo. O diagrama da Fig. 3 é claro em apresentar as diferentes regiões do domínio dessas estruturas. Quando a concentração de água é pequena a microemulsão pode ser água em óleo, ou seja, a fase dispersa é formada por agregados de uma gota de água solvatada por moléculas do anfifílico. Estes agregados comportam-se como um condutor elétrico num meio contínuo isolante, mantendo contato entre si, formando compartimentos com propriedades condutoras. Agora, se o grau de dissociação do detergente varia a medida que a composição do sistema se altera, esta variação é refletida sobre a condutividade, já que o conteúdo iônico dos agregados também varia. De outro lado, quando a concentração de água é grande, assume-se que os agregados são formados por uma gota de óleo rodeada por anfifílicos dispersos num meio contínuo água, e, neste caso, a condutividade aumenta rapidamente pois as espécies condutoras encontram-se dispersas num meio de maior constante dielétrica.

Os resultados das simulações teóricas da Eq. 45 observados mais claramente nas Fig. 12,13 e 14 (linhas 2,3 e 9 da Fig. 7) mostram-se satisfatórios. O melhor resultado, sem dúvida, é o da Fig. 13, quando os dados cinéticos foram obtidos titulando-se, com tolueno, uma mistura inicial de emulsionante-água numa razão 70/30 em peso. Qualitativamente, comparando as Fig. 13 e 15-B observa-se que elas apresentam um comportamento semelhante. Isto é, em ambas a diminuição dos valores de $k_{obs,ME}$ e de K/K_m refletem fatores que se complementam. Mesmo que a concentração total de ácido diminui a medida que se procede a titulação, a condutividade também diminui, refletindo uma alteração do grau de dissociação dos

agregados. Esta diminuição de α com o aumento da concentração de tolueno provém do fato que a quantidade de álcool na interface do agregado diminui, pois solubiliza-se na fase contínua oleosa. Já se teve a oportunidade de citar anteriormente que o grau de dissociação de agregados micelares é afetado drasticamente com adição de pequenas quantidade de álcool à solução.³⁵

Maiores desvios de um comportamento ideal na simulação dos dados experimentais foram observados em altas concentrações de água. Em baixas concentrações o desvio pode ser atribuído à mudança de estrutura dos agregados abaixo da região crítica de concentração de água, denominada de coeficiente de percolação, e, neste caso, os agregados condutores estão isolados entre si e contribuem muito pouco para a condução da corrente elétrica (baixa condutividade), veja item 1.9. Já quando a concentração de água é grande, a condutividade aumenta bruscamente, mais devido a uma inversão na estrutura dos agregados e a Eq. 45 não simula satisfatoriamente os dados experimentais. Tanto os resultados representados na Fig. 10 como na Fig. 11 não foram simulados devido a estas razões. No entanto, para regiões medianas do domínio da microemulsão, os resultados são bastante satisfatórios (Fig. 12, 13 e 14).

É importante comentar que a constante de partição do substrato $K_F = 0,25$, obtida nas três simulações teóricas, indica que, preferencialmente, o substrato encontra-se na fase oleosa numa razão de 1:4. Este resultado aparentemente contraria suposições de autores^{30,39,41-42,85} de que um substrato de hidrofobicidade semelhante ao nosso deveria estar localizado preferencialmente na interface do agregado. Todavia, não obstante a complexidade do sistema estudado, onde há mudanças de estruturas desde condições experimentais de pequena concentração de óleo até condições de ϕ_0

acima de 0,5 (Fig. 12, 13 e 14), no mínimo é dúbio afirmar que o substrato localiza-se preferencialmente na interface. O mérito do valor de $K_P=0,25$ está no fato que é o mesmo para todas as regiões da microemulsão e de que este valor poderia ser assumido como um valor médio para todo o sistema estudado. Todavia, é importante medir K_P em toda a extensão do sistema, trabalho este, que pode ser desenvolvido no futuro, já que não há nada a este respeito publicado em microemulsões.

A Tabela XIII mostra um resumo final dos parâmetros utilizados nas simulações teóricas e os resultados obtidos. É importante salientar que os mesmos desvios são observados na experiência da Fig. 13 e que os valores de $k_{2,ME}$ obtidos através das simulações provém de iguais valores de R e K_P .

Sugere-se duas formas de representar os resultados obtidos de $k_{2,ME}$: a primeira, fazendo uma média aritmética dos resultados da Tabela XIII, e, neste caso, $k_{2,ME}$ é igual a 14,34 ; a segunda, tomando todos os valores de $k_{2,ME}$ teóricos calculados para cada valor de $k_{OBS,ME}$ das Tabelas IX, X e XI. Os resultados encontram-se na Tabela XIV. Este último critério é mais abrangente e o resultado final de $k_{2,ME}$ provém de uma média dos valores de $k_{OBS,ME}$ em diferentes regiões do domínio da microemulsão, 14,51.

De qualquer maneira, os resultados nos conduzem a valores da constante de velocidade de segunda ordem em microemulsão que apresentam pequena diferença com a constante de velocidade de segunda ordem em água, o que é esperado no tratamento de resultados baseado no modelo de troca iônica. Do mesmo modo, se pode afirmar da semelhança entre os valores das constantes de velocidade de segunda ordem em micela e água.

Tabela XIII - Valores das constantes de velocidade de segunda ordem em microemulsão ($k_{2,ME}$), R e K_p , obtido e utilizados nas simulações teóricas, respectivamente, e média de $k_{2,ME}$.

Experiência da Figura	$k_{2,ME} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	K_p	R	Desvio	$k_{2,M} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_{2,W} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
8	-	-	-	0,91	4,77	-
12	14,13	0,25	1,9	5,67	-	-
13	15,70	0,25	1,9	1,47	-	-
14	13,21	0,25	1,9	4,53	-	-
Em água	-	-	-	-	-	11,57

$$\text{Média de } k_{2,ME} = 14,34 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \pm 0,95$$

Tabela XIV - Valores das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas experimentais (exp) e calculados (calc) das Tabelas IX, X e XI e média de $k_{2,ME}$.

Tabela IX

ϕ_w	$10^3 k_{obs,me} s^{-1} exp$	$10^3 k_{obs,me} s^{-1} calc$
0,1222	1,30	2,90
0,1961	2,60	4,74
0,2867	7,20	5,77
0,3388	9,10	7,37
0,4325	15,00	9,86

Valores de $k_{2,ME}$

6,34
7,75
17,62
17,43
21,51

Tabela X

ϕ_0	$10^3 k_{\text{obs,me}} \text{ s}^{-1} \text{ exp}$	$10^3 k_{\text{obs,me}} \text{ s}^{-1} \text{ calc}$
0,0000	9,27	9,34
0,0563	8,00	8,06
0,1520	6,08	6,61
0,2067	5,73	5,82
0,2579	4,29	4,95
0,3088	3,75	4,38
0,3595	3,23	3,81
0,4100	3,05	3,25
0,5104	2,38	2,38
0,6099	2,00	1,67
0,6594	1,37	1,38
0,7085	1,32	1,12
0,7479	1,15	0,93

Valores de k_2 , ME

16,79

16,33

14,86

15,74

13,70

13,46

13,27

14,59

15,39

18,24

15,10

17,90

18,23

Tabela XI

ϕ_0	$10^4 k_{\text{obs,me}} \text{ s}^{-1} \text{ exp}$	$10^4 k_{\text{obs,me}} \text{ s}^{-1} \text{ calc}$
0,0000	230,0	420,0
0,1157	262,0	178,0
0,1693	176,0	142,0
0,2220	174,0	123,0
0,2737	112,0	95,4
0,3245	99,8	73,1
0,3745	79,4	59,1
0,4236	22,8	47,6
0,4719	17,8	37,3
0,5193	12,3	28,1
0,5660	20,7	20,0
0,6119	12,6	12,5

Valores de $k_{2,ME}$

7,23
19,45
16,70
20,88
16,56
17,90
17,45
6,27
6,25
5,74
13,56
13,22

Média de $k_{2,ME} = 14,51 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \pm 4,46$

5 - CONCLUSÃO

1 - O tratamento cinético proposto simula satisfatoriamente os dados experimentais obtidos em toda a extensão da microemulsão;

2 - A Equação de Bruggeman simula satisfatoriamente os dados experimentais utilizando um único valor para o parâmetro m , mas não simula os dados experimentais para um único valor do parâmetro n , e para regiões de alta concentração de óleo;

3 - A constante de dissociação do detergente dodecilsulfato de sódio varia em função da região do domínio de fase do sistema.

