

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**EFEITO DE CONTRA-ÍON EM COMPLEXOS POLI(OXIETILENO)-
DODECILSULFATO. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CONTRA-
ÍONS AROMÁTICOS EM MICELAS DE CETILTRIMETILAMÔNIO ATRAVÉS
DA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE UM SAL DE DIAZÔNIO.**

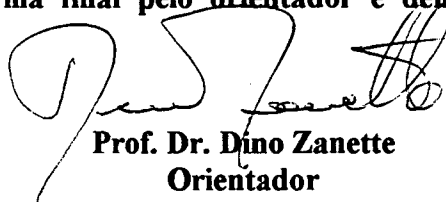
TESE DE DOUTORADO

**ALUNO: SANDRO J. FROEHNER
ORIENTADOR: PROF. DR. DINO ZANETTE
Florianópolis – SC
Abril – 1999.**

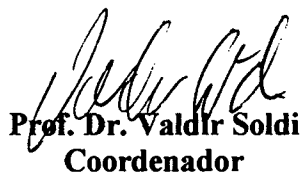
**“Efeito do contra-íon em complexos poli(oxietileno)-dodecilsulfato.
Determinação da concentração de contra-íons aromáticos em micelas de
cetrlitimetilamônio através da reação de decomposição de um sal de diazônio”.**

SANDRO JOSÉ FROEHNER

**Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do grau de Doutor em Química e
aprovada em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca
examinadora.**

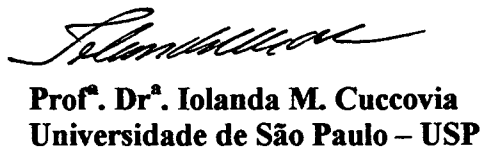


**Prof. Dr. Dino Zanette
Orientador**

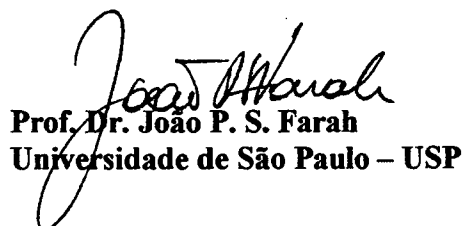


**Prof. Dr. Valdir Soldi
Coordenador**

Banca Examinadora:



**Prof. Dr. Iolanda M. Cuccovia
Universidade de São Paulo – USP**



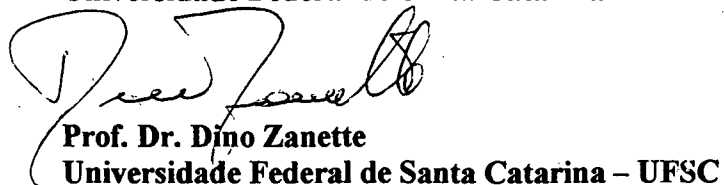
**Prof. Dr. João P. S. Farah
Universidade de São Paulo – USP**



**Prof. Dr. Nito A. Debacher
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC**



**Prof. Dr. Valdir Soldi
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC**



**Prof. Dr. Dino Zanette
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dino Zanette pela sua orientação durante todos esses anos.

Aos colegas de curso e de laboratório, em especial ao Passarinho e ao "Poliça" (Alex).

To Prof. Romsted and his group.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

E finalmente à Jú.

ÍNDICE GERAL

Capítulo 1. INTRODUÇÃO

1.1	Micelas	01
1.2	Estrutura de micelas	04
1.3	Catálise micelar	06
1.4	Modelo de pseudofase	07
1.5	Interação polímero-surfactante	09
1.6	Modelos de interação polímero-surfactante	12
1.7	Efeito do grupo cabeça na interação polímero-surfactante	13
1.8	Surfactante aniônico vs. catiônico	15
1.9	Fatores que afetam as interações polímero-surfactante	15
1.10	Número de agregação dos complexos polímero-surfactante	20
1.11	Hidrólise de acetais em presença de complexos polímero-surfactante	22
1.12	Sais de diazônio como sondas	24
1.13	Polieletrólito vs. surfactante de carga oposta	28
1.14	Surfactantes catiônicos com contra-íons aromáticos	29
1.15	Objetivos	31

Capítulo 2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1	Preparação dos surfactantes dodecilsulfato de lítio, céσιο e tetrametilamônio	33
2.2	Preparação dos acetais de di-butilbenzaldeído e di-sec-butilbenzaldeído	34
2.3	Medidas de condutividade	35
2.4	Reações de hidrólise do acetal de di-butilbenzaldeído e di-sec-butilbenzaldeído na ausência e em presença de PEO	36
2.5	Medidas de tensão superficial	36
2.6	Determinação do número de agregação dos complexos polímero-surfactante	37
2.7	Determinação do diagrama de fase dos sistemas NaBr-PAA-C ₁₀ TEA e NaBr-PAA-C ₁₀ TMA	37

2.8	Preparação do 2,6-dicloro e do 3,5-diclorobenzoato de detiltrimetilamônio	38
2.9	Preparação do 4-n-hexadecil-2,6-dimetilbenzenodiazônio tetrafluorborato ($16\text{-ArN}_2^+\text{BF}_4$)	39
2.10	Preparação do 2,6-dicloro e do 3,5-diclorobenzoato de 2,4,6-trimetilfenila	39
2.11	Preparação do 2,6-dicloro e do 3,5-diclorobenzoato de 4-n-hexadecil-2,6-dimetilfenila	40
2.12	Preparação do 4-n-hexadecil-2,6-dimetilfenil metil éter	41
2.13	Reações de decomposição dos sais de diazônio e a análise dos produtos por cromatografia líquida	41

Capítulo 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1	Interação PEO-dodecilsulfatos identificada por medidas de condutividade elétrica	45
3.1.1	Contra-íon versus fenômeno de associação	54
3.1.2	A cac na mistura PEO-TMADS	55
3.1.3	Grau de ionização de complexos PEO-surfactantes	60
3.1.4	Números de agregação de complexos polímero-surfactante	62
3.1.5	Efeitos dos contra-íons lítio e cézio vs. sódio	65
3.1.6	Efeito do contra-íon tetrametilamônio vs. o contra-íon sódio	66
3.1.7	Pré-micelas induzindo o fenômeno de associação entre polímeros e surfactantes	67
3.2	Produtos da reação de decomposição do $z\text{-ArN}_2^+$ em soluções aquosas de CTABr em presença do ácido poli(acrílico)	74
3.3	Reações de decomposição do 16-ArN_2^+ em soluções aquosas de CTABr em presença do ácido poli(acrílico)	75
3.4	Produtos da reação de decomposição do sal de diazônio em presença de micelas mistas de CTACl e de 2,6 e/ou 3,5-CTABz	82
3.4.1	Determinação das concentrações interfaciais de 2,6-Bz nas micelas mistas de CTACl + 2,6-CTABz	86
3.4.2	Determinação das concentrações interfaciais de água nas micelas	

mistas de CTACl + 2,6-CTABz	88
3.5 Efeito do contra-íon 3,5-diclorobenzoato vs. 2,6-diclorobenzoato	90
3.5.1 Produtos da reação de decomposição do 16-ArN ₂ ⁺ em presença de micelas mistas de 3,5-CTABz + CTACl	90
3.5.2 Produtos da reação de decomposição do sal de diazônio em soluções de 2,6-CTABz	94
3.5.3 Determinação das concentrações interfaciais de água nas micelas de 3,5-CTABz e 2,6-CTABz	96
Capítulo 4. CONCLUSÕES	
4.1 Efeito do contra-íon na associação PEO-dodecilsulfato	100
4.2 Concentrações interfaciais em micelas de CTABz e em soluções de CTABr em presença de PAA	101
5. BIBLIOGRAFIA	102
6. ANEXOS	111

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Representação esquemática do processo de formação de micelas	02
Figura 2.	Gráficos típicos de medidas de propriedades físicas em função da concentração do surfactante mostrando a repentina mudança da propriedade física que ocorre na concentração micelar crítica	03
Figura 3.	Esquema estrutural de uma micela aniônica segundo Stigter	05
Figura 4.	Representação convencional de vários modelos de estruturas micelares	06
Figura 5.	Perfil de condutividade vs. concentração de surfactante enfatizando os dois pontos de descontinuidade denominados cac e psp numa concentração fixa de polímero	11
Figura 6.	Modelo proposto por Dubin para ilustrar o mecanismo de ligação do surfactante ao polímero	13
Figura 7.	Relação logarímicamente dos parâmetros psp, cac e cmc com a concentração de sal para o sistema SDS-PEO	16
Figura 8.	Variação do psp em função da concentração de PEO em diferentes concentrações de NaCl	18
Figura 9.	Efeito da temperatura sobre a cmc do TTABr e sobre a cac e o psp em misturas de TTABr e o copolímero 39	19
Figura 10.	Efeito da [SDS] sobre o número de agregação de vários complexos polímero-surfactante	21
Figura 11.	Efeito da adição de SDS sobre o valor de k_{obs} para a reação de hidrólise ácida do p-NPD na ausência e em presença de PEO	23
Figura 12.	Ilustração de uma micela catiônica esférica. As faces da secção mostram o interior, composto pelas cadeias hidrocarbônicas flexíveis dos monômeros de surfactante	26
Figura 13.	Diagramas de fase para os sistemas NaBr-PAA- C_{10} TMA (A) e para o sistema NaBr-PAA- C_{10} TEA (B)	37
Figura 14.	Curva de calibração da área do pico de 1-2,6-ArBz em função da sua concentração molar	43
Figura 15.	Curva de calibração da área do pico de 16-2,6-ArBz em função da sua concentração molar	44

Figura 16. Perfis de condutividade elétrica vs. [SDS] na ausência e em presença de 33, 47, 70, 100 e 150 mM de PEO	46
Figura 17. Perfis de condutividade elétrica vs. [LDS] na ausência e em presença de 50, 100 e 150 mM de PEO	48
Figura 18. Perfis de condutividade elétrica vs. [CsDS] na ausência e em presença de 70, 100 e 120 mM de PEO	50
Figura 19. Perfis de condutividade elétrica vs. [TMADS] na ausência e em presença de 10 e 30 mM de PEO	51
Figura 20. Perfis de condutividade elétrica vs. [TMADS] na ausência e em presença de 50 e 100 mM de PEO	53
Figura 21. Efeito da concentração de PEO sobre a cac e o psp em soluções contendo PEO e dodecilsulfato de sódio, lítio, célio e tetrametilamônio	56
Figura 22. Perfis de condutividade elétrica vs. [TMADS] na ausência e em presença de 100 mM de PEO	58
Figura 23. Gráficos de $\ln(I^0/I)$ vs. concentração de 9-metilantreno em presença de 20 mM de surfactante e 100 mM de PEO	63
Figura 24. Efeito da concentração de SDS sobre k_{obs} da hidólise ácida do BBA na ausência e em presença de 100 mM de PEO	69
Figura 25. Efeito da concentração de TMADS sobre k_{obs} da hidólise ácida do BBA na ausência e em presença de 0,05 e de 100 mM de PEO	71
Figura 26. Efeito da concentração de SDS sobre k_{obs} da hidólise ácida do BSBA na ausência e em presença de 20 e 50 mM de PEO	72
Figura 27. Concentrações percentuais normalizadas dos produtos da reação de decomposição do 16-ArN ₂ ⁺ com água e Br ⁻ em soluções micelares de C ₁₀ TMA com 170 mM de NaBr, na ausência e em presença de PAA	77
Figura 28. Concentrações percentuais normalizadas dos produtos da reação de decomposição do 16-ArN ₂ ⁺ com água e Br ⁻ em soluções micelares de C ₁₀ TEA com 120 mM de NaBr, na ausência e em presença de PAA	78
Figura 29. Esquema de um agregado micelar mostrando as duas pseudofases e a interface. A camada de Stern contém os grupos cabeça do	

surfactante e ions Br^- . Na pseudofase aquosa, afastado da interface, está o ácido poli(acrílico) 81

Figura 30. Produtos da reação de decomposição do 1-ArN_2^+ em soluções aquosas de 2,6-NaBz, (■) 1-2,6-ArBz, e do 16-ArN_2^+ em presença de 20 mM de 2,6-CTABz + CTACl, cuja razão diclorobenzoato: cloreto é 2:8, (○) 16-2,6-ArBz, (□) 16-ArOH, (Δ) 16-ArCl 83

Figura 31. Produtos da reação de decomposição do 1-ArN_2^+ em soluções aquosas de 2,6-NaBz, (■) 1-2,6-ArBz, e do 16-ArN_2^+ em presença de 20 mM de 2,6-CTABz + CTACl, cuja razão diclorobenzoato: cloreto é 4:6, (○) 16-2,6-ArBz, (□) 16-ArOH, (Δ) 16-ArCl 85

Figura 32. Efeito da [2,6-NaBz + NaCl] sobre a concentração interfacial de $2,6\text{-Bz}^-$ em condições de [2,6-CTABz + CTACl] = 20 mM, em razões $2,6\text{-Bz}^-:\text{Cl}^-$ de (■) 2:8 e (○) 4:6 87

Figura 33. Efeito da [2,6-NaBz + NaCl] sobre a concentração interfacial de água em condições de [2,6-CTABz + CTACl] = 20 mM, em razões $2,6\text{-Bz}^-:\text{Cl}^-$ de (■) 2:8 e (○) 4:6 89

Figura 34. Produtos normalizados da reação de decomposição do 1-ArN_2^+ em soluções aquosas de 3,5-NaBz; (●) 1-3,5-ArBz, e do 16-ArN_2^+ em presença de 10 mM 3,5-CTABz + CTACl; (Δ) 16-ArCl, (○) 16-3,5-ArBz, (□) 16-ArOH 91

Figura 35. Efeito das concentrações de 2,6-CTABz e de 3,5-CTABz sobre as concentrações interfaciais dos seus respectivos contr-íons nos agregados, (○) 2,6-Bz e (■) 3,5-Bz 93

Figura 36. Produtos normalizados da reação de decomposição do 1-ArN_2^+ em soluções aquosas de 2,6-NaBz, repetição da Figura 30, (■) 1-2,6-ArBz, e do 16-ArN_2^+ em presença de 10 mM de 2,6-CTABz + CTACl, nas mesmas condições experimentais da Figura 33; (Δ) 16-ArCl, (□) 16-2,6-ArBz e (○) 16-ArOH 95

Figura 37. Efeito da concentração do surfactante na concentração interfacial de água nos agregados micelares de (○) 2,6-CTABz e de (■) 3,5-

Figura 38. Representação esquemática de uma micela mista de (CTACl + 2,6 e/ou 3,5-CTABz, mostrando as diferentes localizações dos contra-íons aromáticos

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.	Classificação e alguns exemplos de surfactantes	01
Tabela 2.	Valores experimentais e da literatura de cmc para os diferentes dodecilsulfatos preparados	34
Tabela 3.	Parâmetros obtidos a partir dos perfis de condutividade vs. [SDS], em diferentes concentrações de PEO	47
Tabela 4.	Parâmetros obtidos a partir dos perfis de condutividade vs. [LDS], em diferentes concentrações de PEO	49
Tabela 5.	Parâmetros obtidos a partir dos perfis de condutividade vs. [CsDS], em diferentes concentrações de PEO	52
Tabela 6.	Parâmetros obtidos a partir dos perfis de condutividade vs. [TMADS], em diferentes concentrações de PEO	52
Tabela 7.	Efeito da concentração de TMACl sobre cac e cmc em soluções contendo TMADS na ausência e em presença de 100 mM de PEO	60
Tabela 8.	Valores de número de agregação médio estimados na ausência e em presença de 100 mM de PEO a 25 °C, obtidos a partir da inclinação dos gráficos $\ln(I_0/I)$ vs. [MA]	64
Tabela 9.	Valores de k_{obs} em função da concentração de SDS para a reação de hidrólise ácida do BBA em 20 mM de tampão succinato, pH = 5,20, na ausência e em presença de 100 mM de PEO	111
Tabela 10.	Valores de k_{obs} em função da concentração de TMADS para a reação de hidrólise ácida do BBA em 20 mM de tampão succinato, pH = 5,20, na ausência e em presença de 0,05 e 100 mM de PEO	112
Tabela 11.	Valores de k_{obs} em função da concentração de SDS para a reação de hidrólise ácida do BSBA em 20 mM de tampão succinato, pH = 5,20, na ausência e em presença de 20 e 100 mM de PEO	113
Tabela 12.	Área dos picos, produtos observados e produtos normalizados para a reação de decomposição do 16-ArN ₂ ⁺ em presença de [2,6-CTABz + CTACl] = 20 mM, razão 2,6-CTABz:CTACl igual a 2:8	114
Tabela 13.	Área dos picos, produtos observados e produtos normalizados	

	para a reação de decomposição do 16-ArN ₂ ⁺ em presença de [2,6-CTABz + CTACl] = 20 mM, razão 2,6-CTABz:CTACl igual a 4:6	115
Tabela 14.	Área dos picos, produtos observados e produtos normalizados para a reação de decomposição do 16-ArN ₂ ⁺ em presença de [2,6-CTABz + CTACl] = 10 mM	116
Tabela 15.	Área dos picos, produtos observados e produtos normalizados para a reação de decomposição do 16-ArN ₂ ⁺ em presença de [3,5-CTABz + CTACl] = 10 mM	117
Tabela 16.	Área dos picos, produtos observados e produtos normalizados para a reação de decomposição do 1-ArN ₂ ⁺ em solução aquosa de 2,6-NaBz	118
Tabela 17.	Área dos picos, produtos observados e produtos normalizados para a reação de decomposição do 1-ArN ₂ ⁺ em solução aquosa de 3,5-NaBz	119

RESUMO

Foi investigado por condutividade elétrica, o efeito dos contra-íons sódio, lítio, céσιο e tetrametilamônio (TMA^+) na interação com o poli(oxietileno) (PEO) e dodecilsulfatos. Esperava-se um significativo efeito do contra-íon TMA^+ nos perfis de condutividade vs. [surfactante], quando comparado com contra-íons como sódio e lítio. Entretanto, através de parâmetros obtidos dos perfis de condutividade vs. [surfactante], conclui-se que os efeitos de interação são qualitativamente semelhantes. Observou-se que a quantidade de surfactante associada por monomol de PEO é semelhante em todos os casos, independentemente da natureza do contra-íon.

Foi investigado ainda o efeito da [SDS] sobre a hidrólise ácida de n-di-butilbenzaldeído (BBA) e do di-sec-butilbenzaldeído (BSBA) em presença de PEO. Também foi acompanhado o efeito da [TMADS] sobre a hidrólise ácida do BBA. Observou-se que em baixas concentrações dos surfactantes, abaixo da cac e independentemente da natureza do contra-íon, os valores de constante de velocidade observada são semelhantes, na ausência como em presença de PEO. Esta observação implica na formação de pré-agregados micelares. Por medidas de fluorescência, foram medidos os números de agregação dos complexos PEO-dodecilsulfatos. Os resultados reforçam a premissa de que, na região entre cac e psp ocorre a formação de somente complexos. PEO-dodecilsulfatos. Finalmente, os resultados permitiram concluir que a origem da interação polímero-surfactante não reside somente na natureza do contra-íon.

A segunda parte do trabalho fez parte de um projeto de colaboração CNPq/NSF. Foi investigado a composição interfacial de complexos entre o ácido poli(acrílico) (PAA) e os surfactantes brometo de deciltrimetilamônio (C_{10}TMA) e deciltriethylamônio (C_{10}TEA) em presença de NaBr. A estimativa da composição da interface foi feita através da separação e determinação dos produtos da reação de decomposição do 4-n-hexadecil-2,6-dimetilbenzenodiazônio (16-ArN_2^+) e os grupos carboxilatos do PAA. Conclui-se que o polieletrólito está afastado da região interfacial dos agregados.

A sonda 16-ArN_2^+ , também foi usada no mapeamento da concentração de água, de íons Cl^- e dos contra-íons aromáticos 2,6-diclorobenzoato (2,6-Bz) e 3,5-diclorobenzoato (3,5-Bz), em micelas mistas de 2,6-diclorobenzoato (2,6-CTABz) e/ou 3,5-diclorobenzoato de cetiltrimetilamônio (3,5-CTABz) e cloreto de cetiltrimetilamônio (CTACl) em função da concentração de 2,6-Bz e 3,5-Bz. Observou-

se que com o aumento da concentração do contra-íon aromático, em ambos os casos, tanto o 2,6-Bz como o 3,5-Bz, localizam-se entre os grupos cabeça das micelas e rapidamente deslocamos íons Cl^- da interface. Entretanto, a concentração interfacial de 3,5-Bz é maior, quando comparado com a concentração interfacial do 2,6-Bz, nas mesmas condições experimentais. O aumento da concentração de 3,5-Bz ou de 2,6-Bz é acompanhado de decréscimo da concentração interfacial de água. Para o sistema 3,5-Bz, os resultados são concordantes com o fenômeno de crescimento micelar induzido por contra-íons aromáticos.

ABSTRACT

Effects of the counterions, Li^+ , Na^+ , Cs^+ and tetramethylammonium (TMA^+) of dodecyl sulfates on the interaction of poly(ethylene oxide) (PEO) were investigated conductimetrically. Since the main driving forces of the polymer to surfactant binding should be attributed to the counterion effect, then for tetramethylammonium dodecyl sulfate, significant effects on the classical conductivity vs. surfactant profiles should be expected in comparison with Li^+ and Na^+ .

In addition, it was investigated the effect of SDS and TMADS concentration on acid hydrolysis of n-di-butyl benzaldehyde acetal and di-sec-butyl benzaldehyde acetal in the presence of PEO. It was observed that, independently of the nature of the counterion, below the c_{ac} the rate constant values are very similar, in the absence and presence of polymer. This observation can be related with the formation of some kind of pre-aggregates. The results reinforce the hypothesis that in the concentration region between c_{ac} and c_{psp} there are formation of polymer-surfactant complexes only. Finally, the amount of the complexed surfactant per monomol of PEO, does not exhibit differences sufficient to justify the importance of the counterion role in the mechanism of polymer-surfactant interaction.

It was also investigated the interfacial composition of the complexes between the poly(acrylic acid) (PAA) and the surfactants, decyltrimethylammonium bromide and decyltriethylammonium bromide. The estimation of the composition was performed by using a chemical trapping reagent, 4-hexadecyl-2,6-dimethylbenzenediazonium (16-ArN_2^+), to probe the interfacial concentration of water, bromide and the carboxylic group of PAA. The complex aggregate binds 16-ArN_2^+ and it spontaneously decomposes to give a highly reactive unselective aryl cation that is trapped by available nucleophiles. Yields were measured by chromatography HPLC. It was observed that by increasing the surfactant concentration, the interfacial water concentration decreases while the bromide increases. Product from reaction between carboxylic groups and 16-ArN_2^+ was not observed. It was concluded that in these experimental conditions, at high salt amounts, PAA-surfactant complexes become less stable than free micelles then the polymer binding decreases.

The chemical trapping reagent, 16-ArN_2^+ , was also used to probe the interfacial concentration of water, chloride and aromatic counterions such as 2,6-dichlorobenzoate and 3,5-dichlorobenzoate in cetyltrimethylammonium ion micelles as a function of dichlorobenzoate ion concentration. The results showed that both aromatic counterions are

located between the micellar head groups and the chloride ions are quickly removed from the interface because of the high exchange constant. However, the 3,5-dichlorobenzoate increases strongly compared with 2,6-dichlorobenzoate under equivalent conditions. The 3,5-dichlorobenzoate senses a local environment which is less polar than that of the 2,6-dichlorobenzoate. This account indicates that 3,5-dichlorobenzoate is located further into the micelles' core. For 3,5-dichlorobenzoate, the results agree with the micellar growth to prolate ellipsoidal micelles induced by the aromatic counterions.