6 - APÉNDICE

Tabela IV - Valores de volumes molares parciais (\bar{V}), densidade (d) e massa molecular (\bar{M}) utilizados para o cálculo das frações de volume dos componentes das microemulsões:

	\bar{V} (cm ³ /ml)	d (g/cm ³)	\bar{M} (g/mol)
1-butanol	91,60	0,8092	74,12
água	17,73	1,0250	18,02
SDS	253,95	0,9840	288,38
tolueno	107,40	0,8580	92,15

Tabela V Valores das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas em micela ($k_{obs,m}$) experimentais e calculados em função da concentração de dodecilsulfato de sódio (SDS) e média da constante de velocidade de segunda ordem:

10^2 SDS, M	$k_{obs,m}$ s ⁻¹ exp	$k_{obs,m}$ s ⁻¹ calc
1	0,263	0,313
3	0,396	0,397
4	0,387	0,390
5	0,377	0,375
6	0,346	0,358
8	0,337	0,327
9	0,320	0,312
10	0,294	0,298

$$k_{2,m} = 4,77 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \pm 0,91$$

Tabela VI - Valores das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas em microemulsão ($k_{obs,me}$) em função da concentração hidrogênica, para um sistema composto por 53 % de 1-But/SDS, 25 % de tolueno e 22 % de água:

10^3 HCl , M	10^4 $k_{obs,me}$, s^{-1}
1	6,32
2	9,05
3	21,50
5	108,00
7	116,00
10	231,00
20	459,00
50	1200,00
100	2550,00

Tabela VII- Dados necessários para a construção da Fig. 10, partindo-se de uma composição inicial porcentual em água de 58 %, tolueno 21 % e 1-But/SDS 49 %:

H ₂ O , %	ϕ_w	10^3 $k_{obs,me}$, s^{-1}
30	0,2648	3,7
35	0,3159	12,0
40	0,3558	16,2
42	0,3760	19,2
52	0,4784	55,3
54	0,4977	76,5
55	0,5358	96,1
58	0,5413	309,0
100	1,0000	128,0

Tabela VIII - Dados necessários para a construção da Fig. 11, partindo-se de uma composição inicial porcentual em água de 90,45 %, 1-But/SDS 8,29 % e tolueno 1,26 %:

H ₂ O , %	ϕ_w	$10^3 k_{obs,me} , s^{-1}$
90,45	0,8184	11,30
90,82	0,9087	18,20
91,99	0,9214	24,30
93,07	0,9332	32,00
95,25	0,9568	55,40
96,68	0,9723	100,00
97,71	0,9835	136,00
99,89	0,9985	4,96
99,94	0,9990	4,06
100,00	1,0000	2,98

la IX - Valores das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas ($k_{obs,me}$) experimentais e calculados, em função da fração de volume de água, para a titulação com água, de uma composição inicial de 1-But/SDS igual a 68,25 %, água 14,25 % e uma porcentagem de tolueno constante igual a 17,5 %:

ϕ_w	$10^3 k_{obs,me} s^{-1} exp$	$10^3 k_{obs,me} s^{-1} calc$
0,1222	1,30	2,90
0,1961	2,60	4,74
0,2867	7,20	5,77
0,3388	9,10	7,37
0,4325	15,00	9,86

Tabela X - Valores das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas ($k_{obs,me}$) experimentais e calculados em função da fração de volume de óleo, para a titulação de uma mistura inicial de 1-But/SDS 70,25 % e água 29,75 % com tolueno:

ϕ_o	$10^3 k_{obs,me} \text{ s}^{-1} \text{ exp}$	$10^3 k_{obs,me} \text{ s}^{-1} \text{ calc}$
0,0000	9,27	9,34
0,0563	8,00	8,06
0,1520	6,08	6,61
0,2067	5,73	5,82
0,2579	4,29	4,95
0,3088	3,75	4,38
0,3595	3,23	3,81
0,4100	3,05	3,25
0,5104	2,38	2,38
0,6099	2,00	1,67
0,6594	1,37	1,38
0,7085	1,32	1,12
0,7479	1,15	0,93

abela XI - Valores das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas ($k_{obs,me}$) experimentais e calculados em função da fração de volume de óleo, para a titulação de uma mistura inicial de 1-But/SDS igual a 30,25 % e água igual a 69,75 %, com óleo, mantendo-se a porcentagem de emulsificante constante:

ϕ_o	$10^4 k_{obs,me} s^{-1} exp$	$10^4 k_{obs,me} s^{-1} calc$
0,0000	230,0	420,0
0,1157	262,0	178,0
0,1693	176,0	142,0
0,2220	174,0	123,0
0,2737	112,0	95,4
0,3245	99,8	73,1
0,3745	79,4	59,1
0,4236	22,8	47,6
0,4719	17,8	37,3
0,5193	12,3	28,1
0,5660	20,7	20,0
0,6119	12,6	12,5

Tabela XII - Valores de K/K_m experimentais (exp) e calculados (calc) utilizados para construir a Fig. 15:

Fig 15-A

Fig. 15-B

ϕ_o	K/K_m exp	K/K_m calc	ϕ_o	K/K_m exp	K/K_m calc
0,0000	1,00	1,00	0,0000	1,00	1,00
0,0807	0,87	0,66	0,1065	0,70	0,61
0,2084	0,31	0,31	0,1926	0,45	0,39
0,2598	0,23	0,22	0,2635	0,28	0,26
0,4124	0,06	0,07	0,3230	0,18	0,18
0,5129	0,02	0,03	0,3735	0,12	0,13
			0,4270	0,08	0,09
			0,4550	0,05	0,07
			0,4882	0,03	0,05
			0,5177	0,03	0,04
			0,5440	0,02	0,03
			0,5674	0,02	0,03
			0,6168	0,01	0,01

Fig. 15-C

ϕ_o	$K/K_m \text{ exp}$	$K/K_m \text{ calc}$
0,0000	1,00	1,00
0,1082	0,70	0,70
0,1952	0,48	0,51
0,2668	0,30	0,38
0,3266	0,26	0,30
0,3775	0,22	0,23
0,4212	0,19	0,19
0,4591	0,18	0,15
0,4924	0,18	0,12

Fig. 15-D

ϕ_o	$K/K_m \text{ exp}$	$K/K_m \text{ calc}$
0,0000	1,00	1,00
0,0582	0,89	0,89
0,1101	0,79	0,80
0,1565	0,68	0,72
0,1983	0,61	0,66
0,2362	0,54	0,60
0,2706	0,54	0,55
0,3021	0,50	0,50

Fig. 15-E

ϕ_o	K/K_m exp	K/K_m calc
0,0000	1,00	1,00
0,0452	0,91	0,93
0,0731	0,88	0,89
0,0994	0,81	0,85
0,1362	0,75	0,79
0,1808	0,72	0,73
0,2210	0,69	0,67
0,2575	0,69	0,62
0,2661	0,69	0,61

Programa para calcular a constante de velocidade de pseudo-
primeira-ordem observada

```

10 REM FIRST ORDER RATE CONSTANT TIME INTERVAL
20 PRINT "FIRST ORDER RATE CONSTANT TIME INTERVAL"
30 PRINT "TYPE NAME"
40 INPUT A$
50 PRINT "TYPE CONTAINER"
60 INPUT B$
70 PRINT "BUFFER, PH, TEMP, ETC"
80 INPUT C$
90 INPUT "RUN NUMBER?";R1
100 INPUT "NUMBER OF POINTS";N
110 N=N-1
120 INPUT "TIME INTERVAL IN SECONDS";T
130 DIM Y(100),A(4,20)
140 INPUT "NO OF ITERATIONS";J
150 INPUT "ABSORVANCE FACTOR?";F
160 F=0
170 PRINT "INPUT DATA"
180 FOR I=0 TO N
190 INPUT Y(I)
200 PRINT
210 Y(I)=Y(I)/F
220 NEXT I
230 A(1,1)=(LOG((Y(N)-Y(0))/(Y(N)-Y(5))))/(5*T)
240 A(2,1)=Y(0)
250 A(3,1)=Y(N)
260 E1=.001
270 E2=.001*T
280 P=P+1
290 FOR R=1 TO 4
300 FOR Q=1 TO 4
310 B(R,Q)=0
320 NEXT Q
330 NEXT R
340 X=0
350 FOR I=1 TO N-1
360 X=X+T
370 E=EXP(-A(1,P)*X)
380 F(4)=A(3,P)-Y(I)-(A(3,P)-A(2,P))*E
390 F(1)=X*(A(3,P)-A(2,P))*E
400 F(2)=E
410 F(3)=1
420 O1=-1
430 O2=A(1,P)*(A(3,P)-A(2,P))*E
440 L=O1/E1+O2/E2
450 FOR R=1 TO 4
460 FOR Q=1 TO 4
470 B(R,Q)=B(R,Q)+F(R)*F(Q)/L
480 NEXT Q
490 NEXT R
500 PRINT "A";
510 NEXT I
520 B1=B(1,1)*(B(2,2)*B(3,3)-B(2,3)*B(3,2))

```

```

530 B1=B1-B(1,2)*(B(1,2)*B(3,3)-B(2,3)*B(1,3))
540 B1=B1+B(1,3)*(B(1,2)*B(2,3)-B(2,2)*B(1,3))
550 D(1,1)=(B(2,2)*B(3,3)-B(2,3)*B(1,3))/B1
560 D(1,2)=(-B(1,2)*B(3,3)+B(2,3)*B(1,3))/B1
570 D(1,3)=(B(1,2)*B(2,3)-B(2,2)*B(1,3))/B1
580 D(2,2)=(B(1,1)*B(3,3)-B(1,3)*B(2,2))/B1
590 D(3,3)=(B(1,1)*B(2,2)-B(1,2)*B(2,3))/B1
600 D(2,3)=(-B(1,1)*B(2,3)+B(1,2)*B(1,3))/B1
610 D(2,1)=D(1,2)
620 D(3,1)=D(1,3)
630 D(3,2)=D(2,3)
640 FOR R=1 TO 3
650 M(R)=D(1,R)*B(1,4)+D(2,R)*B(2,4)+D(3,R)*B(3,4)
660 A(R,P+1)=A(R,P)-M(R)
670 NEXT R
680 S=B(4,4)-B(1,4)*M(1)-B(2,4)*M(2)-B(3,4)*M(3)
690 LPRINT
700 LPRINT A(1,P+1) TAB(12) A(2,P+1) TAB(24) A(3,P+1)
710 IF P<J GOTO 280
720 LPRINT ""
730 LPRINT A$
750 LPRINT "RUN NUMBER";R1
760 LPRINT B$
770 LPRINT C$
780 LPRINT "FIRST ORDER RATE CONSTANT (FOC)"
790 LPRINT P;"ITERATIONS USED"
800 P=P+1
810 FOR I=1 TO 3
820 W(I)=SQR(S*D(I,I)/(N-5))
830 NEXT I
840 LPRINT "K=";A(1,P),"EST K=";A(1,1)
850 LPRINT "S.D."; W(1),"AS PERCENT";100*W(1)/A(1,P)
860 LPRINT
870 LPRINT "ABS-O=";A(2,P),"EST ABS-O="; A(2,1)
880 LPRINT "S.D.",W(2), "AS PERCENT"; 100*W(2)/A(2,P)
890 LPRINT
900 LPRINT "ABS-INF=";A(3,P), "EST ABS-INF="; A(3,1)
910 LPRINT "S.D.", W(3), "AS PERCENT";100*W(3)/A(3,1)
930 LPRINT ""
940 PRINT "FULL DATA LIST - YES TYPE 1- NO TYPE -1"
950 INPUT Q
960 IF Q<=0 GOTO 1060
980 LPRINT ""
990 LPRINT "TIME,S","ABS","CALABS","RESIDUALS"
1000 X=0
1010 FOR I=1TON-1
1020 X=X+T
1030 R= A(3,P)-Y(I)-(A(3,P)-A(2,P))* EXP(-A(1,P)*X)
1040 LPRINT X,Y(I),Y(I)-R,R
1050 NEXT I
1070 LPRINT ""
1080 PRINT "MORE ITERATIONS? IF YES TYPE 1 IF NO TYPE -1"
1090 INPUT Q
1100 PRINT
1110 IF Q<1 GOTO 1160
1120 LPRINT "TOTAL NUMBER OF ITERATIONS";
1130 INPUT J
1140 PRINT
1150 GOTO 290
1160 END

```

Programa para calcular a constante de velocidade de segunda ordem em micela

```

1  HOME
3  LOMEM: 16385
5  DIM X(15): DIM Y(15): DIM TY(
    15)
9  INVERSE : PRINT " CALCULO DA
    CONSTANTE DE VELOCIDADE EM:
    ": PRINT : PRINT "
    MICELAS
    ": PRINT : NORMAL
10 INPUT "DESEJA TRABALHAR COM
    ARQ. DO DISCO(S/N)";R2$
11 IF R2$ < > "N" AND R2$ < >
    "S" THEN GOTO 10
12 IF R2$ = "S" THEN GOTO 700
18 PRINT : INPUT "TEM SAL ADICI
    ONADO (S/N) ? ";R3$
20 BY = 0
30 IF R3$ = "S" THEN : INPUT "Q
    UAL E A CONCENTRACAO TOTAL D
    ESTE ? ";BY
40 PRINT : INPUT "QUEM E CONSTA
    NTE (OH) OU (CD) ? ";R$
45 IF R$ < > "OH" AND R$ < >
    "CD" THEN 40
50 IF R$ = "OH" THEN 400
51 HOME
60 VTAB 1: PRINT : INPUT "QUAL
    A CONCENTRACAO DE DETERGENT
    E FOR-MANDO MICELAS (CD) ?
    ";CD
65 PRINT : INPUT "QUAL A CONC.
    DE DETERGENTE LIVRE EM SO-L
    UCAO (CMC) ? ";CMC
70 PRINT : INPUT "ENTRE COM NUM
    ERO DE PONTOS -----";NP
75 HOME : PRINT "CD-----
    ---=";CD: PRINT : PRINT "CMC-
    -----=";CMC: PRINT : PRINT
    "N! de Ptos-----=";NP
85 PRINT : PRINT "ENTRE COM (Ko
    bs) E DEPOIS COM O (OH) : "
90 FOR I = 1 TO NP
95 CD(I) = CD:CMC(I) = CMC
97 CT(I) = CMC(I) + CD(I):CT = C
    MC + CD
100 HTAB 10: VTAB 15: PRINT "Ko
    bs ("I").";: INPUT KOBS(I)
110 HTAB 10: VTAB 17: PRINT "OH
    ("I")...";: INPUT OH(I)
115 HTAB 10: VTAB 15: PRINT "