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

λ	Condutância equivalente do contra-íon
δ	Energia de estabilização termodinâmica do polímero sobre a micela
β	Grau de associação micelar
α	Grau de ionização da micela
ψ_0	Potencial de superfície
τ_0	Tempo de vida do fluoróforo na ausência do supressor
α_1	Grau de ionização dos complexos polímero surfactante
α_2	Grau de ionização da micela em presença de polímero
Δ_H	Deslocamento químico
μL	Microlitros
μV	Microvolt
$[\text{A}]_m$ e $[\text{B}]_m$	Concentração de A e de B na pseudofase micelar
$[\text{A}]_w$ e $[\text{B}]_w$	Concentração de A e de B na pseudofase aquosa
$[\text{Det}]$	Concentração total de surfactante micelizado
$[\text{Q}]$	Concentração do supressor
$[\text{Sal}]$	Concentração molar de sal
1-2,6-ArBz	2,6-diclorobenzoato de 2,4,6-trimetilbenzeno
1-3,5-ArBz	3,5-Diclorobenzoato de 2,4,6-trimetilbenzeno
16-2,6-ArBz	2,6-Diclorobenzoato de 2,6-dimetil-4-n-hexadecilbenzeno
16-3,5-ArBz	3,5-Diclorobenzoato de 2,6-dimetil-4-n-hexadecilbenzeno
16-ArBr	4-n-Hexadecilbromobenzeno
16-ArCl	4-n-Hexadecilclorobenzeno
16-ArF	4-n-Hexadecil-2,6-dimetilfluorbenzeno
16-ArH	4-n-Hexadecil-2,6-dimetilnezeno
16-ArN ₂ ⁺	4-n-Hexadecil-2,6-dimetilbenzenodiazônio
16-ArN ₂ ⁺ BF ₄	4-n-Hexadecil-2,6-dimetilbenzenodiazônio tetrafluorborato
16-ArNH ₂	4-n-Hexadecil-2,6-dimetilanilina
16-ArOH	4-n-Hexadecil-2,6-dimetilfenol
16-ArOMe	4-n-Hexadecil-2,6-dimetilfenil metil éter
1-ArF	2,4,6-Trimetilfluorbenzeno

1-ArH	2,4,6-Trimetilbenzeno
1-ArN ₂ ⁺	2,4,6-Trimetilbenzenodiazônio
1-ArOH	2,4,6-Trimetilfenol
2,6-CTABz	2,6-Diclorobenzoato de cetiltrimetilamônio
2,6-NaBz	2,6-Diclorobenzoato de sódio
3,5-CTABz	3,5-Diclorobenzoato de cetiltrimetilamônio
3,5-NaBz	3,5-Diclorobenzoato de sódio
A	Quantidade de surfactante associada com o polímero no psp
BBA	Acetal de di-n-butil benzaldeído
BSBA	Acetal de di-sec-butil benzaldeído
C ₁₀ TEA	Brometo de deciltriethylamônio
C ₁₀ TMA	Brometo de deciltrimetilamônio
cac	Concentração crítica de agregação
cce	Concentração crítica do eletrólito
cmc	Concentração micelar crítica
CpySal	Salicilato de cetilpiridinium
CsDS	Dodecilsulfato de céσιο
CTABr	Brometo de cetiltrimetilamônio
CTASal	Salicilato de cetiltrimetilamônio
DoTAB	Brometo de dodeciltrimetilamônio
F	Fluoróforo
HPC	Hidroxipropilcelulose
HPLC	Cromatografia líquida de alta pressão
I	Intensidade fluorescente em presença do supressor
I ₀	Intensidade fluorescente na ausência do supressor
I _t	Intensidade fluorescente depois de um tempo t
k _{2m}	Constante de velocidade da reação de segunda ordem na pseudofase micelar
k _{2w}	Constante de velocidade da reação de segunda ordem na pseudofase aquosa
k _{obs}	Constante de velocidade observada
k _q	Constante de velocidade de supressão

$K_{X?Y}$	Constante de troca iônica
LDS	Dodecilsulfato de lítio
M	Molar
m	Números de contra-íons ligados à micela
MA	Metilantraceno
mM	Milimolar
n	Cabeças iônicas do monômero micelizado
N	Número de agregação
Na ₂ DeP	Decilfosfato de sódio
NaDeP	Decilhidrogenofosfato de sódio
nm	Nanometros
PAA	Ácido poli(acrílico)
PEO	Poli(óxietileno)
PIE	Modelo de pseudofase de troca iônica
PM	Peso molecular
p-NPD	p-Nanoxifenildioxolano
PPO	Poli(óxipropileno)
psp	Ponto de saturação do polímero
PVA	Poli(vinilacrílico)
PVP	Poli(vinil-pirrolidona)
RMN ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono 13
RMN ¹ H	Ressonância magnética nuclear de próton
Ru(bipy) ₃ ⁺²	(2,2-bipiridil)rutênio II
S ₁ e S ₂	Coefficientes angulares das curvas nos gráficos de condutividade elétrica vs. [surfactante], acima e abaixo da cmc, respectivamente
S ₃	Coefficiente angular da curva nos gráficos de condutividade elétrica vs. [surfactante] em presença de polímero, acima do psp
SDeS	Decilsulfato de sódio
SDS	Dodecilsulfato de sódio
S _w ^{Bz}	Seletividade da reação de decomposição do sal de diazônio, diclorobenzoato em relação à H ₂ O
t	Tempo

THF	Tetrahidrofurano
TMACl	Cloreto de tetrametilamônio
TMADS	Dodecilsulfato de tetrametilamônio
TTABr	Brometo de tetradeciltrimetilamônio
UV	Ultravioleta
X_m	Contra-íon reativo na pseudofase micelar
X_w	Contra-íon reativo na água
Y_m	Contra-íon não reativo na pseudofase micelar
Y_w	Contra-íon não reativo na água
$z-Ar^+$	Cátion arildiazônio

Capítulo I

Introdução

1. INTRODUÇÃO.

1.1 - Micelas.

Surfactantes são moléculas anfipáticas que possuem duas regiões bem distintas, uma região hidrofóbica composta por cadeias alquílicas e outra região hidrofílica composta por grupos polares. A região hidrofóbica pode ser de diferentes tamanhos e até mesmo conter mais de um grupamento alquílica^{1,2}. Dependendo da natureza do grupo hidrofílico, os surfactantes são classificados em catiônicos, aniônicos, não-iônicos e zwitteriônicos. A região polar ou hidrofílica da molécula pode ser positiva ou negativamente carregada dando origem a surfactantes catiônicos ou aniônicos respectivamente. Para os não-iônicos, a região hidrofílica é geralmente constituída por grupos poli(oxietilênicos) ou também por grupos sulfóxidos. Alguns exemplos estão listados na Tabela 1. A região hidrofóbica é constituída por cadeias alquílicas geralmente de 8 a 18 átomos de carbono, que podem ser ramificadas ou não. Existem, também surfactantes com dupla cadeia alquílica, comumente chamados de birrabados.

Tabela 1. Classificação e alguns exemplos de surfactantes.

Surfactante	Estrutura	Classificação
Dodecilsulfato de sódio	$C_{12}H_{25}OSO_3^- Na^+$	Aniônico
Brometo de dodecil trimetilamônio	$C_{12}H_{25}(CH_3)_3N^+ Br^-$	Catiônico
Decilmetil Sulfóxido	$C_{10}H_{21}SOCH_3$	Não-iônico
N-Hexadecil-N,N-dimetil amôniopropano sulfonato (sulfobetaina)	$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2(CH_2)_3SO_3^-$	Zwitteriônicos

Em soluções aquosas bastante diluídas, os surfactantes iônicos comportam-se como eletrólitos fortes. Algumas das moléculas podem ser adsorvidas na superfície da solução (na interface ar-água). Em concentrações maiores, ocorre a formação de agregados chamados micelas, as quais são estruturados de tal forma que as partes hidrofóbicas juntam-se para formar uma região na qual a água, é excluída. Já a parte hidrofílica permanece na região externa do agregado em contato com a água. Uma significativa fração de contra-íons permanece fortemente ligada na interface, desse modo, a forte repulsão entre os grupos cabeças das moléculas é bastante reduzida.

A auto-associação de anfífilicos formando micelas, em solução aquosa, é um processo cooperativo envolvendo equilíbrio dinâmico (Figura 1) que é determinado pelo balanço entre as forças atrativas e hidrofóbicas; no caso de micelas iônicas, de forças repulsivas entre os grupos hidrofílicos.

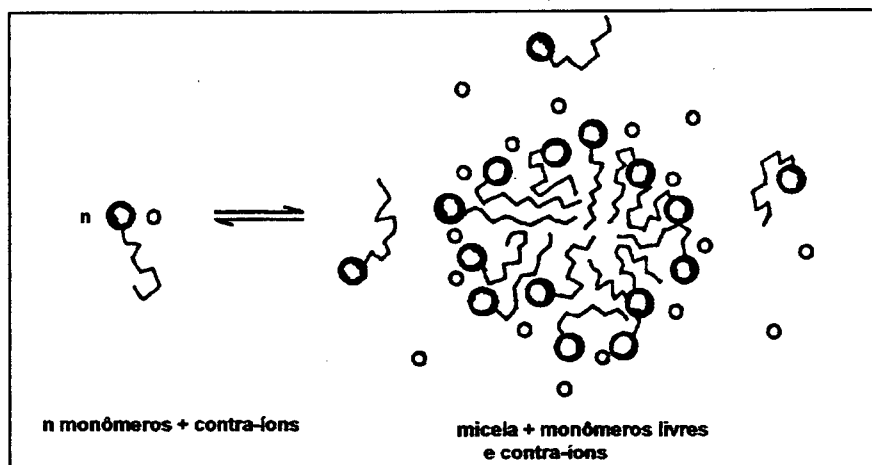


Figura 1. Representação esquemática do processo de formação da micela.

As micelas iônicas apresentam a camada de Stern composta pelos grupos de cabeça, água e os contra-íons, suficientes para neutralizar parcialmente a carga residual da superfície. O grau de associação micelar (β) é definido como a razão entre o número de contra-íons ligados na mesma micela (m) e o número de monômeros na micela. O grau de ionização da micela³ (α) é definido como $1-\beta$. Existem muitos métodos que podem ser utilizados para determinar α . Os mais utilizados são os condutimétricos e os potenciométricos⁴⁻⁶.

A micela é formada numa estreita faixa de concentração chamada de concentração micelar crítica (cmc) sendo uma propriedade característica de cada surfactante. A propriedade física, usada para medir cmc muda bruscamente ao atingir a cmc, exemplos podem ser vistos

na Figura 2. A cmc depende da hidrofobicidade da cadeia carbônica, da natureza do grupo polar, da natureza do contra-íon e de aditivos presentes.

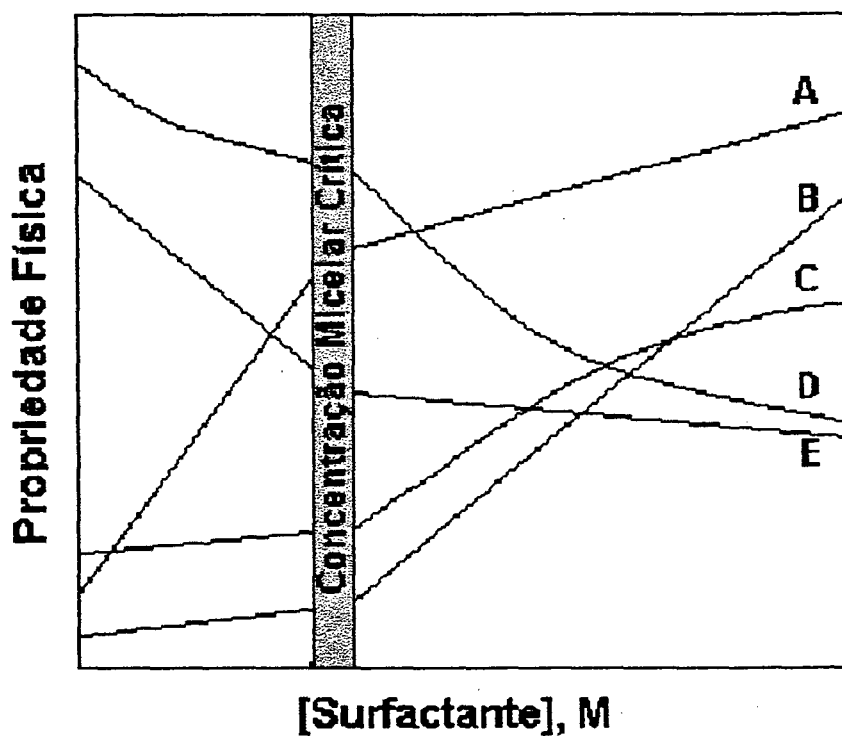


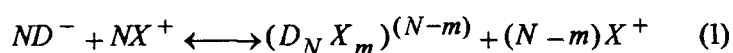
Figura 2. Gráficos típicos de medidas de propriedades físicas em função da concentração do surfactante mostrando a repentina mudança da propriedade física que ocorre na concentração micelar crítica. (A) Pressão Osmótica, (B) Solubilização, (C) Ressonância Magnética Nuclear, (D) Condutividade Equivalente, (E) Tensão Superficial.

1.2 – Estrutura das Micelas.

A estrutura de micelas tem sido objeto de controvérsias, embora muitos pesquisadores concordem com uma forma aproximadamente esférica, em concentrações de surfactante que não exceda a cmc^5 . Em soluções concentradas, diferentes formas podem ser encontradas e identificadas.

O modelo de ação das massas e o modelo de pseudofase são os mais usados no tratamento do fenômeno de micelização^{4,5}.

O modelo de ação das massas considera que os monômeros de surfactante e as micelas estão em equilíbrio dinâmico, descrito por uma constante de equilíbrio, conforme Equação 1,



onde D^- representa o monômero e N o número deles; X^+ representa o contra-íon e m é o grau de dissociação da micela. As micelas monodispersas são representadas por $(D_n X_m)^{(N-m)}$.

A cmc é considerada como a concentração na qual aparece monômeros na forma micelar, uma vez que, a solubilidade dos agregados micelares é maior do que a dos monômeros. Neste modelo, a definição de ponto de Kraft representa a temperatura na qual a solubilidade do surfactante é igual à $cmc^{1,4,7}$.

Já no modelo de pseudofase, a micela é tratada como uma fase separada e sua formação é considerada como se fosse um fenômeno de separação de fase. A cmc é considerada como a concentração de saturação do surfactante em seu estado monomérico e a micela constitui-se uma pseudofase separada. Acima da cmc , ocorre um equilíbrio definido por uma constante de troca de monômeros entre as fases aquosa e micelar. O ponto de Kraft é visto como a temperatura na qual o surfactante sólido hidratado, as micelas e uma solução saturada de monômeros estão em equilíbrio a uma dada pressão⁸. A concentração de monômeros não-associados é considerada constante e igual à cmc .

* O modelo de pseudofase permite a interpretação de importantes propriedades das micelas como solubilização e distribuição de contra-íons entre as pseudofases. Entretanto, propriedades micelares que dependem do tamanho e forma da micela tais como, interações intermicelares e aumento do tamanho em altas concentrações de surfactante, não podem ser tratadas por este modelo. O tratamento de Tanford⁸ permite prever a forma da micela em função do número de agregação e descrever a formação de sistemas coloidais como bicamadas^{1,9}. Segundo Stigter¹⁰, a micela é uma esfera rígida de superfície lisa formada por

três regiões distintas: núcleo, camada de Stern e a camada difusa de Gouy-Chapman (Figura 3). O núcleo é uma região hidrofóbica de raio aproximadamente igual ao comprimento da cadeia hidrocarbônica quando totalmente estendida. Entre a superfície e o núcleo estaria a camada de Stern contendo n cabeças iônicas do monômero micelizado, $(1-\alpha)n$ contra-íons ligados, além de água de hidratação. O modelo de Stigter¹⁰ propõe que na camada de Stern, tanto o substrato orgânico como os contra-íons, apresentam, com o decréscimo da concentração de contra-íons hidrofílicos, um potencial elétrico invariável, ou seja, o potencial elétrico independe da força iônica. Pode-se afirmar que α não é sensível às mudanças de força iônica da solução micelar ou da concentração de surfactante¹¹. Esta última afirmação constitui uma das suposições fundamentais na aplicação da teoria de pseudofase de troca iônica¹².

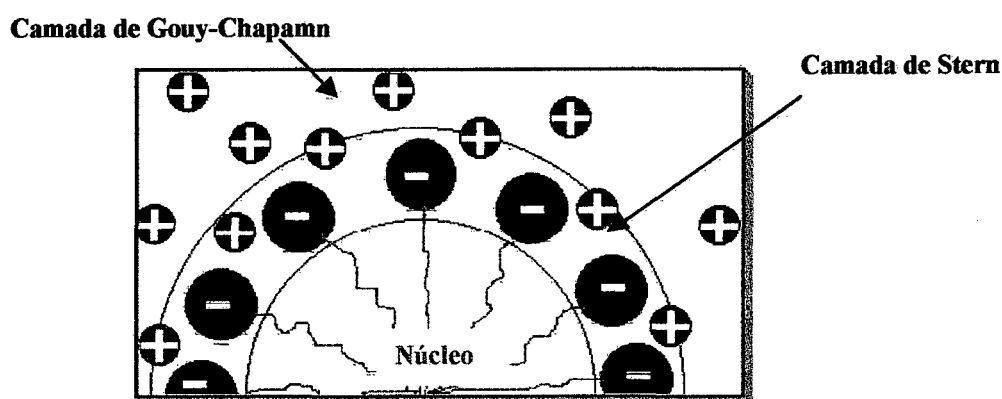
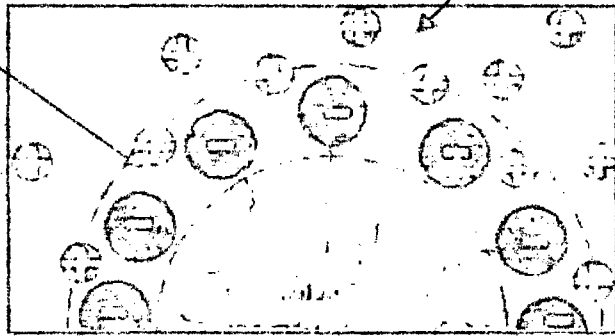


Figura 3. Esquema estrutural de uma micela aniônica segundo Stigter.

Segundo Hartley¹³, a micela é esférica e as cadeias hidrocarbônicas estão situadas no interior da micela com distribuição casual. As cabeças polares são forçadas a ficarem na superfície, resultando numa estrutura um pouco esférica e com alguma rugosidade na superfície.

Menger¹⁴ propôs um modelo (Figura 4) com importantes diferenças em relação ao clássico modelo de Hartley. Segundo Menger, a micela teria uma forma aproximadamente esférica, superfície áspera e a camada de Stern é pobremente definida. A superfície apresenta protuberâncias e canais que podem acomodar diferentes substratos e ainda prediz alguma penetração de água.

Os modelos de Fromherz¹⁵, com estrutura de monômeros reunidos em blocos cubóides e de Dill-Flory¹⁶, com o núcleo organizado de forma semelhante à estrutura de uma rede



cristalina e com superfície lisa, divergem bastante do modelo de Menger¹⁴, especialmente em relação à penetração da água e flexibilidade da cadeia hidrocarbônica.

Apesar do número variado de modelos, ainda existe uma controvérsia sobre a estrutura micelar exata, porém, a maioria dos pesquisadores concordam que a forma mais aproximada

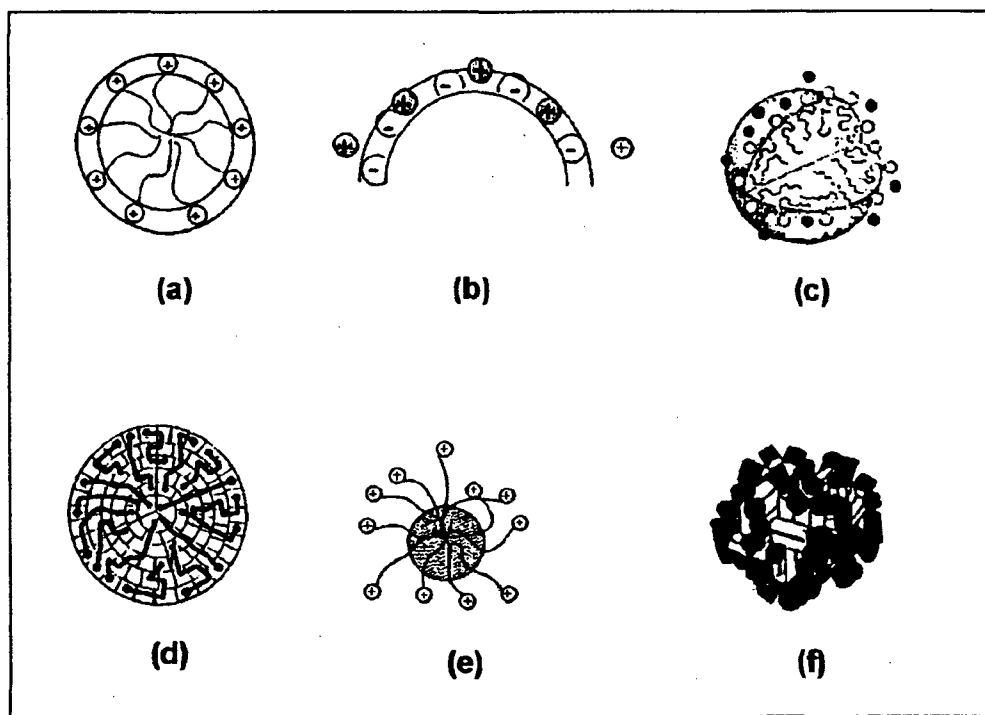


Figura 4. Representação convencional de vários modelos de estruturas micelares segundo: (a) Hartley; (b) Stigter; (c) Gruen; (d) Dill-Flory; (e) Menger; (f) Fromherz.

seria esférica com as cadeias hidrocarbônicas dispostas de forma radial, embora com alguma desorganização, conferindo ao núcleo uma natureza líquida³. Para muitos a água pode penetrar até nos quatro primeiros grupos metilênicos próximos ao grupo cabeça e existe também uma interação entre as moléculas de água e os contra-íons na camada de Stern. A dupla camada de Gouy-Chapman contém os contra-íons dissociados e estende-se até na fase aquosa.

1.3 – Catálise Micelar.

O termo catálise micelar surgiu para definir uma área de conhecimento relacionada com fenômenos de aceleração da velocidade de reações químicas produzida por colóides em

solução aquosa, particularmente micelas. Muitos pesquisadores tem esforçado-se na busca de sistemas com agregados que produzissem aceleração da velocidade de reações e, se possível, sistemas que pudessem ser utilizados como modelo de catálise enzimática. Reações de substratos orgânicos em micelas com íons ou co-íons de mesma carga do surfactante são inibidas. Portanto, a comparação das constantes de velocidade de segunda ordem, medidas nas fases aquosa e micelar, k_{2w} e k_{2m} , respectivamente, não fornece nenhuma informação relacionada com o mecanismo da reação¹⁷.

Qualitativamente, dois fatores importantes afetam a velocidade das reações químicas que são as variações da concentração local dos reagentes na pseudofase micelar e a da polaridade do microambiente micelar onde as espécies reagem. O efeito da concentração local é atribuído ao aumento da concentração dos reagentes no pequeno volume da pseudofase micelar, devido à tendência dos substratos hidrofóbicos de solubilizarem-se na fase e à capacidade de atrair íons na superfície da micela. Os efeitos de orientação do substrato e possíveis interações eletrostáticas poderiam ajudar na estabilização de intermediários.

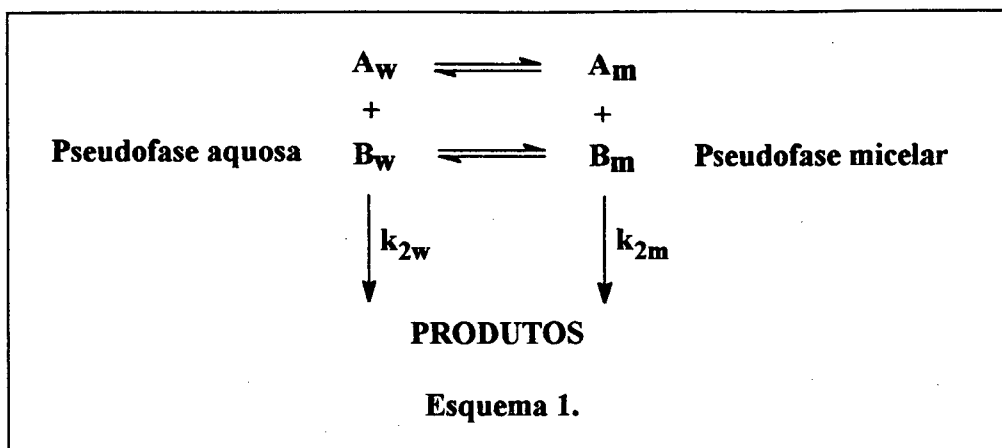
A velocidade total da reação depende da concentração local dos reagentes em cada pseudofase. A situação é mais simples, por exemplo, para reações unimoleculares ou reações de hidrólise onde os efeitos são melhores entendidos em termos do mecanismo de reação e das propriedades da região interfacial.

1.4 – Modelo de Pseudofase.

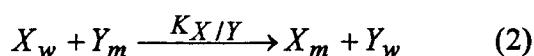
Vários modelos estão descritos na literatura na tentativa de quantificar os efeitos micelares sobre a velocidade das reações químicas. Surgiram alguns modelos cinéticos, como o de Menger e Portnoy¹⁸, Bunton¹⁹, Berezin e Martinek²⁰, Romsted¹¹ e o de Quina e Chaimovich¹².

Os tratamentos cinéticos baseiam-se no modelo de pseudofase, primeiramente proposto por Berezin e Martinek²⁰, que consideram que ocorre uma distribuição efetiva dos reagentes entre as pseudofases aquosa e micelar (Esquema 1). A reatividade é expressa pela soma das contribuições das reações que ocorrem em ambas as pseudofases.

O modelo cinético proposto por Romsted¹² considera que a camada de Stern está saturada de contra-íons hidrofílicos, sendo que o grau de ionização α relaciona-se com a distribuição do contra-íon entre as fases micelar e aquosa e ainda considera o número de contra-íons ligados $(1-\alpha)$ em função da concentração do detergente e da força iônica.



O modelo de pseudofase de troca-iônica assume que a pseudofase micelar comporta-se como uma resina de troca iônica, conforme a Equação 2, onde X e Y representam o íon adicionado e o contra-íon do surfactante, respectivamente.



O modelo desenvolvido por Romsted¹¹ não permite analisar reações em meios tamponados. Quina e Chaimovich¹² desenvolveram um tratamento com base no modelo de troca iônica de Romsted, que permite analisar adequadamente os efeitos interfaciais sobre a velocidade das reações em sistemas tamponados ou não, com substratos neutros e ainda com os de carga oposta à micela, além de diferentes condições experimentais, tais como efeito salino e o da concentração de surfactante.

A expressão da velocidade da reação é dada pela seguinte equação:

$$\text{Velocidade} = k_{obs}[S_T] = k_2[A_T][B_T] = k_{2w}[A_w][B_w] + k_{2m}[A_m][B_m] \quad (3)$$

onde k_2 refere-se à constante de velocidade de segunda ordem. Conforme o modelo de pseudofase de troca iônica (PIE), a constante de velocidade de primeira ordem (k_{obs}), entre um substrato orgânico e um íon de carga igual ao da cabeça do anfifílico, é dada pela equação 4:

$$k_{obs} = \frac{[X]_T \{ (k_{2m}/\bar{V})(K_S K_{X/Y} ([Y]_m/[Y]_w)) \} + k_{2w}}{(1 + K_S[D_N])(1 + K_{X/Y}([Y]_m/[Y]_w))} \quad (4)$$

onde K_S é a constante de ligação de um substrato neutro na micela. O subscrito T refere-se à

concentração total e $[X]$ e $[Y]$ representam as concentrações molares do íon reagente e do contra-íon do surfactante respectivamente. Quando $K_{X/Y}$ for igual à unidade:

$$[Y]_m/[X]_w = [Y]_w/[X]_m \quad (5)$$

será dado, então:

$$k_{obs} = \frac{[X]_T \{ (k_{2m}/\bar{V})(K_S([X]_m/[X]_w)) \} + k_{2w}}{(1 + K_S[D_n])(1 + [X]_m/[X]_w)} \quad (6)$$

Embora este modelo já tenha sido aplicado com sucesso para um grande número de reações catalisadas por micelas, ele apresenta falhas em determinadas condições experimentais²¹. O modelo também já foi adaptado para interpretar a reatividade em diferentes condições experimentais, inclusive em sistemas mais complexos como microemulsões²², vesículas²³, misturas de surfactantes²⁴ e complexos polímero-surfactante²⁵.

1.5 - Interação polímero-surfactante.

Interações entre surfactantes iônicos e polímeros neutros hidrossolúveis têm sido tema de intensa investigação nas últimas décadas com finalidades de identificar em solução as propriedades físicas e químicas, acompanhadas de possíveis mecanismos que interpretem a associação do surfactante sobre o polímero. Questionamentos são feitos com relação à natureza da estabilização da interação entre o surfactante e o polímero.