```



```

"
116 HTAB 10: VTAB 17: PRINT "
"
120 NEXT I
130 REM MOSTRAR PONTOS E EDITA
R
135 NR = INT (NP / 20) + 1
138 HOME
140 RE = NP - 20 * (NR - 1)
145 FOR J = 1 TO NR
150 LL = (J - 1) * 20 + 1:HL = J
* 20
155 IF J = NR THEN HL = LL + RE
- 1
160 FOR I = LL TO HL
165 PRINT I;: PRINT TAB( 8)"Kobs-
"KOB(S(I));: PRINT TAB( 25
)"OH-";OH(I)
170 NEXT I
175 PRINT "ENTRE 1 PARA EDITAR
PONTOS"
180 INPUT "CASO CONTRARIO OUTRO
NUMERO ";ED
185 PRINT
190 IF ED < > 1 THEN 220
195 INPUT "ENTRE O NUMERO DO PO
NTO A CORREGIR..";CP
200 PRINT "ENTRE COM O (Kobs) /
O PTO ";CP" ";: INPUT KOB(S(C
P))
202 PRINT "ENTRE COM O (OH) /O
PTO ";CP" ";: INPUT OH(CP)

205 PRINT : PRINT "ENTRE 1 PARA
CORREGIR OUTRO PONTO"
210 INPUT "OU OUTRO NUMERO PARA
SEGUIR ";OP
215 IF OP = 1 THEN 195
220 NEXT J
225 PRINT "ENTRE 1 PARA VER LIS
TA FINAL DOS PONTOS "
230 INPUT "OU OUTRO NUMERO PARA
SEGUIR ";OP
235 IF OP = 1 THEN 145
240 HOME : INPUT "DESEJA ARMAZE
NAR PTOS NUM ARG. (S/N) ";R1
$
245 IF R1$ = "N" THEN 1000
247 IF R1$ < > "N" AND R1$ < >
"S" THEN 240
255 GOTO 610
400 HOME
410 INPUT "ENTRE COM A CONCENTR
ACAO TOTAL DE (OH) CONTIDO
NA SOLUCAO:----";OH
413 PRINT
415 INPUT "ENTRE COM A CONC. DE

```

```

    DETERGENTE LIVRE EMSOLUCAO
    (CMC) ?";CMC
420 PRINT : INPUT "ENTRE COM O
    NUMERO DE PONTOS ---";NP
425 HOME : PRINT "OH-----
    --"OH: PRINT : PRINT "NI de
    Ptos-----";NP
435 PRINT : PRINT : PRINT "ENTR
    E COM OS VALORES PEDIDOS:"
440 FOR I = 1 TO NP
450 HTAB 10: VTAB 15: PRINT "Ko
    bs ("I")=";: INPUT KOBS(I)
455 HTAB 10: VTAB 17: PRINT "CT
    ("I")---";: INPUT CT(I)
457 CD(I) = CT(I) - CMC
460 HTAB 10: VTAB 15: PRINT "
    ": HTAB 10: VTAB 17
    : PRINT "
    ": HTAB
    10: VTAB 19: PRINT "
    "
465 CMC(I) = CMC:OH(I) = OH
470 NEXT I
475 REM  MOSTRAR PONTOS E EDIT
    AR
480 NR = INT (NP / 20) + 1
483 HOME
485 RE = NP - 20 * (NR - 1)
490 FOR J = 1 TO NR
495 LL = (J - 1) * 20 + 1:HL = J
    * 20
500 IF J = NR THEN HL = LL + RE
    - 1
505 FOR I = LL TO HL
510 PRINT I;: PRINT TAB( 8)"Ko
    bs-";KOBS(I);: PRINT TAB( 2
    4)"CT-";CT(I)
515 NEXT I
520 PRINT "ENTRE 1 PARA EDITAR
    PONTOS"
525 INPUT "CASO CONTRARIO OUTRO
    NUMERO ";ED
530 PRINT
535 IF ED < > 1 THEN 565
540 INPUT "ENTRE O NUMERO DO PO
    NTO A CORREGIR..";CP
545 PRINT "ENTRE COM O (Kobs) /
    O PTO ";CP" ";: INPUT KOBS(C
    P)
547 PRINT "ENTRE COM O (CT) / O
    PTO ";CP" ";: INPUT CT(CP)
550 PRINT : PRINT "ENTRE 1 PARA
    CORREGIR OUTRO PONTO"

```

```

555 INPUT "OU OUTRO NUMERO PARA
      SEGUIR ";OP
560 IF OP = 1 THEN 540
565 NEXT J
570 PRINT "ENTRE 1 PARA VER LIS
      TA FINAL DOS PONTOS "
575 INPUT "OU OUTRO NUMERO PARA
      SEGUIR ";OP
580 IF OP = 1 THEN 490
590 HOME : INPUT "DESEJA ARMAZE
      NAR PTOS NUM ARQ. (S/N) ";R1
      $
595 IF R1$ = "N" THEN 1000
600 IF R1$ < > "N" AND R1$ < >
      "S" THEN 590
610 D$ = CHR$ (4)
620 INPUT "ENTRE NOME PARA O AR
      QUIVO: ";N$
625 PRINT D$;"OPEN" + N$
630 PRINT D$;"WRITE" + N$
635 PRINT NP: PRINT BY: PRINT C
      D: PRINT N$: PRINT CMC: PRINT
      CT: PRINT R$
640 FOR I = 1 TO NP: PRINT KOBS
      (I): PRINT OH(I): PRINT CD(I
      ): PRINT CMC(I): PRINT CT(I)
      : NEXT I
650 PRINT D$;"CLOSE" + N$
660 GOTO 1000
700 D$ = CHR$ (4)
710 PRINT : INPUT "ENTRE COM O
      NOME DO ARQUIVO:";N$
720 PRINT D$;"OPEN" + N$
730 PRINT D$;"READ" + N$
740 INPUT NP: INPUT BY: INPUT C
      D: INPUT N$: INPUT CMC: INPUT
      CT: INPUT R$
750 FOR I = 1 TO NP: INPUT KOBS
      (I): INPUT OH(I): INPUT CD(I
      ): INPUT CMC(I): INPUT CT(I)

760 NEXT I
770 PRINT D$;"CLOSE" + N$
1000 HOME :WW = 0
1002 INPUT "QUAL O VALOR DE ALF
      A----- ? ";U
1004 PRINT : INPUT "QUAL O VALO
      R DE (KOH/X)--- ? ";KX
1006 PRINT : INPUT "QUAL O VALO
      R DE (Ks)----- ? ";KS
1010 PRINT : INPUT "QUAL O VALO
      R DE (K2w)----- ? ";K2
1011 IF WW = 0 GOTO 1013
1012 PRINT : INPUT "QUAL O VALO
      R DE K2M/V ?";MK: HOME
1013 HOME

```

```

1017 VTAB 10: PRINT " CALCULAN
      DO A CONSTANTE DE VELOCIDADE
      "
1019 SK = 0
1020 FOR I = 1 TO NP
1021 VTAB 15: HTAB 15: PRINT "P
      ONTO ";I
1030 BT = CD(I) + CMC(I) + BY
1040 A1 = U * CD(I) + CMC(I) + K
      X * OH(I) + (1 - U) * CD(I) *
      KX
1050 OM = ( - (A1 + BY) + ((A1 +
      BY) ^ 2 + 4 * (1 - KX) * OH(
      I) * KX * (1 - U) * CD(I)) ^
      .5) / (2 * (1 - KX))
1060 BM = (1 - U) * CD(I) - OM: B
      W = BT - BM
1080 KM(I) = (KOBS(I) * (1 + KS *
      CD(I)) * (1 + KX * (BM / BW)
      ) - K2 * OH(I)) / (KS * KX *
      (BM / BW) * OH(I))
1085 KC(I) = (((MK * KS * KX * (
      BM / BW)) + K2) * OH(I)) / (
      (1 + KS * CD(I)) * (1 + KX *
      (BM / BW)))
1090 SK = SK + KM(I)
1100 NEXT I
1102 FLASH : VTAB 15: HTAB 15: PRINT
      " ESPERE ": NORMAL
1110 IF WW = 0 THEN MK = SK / N
      P
1130 FOR J = 1 TO NP: W = 2
1135 IF KC(J) < 1 THEN W = 3: IF
      KC(J) < .1 THEN W = 4: IF KC(
      J) < .01 THEN W = 5: IF KC(
      J) < .001 THEN W = 6: IF KC(
      J) < .0001 THEN W = 7: IF KC
      (J) < .00001 THEN W = 8
1145 IF KO(J) < 1 THEN W = 3: IF
      KO(J) < .1 THEN W = 4: IF KO(
      J) < .01 THEN W = 5: IF KO(
      J) < .001 THEN W = 6: IF KO(
      J) < .0001 THEN W = 7: IF KO
      (J) < .00001 THEN W = 8
1155 IF CT(J) < 1 THEN W = 3: IF
      CT(J) < .1 THEN W = 4: IF CT(
      J) < .01 THEN W = 5: IF CT(
      J) < .001 THEN W = 6: IF CT(
      J) < .0001 THEN W = 7: IF CT
      (J) < .00001 THEN W = 8
1165 IF KM(J) < 1 THEN W = 3: IF
      KM(J) < .1 THEN W = 4: IF KM(
      J) < .01 THEN W = 5: IF KM(
      J) < .001 THEN W = 6: IF KM(
      J) < .0001 THEN W = 7: IF KM
      (J) < .00001 THEN W = 8

```

```

1170 KM(J) = INT (KM(J) * 10 ^
      W) / 10 ^ W:KC(J) = INT (KC
      (J) * 10 ^ W) / (10 ^ W):KO(
      J) = INT (KO(J) * 10 ^ W) /
      (10 ^ W):CT(J) = INT (CT(J)
      * 10 ^ W) / (10 ^ W)
1180 NEXT J
1215 HOME
1220 PRINT TAB( 1)"CT";: PRINT
      TAB( 8)"KOBS";: PRINT TAB(
      18)"K2M/V";: PRINT TAB( 30)
      "KCALC"
1240 FOR I = 1 TO NP: PRINT TAB(
      1)CT(I);: PRINT TAB( 9)KOBS
      (I);: PRINT TAB( 18)KM(I);:
      PRINT TAB( 30)KC(I): NEXT
      I
1270 PRINT : PRINT " O VALOR DE
      K2M E ->";MK: PRINT
1290 PRINT "O AJUSTE E SATISFAT
      ORIO <S/N>": INPUT R2$
1295 IF R2$ < > "S" AND R2$ <
      > "N" THEN 1290
1297 WW = 1
1300 IF R2$ = "N" THEN : HOME :
      PRINT "EXPERIMENTE MUDAR OS
      VALORES PARA:": PRINT : GOTO
      1002
1400 HOME
2000 REM PLOTAR GRAFICO
2010 LL = 1
2020 UL = NP
2030 FOR I = 1 TO NP
2040 IF R$ = "OH" THEN X(I) = C
      D(I)
2045 IF R$ = "CD" THEN X(I) = O
      H(I)
2050 Y(I) = KOBS(I)
2060 NEXT I
2070 LX = X(LL):HX = X(LL):LY =
      Y(LL):HY = Y(LL)
2080 FOR I = LL TO UL
2090 IF X(I) < LX THEN LX = X(I)
      )
2100 IF X(I) > HX THEN HX = X(I)
      )
2110 IF Y(I) < LY THEN LY = Y(I)
      )
2115 IF KC(I) < LY THEN LY = KC
      (I)
2120 IF Y(I) > HY THEN HY = Y(I)
      )
2125 IF KC(I) > HY THEN HY = KC
      (I)
2130 NEXT I
2150 VTAB 22: HTAB 5: PRINT "Va
      lores adquiridos (curva 1)

```

```

2160 VTAB 23: HTAB 5: PRINT "Va
      lores calculados (curva 2)
2165 VTAB 24: HTAB 10: PRINT "T
      ecle <RETURN> "
2170 REM CALCULAR FATORES DE S
      CALA
2180 XL = 1: XH = 279: YL = 1
2190 YH = 152
2200 DX = ABS (HX - LX): DY = ABS
      (HY - LY)
2210 SX = (XH - LX) / DX: SY = (Y
      H - YL) / DY
2220 REM FAZER EIXOS
2225 HCOLOR= 3
2230 IF TP < > 0 GOTO 2330
2240 HGR
2250 H PLOT XL, YL TO XL, YH
2260 YO = 152
2270 H PLOT XL, YO TO XH, YO
2320 REM PLOTAR PUNTOS
2325 HCOLOR= 7
2330 FOR I = LL TO UL
2340 XX = ABS (LX - X(I)) * SX
2350 YY = ABS (HY - Y(I)) * SY
2360 H PLOT XX, YY
2370 NEXT I
2390 REM GRAFICAR PONTOS TEORI
      COS
2392 FOR I = 1 TO NP: TY(I) = KC
      (I): NEXT I
2400 FOR I = LL TO UL
2410 X1 = ABS (LX - X(I)) * SX
2420 X2 = ABS (LX - X(I + 1)) *
      SX
2430 Y1 = ABS (HY - TY(I)) * SY
2440 Y2 = ABS (HY - TY(I + 1)) *
      SY
2442 IF I = UL THEN 2450
2445 IF X2 > 279 OR Y2 > 152 THEN
      2460
2450 H PLOT X1, Y1 TO X1, Y1 + 1 TO
      X1 + 1, Y1 + 1 TO X1 + 1, Y1 TO
      X1, Y1
2460 NEXT I
2465 INPUT "QUALQUER TECLA PARA
      CONTINUAR: "; GG#
2470 TEXT : GOTO 1215

```

Programa para calcular a variação da condutividade em microemulsões por adição de óleo e parâmetros relacionados

```

5 PRINT "ESTE PROGRAM SERVE PAR
  A CALCULAR FRACAO DE VOLUME
  DE OLEO E DE AGUA EM MICROEM
  ULSOES"
10 DIM G(60,60),NT(60),VT(60)
12 DIM PB(60),PA(60),CT(60),PE(
  60)
14 DIM FT(60),K(60),K1(60)
16 DIM X(60),Y(60)
17 DIM M(60),DI(60)
20 INPUT "ENTRE NOME ARQUIVO";N
  $
25 D$ = CHR$(4)
30 IM$ = CHR$(9)
40 PRINT D$;"OPEN" + N$
50 PRINT D$;"READ" + N$
60 INPUT NP
65 FOR I = 1 TO NP: INPUT X(I):
  NEXT
70 FOR I = 1 TO NP: INPUT Y(I):
  NEXT
80 PRINT D$;"CLOSE" + N$
90 N = NP
200 PRINT "ESTE PROGRAMA SERVE
  PARA CALCULAR FRACAO DE VOL
  UME DE OLEO E DE AGUA EM MIC
  ROEMULSOES"
220 PRINT : PRINT
230 PRINT : INPUT "VOLUME INICI
  AL DE MICROEMULSAO ";VI
240 PRINT : PRINT
265 PRINT : PRINT : INPUT "DENS
  IDADE TOLUENO = ";DT
267 PRINT : PRINT : INPUT "PESO
  MOL. TOLUENO = ";MT
270 PRINT : PRINT : PRINT "VOL.
  TIT. ADIC. ", "CONDUTANCIA"

280 PRINT
300 FOR I = 1 TO N
320 G(I,1) = X(I):G(I,2) = Y(I)
330 LET VT = VI + G(I,1)
335 LET TM = DT * G(I,1)
337 LET NT = TM / MT
338 LET NT(I) = NT
340 PRINT : PRINT "VOL.TOTAL =
  ";VT
345 PRINT : PRINT "NUMERO MOLES
  TOLUENO PARA CADA ADICAO =
  ";NT