Os principais interesses sobre estudos de associação polímero-surfactante são o de mimetizar sistemas biológicos, como em interações proteína-membrana, e o de identificar propriedades que justifiquem aplicações industriais, tais como em preparação de tintas, solubilização de corantes, em cosméticos, fármacos e alimentos²⁶. Várias técnicas estão descritas na literatura a fim de examinar os agregados formados em misturas. Viscosimetria, diálise, tensão superficial e condutimetria são as mais comuns. Cabane²⁷ introduziu a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) ¹³C no estudo de interação polímero-surfactante.

O primeiro trabalho que definiu as propriedades clássicas de um sistema misto polímero-surfactante foi o de Jones²⁸, em 1967. Jones estudou o sistema poli(oxietileno)

(PEO) e dodecilsulfato de sódio (SDS), e, desde então, é o que tem sido mais estudado. Em titulações condutimétricas e tensiométricas de misturas de PEO e SDS, os perfis exibem duas inflexões características. A primeira denominada de concentração crítica de agregação (cac), é atribuída ao início da ligação do surfactante ao polímero. A concentração de surfactante onde ocorre a cac, usualmente, é menor do que a concentração micelar crítica, quando na ausência de polímero (Figura 5). Muitos pesquisadores, incluindo Jones, demonstraram que a cac independe da concentração de polímero²⁶⁻²⁹. A saturação do polímero é observada por uma segunda inflexão que é denominada de ponto de saturação do polímero (psp), que depende linearmente da concentração dele. Acima do psp, aceita-se que micelas aquosas normais são formadas e estão em equilíbrio com os complexos polímero-surfactante.

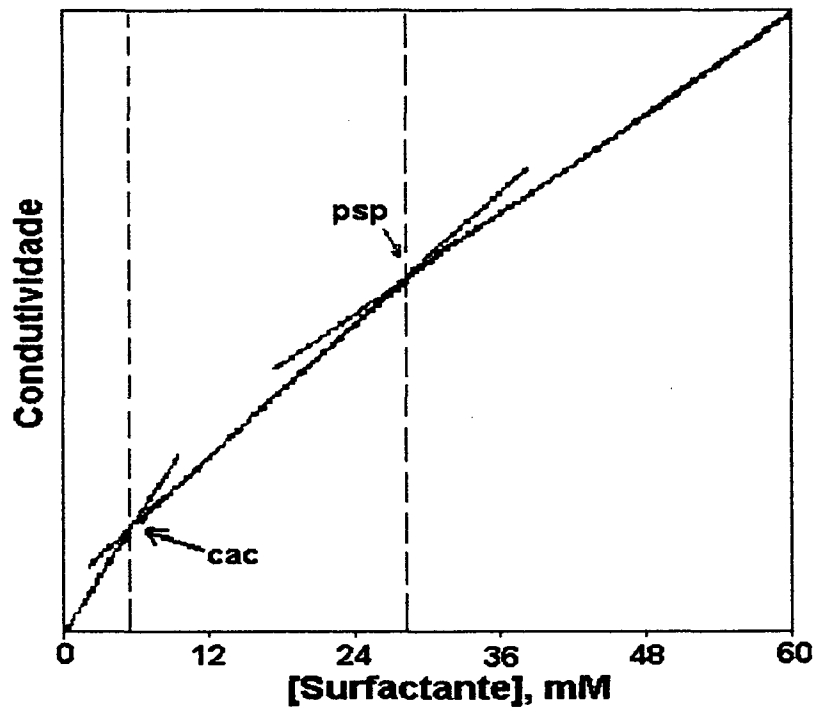


Figura 5. Perfil de condutividade vs. concentração de surfactante enfatizando os dois pontos de descontinuidade denominados de cac e psp, numa concentração fixa de polímero.

1.6 – Modelos de interação polímero-surfactante.

Diferentes modelos foram sugeridos com intuito de explicar o mecanismo de interação entre polímeros neutros hidrossolúveis e surfactantes. Complexos polímero-surfactante são estabilizados por interações hidrofóbicas entre as unidades metilênicas do polímero e os grupos alquila do surfactante, por interações entre os grupos éteres do polímero, entre os grupos cabeça do surfactante e por interações na interface do complexo²⁷⁻²⁹.

Já em 1977, Schwuger²⁹ apresentou o primeiro modelo para explicar o mecanismo de interação entre PEO e SDS. Schwuger observou que, aumentando o pH de soluções contendo PEO e SDS, a diferença em concentração entre cac e psp diminuía linearmente, indicando que a quantidade de surfactante ligado ao polímero também diminuía. Sugeriu, então, que os átomos de oxigênio do polímero estariam parcialmente protonados, criando, então, um centro de carga parcialmente positivo, favorecendo desse modo a adsorção do ânion sulfato do monômero, concomitantemente com interação hidrofóbica entre os grupos metilênicos do polímero e os grupos alquilas do surfactante. Para dar suporte à idéia de que a interação hidrofóbica era importante, Schwuger repetiu os mesmos experimentos feitos com PEO utilizando um polímero mais hidrofóbico, o poli(oxipropileno) (PPO), e observou um significativo aumento na interação.

Lissi³⁰ e col. investigaram o efeito de diferentes cátions na interação SDS-PEO e demonstraram que sódio, potássio, rubídio e cézio interagem mais fortemente do que lítio. Estes resultados são consistentes com o modelo proposto por Schwuger referente à formação de sítios positivos.

Cabane²⁷ realizou experimentos de ressonância magnética nuclear de ¹³C (RMN) e concluiu que a interação ocorria na interface do complexo e os monômeros hidratados do polímero, mas sugeriu a inexistência de penetração dos segmentos hidrofóbicos do polímero no interior do agregado. Contrariamente, Nagarajan³¹ e Ruckenstein³² sugeriram que as interações ocorriam através dos grupos cabeças e que segmentos metilênicos de PEO poderiam estar localizados no interior da micela.

Recentemente Bowers³³ e col. propuseram, em fase gasosa, a conformação de polímeros cationizados por íons sódio. O modelo com PEO (nove monômeros de oxietileno) indica que a estrutura de menor energia tem sódio solvatado pela cadeia polimérica com sete átomos de oxigênio. Os autores também enfatizam a importância do metal ou H⁺ como cátion na determinação da conformação na fase gasosa de moléculas como proteínas e peptídeos.

Dubin³⁴ e col. investigaram, em soluções contendo PEO e SDS, o efeito de diferentes cátions, Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , acompanhando a solubilização de corantes e por medidas de espalhamento de luz. Os autores concluíram que as diferentes constantes de troca entre $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ e Na^+/Li^+ determinariam a extensão das intensidades das interações. Sugeriram, então, que a interação seria extremamente dependente da natureza do cátion sendo $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ \gg \text{NH}_4^+$. Mais recentemente, Dubin³⁵ e col. investigaram a interação entre PEO e dodecilsulfato de lítio (LDS) por espalhamento de neutron e diálise. Os experimentos de diálise mostraram que os agregados comportavam-se semelhantemente a polieletrólitos e, os resultados obtidos por espalhamento de neutron, mostraram que os complexos são intermoleculares. Propuseram que o cátion interagiria simultaneamente com a micela através de forças eletrostáticas e, com o polímero, via coordenação de um complexo (Figura 6).

O cátion na dupla camada coordenaria com o polímero para formar um pseudopolicátion, e, então, induzindo eletrostaticamente a ligação do monômero à cadeia polimérica.

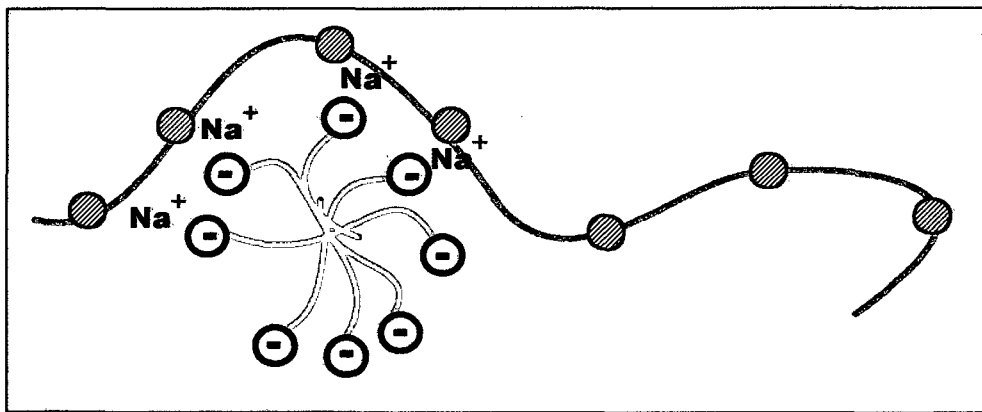
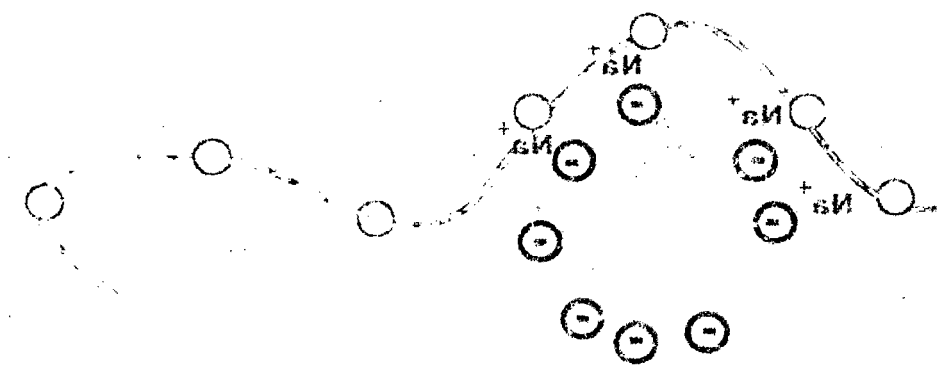


Figura 6. Modelo proposto por Dubin para ilustrar o mecanismo de ligação do surfactante ao polímero mostrando a ligação simultânea do cátion com o agregado micelar e com o polímero.

1.7 - Efeito do grupo cabeça na interação polímero-surfactante.

Um dos critérios para a existência da interação polímero-surfactante é a depressão no valor da cmc. Um dos pontos mais intrigantes do mecanismo de interação polímero-surfactante é a influência do grupo polar do surfactante na estabilização do complexo polímero-surfactante. Engberts e Brackman³⁶ investigaram a interação entre PEO (Peso



Molecular, $PM=10000$ e 20000) com decilhidrogenofosfato de sódio (NaDeP) e, com base no critério de depressão da cmc induzida pelo polímero, concluíram que a interação era negligenciável. Existia, no entanto, um pequeno efeito de associação com PEO 20000. Concluíram ainda que o polímero deveria ter um peso molecular mínimo para ocorrer interação. Entretanto, a depressão da cmc, induzida pelo polímero, foi observada quando o surfactante era o decilsulfato de sódio (SDeS). A diferença na ligação entre os grupos sulfato e fosfato deveria ser atribuída às pontes de hidrogênio intermoleculares dos grupos fosfatos, desfavorecendo a penetração dos segmentos do polímero na superfície da micela. Engberts repetiu os mesmos experimentos feitos com o NaDeP para o decilfosfato de sódio (Na_2DeP), porque assim não se esperaria formação de pontes de hidrogênio. No entanto, os resultados obtidos foram diferentes daqueles esperados, isto é, não foi observado qualquer tipo de interação. Concluíram, então, que a forte hidratação das cabeças dos monômeros de fosfato, quando com carga igual a 2, estariam fortemente hidratadas, impedindo, assim, a aproximação do polímero.

Recentemente Zanette e Lima³⁷, também investigaram o comportamento do grupo polar do surfactante no mecanismo de interação entre PEO e misturas de surfactantes, NaDeP e SDS. Os dados de condutividade vs. $[NaDeP]$, na ausência de SDS, não exibiam o perfil característico tal como quando com SDS (Figura 5). Entretanto, quando em misturas de SDS e NaDeP, o perfil era característico como aquele da Figura 5, com o aparecimento das duas inflexões clássicas, atribuídas ao cac e psp.

O modelo proposto por Dubin³⁵ sugere que o mecanismo de interação é coordenado pelo cátion para formação de um pseudopolication e, conseqüentemente, a formação do complexo. Dubin também evidenciou que a natureza da ligação é extremamente dependente do tipo de cátion. Tanto Engberts quanto Zanette observaram que não existe nenhuma interação entre NaDeP e PEO, portanto, o modelo proposto por Dubin falha neste caso, já que o cátion para SDS e NaDeP é o mesmo. Acrescenta-se à discussão o fato de que já foi demonstrado que misturas SDS-NaDeP tem um comportamento de uma solução ideal³⁸. Desse modo, seria lógico afirmar que não existe uma única força responsável pela ligação mas, provavelmente o fenômeno da ligação é resultante de um conjunto, tais como hidrofóbicas, hidrofílicas e interações iônicas.

1.8 - Surfactante Aniônico vs. Catiônico.

Vários autores têm discutido a expressiva diferença que existe entre os comportamentos dos surfactantes aniônicos e catiônicos em interações com polímeros neutros, especificamente com PEO e PVP. Com poucas exceções, surfactantes catiônicos exibem uma pequena interação quando comparados com surfactantes aniônicos de mesma cadeia alquílica. Por exemplo, brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) não mostra interação efetiva com PEO e tampouco com PVP. Nagarajan³¹ propôs que a falta de afinidade é devido ao grande volume dos grupos polares do surfactante que reduziriam o acesso do polímero na superfície das micelas catiônicas. Shirahama³⁹ notou que o cloreto de dodecilamônio interagiu com poli(vinilacrílico) (PVA) mais fortemente do que com cloreto de dodecilpiridínio. Esta diferença, em concordância com a teoria de Nagarajan, foi atribuída às diferenças nos tamanhos dos grupos polares dos surfactantes.

Uma segunda justificativa, é com relação ao polímero. Segundo Dubin³⁵, polímeros como PEO e PVP podem ser cationizados e formar um pseudopolication, portanto, induzir repulsão eletrostática com surfactantes catiônicos e aproximar os aniônicos. Engberts e Brackman³⁶ sugeriram que um fator importante é a hidratação do grupo cabeça. Como, surfactantes catiônicos são muito mais hidratados do que aniônicos³⁶, deste modo existiria uma interface ou camada de hidratação que impediria a aproximação do polímero. Esta idéia pode ser suportada pelo fato que a interação entre micelas de decilfosfato de sódio e PEO tornam-se mais fracas quando aumenta-se a carga superficial da micela. A desidratação, segundo Engberts, requer muita energia.

1.9 – Fatores que afetam as interações polímero-surfactante.

A adição de sais inorgânicos a solução contendo polímero e surfactante, geralmente induz a diminuição da cac. Ocorre, neste caso, um aumento na faixa de concentração entre cac e psp. Murata e Arai⁴⁰ encontraram uma relação linear no gráfico $\ln cac$ versus $\ln [Na^+]$ para o sistema PVP-SDS (Figura 7). Como pode ser observado através das inclinações das retas, os efeitos causados sobre cac e cmc são análogos. Outra observação importante, é que a diferença entre cac e psp aumenta com o aumento da [Sal], entretanto o psp permanece insensível à concentração de sal.

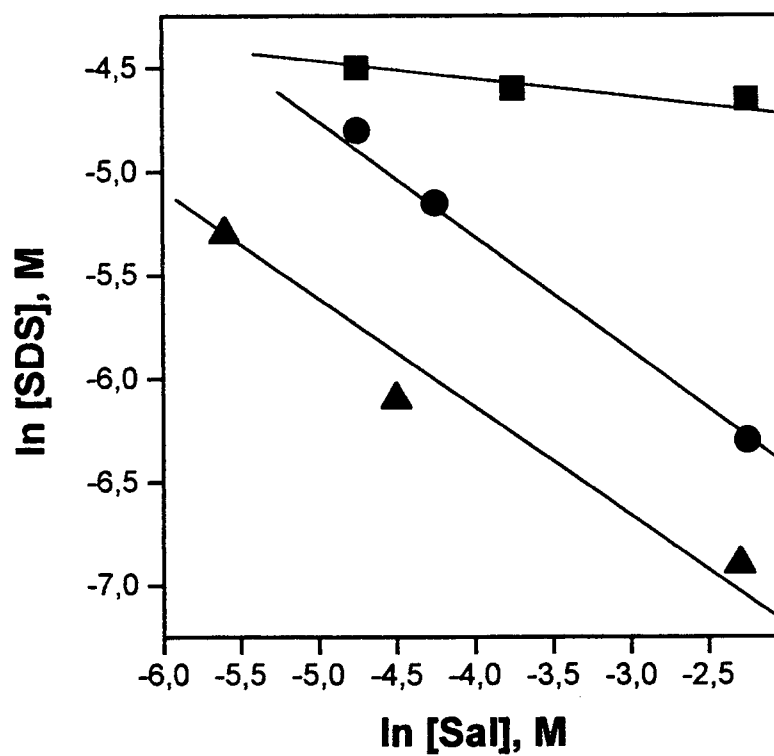


Figura 7. Relação logarítmica dos parâmetros (■) psp, (▲) cac e (●) cmc com a concentração de sal para o sistema SDS-PEO.

Os parâmetros cac , psp e cmc podem ser relacionados através da seguinte equação:

$$\ln X = K_g \ln C_{sal} + k \quad (7)$$

onde X representa o parâmetro em consideração e C_{sal} é a concentração salina do meio. K_g e k são constantes características para cada sistema. Cabane e Duplessix⁴¹, na ausência de sal, encontraram um aumento na razão da ligação de SDS e PEO, de 0,25 na ausência para 0,85 em 400 mM de NaBr. Este pronunciado aumento da ligação foi atribuído ao aumento da faixa de concentração entre cac e psp , principalmente pelo pronunciado decréscimo de cac , indicando que a associação começa em concentrações muito menores de surfactante.

Num trabalho mais recente, Zanette e Minatti⁴² também estudaram o efeito salino sobre cac e psp em misturas de SDS e PEO. Foi investigado detalhadamente o efeito de NaCl em diferentes concentrações de PEO (Figura 8). Surpreendentemente, observaram que as correlações lineares obtidas, psp vs. [PEO], em diferentes concentrações de sal convergiam em 35 mM da [PEO] (Figura 8). Abaixo desta concentração de polímero, um aumento na concentração de sal induzia a diminuição do segundo ponto de descontinuidade, contrariando os resultados observados por Murata e Arai⁴⁰.

Assim, como um aumento da temperatura das soluções contendo surfactante desfavorece o processo de micelização, o mesmo ocorre com a formação dos complexos polímero-surfactante²⁶. Um aumento na temperatura, cac aumenta e psp diminui, indicando que a diferença entre cac e psp diminui, ou seja, a quantidade de surfactante complexada com o polímero diminui. Badahur⁴³ demonstrou que aumentando-se a temperatura de soluções contendo polímero e surfactante, o valor de psp decresce expressivamente (Figura 9). Este efeito que demonstra a importância das forças hidrofóbicas no processo de interação. O comprimento da cadeia carbônica também é um fator importante no fenômeno de interação. Numa série homóloga, por exemplo, a concentração inicial de ligação diminui com o aumento do número de carbonos (n) do surfactante. Murata e Arai⁴⁰ sugeriram a seguinte relação linear entre o $\log cac$ e n ,

$$\ln cac = \frac{nw}{kT} + C \quad (8)$$

onde k é a constante de Boltzman e w é uma característica, que depende de cada sistema,

expresso em unidades de energia. Para o sistema PVP-SDS eles encontraram um valor de $-1,1$ kT , que corresponde à energia necessária, por CH_2 , para transferir o surfactante da fase aquosa para o complexo.

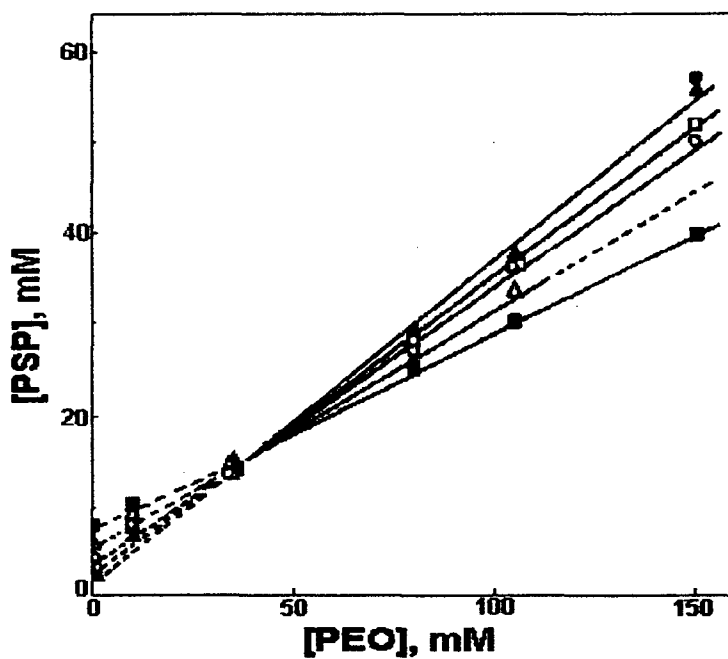


Figura 8. Variação do psp em função da concentração de PEO nas seguintes [NaCl]: (■) 10 mM; (Δ) 20 mM; (O) 30 mM; (□) 40 mM e (●) 45 mM. As linhas tracejadas são extrapolações⁴².

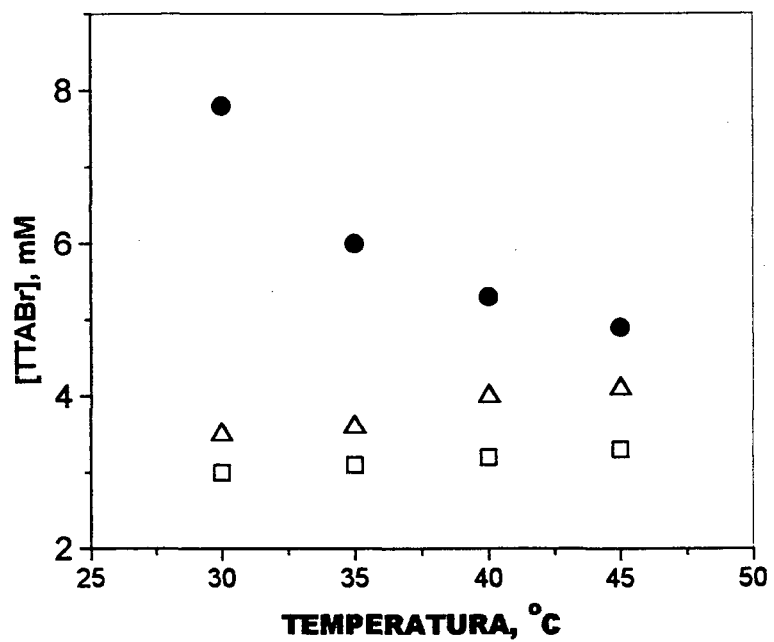


Figura 9. Efeito da temperatura sobre a (Δ) cmc do brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTABr), e sobre (\square) cac e (\bullet) psp em mistura de TTABr e o copolímero 39 (copolímero formado por óxido de estireno e etileno).

1.10 - Número de agregação dos complexos polímero-surfactante.

O número de agregação (N) é um parâmetro importante na caracterização de agregados formados pela interação polímero-surfactante. Um dos métodos mais utilizados na determinação do número de agregação é o método de supressão de fluorescência. Originalmente os métodos foram desenvolvidos para sistemas micelares e mais tarde foram adaptados para determinar número de agregação para os complexos polímero-surfactante⁴⁴. O método baseia-se na supressão de uma sonda luminescente por um supressor hidrofóbico. A adição de um supressor (Q) à uma solução contendo uma quantidade conhecida de surfactante e uma pequena quantidade de um luminóforo (F). Ambos, F e Q, são escolhidos para terem afinidades com micelas. F e Q sofrem uma distribuição de Poisson entre os agregados presentes em solução. Estatisticamente, algumas micelas têm F mas não possui Q e, em outras, têm F e Q. A supressão somente ocorre em micelas que contém F e Q.

O uso do método de fluorescência estática, primeiramente desenvolvido por Turro e Yekta⁴⁵ para micelas aniônicas, já foi estendido para micelas catiônicas e neutras. O método por fluorescência estática assume a supressão instantânea de F por Q, e o decréscimo da intensidade de fluorescência provém do número de micelas que contém F e Q. Assim, pode-se relacionar a intensidade na ausência e na presença do supressor, de acordo com a expressão:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \frac{[Q]}{[Complexo]} = \frac{N[Q]}{[Det] - [cac]} \quad (9)$$

onde [Complexo] refere-se à concentração dos agregados polímero-surfactante. Este método funciona muito bem desde que os agregados não tenham números de agregação maiores do que 100.

O método da fluorescência dinâmico mede o decaimento da fluorescência da sonda F para diferentes [Q]. A intensidade é dada pela Equação 10, onde $I_{(t)}$ e $I_{(0)}$ são as intensidades de emissão da sonda no tempo t_0 e no tempo qualquer (t), respectivamente, e k_q é a velocidade de decaimento da emissão.

$$I_{(t)} = I_{(0)} \exp\left[-\frac{t}{\tau_0} + n(e^{-k_q t} - 1)\right] \quad (10)$$

Recentemente Engberts e Witte⁴⁶ determinaram o número de agregação dos complexos PEO-SDS e PPO-SDS na presença de sal. Os valores encontrados para complexos PEO-SDS foram menores do que aqueles para micelas normais e observaram que elas aumentam com a concentração de SDS (Figura 10). Para complexos de PPO-SDS, os números são ligeiramente menores do que nos sistemas formados por PEO-SDS. A mesma figura apresenta os resultados encontrados por Winnik e Winnik⁴⁷ para o sistema formado por hidroxipropilcelulose (HPC) e SDS. Observa-se que N aumenta rapidamente com o aumento [SDS] até alcançar um máximo, aproximadamente igual a 80.

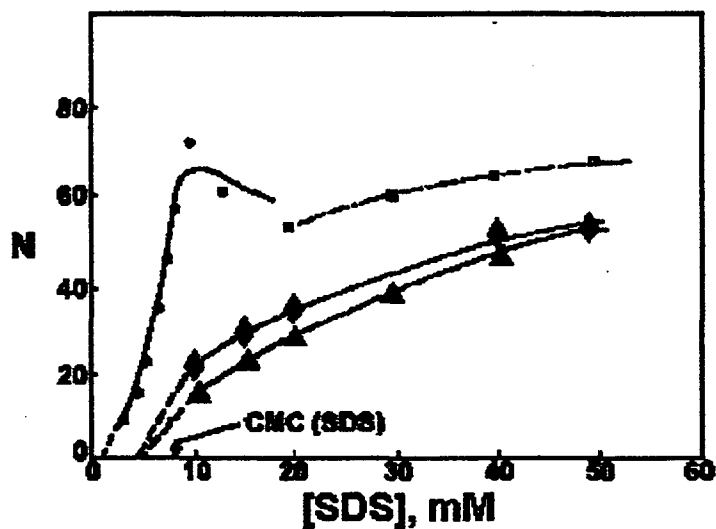


Figura 10. Efeito da [SDS] sobre o número de agregação (N) de vários complexos polímero-surfactante: (●) Hidroxipropil celulose (HPC-SDS), (◆) PEO-SDS, (▲) PPO-SDS e (□) somente SDS. [HPC] = 1 g/L, [PEO] = 3 g/L, [PPO] = 3 g/L.

Recentemente Van Stam⁴⁸ e col. estudaram detalhadamente o sistema PEO-SDS usando pireno. Os números de agregação foram medidos em duas temperaturas, em 20 e 40 °C e em duas concentrações de PEO, 0,2 e 2 %. Concluíram que os complexos tornam-se maiores ao longo da cadeia polimérica com o aumento [SDS], o mesmo comportamento que Winnik e Winnik já haviam observado para o sistema HPC-SDS⁴⁷.

Maltesh e Somasundaran⁴⁹ monitoraram as mudanças da conformação de PEO na associação com micelas de SDS e estimaram o número de agregação como função de diferentes sais. O único parâmetro afetado por aumento da força iônica, foi o número de agregados de surfactante por cadeia polimérica. Para alguns cátions não observaram nenhum efeito sobre o tamanho do agregado. O valor do número de agregação estimado para

complexos PEO-SDS foi 30 em 0,50 M de NaCl, enquanto Lissi⁵⁰ e col. encontraram valores de 35 ± 5 na ausência e 46 ± 5 na presença de 0,1 M de NaCl.

1.11 - Hidrólise de Acetais em presença de complexos polímero-surfactante.

Agregados formados pela interação polímero surfactante têm sido estudados em termos dos efeitos causados sobre a velocidade de reações químicas. Zanette⁵¹ e col. estudaram a hidrólise de um substrato hidrofóbico, o 2-(p-nanoxifenil)-1-3-dioxolano (p-NPD), em soluções de SDS-PEO e de SDS-PVP, e observaram que os perfis de k_{obs} (constante de velocidade) vs. [SDS] em presença de PEO apresentavam dramáticas diferenças quando comparados com os perfis na ausência de polímero. A interpretação qualitativa dos dados cinéticos foi feita utilizando o modelo de pseudofase de troca iônica (PIE). Os perfis cinéticos apresentavam inflexões (Figura 11) nas mesmas [SDS] referentes às inflexões observadas nos experimentos de condutividade. Este fato mostrou que o substrato comportava-se como uma sonda, sendo suficientemente sensível para acusar o aparecimento de cac e psp. Quando as cinéticas foram realizadas na ausência dos polímeros, o máximo da curva do perfil k_{obs} vs. [SDS] ocorria, aproximadamente, em 8 mM, enquanto que na presença de polímero este máximo é deslocado para concentrações maiores. As inflexões foram atribuídas aos diferentes valores de α , 0,41 e 0,38 para os complexos PEO-SDS e PVP-SDS, respectivamente. Com base nos diferentes valores de α , micelas de SDS concentram mais prótons do que complexos agregados polímero-SDS, portanto, em soluções contendo PEO ou PVP e SDS, micelas normais são melhores catalisadores do que os complexos polímero-surfactante.

Num trabalho mais recente, Zanette²⁵ e col. estudaram o efeito da [PVP] sobre a constante de velocidade de hidrólise de acetais, e, assim como em micelas aniônicas, um aumento na concentração de sal induzia a um decréscimo em k_{obs} , devido ao deslocamento de próton da superfície por íons Na^+ . O mesmo efeito foi observado para a hidrólise de acetais em presença de PVP. Usando um indicador de pH, verificou-se que com o aumento da concentração de PVP, a concentração local de H^+ na interface era menor.

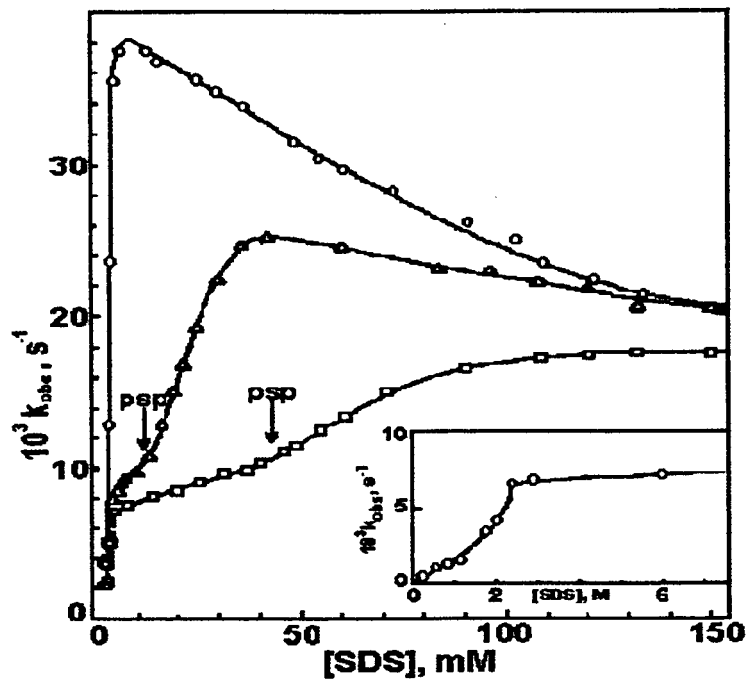


Figura 11. Efeito da adição de SDS sobre o valor k_{obs} para a reação de hidrólise ácida do p-NPD em 20 mM de tampão succinato, pH 5,20, na ausência (O) e em presença de 35 (Δ) e em 105 mM (□) de PEO. A figura inserida mostra os detalhes da variação de k_{obs} em baixas $[\text{SDS}]$, em 105 mM de PEO.

1.12 - Sais de diazônio como sondas.

A estrutura de agregados coloidais depende de alguns fatores tais como concentração e dos componentes em solução. Em soluções diluídas acima da cmc, surfactantes iônicos espontaneamente formam micelas aproximadamente esféricas com a parte hidrofóbica no seu interior e seus contra-íons na superfície (Figura 12). Em altas concentrações essas micelas esféricas podem mudar de estrutura e passar para uma forma mais alongada.

A fascinante propriedade das soluções contendo surfactante, de formar espontaneamente agregados com regiões interfaciais altamente anisotrópicas, torna o sistema atraente. Este mesmo comportamento pode ser observado em membranas biológicas⁵².

A estrutura e composição interfacial desses agregados são determinados por um delicado balanço de forças, entre elas, as hidrofóbicas, isto é, a tendência das partes apolares das moléculas dos anfífilicos minimizarem o contato com a água. Contribuem ainda, na estabilização desses agregados, as interações eletrostáticas dos grupos polares do surfactante e contra-íons na adjacência da fase aquosa. A determinação da composição da interface desses agregados é de fundamental importância para a compreensão da contribuição destas forças na estabilização do agregado. Entretanto, na prática, a determinação experimental da composição da interface é complicada, devido à variação de formas dos agregados com adição de aditivos, da natureza dinâmica dos agregados e ainda do pequeno volume ocupado pelos agregados, quando comparado com o volume total da solução.

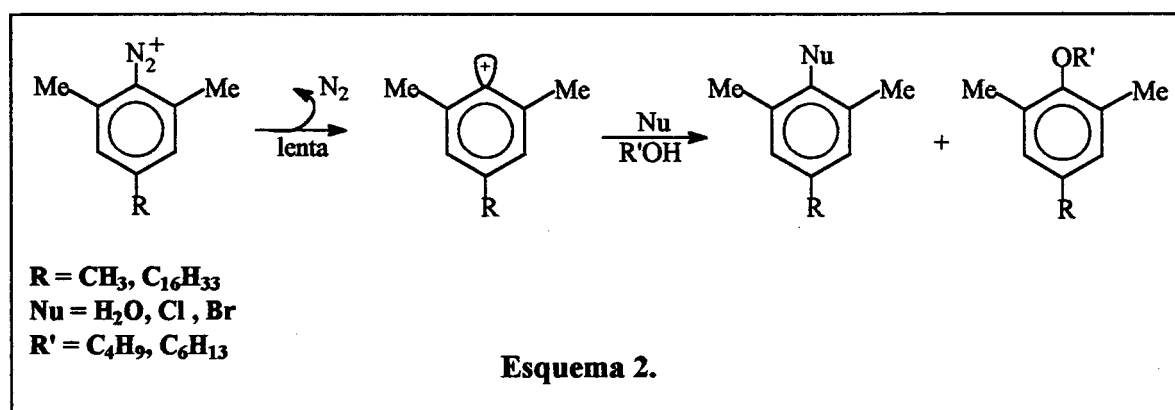
Vários métodos têm sido utilizados na tentativa de estimar a distribuição dos íons e de moléculas entre a fase orgânica e a fase aquosa. Entre outros, cita-se solubilidade, condutividade, RMN, UV/visível e espectroscopia de fluorescência⁸. Entretanto, estas técnicas são limitadas. Elas somente monitoram um componente por vez e não são sensíveis a altas concentrações. Por exemplo, condutividade e potenciometria, que monitoram a concentração iônica na fase aquosa, as análises estão limitadas para faixas de concentrações relativamente baixas de Br⁻ e tampouco funcionam em presença de um segundo íon como Cl⁻⁵². A interpretação dos efeitos causados sobre a constante de velocidade observada (k_{obs}) de reações bimoleculares em presença de micelas ou de qualquer agregado micelar, pode ser usada na estimativa da composição de interfaces. O tratamento dos dados cinéticos é feito com base no modelo de pseudofase de troca iônica¹², embora as simulações qualitativa e quantitativa dos dados sejam excelentes, o modelo não funciona em altas concentrações de

sal. Mudanças em k_{obs} são causados pela distribuição e concentração local dos reagentes entre as pseudofases aquosa e orgânica.

Romsted⁵²⁻⁵⁷ e col. desenvolveram um novo método capaz de estimar simultaneamente as concentrações interfaciais de água, álcoois e íons. O método baseia-se na estimativa dos produtos da reação do sal de aril diazônio, 4-hexadecil-2,6-dimetilbenzenodiazônio ($16-ArN_2^+$) e os nucleófilos na interface do agregado. $16-ArN_2^+$ liga-se aos agregados micelares com sua cabeça polar localizada na interface. As concentrações interfaciais podem ser estimadas sem fazer nenhuma aproximação quanto ao número de agregação, tamanho ou forma do agregado. Além disso, o método também pode ser utilizado nas determinações da constante de troca de contra-íons e das concentrações interfaciais de Cl^- , Br^- e H_2O em micelas catiônicas.

Cátions aril diazônios, $z-Ar^+$, formam-se espontaneamente em água pela perda de N_2 . O mecanismo de quebra heterolítica, para a reação de decomposição do sal de diazônio, é bem conhecido. As constantes de quebra heterolítica são independentes do meio mas a seletividade é baixa. Estas propriedades são consistentes com cátions aril, são altamente reativos e, portanto, o tempo de meia vida dos intermediários é curto.

Os produtos da decomposição dos sais de diazônio (Esquema 2) são estáveis e podem ser, então, analisados por cromatografia líquida de alta pressão (HPLC). A longa cadeia



hidrocarbônica, 16 átomos de carbono, confere ao sal de diazônio as características de um anfifílico (Figura 12). A forte absorção no UV exige quantidades mínimas de sonda, eliminando portanto, possíveis perturbações no agregado micelar. O sucesso do método é garantido pela baixa seletividade das reações de decomposição do sal de diazônio frente aos diferentes nucleófilos. O método tem sido usado para diferentes propósitos, tais como, na estimativa da concentração interfacial de Cl^- e Br^- em micelas catiônicas, e de suas respectivas

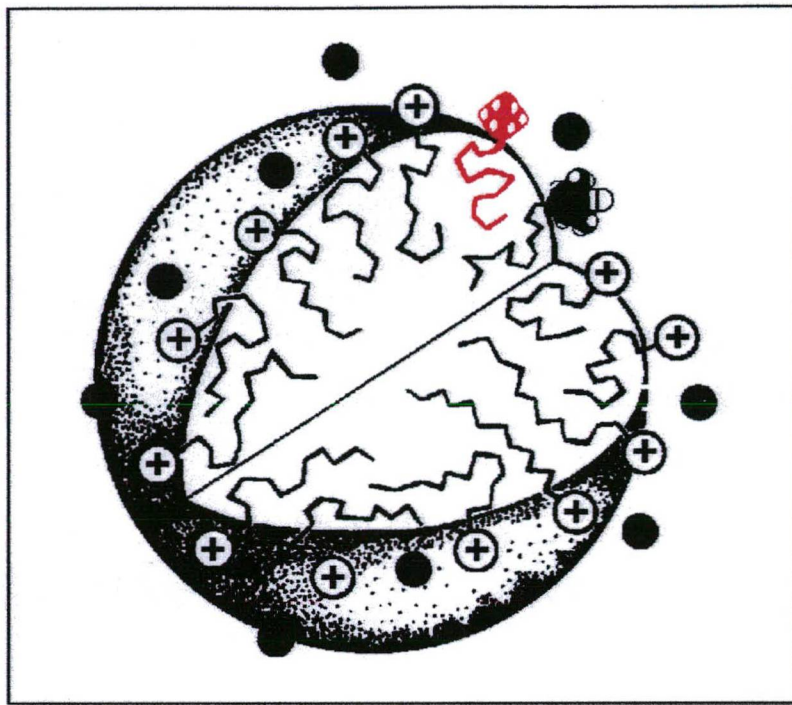


Figura 12. Ilustração de uma micela catiônica esférica. As faces da secção mostram o interior, composto pelas cadeias hidrocarbônicas flexíveis dos monômeros de surfactante e do 16-ArN_2^+ , sendo o raio da micela aproximadamente igual ao comprimento da extensão da cadeia hidrocarbônica. A camada de Stern contém as cabeças dos monômeros do surfactante (\oplus), os contra-íons (\bullet) e a parte polar do sal de diazônio (em vermelho). Cálculos mostraram que o volume ocupado pelo grupo reativo do sal de diazônio é aproximadamente semelhante ao volume ocupado pelo grupo cabeça do monômero de CTABr.

constantes de troca⁵⁸ ($K_{Br/Cl}$); em determinação de grau de ionização de micelas catiônicas^{52,58} e da concentração de co-íons em micelas aniônicas⁵⁹ como Cl^- e Br^- , e na determinação do número de hidratação de micelas não-iônicas⁵⁵. Em microemulsões também mostrou-se bastante eficaz na determinação das concentrações interfaciais de 1-butanol e 1-hexanol e ainda nas constantes de distribuição destes álcoois nas diferentes pseudofases^{53,60}. Mais recentemente, o método foi utilizado em sistemas contendo ligações amida, embora as reações tenham sido realizadas apenas em meio aquoso, o método mostrou-se promissor na tentativa de obter informações sobre a conformação de peptídeos⁵⁸.

1.13 - Polieletrólito vs. surfactante de carga oposta.

Polímeros neutros hidrossolúveis e polieletrólitos, quando misturados com surfactantes comportam-se semelhantemente. Entretanto, a interação entre polieletrólitos e surfactantes iônicos é extremamente forte, favorecida principalmente, pelas interações eletrostáticas. Uma consequência deste comportamento é a ocorrência de separação de fase⁶¹. Devido à forte ligação entre as duas espécies, a interação começa frequentemente em concentrações cuja magnitude é muito menor do que a cmc do surfactante quando na ausência do polieletrólito. A separação de fase pode ser eliminada, ou substancialmente reduzida, aumentando a concentração do surfactante, ou, então, pela adição de um eletrólito. A concentração de sal necessária para redissolver os complexos polieletrólito-surfactante é chamada de concentração crítica do eletrólito (cce). A cce depende da natureza do grupo cabeça, da hidrofobicidade e da concentração do surfactante^{62,63}. O mecanismo de redissolução tem sido descrito como um decréscimo da ligação entre o surfactante e o polieletrólito e o efeito da concentração de um sal sobre o complexo é o de diminuir as interações eletrostáticas entre monômeros e o polímero. Neste caso observa-se que a cac diminui com a adição de sal.

Usando eletrodos sensíveis a surfactantes, Kwak e Hayakawa⁶⁴, estudaram a ligação dos brometos de dodecil e tetradeciltrimetilamônio com polieletrólitos com grupos carboxílicos. Os resultados obtidos indicavam que o processo de ligação era altamente cooperativo e dependente da estrutura e densidade de carga do polieletrólito. Turro⁶⁵ e col. demonstraram que a flexibilidade da cadeia do ácido poli(acrílico) (PAA), também é um parâmetro importante na ligação com CTABr. Observaram que a cac variava com o pH e estava relacionada com o grau de ionização do PAA. Com o decréscimo de α , a cadeia polimérica adotaria uma conformação mais enovelada, tornando mais fácil a ligação com o surfactante. Segundo Turro⁶⁵ e col., o processo de ligação entre polieletrólitos e surfactantes depende da conformação da cadeia polimérica.

A parte hidrofóbica também é um parâmetro importante na interação entre polieletrólitos e surfactantes de carga oposta. Newmann⁶⁶ e col., estudaram o efeito da introdução de partes hidrofóbicas na cadeia do ácido poli(metacrílico) com diferentes graus de ionização e concluíram que a cac e o número de agregação diminuíam com o aumento da hidrofobicidade do polímero. Sugeriram que o processo começaria, preferencialmente, nos

sítios hidrofóbicos do polímero modificado, conseqüentemente, reduzindo o número de moléculas de surfactantes necessárias para estabilizar o sistema.

Thalberg e Lindman⁶⁷ propuseram um mecanismo de redissolução para um sistema formado por hialuronato de sódio e CTABr, admitindo que o excesso de surfactante ou sal desestabilizaria os agregados, tornando-os menos estáveis, e, portanto, diminuindo a quantidade de surfactante ligado ao polieletrólito. Zanette⁶⁸ e col. investigaram a interação do ácido hialurônico com brometo de dodeciltrimetilamônio (DoTAB) e, surpreendentemente, encontraram um valor de cmc na presença de ácido hialurônico e em altas concentrações de sal, igual ao valor da cmc na ausência do polieletrólito, indicado que nestas condições ocorria a formação de micelas normais.

1.14 - Surfactantes catiônicos com contra-íons aromáticos.

Geralmente, alguns tipos de contra-íons como ânions aromáticos, quando em presença de micelas catiônicas aquosas, apresentam a propriedade de induzir crescimento micelar. As micelas passam de uma forma esférica para uma forma mais alongada, aproximadamente cilíndrica, e as soluções tornam-se viscosas, a partir de determinadas concentrações, induzidas pelo contra-íon. Alguns contra-íons são mais efetivos na promoção deste fenômeno. O sistema salicilato de cetiltrimetil amônio (CTASal) e salicilato de cetilpiridinium (CPySal) foram os primeiros investigados por Hoffmann⁶⁹. Observou-se que com o aumento da concentração do surfactante as soluções tornavam-se viscosas a partir de uma determinada concentração e a morfologia da micela era afetada. Já Zana e Candau⁷⁰ investigando um sistema bastante conhecido, o CTABr/KBr, observaram que as micelas cresciam rapidamente em altas concentrações de KBr. Soluções de micelas reversas em solventes apolares com surfactantes zwitteriônicos, tais como lecitina também apresentaram comportamento semelhante aos sistemas acima descritos⁷¹.

Soluções micelares de brometo ou cloreto de cetiltrimetilamônio (RNMe₃X) e de brometo ou cloreto de cetiltrimetilpiridinium (RPyX) têm sido documentadas que, a introdução de certos contra-íons aromáticos ou aditivos neutros, geralmente causam um crescimento micelar e as soluções tornam-se viscosas. Assim, Gravsholt⁷² observou sistemas compostos por cetiltrimetil amônio (CTAX), com contra-íon 4-clorobenzoato, induziam aumento da viscosidade acompanhado de crescimento micelar, mas não era observado com o isômero 2-clorobenzoato. Situação oposta era observada com 2-hidroxibenzoato e 4-

hidroxibenzoato. Enquanto o primeiro induzia a crescimento micelar e a solução torna-se viscosa, com o 4-hidroxibenzoato as micelas permaneciam esféricas sem nenhum aumento de viscosidade da solução. Sugeriu-se, então, que a localização dos contra-íons aromáticos influenciariam a morfologia da micela. Os detalhes, entretanto, a níveis moleculares ainda não são conhecidos. Especificamente, tem sido proposto que os contra-íons aromáticos, como *meta* e *para*-clorobenzoatos, estariam localizados na interface micelar enquanto que na posição *orto*, estariam tangenciando a interface micelar⁷².

Bacaloglu⁷³ e col. estudaram o comportamento de micelas de cetiltrimetilamônio com dois contra-íons, metil-naftaleno-2-sulfonato e naftaleno-2-sulfonato. Os deslocamentos químicos encontrados, referentes aos prótons aromáticos, sugerem que o metilnaftaleno estaria mais intercalado entre os grupos cabeças da micela. O mesmo comportamento foi observado para diferentes sistemas estudados por RMN, mono-cloro e mono-hidroxibenzoatos⁷³.

Através de medidas de microscopia eletrônica (*Cryogenic Transmission Electron Microscopy*) Magid⁷⁴ e col. observaram que, em baixas concentrações, micelas de 3,5-CTABz, apresentam formas cilíndricas, enquanto que as de 2,6-CTABz formas esféricas. Em concentrações maiores do que 100 mM, eles identificaram micelas cilíndricas.

O sistema C₁₄NMe₃Br/NaSal foi inicialmente estudado usando um indicador ácido-base⁷⁵. Sugeriu-se que deveriam existir duas regiões de absorção dos contra-íons aromáticos, uma entre os grupos cabeça dos monômeros e uma outra na superfície da interface da micela. Entretanto, com as técnicas disponíveis na época, as conclusões não foram suficientemente objetivas na identificação entre as duas regiões. Mais tarde, medidas de ¹H RMN em soluções contendo micelas de 3,5-diclorobenzoato de cetiltrimetil amônio, mostraram que os contra-íons assumem uma localização mais interna na interface do que os contra-íons de micelas de 2,6-diclorobenzoato cetiltrimetil amônio⁷⁶. A localização mais interna e a orientação levam a profundas mudanças no empacotamento e na morfologia micelar. Desta forma micelas de 3,5-CTABz formam micelas gigantes em concentrações diluídas, enquanto que com o isômero 2,6-diclorobenzoato não mostra o mesmo comportamento em soluções diluídas⁷⁶, embora em concentrações altas e induzida por sal, pode apresentar comportamento semelhante.

1.15 – Objetivos.

De acordo com Dubin³⁶ e col., o cátion exerce um papel fundamental na ligação interagindo simultaneamente com a micela e o polímero, sendo esta ligação extremamente dependente da natureza do cátion envolvido (Figura 6). Entretanto, o modelo não explica o porquê soluções de PEO e NaDP não apresentarem o clássico comportamento daquele observado para o sistema PEO-SDS (Figura 5). Portanto, um dos objetivos deste trabalho é:

a) verificar a influência do contra-íon sobre o fenômeno de interação polímero-surfactante. A proposta consiste em preparar uma série de surfactantes do tipo dodecilsulfato, com diferentes contra-íons monovalentes tais como, sódio, lítio, célio e tetrametilamônio. Nos trabalhos utilizaremos o polímero PEO sobre o qual a literatura tem compilado um grande número de referências.

A segunda parte deste trabalho está vinculada a um dos objetivos do projeto de colaboração internacional formado entre NSF e CNPq, “Propriedades de Interfaces Submicroscópicas”, cujo Coordenador na parte brasileira é o Prof. Dino Zanette, onde previa intercâmbio entre alunos brasileiros e americanos. Estava ainda vinculado ao projeto PRONEX, “Estudo de modelos de catálise enzimática e em sistemas organizados com interfaces carregadas onde previa a implementação neste laboratório da técnica de análise de interfaces através da técnica cromatográfica do sal de diazônio desenvolvida pelo Prof. Larry Romsted, da Universidade de Rutgers, New Jersey, Coordenador da parte americana do projeto de colaboração. Assim foram desenvolvidos dois temas:

b) a interação entre polieletrólitos e surfactantes de carga oposta torna-se difícil de ser entendida por técnicas convencionais, como potenciometria, fluorescência ou espalhamento de luz. Como segunda parte do trabalho, utilizaremos a técnica do sal de diazônio (16-ArN_2^+)⁵² a fim de estudar a interação entre PAA e brometo de deciltrimetilamônio (C_{10}TMA) ou brometo de deciltriethylamônio (C_{10}TEA) em presença de NaBr. Como o sal de diazônio incorpora-se nos agregados, é possível quantificar os nucleófilos na interface tais como, brometo, água e a conformação do PAA. Pode-se então, entender o mecanismo de interação entre polieletrólitos e surfactantes de carga oposta mapeando a interface desses agregados, e:

c) várias técnicas tem sido utilizadas no estudo do comportamento de surfactantes com contra-íons aromáticos, entretanto, a concentração do contra-íon na superfície micelar é desconhecida devido às limitações das técnicas empregadas. A técnica do sal de diazônio mostra-se interessante neste caso, embora não mostre dados relacionados com o tamanho do

agregado, porém pode-se estimar a composição da interface, já que uma das justificativas para o rápido crescimento micelar é a localização mais interna dos contra-íons entre os grupos cabeça do surfactante, especialmente 3,5-Bz, concomitantemente com a grande perda de água. Portanto, tem-se como objetivo analisar os produtos da reação com o sal de diazônio na presença de micelas de 3,5-CTABz e 2,6-CTABz. A determinação da concentração dos contra-íons e da água na interface pode ser importante na compreensão dos efeitos causado por estes contra-íons na morfologia das micelas.