```

```

350 LET VT(I) = VT
370 NEXT I
380 PRINT : PRINT
400 PRINT "CALCULO DA PERCENTAG
EM DE BUTANOL "
420 PRINT : PRINT "ENTRE COM A
MASSA INICIAL DE BUTANOL"
435 PRINT : INPUT MB
437 PRINT : PRINT : INPUT "DENS
IDADE BUTANOL = ";D
438 LET VB = MB / D
440 FOR I = 1 TO N
450 LET PB = (VB / VT(I)) * 100

470 LET PB(I) = PB
490 NEXT I
500 PRINT : PRINT
510 PRINT "CALCULO DA PERCENTAG
EM DE AGUA "
520 PRINT : PRINT "ENTRE COM VO
LUME INICIAL DE AGUA"
530 PRINT : INPUT VA
540 FOR I = 1 TO N
550 LET PA = (VA / VT(I)) * 100

570 LET PA(I) = PA
580 NEXT I
600 PRINT : PRINT
610 PRINT "CALCULO DA CONCENTRA
CAO MOLAR DE DETERGENTE"
620 PRINT : PRINT : INPUT "MASS
A DET. = ";MD
630 PRINT : PRINT : INPUT "MOL
DET. = ";PM
640 LET NM = MD / PM
650 FOR I = 1 TO N
660 LET CT = (NM / VT(I)) * 100
0
680 LET CT(I) = CT
690 NEXT I
710 PRINT : PRINT
720 PRINT "CALCULO DA PERCENTAG
EM DE EMULSIONANTE"
730 FOR I = 1 TO N
750 LET PE = ((VB + MD) / VT(I)
) * 100
770 LET PE(I) = PE
780 NEXT I
781 PR# 1: PRINT "% BUTANOL %
H2O CONC DET % EMULS."
782 PR# 0: PR# 3: PR# 1
783 FOR I = 1 TO N
784 PRINT TAB( 1)PB(I), TAB( 1
5)PA(I), TAB( 30)CT(I), TAB(
45)PE(I)
785 NEXT I

```



```

786 PR# 0
800 PRINT : PRINT
810 PRINT "CALCULO DA FRACAO VO
LUME DE TOLUENO"
820 PRINT : PRINT : INPUT "VOL.
MOLAR DE TOLUENO = ";VM
830 FOR I = 1 TO N
840 LET FT = VM * NT(I) / VT(I)

850 PRINT : PRINT "FRACAO VOL.
TOL. = ";FT
860 LET FT(I) = FT
870 NEXT I
900 PRINT : PRINT " CALCULO DA
CONDUTIVIDADE"
910 PRINT : PRINT : INPUT " CON
STANTE DA CELA = ";CC
920 FOR I = 1 TO N
930 LET K = G(I,2) * CC
940 PRINT : PRINT "VALOR CONDUT
IVIDADE = ";K
945 LET K(I) = K
950 LET K1 = K / K(1)
960 PRINT : PRINT "RAZAO K/Km =
";K1
970 LET K1(I) = K1
980 NEXT I
1000 PR# 3: PR# 1
1010 PRINT "DENS. TOLUENO = ";D
T
1020 PRINT "PESO MOL. TOLUENO =
";MT
1030 PRINT "MASSA INICIAL BUTAN
OL = ";MB
1050 PRINT "DENSIDADE DO BUTANO
L = ";D
1070 PRINT "VOLUME INICIAL AGUA
= ";VA
1080 PRINT "MASSA DET. INICIAL
= ";MD
1100 PRINT "MOL DE DET. = ";PM
1120 PRINT "VOL. MOLAR TOLUENO
= ";VM
1140 PRINT " CONSTANTE CELA = "
;CC
1160 PRINT " VOL.INICIAL MICRO.
= ";VI
1180 PRINT : PRINT : PRINT "VOL
. MOLAR TOL. CONDUT. RAZA
O K/KM"
1200 FOR I = 1 TO N
1220 PRINT TAB( 1)FT(I), TAB(
15)K(I), TAB( 30)K1(I)
1240 NEXT I
1280 PRINT : PRINT : INPUT "VAL
OR DE BETA ";BE

```

```

1310 FOR I = 2 TO N
1320 ZZ = LOG (K1(I))
1330 XX = LOG (1 - BE * FT(I))
1340 LET M = ZZ / XX
1345 PRINT M
1350 LET M(I) = M
1360 NEXT I
1400 PRINT : PRINT "CALCULO DA
      MEDIA E DO DESVIO MEDIO DOS
      VALORES DE 'M' "
1420 PRINT : PRINT
1430 LET ME = 0
1440 FOR I = 2 TO N
1450 LET ME = ME + M(I)
1460 NEXT I
1465 LET ME = ME / (N - 1)
1470 PRINT "MEDIA DE 'M' " ; ME
1480 PRINT : PRINT
1500 LET DV = 0
1510 FOR I = 2 TO N
1520 LET DI(I) = ABS (ME - M(I)
      )
1530 LET DV = DV + DI(I) / (N -
      1)
1540 NEXT I
1550 LET PD = (DV / ME) * 100
1560 PRINT : PRINT : PRINT
1565 PR# 1
1570 PRINT "NUMERO DE VALORES =
      " ; N
1580 PRINT : PRINT "DESVIO MEDI
      O = " ; DV
1590 PRINT : PRINT "% DE DESVIO
      MEDIO = " ; PD
1595 PR# 0
1600 PRINT : PRINT
1610 PRINT : PRINT " DESEJAS MO
      DIFICAR O VALOR DE 'BETA' OU
      CONTINUAR O PROGRAMA? "
1620 PRINT : PRINT " ENTAO PRES
      SIONE 'RETURN' PARA MODIFICA
      R E 'Q' PARA CONTINUAR"
1630 INPUT "" ; A$
1640 IF A$ = "" THEN 1280
1660 IF A$ = "Q" THEN 1700
1670 HOME
1680 END
1700 PRINT : PRINT " CALCULO DO
      K/KM TEORICO"
1720 FOR I = 1 TO N
1730 K2 = (1 - BE * FT(I)) ^ ME
1740 PR# 1
1750 PRINT TAB( 3)FT(I);
1760 PRINT TAB( 15)K2
1770 NEXT I
1775 PRINT : PRINT : PRINT "BET
      A = " ; BE
1776 PRINT : PRINT "VALOR DE 'm
      ' = " ; ME
1780 PR# 0
1800 END

```

Programa para calcular as constantes cinéticas em microemulsões

```

1 HOME
2 DIM X(20),Y(20),Z(20),W(20),U
  (20),V(20)
5 DIM HI(20),KI(20),T(20),D(20)
  ,XT(20)
10 DIM VI(20)
50 GOTO 1000
100 PRINT "ESTE PROGRAMA SERVE
  PARA CALCULAR CONSTANTES CIN
  ETICAS EM MICROEMULSAO"
210 FOR I = 1 TO N
230 LET VI = 1 - (U(I) + V(I))
240 LET VI(I) = VI
250 NEXT I
260 PRINT : PRINT : INPUT "CONS
  . PARTICAO = ";KP
264 INPUT "FATOR DE ALFA";FF
265 FOR I = 1 TO N
267 W(I) = W(I) / FF
295 HI(I) = ((1 - W(I)) * Z(I) *
  Y(I)) / (Y(I) + Z(I))
320 KI(I) = (X(I) * (VI(I) + (V(
  I) / KP))) / HI(I)
327 W(I) = W(I) * FF
328 T(I) = X(I)
330 NEXT I
335 INPUT "DESEJA IMPRIMIR SIM=
  1";DD
336 IF DD = 1 GOTO 344
340 PRINT : PRINT
342 GOTO 350
344 PR# 1
350 PRINT "[H+] INT.          , C
  ONST. KI"
360 PRINT
380 FOR I = 1 TO N
390 PRINT HI(I),KI(I)
400 NEXT I
405 PR# 0
420 INPUT "DESEJA PARAR DE AJUS
  TAR OS DADOS?          SIM=1  N
  AO=2";JJ
425 IF JJ = 1 THEN 450
430 GOTO 260
450 PRINT
455 INPUT " DESEJAS CALCULAR A
  MEDIA DOA VALORES DE KI?
  SIM=1  E  NAO=2 ";NN
460 IF NN = 1 THEN 470
465 IF NN = 2 THEN 1300
470 LET ME = 0
475 FOR I = 1 TO N

```

```

480 LET ME = ME + KI(I)
481 NEXT I
482 ME = ME / N
483 PRINT "MEDIA DE KI = ";ME
484 REM CALCULO DO DESVIO MEDI
0
485 LET DV = 0
490 FOR I = 1 TO N
492 LET D(I) = ABS (ME - KI(I)
)
493 LET DV = DV + D(I) / N
495 LET PD = (DV / ME) * 100
497 NEXT I
500 PRINT : PRINT
503 PR# 1
505 PRINT "NUMERO DE VALORES =
";N
510 PRINT : PRINT "DESVIO MEDIO
= ";DV
515 PRINT : PRINT "% DESVIO MED
IO = ";PD
520 PRINT : PRINT
525 REM CALCULO DA CONSTANTE D
E VELOCIDADE TEORICA
528 PR# 0
530 PRINT
535 PRINT "CALCULO DA CURVA TEO
RICA , CONSTANTE VERSUS FRAC
AO VOL. OLEO "
540 FOR I = 1 TO N
550 XT(I) = (ME / (VI(I) + (V(I)
/ KP))) * HI(I)
560 NEXT I
568 PR# 1
569 PRINT : PRINT "MEDIA DE KI
= ";ME
570 PRINT "Cte. Teorica Cte. E
xperimental"
575 FOR I = 1 TO N
580 PRINT XT(I),T(I)
585 NEXT I
587 PR# 0
590 END
1000 REM LER ARQUIVO
1100 D$ = CHR$(4)
1110 INPUT "NOME DO ARQUIVO";N$

1120 PRINT D$;"OPEN" + N$
1130 PRINT D$;"READ" + N$
1140 INPUT N
1150 FOR I = 1 TO N
1160 INPUT X(I): INPUT Y(I): INPUT
Z(I): INPUT W(I): INPUT U(I)
: INPUT V(I)
1170 NEXT I
1180 PRINT D$"CLOSE"
1190 GOTO 210

```

7 - B I B L I O G R A F I A

- 1 - FENDLER, J.H. J.Phys.Chem., 84(12):1485-91,1980.
- 2 - FENDLER, J.H. et FENDLER, E.J. Catalysis in micellar and macromolecular systems. Nova Iorque, Academic Press, 1975.
- 3 - ZANETTE, D. Preparação de anfifílicos funcionais e estudos de suas propriedades em micelas iônicas. São Paulo, 1981. Tese. 179 p.
- 4 - MITTAL, K.L. Micellization, solubilization, and microemulsions. Nova Iorque, Plenum Press, 1977. 2 v.
- 5 - SHAH, D.O. Macro and Microemulsions. Washington, American Chemical Society, 1985.
- 6 - MITTAL, K.L. Solution chemistry of surfactants. Nova Iorque, Plenum Press, 1979.
- 7 - MITTAL, K.L. Solution properties of surfactants. Nova Iorque, Plenum Press, 1979
- 8 - PRINCE, L.M. Microemulsions: theory and practice. Nova Iorque, Academic Press, 1977.
- 9 - HOAR, T.P. et SCHULMAN, J.H. Nature, 152:102-3,1943.
- 10 - SCHULMAN, J.H. et McROBERTS, T.J. Trans. Faraday Soc., 42:165,1946.
- 11 - SCHULMAN, J.H. et RIBY, D.P. J.Colloid Sci., 3:383,1948.
- 12 - BOWCOTT, J.E. et SCHULMAN, J.H. Z.Electrochem., 59:283.1949.
- 13 - SCHULMAN, J.H. et FRIEND, J.A. J. Colloid Sci., 4:497,1949.
- 14 - SCHULMAN, J.H. et COCKBAIN, E.G. Trans. Faraday Soc., 36:551,1940.
- 15 - KEISER, B.A. et al. J.Phys.Chem., 83(10):1276-80.1979.
- 16 - DVOLALYZKY, M. et al. J.Phys.Chem., 84,1980.
- 17 - LANG, J. et al. J.Phys.Chem., 84,1980.
- 18 - GEORGES, J. et al. Colloid and Polymer Sci., 265:45-51, 1987.
- 19 - SJOBLUM, J. et GESTBLUM, B. J.Colloid Interface Sci., 115(2):535-44,1987.
- 20 - DOZIER, W.D. et al. J.Colloid Interface Sci., 115(2): 545-50,1987.
- 21 - GUEST, D. et LANGEVIN, D. J. Colloid Interface Sci., 112

- (1):208-20,1986.
- 22 - CAVALLO, J.L. et ROSANO, H.L. J.Phys. Chem., 90(26): 6817-21,1986.
- 23 - MACKAY, R.A. et HERMANSKY, C. J.Phys.Chem., 85(6): 739-44, 1981.
- 24 - TANFORD, C. The hydrophobic effect. Nova Iorque, Wiley, 1973.
- 25 - WEISSBERGER, A. et ROSSITER, B.W. Physical methods of organic chemistry. Nova Iorque, Wiley, 1972.
- 26 - SKOULIIOUS, A. et GUILLON, D. J.Phys.Lett., 38:137-40,1977.
- 27 - BANSAL, V.K. et SHAH, D.O. Micellar solution for improved oil recovery. In: ref. 4, Vol. I p. 91.
- 28 - PRINCE, L.M. J.Colloid Interface Sci., 52(1):182-8,1975.
- 29 - JONES, C.A. et al. J.Phys.Chem., 84(12):1495-1500,1980.
- 30 - GENNES, P.G. de et TAUPIN, C. J.Phys.Chem., 86,1982.
- 31 - CHEN, S.J. J.Phys.Chem., 90(5):842-7,1986.
- 32 - SCRIVEN, L.E. Nature, 263:123,1976.
- 33 - BLUM, F.D. et al. J.Phys.Chem., 89(4):711-3,1985.
- 34 - FLEMING III, P.D. et al. J.Phys.Chem., 84(12):1526-31,1980.
- 35 - NIEWKOOP, J. Van et SNOEI, G. J.Colloid Interface Sci., 103(2):417-34,1985.
- 36 - BIAIS, J. et al. J.Colloid Interface Sci., 80:136,1981.
- 37 - BIAIS, J. et al. J.Dispersion Sci.Technol., 2(1):67-,1981.
- 38 - DAMASZEWSKI, L. et MACKAY, R.A. J.Colloid Interface Sci., 97(1):166-75,1984.
- 39 - SJOBLUM, E. et al. J.Phys.Chem., 90(1):119-24,1986.
- 40 - MARCH, J. Advanced organic chemistry. 3 ed. Nova Iorque, Wiley, 1985.
- 41 - a) FIFE, T.H. J.Am.Chem.Soc., 89(13):3228-31,1967. b) FIFE, T.H. et JAO, L.K. J.Am.Chem.Soc., 90(15):4081-5,1968.
- 42 - BERGSTROM, R.G. et al. J.Org.Chem., 44(10):1639-42,1979.
- 43 - AHMAD, M. et al. J.Am.Chem.Soc., 101(10):2669-77,1979.
- 44 - BURT, R.A. et al. J.Am.Chem.Soc., 104(13):3685-7,1982.
- 45 - SANTRY, L.J. et McCLELLAND, R.A. J. Am. Chem. Soc., 105(19):6138-41,1983.