Capítulo II

Materiais e Métodos

2. MATERIAIS E MÉTODOS.

O polímero PEO de peso molecular 10000, de procedência da Aldrich, foi usado prévia purificação. Ácido poli(acrílico), de procedência da Poly Sciences, foi usado sem nenhum tratamento prévio. O SDS (Sigma) foi usado como recebido, uma vez que os valores de cmc medidos por tensão superficial e condutividade são idênticos a valores já documentados⁷⁷. Os cloretos de tetrametilamônio, o de céσιο e o de lítio foram de grau PA e obtidos da Sigma. O cloreto de prata, também grau PA, foi obtido da Vetec. Os reagentes brometo de sódio 99 %, 2,4,6-trimetil fenol 99% (1-ArOH), cloreto de 2,6-diclorobenzoíla e o cloreto de 3,5-diclorobenzoíla são provenientes da Aldrich. A água usada na preparação das soluções foi destilada e purificada através de um sistema de troca-iônica do tipo Milli-Q Water System, cuja condutividade específica era sempre menor do que $0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$. Os surfactantes, dodecilsulfato de lítio, céσιο e tetrametilamônio foram preparados seguindo-se o procedimento utilizado por Mysels⁷⁸ e col. Os demais reagentes, 16-ArNH₂, utilizado na preparação do 16-ArN₂⁺, e os demais, 16-ArOH, 16-ArCl, 16-ArH e o 16-ArF, utilizados na obtenção das curvas de calibração das áreas dos picos relacionadas com a sua concentração, foram os mesmos utilizados em trabalhos anteriores⁵²⁻⁵⁴. Metanol e i-propanol (Fisher), utilizados como eluentes na separação dos produtos da reação com o sal de diazônio, foram de grau HPLC.

2.1 – Preparação dos surfactantes dodecilsulfato de lítio, céσιο e tetrametilamônio.

Num Erlenmeyer de 500 mL contendo 0,10 moles de SDS dissolvidos em 200 mL de metanol, foram adicionados 0,11 moles de solução de nitrato de prata (Esquema 3). A mistura foi continuamente agitada a temperatura ambiente por um período de 30-45 minutos e, então, o sólido (dodecilsulfato de prata) foi filtrado e seco a vácuo.

O dodecilsulfato de prata depois de seco e pesado foi adicionado à uma solução aquosa de cloreto do cátion correspondente ao surfactante que se desejava preparar. O sólido (AgCl) foi separado da solução por filtração.

A solução foi então liofilizada e o produto finalmente foi purificado mediante duas recristalizações em etanol/acetona (8:2). O rendimento foi de 90 %, em média, para os três diferentes surfactantes preparados. A pureza dos produtos foi confirmada por medidas de cmc por tensão superficial a qual não mostrou em nenhum dos casos a presença de mínimos, na

inflexão da curva de tensão superficial vs. [surfactante]. Análises: C₁₅H₃₂SO₄N teórico: C 56,52; H 10,91; N 4,12, experimental : C 56,38; H 11,72; N 4,12. C₁₂H₂₃SO₄Li; teórico; C 52,90; H 9,19, experimental: C 51,77; H 9,63. C₁₂H₂₃SO₄Cs; teórico; C 36,37; H 5,80, experimental 36,06; H 5,72. Os valores experimentais e teóricos de cmc estão listados na Tabela 2.

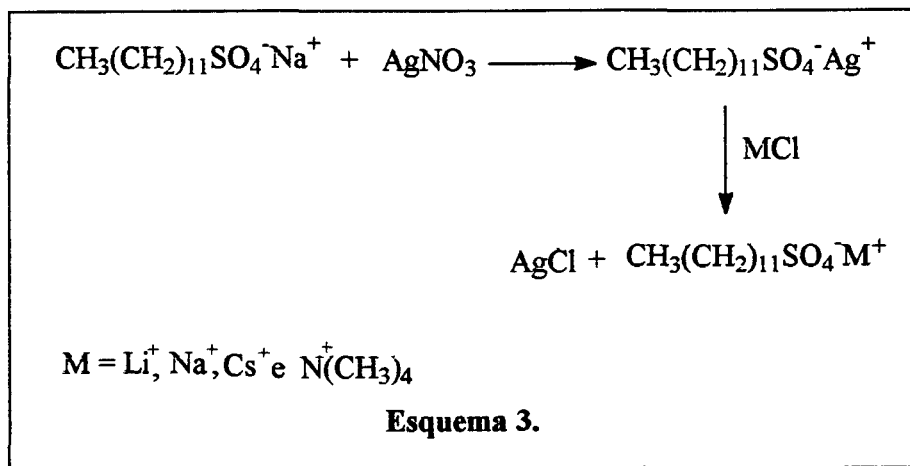


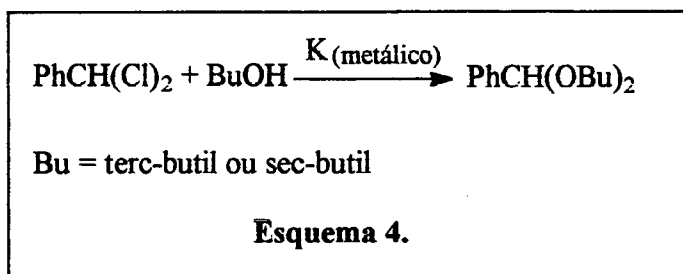
Tabela 2. Valores experimentais e teóricos de cmc para os diferentes surfactantes preparados em mM.

Surfactante	Propriedade Física		Literatura ⁷⁷ (condutividade)
	Tensão Superficial	Condutividade	
C ₁₂ H ₂₃ SO ₄ Cs	7,50	7,70	7,80
C ₁₅ H ₃₂ SO ₄ N	5,50	5,56	5,50
C ₁₂ H ₂₃ SO ₄ Na	8,10	8,13	8,03
C ₁₂ H ₂₃ SO ₄ Li	8,70	8,80	8,70

2.2 – Preparação dos acetais de di-butilbenzaldeído (BBA) e di-sec-butilbenzaldeído (BSBA).

Os acetais de di-butilbenzaldeído e di-sec-butilbenzaldeído foram preparados conforme procedimento descrito por Cawley e Westheimer⁷⁹ (Esquema 4). Tipicamente, num

balão de 250 mL foram adicionados 13,0 g (0,332 moles) de potássio metálico e 100 mL de álcool n-butílico ou sec-butílico. A mistura permaneceu sob agitação até obter a dissolução completa do potássio. Após foram adicionados 20,0 g (0,124 moles) de α,α -di-clorotolueno, seguido de refluxo, durante 4 horas, sob atmosfera inerte de N_2 . O excesso de álcool foi eliminado através de destilação e a massa sólida resultante foi tratada com clorofórmio afim de extrair o acetal. Evaporado o solvente, o acetal foi purificado mediante destilação à vácuo. Os rendimentos foram de 59 % para o BSBA e 67 % para o BBA.



2.3 – Medidas de Condutividade.

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

A técnica consistiu na adição de uma solução de surfactante, de concentração aproximadamente 10 vezes maior do que o valor esperado da cmc, através de uma seringa controlada por um computador sobre um volume conhecido de uma solução contendo polímero previamente termostatizada. O valor da cmc era avaliado pela intercessão das funções lineares, condutividade versus concentração molar do surfactante, determinada através de um programa de regressão linear. Do mesmo modo foi determinado a cac e psp, quando em presença de polímero. A Figura 5 exemplifica um resultado de uma titulação condutivimétrica quando em presença de polímero.

Os valores do grau de ionização micelar (α_1) e os valores do grau de ionização dos complexos polímero-surfactante (α_2) foram estimados por condutividade elétrica utilizando a equação simplificada de Lianos e Lang⁸⁰.

$$\alpha_1 = S_2/S_1 \quad (11)$$

$$\alpha_2 = S_3/S_1 \quad (12)$$

onde S_1 , S_2 e S_3 correspondem aos coeficientes angulares das retas obtidas, abaixo da cac, entre caca e psp e acima do psp, respectivamente, nos gráficos de condutância específica versus concentração molar de surfactante (Figura 5).

2.4 – Reações de hidrólise do di-Butil e do di-Sec-Butilbenzaldeído em presença e na ausência de PEO.

As cinéticas das reações de hidrólise ácida do BSBA e BBA, foram seguidas espectroscopicamente a $25,0 \pm 0,1$ °C, acompanhando o aparecimento da banda de absorção do benzaldeído em 250 nm, utilizando um espectrofotômetro Hewlett Packard Diodo Array. As medidas eram realizadas em cubetas de quartzo de caminho ótico de 1 cm com capacidade de 3 mL, adicionando, sobre a solução de surfactante e polímero, 10 μ L de uma solução estoque de BSBA ou BBA $1,0 \times 10^{-2}$ M, preparada em acetonitrila rigorosamente seca. A concentração final do substrato na cubeta era $4,0 \times 10^{-5}$ M.

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

2.5 – Medidas de Tensão Superficial.

As medidas de cmc por tensão superficial foram obtidas utilizando um tensiômetro da Microquímica fundamentado na lei de Tate (o peso da gota é proporcional ao diâmetro do tubo no qual é formada), modelo MQ-STI, conectado a uma bomba de injeção de fluxo contínuo da Orion modelo 352. O método do peso ou volume da gota, consiste em medir o volume da gota formada lentamente na extremidade de um capilar.

2.6 – Determinação do número de agregação dos complexos polímero-surfactante.

Foram medidas as intensidades da sonda luminescente (I), cloreto de tris (2,2-bipiridil) rutênio, $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{+2}$, $1,0 \times 10^{-6}$ M, entre 0 e $2,5 \times 10^{-4}$ M do supressor 9-metilantraceno (MA). A inclinação do gráfico da razão do $\ln I_0/I$ versus a $[Q]$ (Equação 9), fornece diretamente o valor do número de agregação.

Soluções estoques de MA e $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ foram preparados em acetonitrila grau espectroscópico. As intensidades fluorescentes foram medidas usando um espectrofotômetro SLM AMINCO SPF 500C equipado com uma cela termostatizada a $25,0$ °C. Os comprimentos de onda de excitação e emissão foram 450 e 630 nm, respectivamente.

2.7 - Determinação do diagrama de fase dos sistemas NaBr-PAA- C_{10}TEA e NaBr-PAA- C_{10}TMA .

A Figura 13 mostra os diagramas de fase para os sistemas NaBr-PAA- C_{10}TEA e NaBr-PAA- C_{10}TMA . As misturas são totalmente heterogêneas nas regiões preenchidas em cinza, para ambos os casos. A determinação dos pontos de concentração mínima necessária de

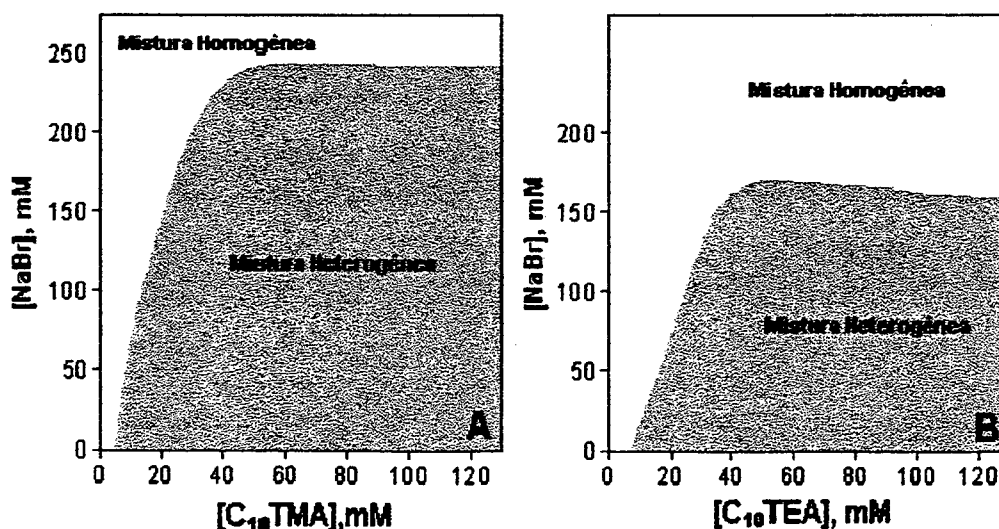
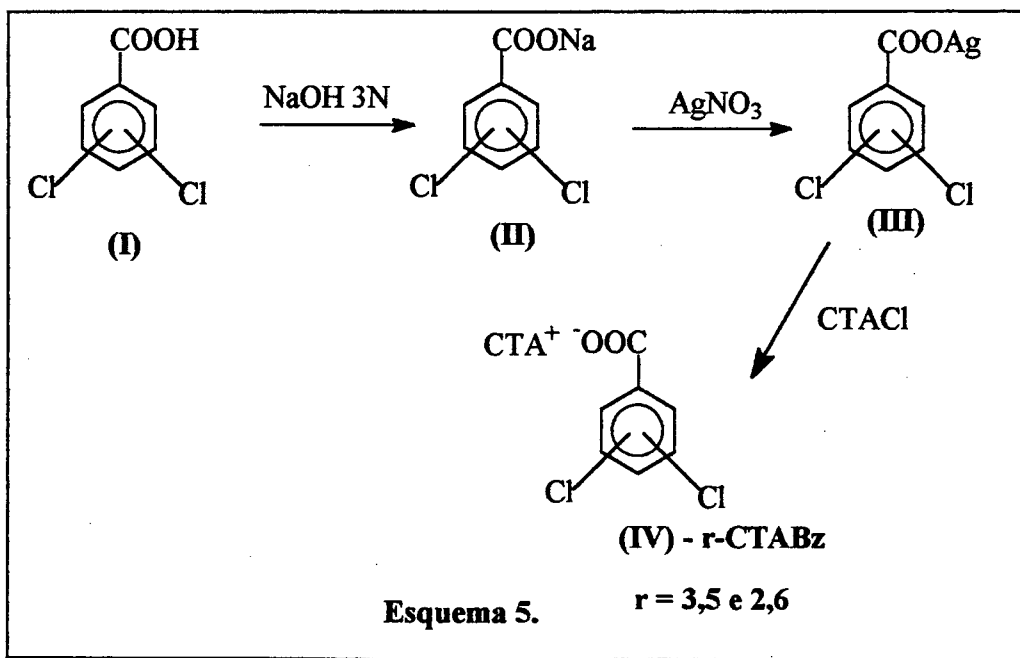


Figura 13. Diagramas de fase para os sistemas NaBr-PAA- C_{10}TMA (A) e para o sistema NaBr-PAA- C_{10}TEA (B). Nas regiões preenchidas em cinza os sistemas são heterogêneos.

sal para que o sistema seja homogêneo foi feita titulando-se com uma solução de NaBr de concentração conhecida, uma solução contendo 10 mM de PAA e o surfactante com massa conhecida. O ponto final da titulação foi determinado visualmente com a homogeneização da mistura.

2.8 - Preparação do 2,6-dicloro e 3,5-dicloro benzoato de cetiltrimetilamônio (IV).

Os surfactantes, 2,6-diclorobenzoato de cetiltrimetilamônio (2,6-CTABz) e o 3,5-diclorobenzoato de cetiltrimetilamônio (3,5-CTABz), foram preparados de acordo com o seguinte procedimento (Esquema 5): 9,55 g (0,05 moles) de ácido diclorobenzóico (I) foram dissolvidos num pequeno volume de metanol e neutralizados com uma solução de NaOH 3 M. À solução final, contendo o diclorobenzoato de sódio (II), foi adicionado nitrato de prata em excesso, aproximadamente 0,10 moles e o precipitado formado, o diclorobenzoato de prata (III), foi filtrado, lavado com água gelada e seco sob vácuo.



12,50 g (0,042 moles) de diclorobenzoato de prata foram adicionados à uma solução metanólica contendo 13,0 g (0,041 moles) de cloreto de cetiltrimetilamônio (CTACl). A solução resultante foi agitada por 3 horas à temperatura ambiente. Após, o precipitado formado (AgCl) foi removido da solução por filtração. A solução metanólica foi agitada durante 12 horas em presença de carvão ativado, e, em seguida, foi novamente filtrada e o

metanol evaporado. O sólido, diclorobenzoato de cetiltrimetilamônio (IV), foi recristalizado duas vezes em acetonitrila e seco sob vácuo. Obteve-se um rendimento de 90 %. A cmc de ambos os surfactantes 2,6-CTABz e 3,5-CTABz foram determinadas por condutividade e os resultados encontrados foram: 2,6-CTABz, $5,6 \times 10^{-4}$ M e 3,5-CTABz, $1,0 \times 10^{-4}$ M. Os valores concordam com os registrados na literatura⁸¹. RMN: para 2,6-CTABz: ^1H (D_2O), δ (ppm), 0,90 (30 H, m, $(\text{CH}_2)_{15}$), 1,35 (3 H, t, CH_3CH_2-), 3,00 (9 H, N $(\text{CH}_3)_3$), 7,00 (1 H, t, p-Bz), 7,12 (2 H, d, o-Bz).

2.9 - Preparação do 4-n-hexadecil-2,6-dimetilbenzenodiazônio tetrafluorborato (16-ArN_2^+).

Num balão de duas bocas com capacidade para 100 mL contendo 15 mL de tetrahidrofurano (THF), previamente destilado a -15 °C sob sódio metálico, foram adicionados 1,70 mL (13,80 mmoles) de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2$. A mistura foi agitada durante 5 minutos e, então, foram adicionados 3 g (8,7 mmoles) de 4-n-hexadecil-2,6-dimetilanilina (16-ArNH_2) dissolvida em THF e depois 1,30 mL (11 mmoles) de nitrito de t-butila. Após 15 minutos de agitação magnética, a temperatura foi elevada para 0 °C e a solução foi agitada por mais 6 horas. Um precipitado branco começou a se formar aproximadamente depois de 20 minutos.

A mistura reacional foi transferida para um béquer de 500 mL e 100 mL de pentano gelado foi adicionado. O precipitado branco formado foi filtrado e recristalizado 3 vezes em acetonitrila. O produto foi seco à vacuo. Rendimento 70 %.

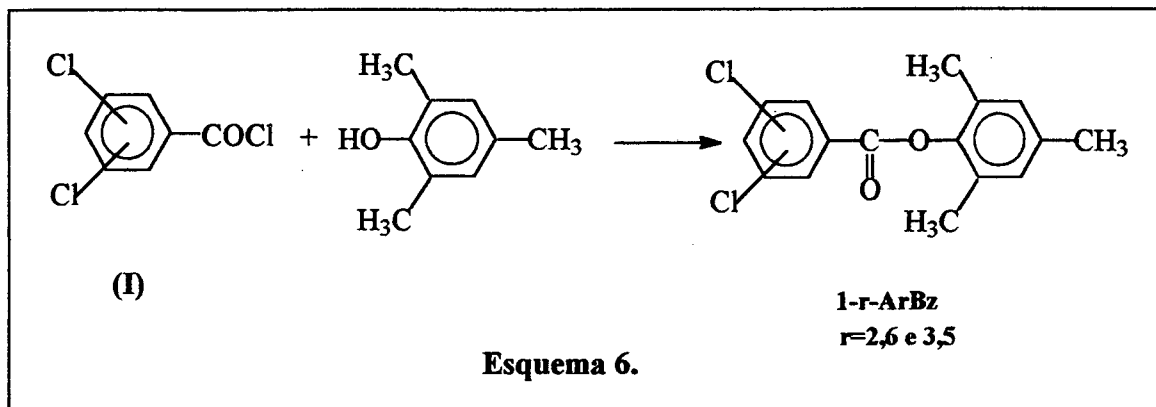
2.10 - Preparação do 2,6-di-clorobenzoato de 2,4,6-trimetilfenila e 3,5-di-clorobenzoato de 2,4,6-trimetilfenila.

Seguindo o procedimento de Schotten-Baumann para benzoilação de fenóis, 1 g (6,3 mmol) de 2,4,6-trimetil fenol 99 % foi dissolvido em 15 mL de uma solução aquosa de NaOH 10 %. Em seguida, foram adicionados 2 mL de cloreto de 2,6-diclorobenzoíla ou 3,5-diclorobenzoíla (I) (Esquema 6). A mistura reacional foi agitada vigorosamente durante 20 minutos à temperatura ambiente. O volume da solução foi, então, dobrado com a adição de água gelada. A solução foi filtrada e o sólido recristalizado duas vezes numa mistura metanol/etanol (8:2). O rendimento foi de 82 % para o 2,6 e 76 % para o 3,5-diclorobenzoato de 2,4,6-trimetil fenila. A pureza dos produtos foi verificada por injeção no HPLC, as

amostras apresentaram somente um pico no cromatograma com tempo de retenção de 9 minutos para ambas.

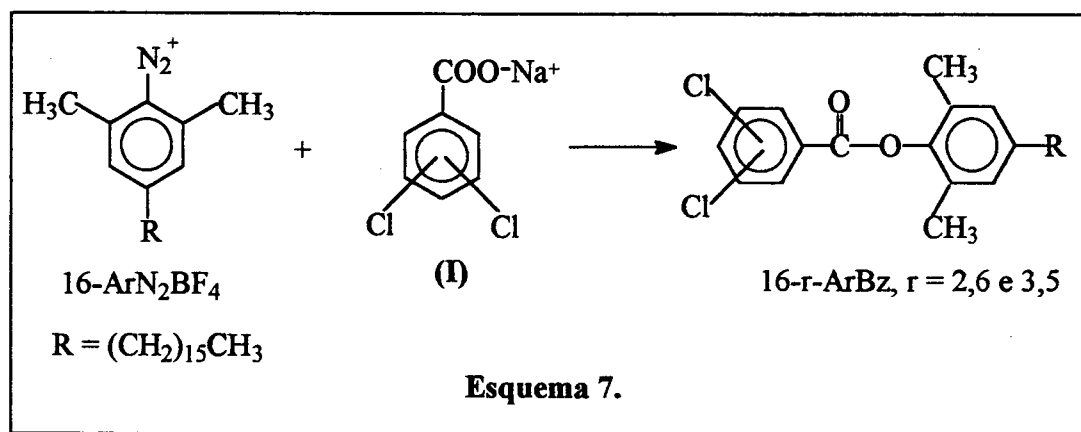
RMN: para 3,5-BzPh; ^1H (Acetona D_6) δ (ppm): 2,13 (6 H, s, o-Ar CH_3), 2,28 (3 H, s, p-Ar CH_3), 6,96 (2 H, s, ArH), 7,87 e 8,15 (1 H e 2 H, benzoato).

RMN: para 2,6-BzPh; ^1H (Acetona D_6) δ (ppm): 2,28 (3 H, s, p-Ar CH_3), 2,32 (6 H, s, o-Ar CH_3), 6,96 (2 H, s, ArH), 7,62 (3H, m, benzoato).



2.11 - Preparação do 2,6-di-clorobenzoato de 4-n-hexadecil-2,6-dimetilfenila (16-3,5-ArBz) e 3,5-di-clorobenzoato de 4-n-hexadecil-2,6-dimetilfenila (16-2,6-ArBz).

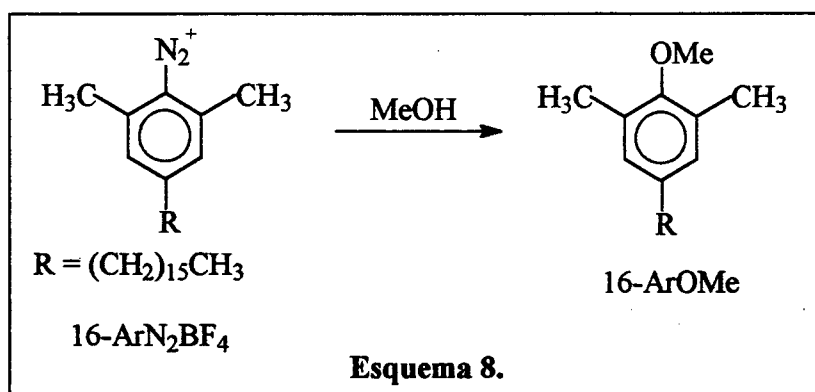
A preparação do 16-2,6-ArBz e 16-3,5-ArBz foi feita dissolvendo-se 0,70 g de 2,6-diclorobenzoato de sódio ou 3,5-diclorobenzoato de sódio (I) num balão volumétrico (25 mL) em THF previamente destilado. A esta solução foram adicionados 0,01 g de 16-Ar N_2BF_4 (Esquema 7). A mistura reacional foi agitada por 24 horas a temperatura ambiente. A solução resultante, contendo o 16-2,6-ArBz ou o 16-3,5-ArBz, foi analisada cromatograficamente e



mostrou somente um pico, com tempo de retenção correspondente ao 16-2,6-ArBz ou ao 16-3,5-ArBz. Assumindo 98-99% de conversão do sal de diazônio em produto, a concentração final de 16-2,6-ArBz e 16-3,5-ArBz foi de $9,0 \times 10^{-4}$ M. Esta solução foi diluída e usada para a obtenção da curva de calibração.

2.12 - Preparação do 4-n-hexadecil-2,6-dimetilfenilmetil éter.

1,0 g (2,25 mmoles) de 16-ArN₂BF₄ foram dissolvidos em 25 mL de metanol (Esquema 8) e a solução resultante foi agitada a temperatura ambiente por 24 horas. O precipitado formado (16-ArOMe) foi removido por filtração e seco sob vácuo. Uma solução metanólica do produto final foi injetada no HPLC e o cromatograma apresentou somente um pico com tempo de retenção igual a 9 minutos.



2.13 - Reações de decomposição dos sais de diazônios.

As reações de decomposição dos sais de diazônios foram iniciadas com a adição de 20 μ L de uma solução 10 mM de 1-ArN₂⁺ em metanol rigorosamente seco, nas soluções aquosas de z-NaBz e 20 μ L de uma solução 10 mM de 16-ArN₂⁺ foram adicionados nas soluções contendo a mistura dos surfactantes CTACI/2,6-CTABz ou CTACI/3,5-CTABz. A concentração final do sal de diazônio era de $1,0 \times 10^{-4}$ M. As soluções permaneceram durante 12 horas a 40 °C. Devido à reação do sal de diazônio com metanol, as soluções estoques do sal de diazônio eram preparadas e imediatamente adicionadas para reagir.

Os produtos foram analisados utilizando um HPLC Perkin-Elmer LC-235, equipado com detetor *diodo array* LC 235 e interfaciado com um microcomputador que armazenava os

dados, com uma coluna de fase reversa Microsorb C-18, Rainin, (5 μm , 4,6 mm x 25 cm). Os produtos foram detectados em 220 nm. Cada amostra foi injetada 3 vezes.