- 46 - CHIANG, Y. et al. J. Am. Chem. Soc., 105(23):6852-5, 1983.
- 47 - LETTS, K. et MACKAY, R.A. Inorganic Chem., 14(12): 2993-8, 1975.
- 48 - KEISER, B. et al. J. Colloid Interface Sci., 73 (1): 290-2, 1980.
- 49 - BLANDAMER, M.J. et al. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 81: 2357-63, 1985.
- 50 - HERMANISKY, C. et MACKAY, R.A. In: ref. 6, p. 723-9.
- 51 - MACKAY, R.A. et HERMANISKY, C. J. Phys. Chem., 85(6): 739-44, 1981.
- 52 - KIWI, J. et GRATZEL, M. J. Phys. Chem. 84(12):1503-7, 1980.
- 53 - GREGORITCH, S.J. et THOMAS, J.K. J. Phys. Chem., 84(12):1491-5, 1980.
- 54 - JONES, C.E. et MACKAY, R.A. J. Phys. Chem., 82(1):63-5, 1978.
- 55 - BUNTON, C.A. et al. J. Org. Chem., 48(15):2461-5, 1983.
- 56 - BUNTON, C.A. et al. J. Org. Chem., 48(15):2457-61, 1983.
- 57 - LOWE, M.B. et PHILLIPS, J.N. Nature (Londres), 190:262, 1961.
- 58 - *ibidem*, 194:194, 1962.
- 59 - MACKAY, R.A. et al. In: ref. 4, Vol. II, p. 801.
- 60 - AMIRE, O.A. et BURROWS, H.D. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 81: 2723-32, 1985.
- 61 - BUNTON, C.A. et BUZZACCARINI, F. J. Phys. Chem., 85(21):3142-5, 1981.
- 62 - BUNTON, C.A. et BUZZACCARINI, F. J. Phys. Chem., 86(25):5010-4, 1982.
- 63 - BUNTON, C.A. et al. J. Org. Chem., 48(15):2461-5, 1983.
- 64 - ATHANASSAKIS, V. et al. J. Phys. Chem., 90(22):5858-62, 1986.
- 65 - QUINA, F.H. et CHAIMOVICH, H. J. Phys. Chem., 83 (14): 1844-50, 1979.
- 66 - MACKAY, R.A. J. Phys. Chem., 86(24):4756-62, 1982.
- 67 - MACKAY, R.A. et POZIOMEK, E.J. J. Am. Chem. Soc., 94:6107, 1972.
- 68 - BUNTON, C.A. et BUZZACCARINI, F. J. Phys. Chem., 85(21): 3139-41, 1981.
- 69 - MENGER, F.M. Acc. Chem. Res., 12:111, 1979.
- 70 - MENGER, F.M. et al. J. Org. Chem., 46:415, 1981.

- 71 - KIRKPATRICK, S. Phys.Rev.Lett., 27:1722-5,1971.
- 72 - a) KIRKPATRICK, S. Rev.Mod.Phys., 45:574-88,1973. b) PRINCE, L.M. In: Emulsions and emulsion technology. Nova Iorque, Dekker, 1974.
- 73 - ADAMSON, A.W. J.Colloid Interface Sci., 29:261-7,1969.
- 74 - SJOBLUM, E. et FRIBERG, S. J.Colloid Interface Sci., 67: 16-30,1978.
- 75 - SHAH, D.O. et SCHECHTER, R.S. Improved oil recovery by surfactants and polymer flooding. Nova Iorque Academic, 1977.
- 76 - SHAH, D.O. et HAMLIN, R.M. Science, 171:483-5,1971.
- 77 - LAGOURETTE, B. et al. Nature, 281:60-2,1979.
- 78 - LAGUES, M. et SAUTEREY, C. J.Phys.Chem., 84 (26): 3503- 8, 1980.
- 79 - MACKAY, R.A. et AGARWAL, R. J. Colloid Interface Sci., 65 (2):225-31,1978.
- 80 - a) THE SADTLER Standart Spectra - IR. Estados Unidos da América, Sadtler Research Lab., 1972.n.º 2166. b) ibidem. n.º 1946.
- 81 - a) NAKANISHI, K. et SOLOMON, P.H. Infrared absorption spectroscopy. 2 ed. São Francisco, Holden-Day, Inc., 1977. b) TSCHAMLER, H. et LEUTNER, R. Monat. fur Chemie, 83:1503-4,1952.
- 82 - FIFE, T.H. et JAO, L.K. J.Org.Chem., 30:1492,1965.
- 83 - NEVES, M.F.S. Propriedades físico-químicas de detergentes catiónicos. Tese de mestrado. 120 p. Florianópolis, 1987.
- 84 - BAHRI, H. et LETTELIER, P. J. Chim. Phys., 82(7-8): 803-14, 1985.
- 85 - GONÇALVES, M. J.Phys.Chem., 89(7):1127-30,1985.
- 86 - MACKAY, R.A. et al. In: KERKER, M. Colloid and interface science. Nova Iorque, Academic Press, 1976. Vol 2 p 289.
- 87 - EVANS, H.C. J.Chem. Soc., 579-86,1956.
- 88 - ROBINS, D.C. et THOMAS, L.L. J. Colloid Interface Sci., 24 (4):107-15,1968.
- 89 - SEPULVEDA, L. et CORTES, J. J.Phys.Chem., 89:5322-4,1985.

- 90 - EKWALL, P. J. Colloid Interface Sci., 35(4):519-28, 1971.
- 91 - ATHANASSAKIS, V. et al. Chem. Phys. Lett., 115(4-5): 467-71, 1985.
- 92 - SHEDLOYSKY, L. et al. J. Phys. Chem., 67:2075-9, 1963.
- 93 - FENDLER, J.H. Membrane and catalysis in micellar and macromolecular systems. Nova Iorque, Wiley, 1982.
- 94 - ZANA, R. et al. J. Colloid Interface Sci., 80(1): 208-23, 1981.

Índice de Tabelas

- Tabela I, II e III - Quantidades dos componentes para construir o diagrama da Fig. 7.....40
- Tabela IV - Parâmetros utilizados para o cálculo das frações de volume dos componentes do sistema.....79
- Tabela V - Valores das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas em solução micelar de SDS.....79
- Tabela VI - Dados necessários para a construção da Fig. 9.....80
- Tabela VII - Dados necessários para a construção da Fig. 10.....80
- Tabela VIII - Dados necessários para a construção da Fig. 11...81
- Tabela IX - Dados necessários para a construção da Fig. 12.....82
- Tabela X - Dados necessários para a construção da Fig. 13.....83
- Tabela XI - Dados necessários para a construção da Fig. 14.....84
- Tabela XII - Dados necessários para a construção da Fig. 15.....85
- Tabela XIII - Comparação das constantes de velocidade de segunda ordem em água, micela de SDS e microemulsão.....71
- Tabela XIV - Dados necessários para avaliar a constante de velocidade de segunda em toda a extensão do diagrama de fase.....72

Índice de Figuras

- Figura 1 - Diferentes formas de agregação de detergentes iônicos na água.....9
- Figura 2 - Diferentes formas de agregação de detergentes iônicos no óleo.....12
- Figura 3 - Diagrama de fase pseudo ternário para uma microemulsão composta por água/1-But/SDS/heptano.....15
- Figura 4 - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem vs fração de volume de água.....21
- Figura 5 - Gráfico das constantes de velocidade de segunda ordem em CTABr e Brij 96 vs fração de volume de água.....22
- Espectrograma infravermelho do composto p-MFD.....36
- Figura 7 - Diagrama de fase pseudo-ternário obtido para o sistema em estudo.....39
- Figura 8 - Gráfico das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem em solução micelar de SDS.....44
- Figura 9 - Gráfico das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem em função da concentração de ácido clorídrico.....46
- Figura 10 - Gráfico das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas em função da fração de volume de água.....47
- Figura 11 - idem à Fig. 10 em solução tampão pH 4,0.....48
- Figura 12 - idem à Fig. 10, mantendo tolueno constante.....50
- Figura 13 - idem à Fig. 10, titulando com tolueno.....51
- Figura 14 - idem à Fig. 10, mantendo o agente emulsificante constante.....52
- Figura 15 - Gráficos da variação da condutividade elétrica em função da fração de volume de óleo.....54