A fase móvel usada na separação dos produtos da reação com 1-ArN₂⁺, foi composta de 78 % de MeOH e 22 % de H₂O, e para a separação dos produtos provenientes da reação com 16-ArN₂⁺, a fase móvel foi composta por 64 % MeOH e 36 % i-propanol. Em ambos os casos com um fluxo de 0,8 mL/min e pressão de 137 kgf/cm². Os tempos de retenção típicos em minutos foram: 1-ArOH, 7,9; 1-2,6-ArBz, 9,0; 1-3,5-ArBz, 8,8; 1-ArH, 27,0; 1-ArF, 29,0; 16-ArOH, 7,5; 16-2,6-ArBz, 8,5; 16-3,5-ArBz, 9,0; 16-ArH, 16,4; 16-ArF, 15,4; 16-ArCl, 16,5.

A concentração final dos produtos foi obtida através de curvas de calibração previamente preparadas para cada produto. A área dos picos, obtidas pela integração usando um software Turbochrom 3, versus a concentração de soluções padrões era linear. As Figuras 14 e 15 mostram exemplos de curvas de calibração para o 1-2,6-ArBz e o 16-2,6-ArBz, respectivamente.

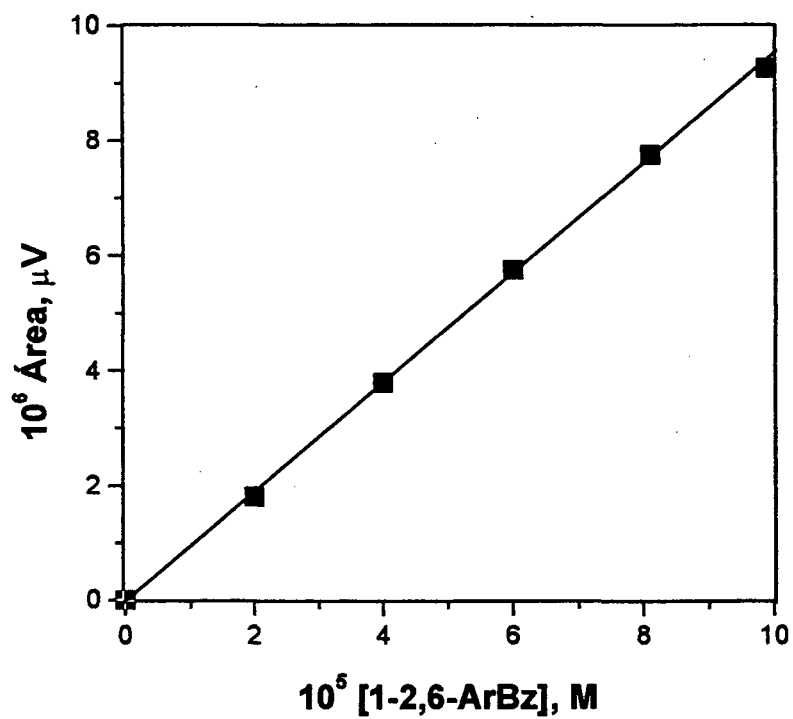


Figura 14. Curva de calibração da área do pico de 1-2,6-ArBz em função de sua concentração molar. A fase móvel era composta por 25 % de H₂O e 75 % de MeOH. Área = $9,036 \times 10^9$ [1-2,6-ArBz]. Correlação linear igual a 0,997.

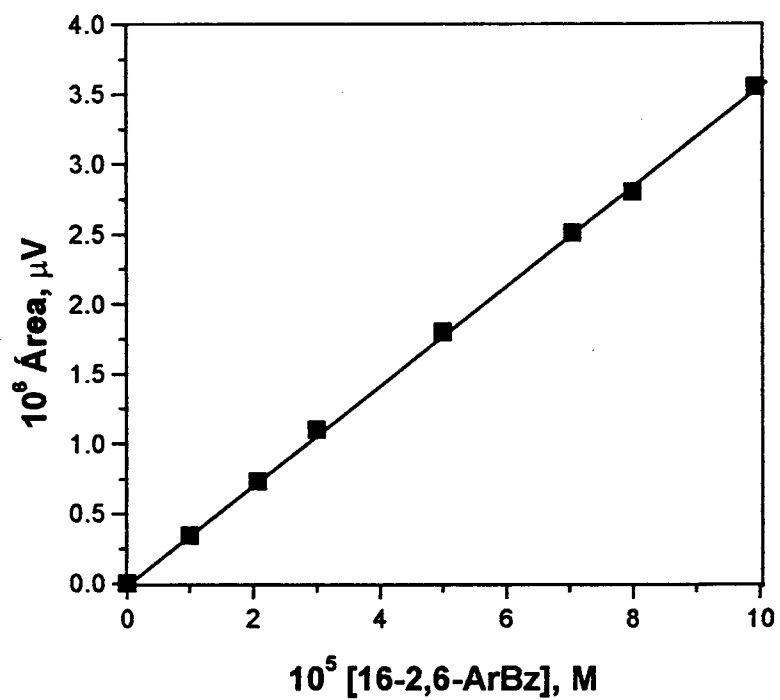


Figura 15. Curva de calibração da área do pico de 16-2,6-ArBz em função de sua concentração molar. A fase móvel era composta por 36 % de i-propanol e 64 % de MeOH. Área = $3,510 \times 10^{10}$ [16-2,6-ArBz]. Correlação linear igual a 0,999.

Capítulo III

Resultados e Discussão

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

3.1 - Interação PEO-dodecilsulfatos identificada por medidas de condutividade elétrica.

A Figura 16 mostra exemplos de perfis de condutividade elétrica vs. [SDS], na ausência e em presença de diferentes [PEO]. Observa-se que em presença de PEO, eles exibem três regiões distintas e duas inflexões características, atribuídas, a primeira, ao início da associação entre o polímero e o surfactante (cac) e a segunda ao psp onde aceita-se que ocorre a saturação do polímero por moléculas de surfactante ligadas⁴². Os valores de parâmetros cac e psp, obtidos a partir dos perfis, são mostrados na Tabela 3.

Assume-se que entre cac e psp, complexos polímero-surfactante estão sendo formados e que, em concentrações acima do psp, coexistem micelas regulares e complexos polímero-surfactante em equilíbrio dinâmico^{37, 40-42}. Observa-se ainda na Figura 16, que a cac ocorre em [SDS] menores do que a cmc e é independente da [PEO]. Já a segunda inflexão depende da concentração de PEO.

Um resultado interessante mostrado na Figura 16, refere-se à região de concentração compreendida entre cac e psp: enquanto que no casos em que a concentração de PEO é maior do que 50 mM (perfis D, E e F), a região é completamente linear, em concentrações menores ela é não-linear.

A extensão da região entre cac e psp pode ser usada como parâmetro para determinar a extensão de surfactante associado ao polímero. Assim, a quantidade de surfactante associado com PEO no psp é dada pelo parâmetro A (Equação 13) e os valores estão listados na Tabela 3.

$$A = (\text{psp}-\text{cac})/[\text{PEO}] \quad (13)$$

O parâmetro A foi omitido nas situações em que os perfis não apresentavam linearidade entre cac e psp, portanto, nas concentrações de PEO menores do que 50 mM. O método condutivimétrico, para quando existe linearidade, permite ainda estimar os valores de grau de dissociação (α) dos agregados, através das razões das inclinações das retas. A razão entre a inclinação da reta acima (S_2) e abaixo (S_1) da cac tem sido atribuída ao α dos complexos polímero-surfactante^{42,51} (α_1). Já, a razão entre a inclinação da reta acima do psp (S_3) e abaixo da cac, ao α de micelas normais (α_2) (maiores detalhes serão apresentados no

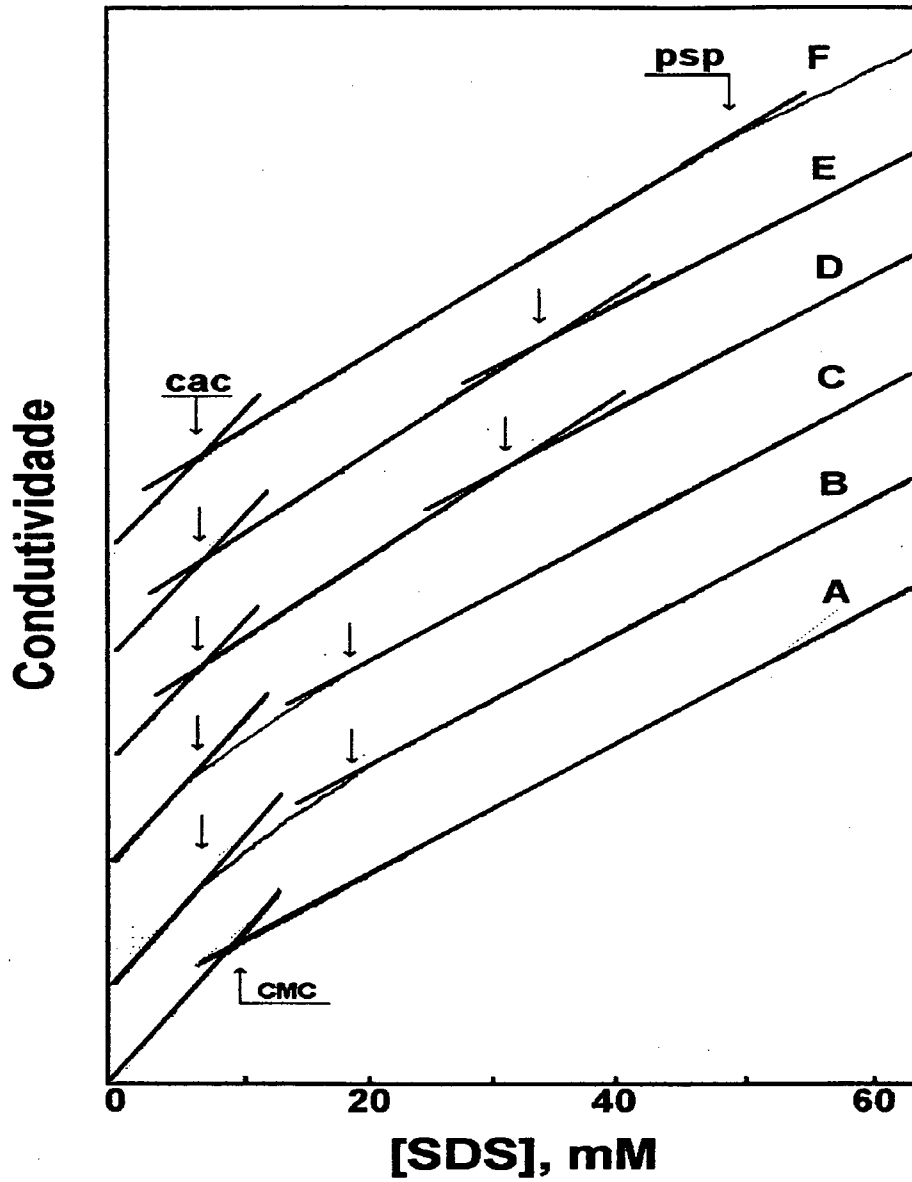


Figura 16. Perfis de condutividade elétrica (escala relativa) vs. [SDS] na ausência (A) e na presença de PEO em concentrações (B) 33, (C) 47, (D) 70, (E) 100 e (F) 150 mM.

item 3.1.3). Os valores de α dos complexos PEO-SDS e das micelas de SDS estão listados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros obtidos a partir dos perfis de condutividade vs. [SDS], em diferentes concentrações de PEO.

[PEO], mM	[cac], mM	[psp], mM	α_1	α_2	A ^a
0	8,58	-	-	0,37	-
6,8	-	-	-	0,37	-
13,6	-	-	-	0,39	-
20,0	-	-	-	0,40	-
33,0	-	-	-	0,43	-
47,0	5,22	16,30	0,55	0,38	0,24
70,0	5,52	21,10	0,53	0,39	0,22
100,0	5,00	28,62	0,54	0,38	0,24
150,0	5,55	38,00	0,53	0,38	0,22

^(a) $A = (\text{psp} - \text{cac})/[\text{PEO}]$

A Figura 17 mostra exemplos de perfis de condutividade vs. [LDS] na ausência e em presença de 50, 100 e 150 mM de PEO e na Tabela 4 estão relacionados os parâmetros obtidos através destes perfis. As mesmas características descritas acima para a Figura 16, podem ser estendidas para os resultados da Figura 17, embora o surfactante seja diferente. Como pode ser observado, o comportamento dos perfis é alterado com a adição do polímero. No caso do perfil D, a inflexão observada corresponde à cmc do LDS, cujo valor, 8,80 mM, é semelhante ao valor determinado por Mukerjee⁷⁷ e col. (Tabela 2).

A Figura 18 mostra exemplos de perfis de condutividade vs. [CsDS] obtidos na ausência e em presença de 70, 100 e 120 mM de PEO. A Tabela 5 apresenta os valores dos diversos parâmetros (cac, psp, α_1 , α_2 e A) obtidos através destes perfis. Novamente, as mesmas características apresentadas pelos sistemas PEO-SDS e PEO-LDS podem ser observadas para o PEO-CsDS. As características clássicas de um sistema polímero-surfactante são exibidas. Três regiões distintas, duas inflexões atribuídas à cac e ao psp, sendo a cac independente da [PEO] e menor do que a cmc. A quantidade de CsDS associada com

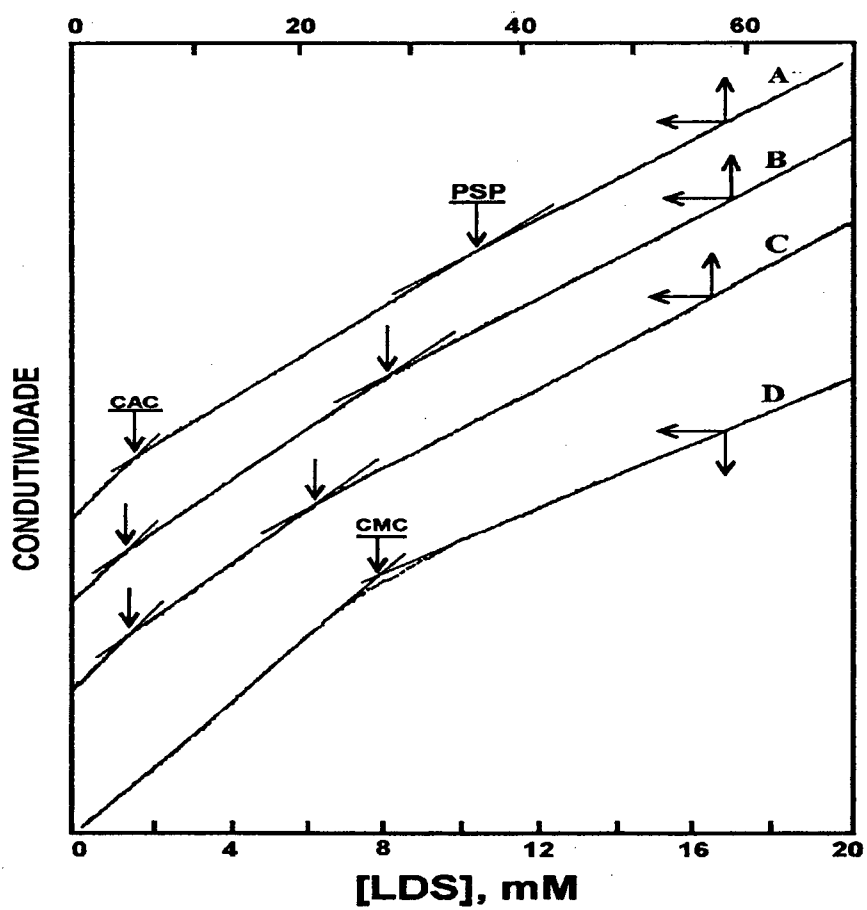


Figura 17. Perfis de condutividade (escala relativa) vs. [LDS] em presença de (A) 150, (B) 100 e (C) 50 mM, e (D) na ausência de PEO.

Tabela 4. Parâmetros obtidos a partir dos perfis de condutividade vs. [LDS], em diferentes concentrações de PEO.

[PEO], mM	[cac], mM	[psp], mM	α_1	α_2	A ^(a)
0	8,80	-	-	0,49	-
10	-	-	-	0,46	-
20	-	-	-	0,50	-
30	-	-	-	0,53	-
50	5,60	18,60	0,65	0,55	0,26
100	5,44	28,00	0,67	0,52	0,23
120	5,90	34,40	0,63	0,55	0,24
150	5,44	42,00	0,64	0,55	0,24

^(a) $A = (psp - cac)/[PEO]$

PEO também aumenta com o aumento da concentração de PEO, pois os valores de psp tornam-se maiores com o aumento da [PEO].

A Figura 19 ilustra o perfil de condutividade vs. [TMADS] na ausência e na presença de 10 e 30 mM de PEO e a Tabela 6 mostra os valores de cac e psp na presença de diferentes concentrações de PEO, além dos valores de α e A. As características dos perfis indicam também aqui que o TMADS associa-se ao PEO, com exceção do fato que, considerando as incertezas da metodologia usada, os valores de cac obtidos nas diferentes concentrações de PEO, são semelhantes ao valor da cmc. Lembra-se que, geralmente, a associação entre polímeros e surfactantes é observada com depressão da cmc, o que não está claro quando se analisa os resultados da Tabela 6. De outro lado, aumentando-se a concentração de PEO, a segunda inflexão aparece em concentrações maiores de TMADS, como pode ser observado na Figura 20, que é mais uma evidência da existência do fenômeno de associação. Uma outra significativa consideração refere-se a região entre cac e psp que neste caso é linear, ao contrário daquelas apresentadas na Figura 20, em concentrações menores de PEO. Este fato também caracteriza o sistema PEO-TMADS de idêntico comportamento ao demais aqui estudados.

Enfatiza-se que Zanette⁴² e Minatti observaram para o sistema PEO-SDS que a linearidade, na região entre cac e psp, depende da concentração de polímero.

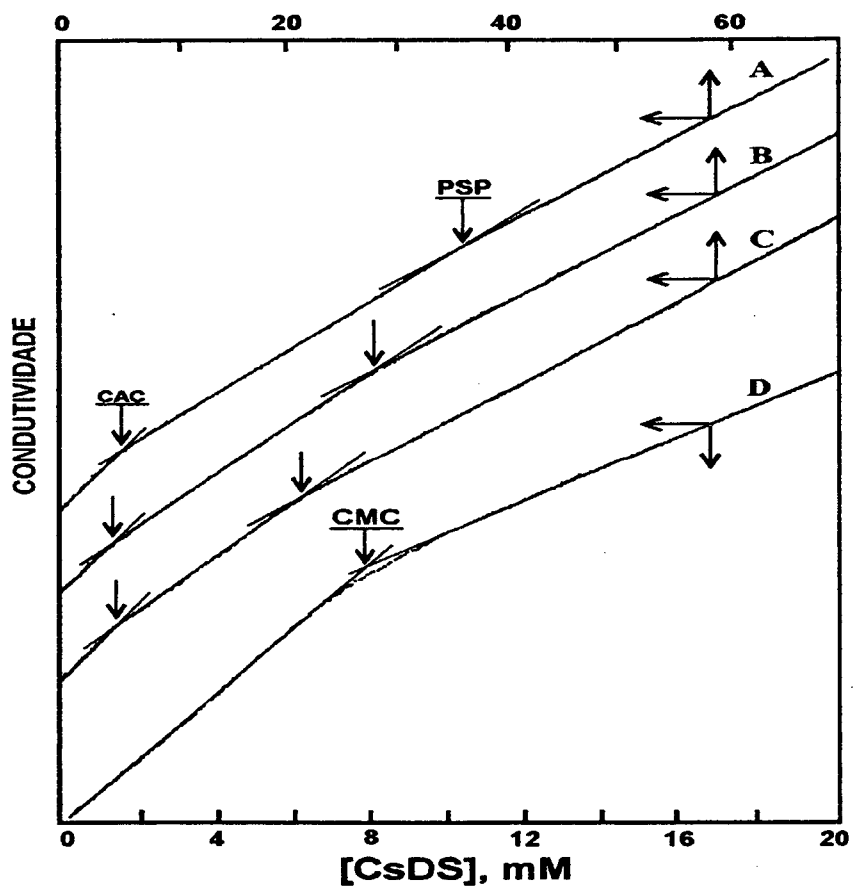


Figura 18. Perfis de condutividade (escala relativa) vs. [CsDS] na presença de (A) 120, (B) 100 M, (C) 70 mM e (D) na ausência de PEO.

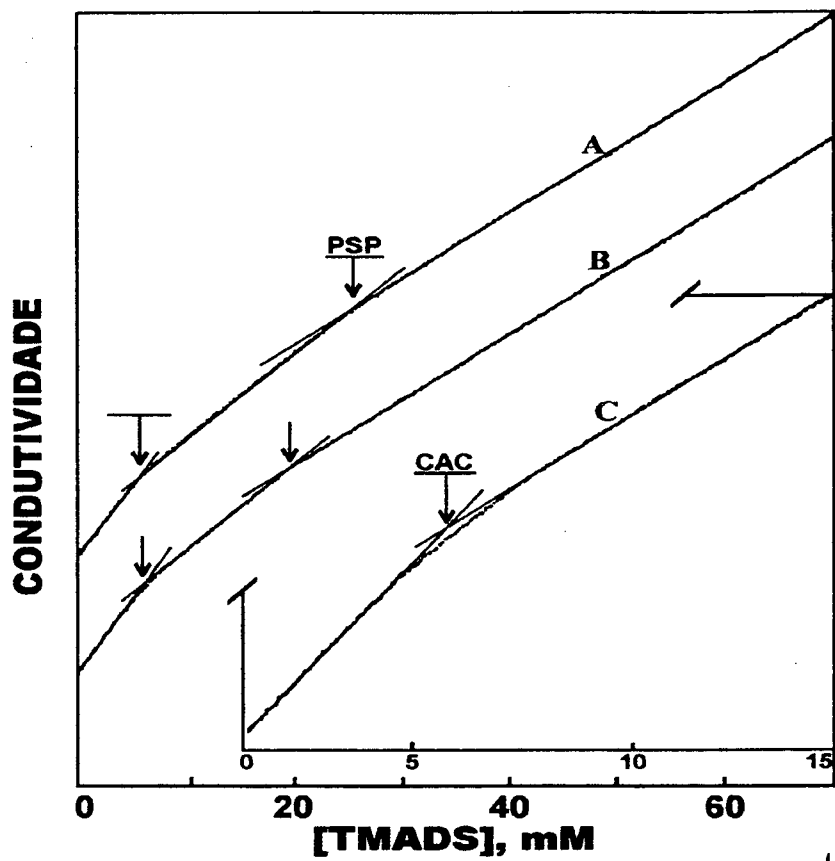


Figura 19. Perfis de condutividade (escala relativa) vs. [TMADS] na presença de (A) 30, (B) 10 mM de PEO e (C) na ausência. A figura inserida enfatiza a larga faixa de [TMADS] onde a cmc é definida.

Tabela 5. Parâmetros obtidos a partir dos perfis de condutividade vs. [CsDS], em diferentes concentrações de PEO.

[PEO], mM	[cac], mM	[psp], mM	α_1	α_2	A ^(a)
0	7,70	-	-	0,41	-
10	-	-	-	0,42	-
20	-	-	-	0,43	-
30	-	-	-	0,44	-
70	5,80	23,00	0,55	0,42	0,24
100	5,70	29,00	0,56	0,43	0,23
120	5,75	36,20	0,58	0,42	0,25

^(a) - $A = (\text{psp} - \text{cac})/[\text{PEO}]$

Tabela 6. Parâmetros obtidos dos perfis de condutividade vs. [TMADS] em diferentes concentrações de PEO.

[PEO], mM	[cac], mM	[psp], mM	α_1	α_2	A ^(a)
0	5,56	-	-	0,39	-
10	-	-	-	0,43	-
20	-	-	-	0,39	-
30	-	-	-	0,43	-
50	5,80	17,00	0,58	0,44	0,22
70	5,48	20,35	0,55	0,42	0,21
100	5,40	26,00	0,63	0,44	0,21
150	6,00	34,00	0,59	0,42	0,19

^(a) - $A = (\text{psp} - \text{cac})/[\text{PEO}]$

Observa-se ainda que, na ausência de PEO (Figura 20 C), o perfil apresenta somente uma inflexão que define a cmc do TMADS em 5,52 mM, similar ao valor determinado por Mukerjee⁷⁷ e col. (Tabela 2).

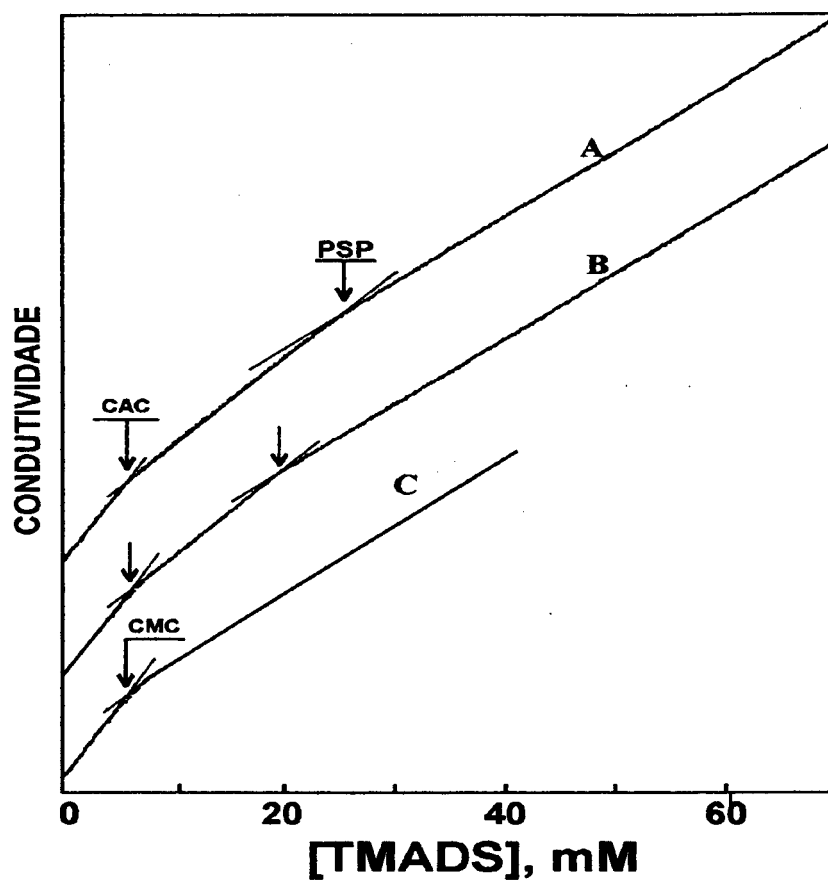


Figura 20. Perfil de condutividade (escala relativa) vs. [TMADS] na presença de (A) 100, (B) 50 mM de PEO e na ausência (C).

3.1.1 - Contra-íon versus fenômeno de associação.

Segundo Dubin^{34,35} e col., a natureza do contra-íon é determinante na extensão da associação com o polímero. Sugeriram para o sistema PEO-SDS que, a quantidade de SDS associada ao polímero, dependia do contra-íon e seguia a ordem $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ \gg \text{NH}_4^+$. Abuin³⁰ e col. observaram que Li^+ interagiu mais fortemente com PEO do que o Na^+ . O raio de hidratação do contra-íon seria um fator importante na formação de um pseudopolication.

Se este for o mecanismo mais apropriado para interpretar o fenômeno de ligação de polímeros neutros e surfactantes aniônicos, então, a formação do pseudopolication estaria comprometida sempre que a natureza do contra-íon impedisse-o de ligar-se. Uma proposta para testar este modelo seria o uso de surfactantes com contra-íons volumosos, com grande raio de hidratação, que pudessem eliminar, parcialmente ou até mesmo totalmente, a formação do pseudopolication. Assim, esperar-se-ia queda na efetividade da ligação e os resultados deveriam indicar associação fraca, ou até mesmo, inexistente.

Em consideração à proposta apresentada por Dubin³⁵ e col., a interação entre o dodecilsulfato de tetrametilamônio (TMADS) e PEO seria um modelo apropriado para testá-la e, os resultados condutivimétricos esperados, deveriam apresentar alguma diferença significativa, quando comparados com os demais como SDS e LDS. Esperar-se-ia que o tamanho do contra-íon TMA^+ e sua hidrofobicidade impedisse a aproximação do contra-íon aos átomos de oxigênios da cadeia polimérica, para formar o pseudopolication, refletindo assim, sobre a extensão da associação entre PEO e TMADS.

Claramente, como foram apresentados nas Figuras 19 e 20 e na Tabela 6, os resultados de evidências condutivimétricas mostram o oposto aos resultados esperados. Os gráficos de condutividade vs. [TMADS] na presença de PEO exibem as mesmas características dos sistemas PEO-SDS, PEO-CsDS ou PEO-LDS (Figuras 16, 17 e 18), isto é, as características das regiões lineares junto com as inflexões representadas por cac e psp , efeito da [PEO] sobre psp e parâmetros α e A .

Enfatiza-se aqui as diferenças nos perfis, para todos os sistemas, na região entre cac e psp . A não-linearidade para os casos onde $[\text{PEO}] < 50 \text{ mM}$ observada nas Figuras 16 a 19 tem sido atribuída à formação de micelas e de complexos simultaneamente⁴². As mesmas observações já haviam sido feitas por Jones²⁸ em sistemas cuja concentração de PEO estava entre 5 e 20 mM. Ele observava que abaixo da cac , os valores de condutividade em função da

[surfactante] obedeciam uma correlação linear e acima havia um desvio da linearidade. Na Figura 20, por exemplo, a região entre cac e psp não é linear (casos A e B), uma evidência da formação de complexos PEO-TMADS, simultaneamente com micelas regulares, seguindo o mesmo comportamento de soluções de PEO-SDS ou PEO-LDS. François⁸² e col. observaram a existência de um ponto intermediário entre cac e psp quando a concentração de polímero era menor do que 45 mM. A competição na coexistência de agregados nos casos onde não é linear está de acordo com a interpretação qualitativa de Nagarajan³¹, que descreve uma competição entre a formação de micelas normais e complexos polímero-surfactante.

Os efeitos da [PEO] sobre e cac e psp para os diferentes contra-íons estão resumidos na Figura 21. A similaridade é claramente mostrada. A cac é fracamente dependente da quantidade de polímero em solução, enquanto que psp varia linearmente com [PEO]. Com o aumento da concentração de PEO, pequenas diferenças nos valores de psp entre os diferentes contra-íons são observadas que, no entanto, considerando o tamanho e o raio de hidratação de cada contra-íon, são compreensíveis.

A similaridade entre os diferentes sistemas PEO-dodecilsulfatos ainda pode ser confirmada pela quantidade de surfactante associada por monomol de PEO determinada no psp, através do parâmetro A (Tabelas 3-6). Segundo o modelo proposto por Dubin, a quantidade de surfactante associada com polímero seria extremamente dependente da natureza do contra-íon. No nosso caso, a expectativa maior seria em torno do contra-íon TMA⁺. Comparando os valores de A de 0,25, 0,23 e 0,24, para CsDS, SDS e LDS, respectivamente, observa-se que são semelhantes, enquanto que para o TMADS é igual a 0,21.

3.1.2 - A cac na mistura PEO-TMADS.

Um ponto questionável é referente à existência de depressão da cmc em misturas de PEO-TMADS. Este fato não é claro quando se analisa os resultados até aqui apresentados (Tabela 6 e Figura 20). De outro lado, quando para os surfactantes SDS, LDS e CsDS, o valores de cac são, visivelmente, menores do que suas correspondentes cmc.

A existência de depressão da cmc, quando em presença de polímero, é vista como evidência de associação entre polímero e surfactante. Tanto assim que a literatura tem apresentado a depressão da cmc como uma medida quantitativa do fenômeno de interação

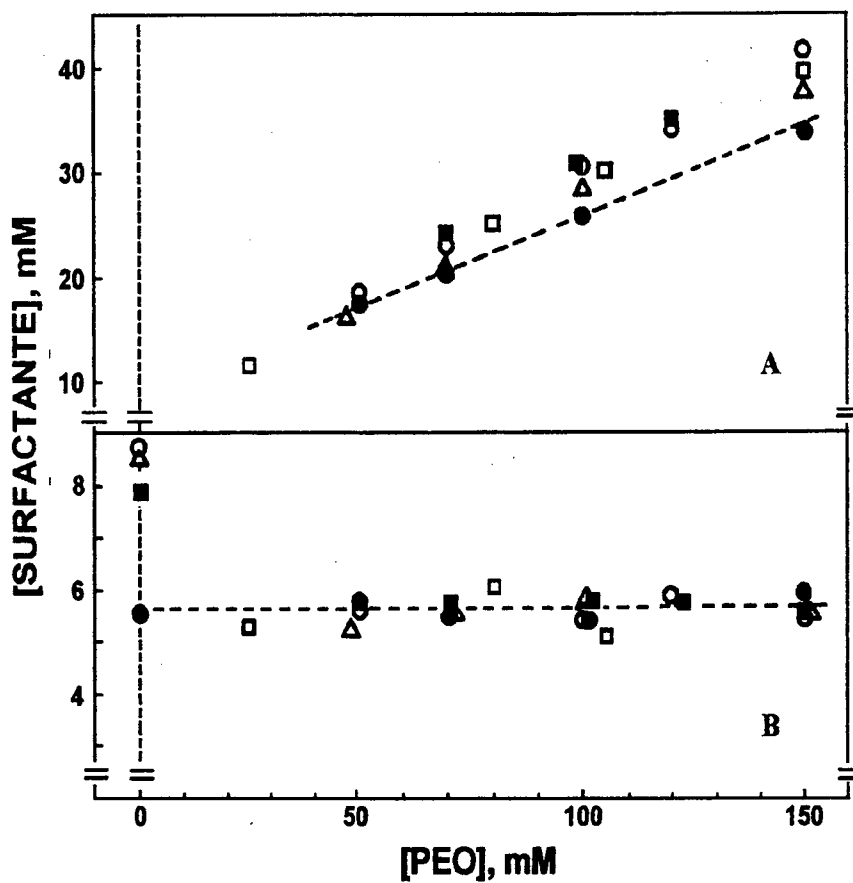


Figura 21. Efeito da concentração de PEO sobre o psp (A) e sobre a cac (B) em soluções contendo PEO e dodecilsulfato de (Δ) sódio, (O) lítio, (\blacksquare) céσιο, (\bullet) tetrametilamônio e de (\square) sódio (obtida da ref. 42). As linhas pontilhadas são interpolações para o TMADS.

entre polímero e surfactante, relacionada com a energia de estabilização termodinâmica (δ) do polímero sobre a micela, segundo a equação³⁴:

$$\delta = RT \ln (\text{cmc}/\text{cac}) \quad (14)$$

ou seja, estes valores representam a mudança na energia livre quando 1 mol de surfactante é transferido de micelas normais para os complexos agregados polímero-surfactante mais a contribuição na energia livre do polímero no processo. Considerando os valores de cmc para cada surfactante analisado e a média dos valores de cac (Tabelas 3-6), os valores de δ na presença de polímero podem ser estimados para SDS, LDS e CsDS, como sendo 283, 268 e 168 calorias, respectivamente. Para os contra-íons inorgânicos, concluiu-se que um raio de hidratação maior favorece uma interação mais forte do contra-íon com a micela, formando agregados com grau de dissociação menor, conseqüentemente, camadas interfaciais mais compactas⁸³. Maiores interações entre contra-íons e os grupos cabeça da micela reduzem as repulsões intramicelares, produzindo agregados micelares mais estáveis. Em conseqüência, a contribuição da energia de estabilização do polímero sobre os complexos formados será menor, sendo consistentes com as considerações da termodinâmica clássica, embora as diferenças não sejam muito grandes.

No intuito de investigar com mais detalhes para tentar aprimorar e melhorar a exatidão dos resultados de cac para o sistema PEO-TMADS, mudou-se a metodologia de avaliação condutimétrica, diferente então daquela até aqui usada. Optou-se por uma titulação manual em um novo equipamento da *Orion modelo 170*. A Figura 22 mostra os resultados na ausência e em presença de 100 mM de PEO. Embora as diferenças sejam pequenas, não há dúvida de que existe depressão da cmc, no mesmo sentido dos demais surfactantes. Os parâmetros obtidos a partir dos perfis estão listados na Tabela 7. Enfatiza-se que os valores dos coeficientes angulares S_1 , em presença e na ausência de PEO, como esperar-se-ia, são muito semelhantes, 88,1 e 87,6 mS cm⁻¹, respectivamente. No entanto, S_2 em ambos os casos, as diferenças entre 48,3 e 44,6 mS cm⁻¹, são expressivas.

Esta depressão, reflete-se no valor de α , o que implica num agregado menor do que uma micelar regular de TMADS, porém com propriedades semelhantes. O efeito da substituição do contra-íon sódio por contra-íon tetra-alquilamônio já foi intensamente investigado⁸⁴. A substituição de sódio por tetrametilamônio induz à formação de micelas

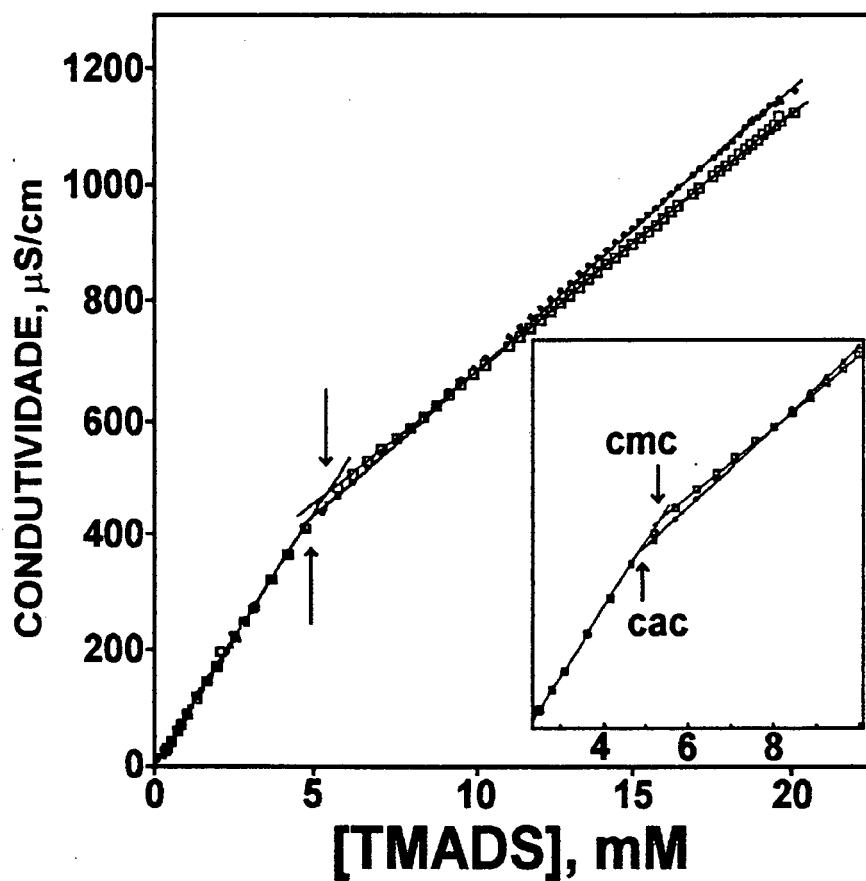


Figura 22. Perfis de condutividade (escala relativa) vs. [TMADS] em presença de (●) 100 mM e (□) na ausência de PEO. Em detalhe são mostrados os intervalos de descontinuidade da condutividade na cac (●) e na cmc (□).

menores e mais compactas, entretanto, o contato da água com o primeiro átomo de carbono da cadeia alquílica do monômero do surfactante, é maior do que quando o contra-íon for sódio. Almgren⁸³ e Swarup concluíram que as propriedades hidrofóbicas do contra-íon afetam o tamanho da micela, além de que o contato da parte hidrocarbônica com a água é maior do que numa micela de SDS. Segundo Bonilha⁸⁴ e col., a tendência dos grupos alquila do contra-íon é a de maximizar a interação com os monômeros do surfactante. A transferência dos contra-íons alquilas da pseudofase aquosa para um ambiente mais apolar requer menos energia, além de reduzir as interações desfavoráveis entre os grupos hidrocarbônicos do surfactante e a água. Sendo assim, a contribuição esperada pelo polímero na estabilização do complexo é muito pequena, justificando assim, os semelhantes valores obtidos de cac e cmc.

Uma adicional evidência de que existe depressão da cmc em mistura PEO-TMADS, pode ser confirmada acompanhando o efeito salino pelo cloreto de tetrametilamônio (TMACl) sobre cac e, para fins comparativos, sobre a cmc. A Tabela 7 mostra os resultados obtidos em três diferentes concentrações de cloreto de tetrametilamônio (TMACl), em soluções contendo unicamente TMADS, e TMADS e 100 mM de PEO. Também estão listados os valores das inclinações S_1 e S_2 . As correlações $\log cac$ vs $\log [TMACl]$ e $\log [cmc]$ vs $\log [TMACl]$ são lineares e obedecem as seguintes relações, ambos com correlação linear de 0,997:

$$\log cac = -0,46 \log (cac + [TMACl]) - 3.37 \quad (15)$$

$$\log cmc = -0,55 \log (cmc + [TMACl]) - 3.52 \quad (16)$$

Observa-se que a interação polímero-surfactante começa em concentrações menores do que a cmc, refletindo uma maior estabilidade termodinâmica do polímero sobre a micela. As diferenças nas inclinações Eq. (15) e (16), podem também ser discutidas em termos do grau de ionização das micelas de TMADS e dos complexos PEO-TMADS, assumindo que a inclinação é igual a $(1-\alpha)^{11}$. Desta forma, chega-se a valores de 0,54 e 0,45, para os complexos PEO-TMADS e micelas de TMADS, respectivamente, que são idênticos àqueles determinados através das inclinações dos gráficos de condutividade vs. [TMADS], isto é $\alpha_1 = 0,54$ e $\alpha_2 = 0,44$ (Tabela 6), respectivamente.

Tabela 7. Efeito da [TMACl] sobre cac e cmc em soluções contendo TMADS e em misturas de TMADS e 100 mM de PEO, valores em parênteses correspondem aos valores em ausência de PEO.

[TMACl], mM	cac, mM	cmc, mM	S ₁ ^a	S ₂ ^a
0	5,04	5,32	88,1 (87,6)	48,3 (44,6)
10	3,18	3,30	79,8 (78,7)	47,5 (45,3)
20	2,54	2,43	73,0 (72,7)	45,1 (43,8)

^aUnidade em mS cm⁻¹.

3.1.3 - Grau de ionização dos complexos PEO-surfactante

Como apresentado acima, o grau de ionização dos agregados em misturas de polímero e surfactante, pode ser estimado através da razão das inclinações das retas dos perfis de condutividade vs. [surfactante] (Tabelas 3-6). Através deste método assume-se a existência de somente um tipo de agregado na região entre cac e psp, somente nos casos em que as concentrações de polímero são superiores a 50 mM. Este método requer linearidade na faixa de concentração entre cac e psp. Este fato tem sido usado como argumento de formação de complexos somente.^{41,42,51} Muitos autores tem comparado as propriedades dos complexos polímero-surfactante com as das micelas normais, usando α como um parâmetro de comparação.^{42,46,51}

Os resultados de α_1 e α_2 são assim interpretados: assume-se que S₁ represente a condutância equivalente da soma das contribuições do contra-íon e do monômero, de tal forma que, para a mistura de PEO e SDS,

$$S_1 = \lambda_{Na} + \lambda_{SD} \quad (17)$$

Considerando que entre cac e psp forma-se somente complexos, logo;

$$S_2 = \alpha_1(\lambda_{Na} + \lambda_{SD}) \quad (18)$$

Acima do psp, assume-se que a saturação das cadeias poliméricas estão saturadas por

moléculas de surfactantes e somente desenvolvem micelas regulares de SDS. Logo,

$$S_3 = \alpha_2(\lambda_{Na} + \lambda_{SD}) \quad (19)$$

e as razões $R_1 = S_2/S_1$ e $R_2 = S_3/S_1$ representam os valores do grau de dissociação para os complexos PEO-surfactante (α_1) e micelas normais (α_2).

A Tabela 3 mostra os valores de α para os complexos PEO-SDS e micelas normais de SDS, cujos valores são 0,54 e 0,39, respectivamente, valores muito próximos daqueles estimados por Witte e Engberts⁴⁶, 0,58, para os complexos PEO-SDS e de 0,37 para micelas de SDS.

As Tabelas 4 e 5 mostram os valores de α obtidos para os sistemas PEO-LDS e PEO-CsDS. O valor médio de α para os complexos PEO-LDS é 0,65 e para as micelas normais 0,52, enquanto que para os complexos PEO-CsDS o valor médio de α foi de 0,56 e para as micelas normais 0,42.

Observa-se dois aspectos importantes analisando os resultados: i) a média dos valores de α_1 e α_2 obtidos para os sistemas PEO-SDS, 0,54 e 0,39, são menores do que os valores encontrados para o sistema PEO-LDS, 0,65 e 0,52. Estas diferenças são compreensíveis porque, devido ao fato que o contra-íon Na^+ tem um raio de hidratação menor do que o raio de hidratação do Li^+ , há um favorecimento de uma maior interação com o grupo cabeça do surfactante na interface micelar em prol do Na^+ . Em consequência, espera-se, para a micela de SDS, um grau de ionização menor. Hafiane⁸⁵ e col. também demonstraram que o grau de ionização de micelas de CsDS é menor do que para micelas de SDS. O valor da constante de troca⁸⁵ Na^+/Cs^+ é 2,7 com um valor de $\alpha = 0,30$, enquanto que a constante Na^+/Li^+ é 1,3. Comparando os valores de energia livre para as trocas dos contra-íons na superfície micelar, a energia livre de adsorção para os íons sódio é 0,25 RT, enquanto que a mesma energia para o íon césio é de -0,99 RT. Estes valores sugerem que a desidratação dos contra-íons grandes na interface da micela contribui para que propriedades como α e cmc sejam diferentes. Mukerjee⁷⁸ e col., usando o mesmo método, encontraram valores de α de 0,38 e 0,44 para micelas de SDS e LDS, respectivamente, valores muito próximos dos valores obtidos deste trabalho, isto é, 0,37 para o SDS e 0,49 para o LDS. ii) na Tabela 6 estão relacionados os valores de α para o sistema PEO-TMADS. Para os complexos PEO-TMADS, o valor estimado de α foi 0,59, e para as micelas de TMADS 0,42. Na ausência de polímero,

enfatizamos que α é semelhante ao encontrado por Mukerjee⁷⁸ para as micelas normais de TMADS, 0,39.

Finalmente, podemos concluir através dos resultados obtidos que: i) Em todos os casos estudados, os complexos polímero-surfactante apresentam grau de dissociação maior do que seus correspondentes agregados micelares; ii) Os valores de α_2 são independentes da [PEO] e são similares aos valores de suas respectivas micelas, que concordam com o fato que psp define a saturação do polímero e o início da formação de micelas regulares.

3.1.4 - Número de agregação (N) de complexos polímero-surfactante.

O número de agregação é um parâmetro importante na caracterização dos complexos polímero-surfactante. O método desenvolvido por Turro e Yekta⁴⁵, descrito na *Introdução, item 1.10*, tem sido tema de debates, mas continua sendo usado devido a sua simplicidade. Os tamanhos dos complexos PEO-surfactante aqui estudados foram determinados em presença de 100 mM do polímero. A concentração do surfactante foi mantida constante em 10 e 20 mM. A Figura 23 mostra um exemplo do efeito do supressor em 20 mM de surfactante. Considerando que, para os diferentes sistemas, a concentração de surfactante micelizado é praticamente a mesma (os valores de c_{ac} são próximos de 5 mM), logo as diferenças nas inclinações mostradas na Figura 23 estão relacionadas diretamente com as diferenças nos tamanhos dos agregados. Observa-se que as inclinações para os complexos PEO-CsDS e PEO-TMADS são maiores do que nos casos dos complexos PEO-LDS e PEO-SDS. E ainda, prevê-se que os tamanhos dos complexos de PEO-LDS e PEO-SDS são semelhantes. Os resultados numéricos de N estão listados na Tabela 8. É importante observar que para todos os sistemas, N aumenta com o aumento da concentração de surfactante. Witte e Engberts⁴⁶ encontraram uma diferença de 20 % no tamanho das micelas de SDS, determinados em 20 e 50 mM. Este efeito pode ser interpretado como uma estabilização dos agregados através de interações eletrostáticas na interface da micela. Esta interpretação pode ser considerada para os complexos polímero-surfactante, pois as interfaces dos complexos apresentam propriedades comuns às micelas.

Para os sistemas PEO-TMADS e PEO-CsDS, observa-se um aumento de N quando comparados com os complexos formados com SDS e LDS. Entretanto, foi observado que a

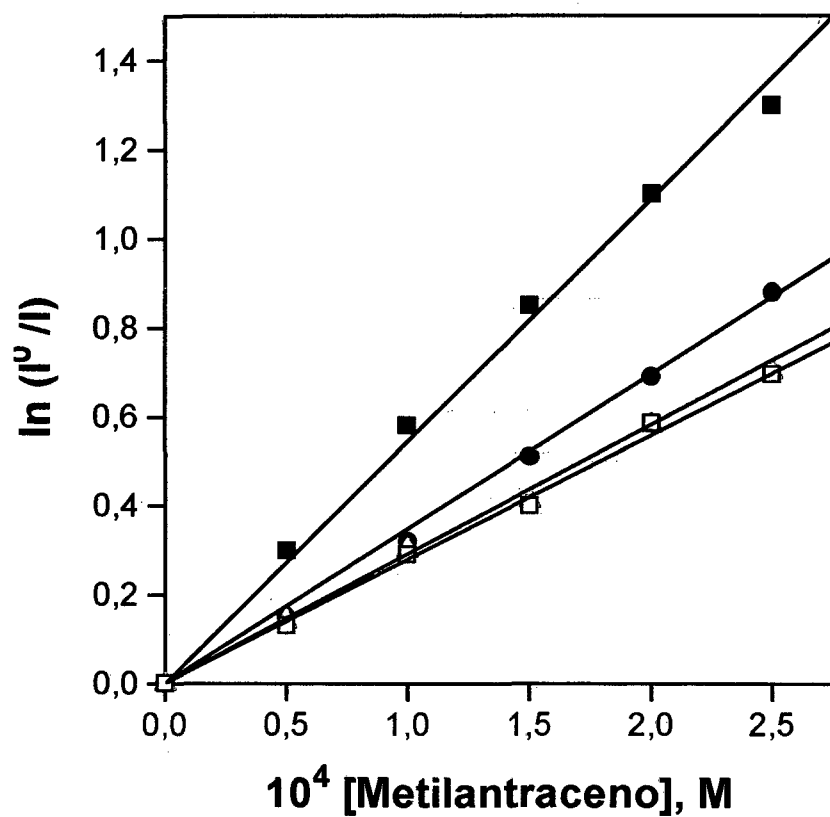
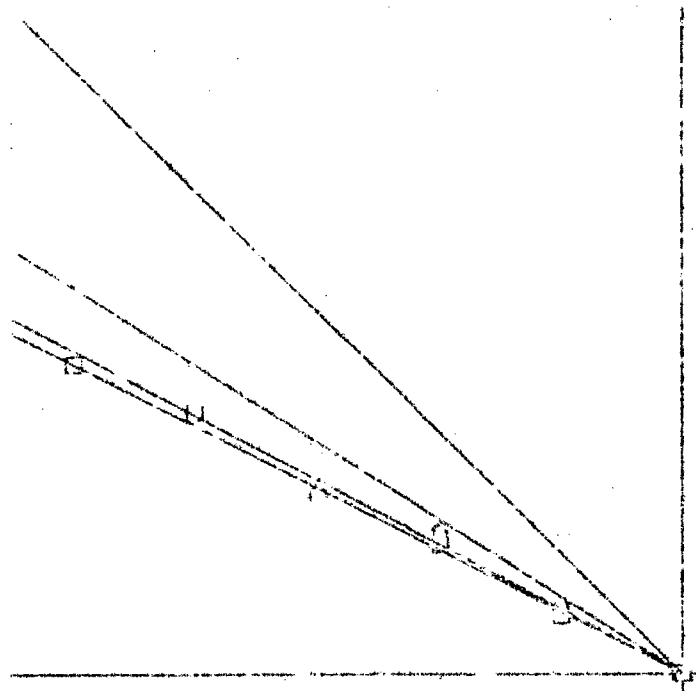


Figura 23. Gráficos de $\ln(I^0/I)$ vs. concentração do 9-metilantraceno (MA) em presença de 20 mM de surfactante e 100 mM de PEO. (■) CsDS, (●) TMADS, (▲) e (□) LDS.



120 1201/110

Tabela 8. Valores de número de agregação médio estimados na ausência e em presença de 100 mM de PEO a 25,0 °C, obtidos a partir da inclinação dos gráficos $\ln(I_0/I)$ vs. [MA].

[Surf.], mM	Número de Agregação (N)			
	SDS	LDS	CsDS	TMADS
10	40	38	78	47
20	41	39	82	50

concentração mais alta de SDS, 20 mM, é o limite para que se tenha um valor constante de N. Os valores de psp em 100 mM de PEO são 29 e 28 mM para SDS e LDS, respectivamente, enquanto que para TMADS o valor é de 26 mM e para CsDS 32 mM. A concentração de surfactante usada está entre o intervalo de cac e psp, assim pode-se afirmar que complexos polímero-surfactante estão presentes.

A literatura descreve algumas características para os complexos polímero-surfactante: i) o tamanho é independente do peso molecular do polímero^{47,48}; ii) o número de agregação aumenta com a concentração de surfactante e com o decréscimo da concentração do polímero; iii) a adição de sal induz a um crescimento dos complexos. Uma ressalva sobre o item ii refere-se ao fato que, provavelmente, os números de agregação foram determinados em condições experimentais nas quais existem misturas de agregado, micelas normais e complexos polímero-surfactante. Deste modo, os números de agregação obtidos provavelmente correspondem à um tamanho médio dos agregados presentes. Na tentativa de evitar este problema, os números de agregação foram medidos em concentrações mais altas de polímero. Nestas condições, a região de formação de complexos era linear.

Os resultados obtidos de N reafirmam a semelhança nas características e propriedades observadas entre os complexos PEO-SDS e PEO-LDS. Este fato é ratificado pelos perfis na Figura 23 e através dos valores de N determinados (Tabela 8). Eles reforçam a discussão desenvolvida neste trabalho sobre o mecanismo de interação polímero-surfactante atribuída ao contra-íon que não parece ser a única explicação.

As diferenças nas propriedades observadas podem ser entendidas do mesmo modo que Mukerjee⁷⁸ e col. explicaram as diferenças nos valores de cmc entre SDS e LDS, isto é, em

termos dos diferentes raios de hidratação do Li^+ e Na^+ . Esta mesma justificativa pode ser estendida para micelas de CsDS e complexos PEO-CsDS.

3.1.5 - Efeitos dos contra-íons lítio e céσιο vs. sódio.

A adsorção de contra-íons na superfície micelar reduz as fortes repulsões eletrostáticas entre os grupos cabeças dos monômeros permitindo, assim, a agregação dos anfífilicos. Vários autores sugeriram que aproximadamente mais de 60 % dos contra-íons estão ligados na superfície micelar, entretanto, a força da ligação depende da natureza do contra-íon. Como consequência da ligação do contra-íon à superfície micelar, tanto o tamanho como a forma da micela podem ser afetados. A hidratação do contra-íon é um fator que determina a força da ligação. Segundo Hafiane⁸⁵ e col. a constante de troca para íons maiores, pouco hidratados, não acontece na mesma extensão do que para os íons menores, com raios de hidratação menores, refletindo em propriedades tais como, o grau de dissociação e cmc. Tratamentos teóricos tem sido feitos a fim de prever os efeitos causados na forma e no tamanho de micelas⁸⁶. A influência do contra-íon pode ser prevista, no potencial de superfície e consequentemente no grau de dissociação.

As Tabelas 3, 4 e 5 mostram os valores de cmc para as micelas de SDS, LDS e CsDS, 8,58 mM, 8,80 mM e 7,70 mM respectivamente, valores que estão de acordo com os valores registrados na literatura por Mukerjee⁷⁷ e col., 8,30 mM para o SDS, 8,77 mM para o LDS e 7,80 mM. As diferenças em cmc são explicadas em termos dos diferentes raios de hidratação dos contra-íons, Na^+ , Li^+ e Cs^+ . A constante de troca ($K_{\text{Cs/Na}}$) é igual a 2,7, aproximadamente três vezes maior do que o valor de $K_{\text{Li/Na}}$. As diferenças na polarização e na hidratação de cada contra-íon contribuem para as diferenças de cada micela. Mysels e Princen⁸⁷ observaram números de agregação de 63 e 62, e valores de α muito próximos, 0,27 e 0,30 para LDS e SDS respectivamente. Os valores de α , encontrados neste trabalho são semelhantes (Tabelas 3-5).

De fato os sistemas PEO-SDS, PEO-LDS e PEO-CsDS apresentam similaridade em seus comportamentos, portanto, se as propriedades das micelas são governados por fatores de hidratação, os argumentos acima podem ser estendidos aos complexos polímero-surfactante, já que são estruturalmente análogos aos sistemas micelares. Os resultados obtidos na Figura 21 reforçam estas expectativas, pois, valores de cac, psp, estabilidade termodinâmica e

quantidade de surfactante complexada por monomol de PEO, representada pelos parâmetros δ e A, respectivamente (Tabelas 3 e 5), são muito semelhantes para os diferentes contra-íons metálicos.

Lissi⁸⁸ e col. estudaram os efeitos dos contra-íons sódio e lítio sobre a interação de SDS e LDS com PEO e concluíram que a interação é mais efetiva com o lítio do que com o sódio. Eles concluíram que PEO interage com cátions inorgânicos seletivamente. Os autores ainda concluem que a interação PEO-cátion aumenta a afinidade dos ânions sulfato em relação ao polímero. Entretanto, Dubin^{34,35} e col. suportam a idéia de que o contra-íon tem um papel fundamental na estabilização dos complexos formados, coordenando com PEO para formar o pseudopolicátion, o qual então complexa com as micelas aniônicas. A quantidade de surfactante ligada ao polímero depende da afinidade do cátion ao polímero. Contrariamente, os autores sugerem uma maior interação micela-polímero em presença de lítio do que na de sódio.

Nas condições experimentais utilizadas por Lissi⁸⁸ e col., eles investigam um sistema no qual a concentração de PEO é 0,1% ou seja 23 mM, enquanto que Dubin^{34,35} e col. utilizam 0,40 g/L e 0,25 g/L, transformando em moles por litro, representam 9 mM e 6 mM, respectivamente. Recentemente Zanette⁴² e col. investigaram o efeito da [NaCl] sobre psp. Como esperado os gráficos [PSP] vs. [PEO], em concentrações fixas de NaCl, aumentam linearmente. Surpreendentemente as linhas convergem aproximadamente para 35 mM de PEO. Para concentrações de PEO abaixo deste ponto de convergência psp decresce com o aumento da concentração de NaCl.

3.1.6 - Efeito do contra-íon tetrametilamônio vs. o contra-íon sódio.

As propriedades micelares do dodecilsulfato de tetrametilamônio são diferentes das propriedades de surfactantes dodecilsulfatos por causa do tamanho e da hidrofobicidade do contra-íon tetrametilamônio. Devido a maior compactação das micela de TMADS, Berr⁸⁹ e col. concluíram que quando comparadas com a micela de SDS, elas são menores e que a penetração de água na superfície micelar é maior. O íon tetrametilamônio liga-se mais fortemente à superfície micelar do que o sódio numa micela de SDS, porque parte da cadeia hidrofóbica exposta na camada de Stern reduz o potencial de superfície. A redução da cmc para 5,56 mM (Tabela 2), quando comparada com a cmc do SDS, 8,58 mM é reflexo deste

efeito e é concordante com os valores obtidos na literatura, 5,41 mM e 5,52 mM⁷⁸. A hidrofobicidade do contra-íon contribui com uma menor energia de estabilização do agregado, pois, a transferência dos contra-íons da pseudofase aquosa para um ambiente menos polar requer pouca energia. Esta transferência também reduz as interações desfavoráveis entre a água e a cadeia hidrocarbônica dos monômeros do surfactante. As mesmas propriedades das micelas de TMADS podem ser estendidas para complexos PEO-TMADS.

Como proposto por Dubin^{34,35}, o pequeno efeito causado pelos contra-íons NH_4^+ , quando comparado com lítio e sódio na ligação PEO-SDS, sugere uma fraca ligação do íon NH_4^+ ao polímero com os átomos de oxigênio dos grupos etilênicos, para a formação do pseudopolication. Deste modo, se esta fosse a principal justificativa para o fenômeno de interação polímero surfactante, então poderíamos esperar uma expressiva diferença nos perfis de condutividade elétrica para o sistema PEO-TMADS, ou até mesmo nenhum tipo de interação. Esta esperada ausência de ligação deveria então, concordar com as justificativas atribuídas para a ausência de associação entre CTABr e PEO⁹⁰.

O sistema PEO-TMADS apresenta as mesmas propriedades clássicas que o sistema PEO-SDS ou PEO-LDS, cujas características são assim resumidas: i) o sistema exibe um comportamento convencional, isto é, os perfis de condutividade vs. [TMADS] apresentam cac e psp (Figura 19 e 20); ii) acima de 50 mM de PEO, a região entre cac e psp é linear, portanto, confirma o fato de formação de somente complexos PEO-TMADS nesta região, do mesmo modo que foi sugerido para sistema PEO-SDS⁴² (Figura 16); iii) o parâmetro A, o qual define a quantidade de surfactante por mol de polímero, é, no máximo, 10 % menor do que para o sistema PEO-SDS (Tabela 3); iv) a média dos valores de α_1 e α_2 para PEO-TMADS, 0,56 e 0,42, são semelhantes aos valores para PEO-SDS, o que mostra idênticos valores de grau de ionização; v) uma relevante conclusão é aquela relacionada com a energia de estabilização do polímero no complexo PEO-TMADS. Segundo a equação 14, e considerando os valores de cac e cmc obtidos a partir dos resultados da Figura 22 (Tabela 7), a energia estimada é de apenas 39 calorias, muito aquém dos valores de 283, 268, 168 calorias estimados para as associações do PEO com SDS, LDS e CsDS, respectivamente⁹¹.

3.1.7 - Pré-micelas induzindo o fenômeno de associação entre polímeros e surfactantes.

O efeito de micelas de surfactantes iônicos na hidrólise ácida de acetais tem sido

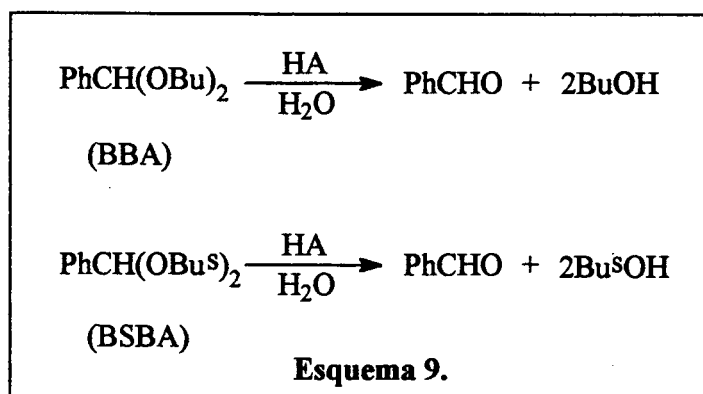
extensivamente estudado em presença e na ausência de polímeros e em misturas de surfactantes^{25,51}. Foi demonstrado que, acetais em hidrólise ácida, podem ser usados na investigação dos complexos polímero-surfactante. A reatividade depende da concentração do substrato e da concentração de prótons na interface de complexos polímero-surfactante. Assim, um substrato hidrofóbico como o 2-(p-nanoxifenil)-1,3-dioxolano, quando em presença de SDS e PEO, os efeitos sobre k_{obs} podem acusar mudanças na composição do sistema, como nos pontos de descontinuidade cac e psp ⁵¹.

A interpretação das mudanças em k_{obs} é feita aplicando-se o modelo de pseudofase, o qual considera que o substrato e H^+ estão em equilíbrio dinâmico entre as pseudofases aquosa e micelar, e a pseudofase complexos polímero-surfactante⁵¹. A concentração do substrato em cada pseudofase depende da constante de ligação (K_s). Para um substrato hidrofóbico em presença de polímero e surfactante, a velocidade total de hidrólise é dada pela soma da contribuição em cada pseudofase, segundo a equação:

$$\text{Velocidade} = k_{2w}[S]_w[H^+]_w + k_{2m}[S]_m[H^+]_m + k_{2p}[S]_p[H^+]_p \quad (20)$$

onde os subscritos w , m e p referem-se às pseudofases aquosa, micelar e complexos polímero-surfactante, respectivamente. k_2 é a constante de velocidade de segunda ordem em cada pseudofase. Os decréscimos em k_{obs} pelo aumento da $[PEO]$, podem ser atribuídos às mudanças das concentrações locais do substrato ou de H^+ .

A Figura 24 (Tabela 9) mostra o efeito causado pelo aumento $[SDS]$ sobre k_{obs} , na ausência e em presença de 100 mM de PEO, para a hidrólise ácida do acetal de di-butil benzaldeído (BBA) (Esquema 9). Em presença de PEO é observada forte inibição de k_{obs} . As formas dos perfis, tanto na ausência como na presença de PEO, são características de reações bimoleculares previstas pelo modelo de pseudofase¹². Pode-se observar que



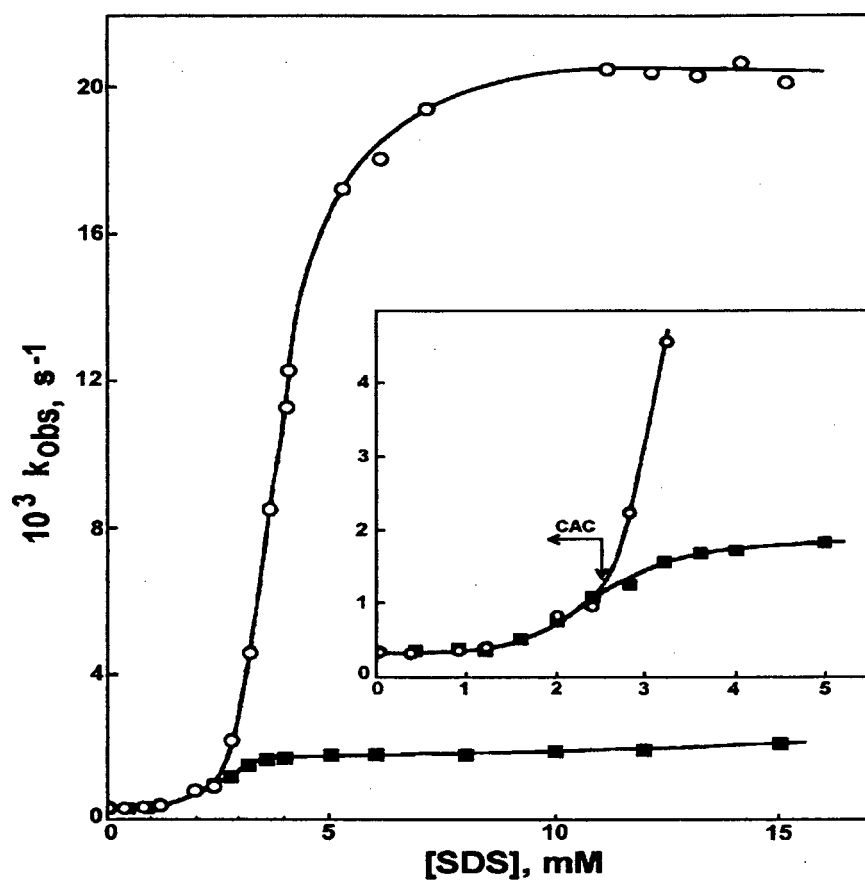


Figura 24. Efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade de hidrólise (k_{obs}) do BBA em 20 mM de tampão succinato, pH = 5,20, na ausência (O) e em presença de (■) 100 mM de PEO.

existe mudança brusca nos perfis k_{obs} vs. [SDS] e a concentração de surfactante na qual ela ocorre, é consistente com aquelas encontradas nos perfis de condutividade vs. [SDS]. Pode-se observar que existe mudança brusca nos perfis k_{obs} vs. [SDS] e a concentração de surfactante na qual ela ocorre, é consistente com aquelas encontradas nos perfis de condutividade vs. [SDS]. Observa-se que na ausência de PEO, acima da cac , k_{obs} aumenta até atingir um máximo, aproximadamente em 7 mM. A Figura 25 (Tabela 10) mostra o efeito causado pela [TMADS] sobre a constante de velocidade de hidrólise do BBA em 0,05 e 100 mM de PEO. Assim como na Figura 25, o mesmo comportamento é observado na região de concentração abaixo da cac , isto é, k_{obs} não depende da concentração de PEO.

O valor máximo de k_{obs} é $5,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ quando em 50 mM de PEO, enquanto que em 100 mM, o valor máximo é de $4,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Esta pequena diferença pode ser atribuída a constante de troca⁸⁴ entre H^+ e TMA^+ , $K_{\text{H/TMA}}$ é igual a 3, enquanto que $K_{\text{H/Na}}$ é de apenas 1. Esta mesma justificativa pode ser estendida às diferenças entre os valores de k_{obs} quando na presença de SDS e TMADS.

Ordinariamente, admite-se que a interação entre o polímero e o surfactante comece somente na cac ^{26,42}. No entanto, considerando os resultados mostrados nas Figuras 24 e 25, onde mesmo abaixo da cac a reação é ligeiramente catalisada, é consistente admitir que o fenômeno de complexação é acompanhado por mudanças conformacionais da cadeia polimérica, porém, induzidos por agregados pré-micelares. De fato, em todos os casos nos quais ocorre depressão de cmc , os complexos tem sido caracterizados com α maiores do que os de micelas normais, o que é uma característica de agregados micelares menores. Considerando este fato, espera-se que abaixo da cac , as moléculas de surfactante prefiram formar pré-agregados livres do que se ligar ao polímero. Este argumento é confirmado pelo fato que os valores de k_{obs} na ausência e em presença de PEO são praticamente iguais, sugerindo que as cadeias poliméricas não são envolvidas pelos pré-agregados e portanto, a ligação não ocorre antes da cac . Recentemente, a inibição das hidrólises do 2,4-dinitrofenil acetato e do anidrido benzóico em baixas concentrações de dodecanoato de sódio foi interpretada usando o argumento da formação de complexos pré-micelares, os quais não catalisam as reações de hidrólise⁹². A hidrólise do acetal de di-sec-butilbenzaldeído (BSBA) (Figura 26) (Tabela 11) mostra o mesmo comportamento na ausência e em presença de 20 e 50 mM de PEO. Ao contrário do BBA, a hidrólise ácida do BSBA apresenta catálise ácida específica e geral. Na ausência de polímero, o perfil k_{obs} vs. [SDS] apresenta um

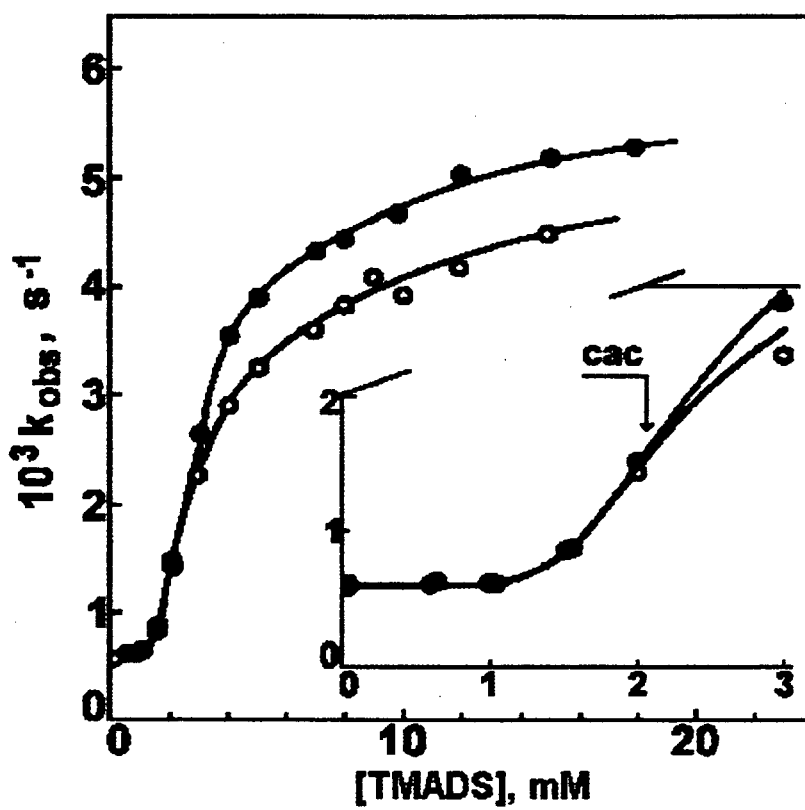


Figura 25. Efeito da concentração de TMADS sobre a constante de velocidade de hidrólise (k_{obs}) do BBA em 20 mM de tampão succinato, pH = 5,20 a 25 °C, em presença de 0,05 mM (●) e 100 mM (○) de PEO.

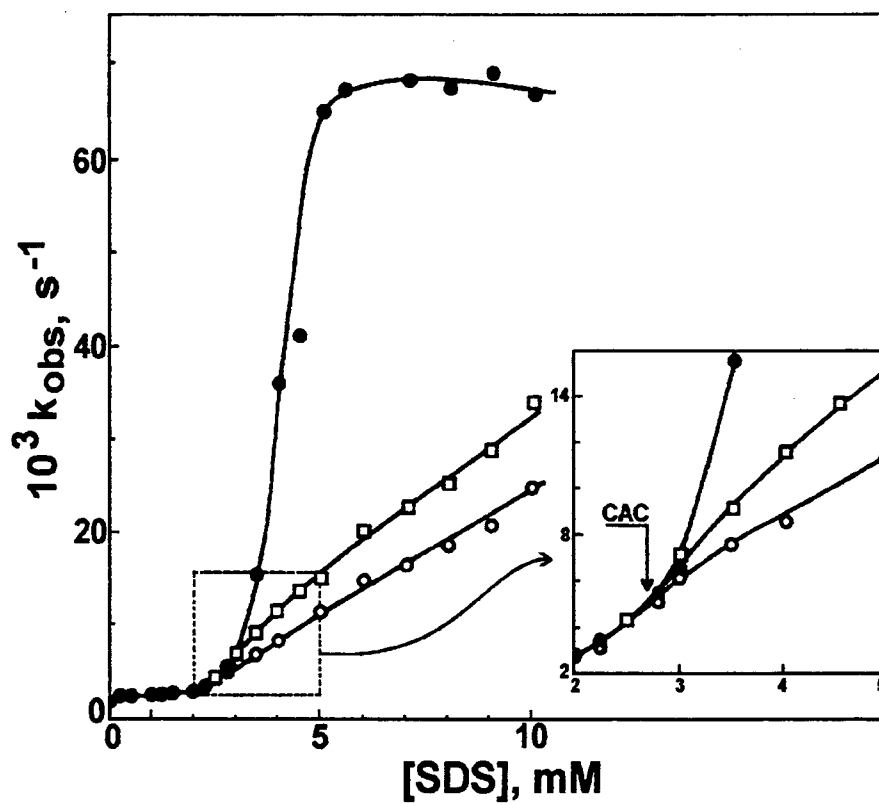


Figura 26. Efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade de hidrólise (k_{obs}) do BSBA em 20 mM de succinato, pH = 5,20, na ausência (●); e em presença de 20 mM (□) e 50 mM (○) de PEO. A figura menor enfatiza o mesmo efeito de SDS sobre k_{obs} em concentrações menores do que a cac em presença e ausência de polímero.

máximo próximo a 5 mM, perfil que é característico para reações catalisadas por micelas. A figura inserida mostra detalhes da variação de k_{obs} em baixas concentrações de SDS, que, qualitativamente, são idênticos aos observados com os demais casos (veja Figuras 24-26).

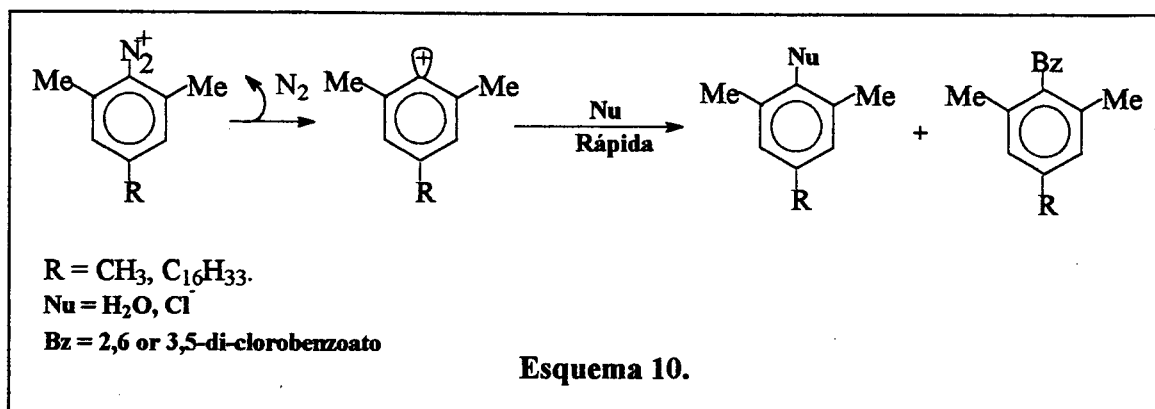
Ambos os substratos, BBA e BSBA, agem como sondas cinéticas, sendo sensíveis à presença de agregados micelares.

A inibição acima da cac é interpretada como uma diluição da concentração de H^+ na interface do agregado⁵¹. Neste caso, o efeito da [PEO] ocorre somente acima da cac , concentração na qual formam os complexos polímero-surfactante. Abaixo da cac as pré-micelas catalisam a reação, porém são independentes da concentração do polímero.

3.2 - Produtos da reação de decomposição do $z\text{-ArN}_2^+$ em soluções aquosas de surfactantes e em presença de ácido poli(acrílico) (PAA).

As reações de decomposição de $z\text{-ArN}_2^+\text{BF}_4^-$ ($z=1, 16$) em soluções aquosas de di-clorobenzoatos e em presença de micelas mistas de CTACl e 2,6-CTABz dão como produtos $z\text{-ArOH}$ proveniente da reação com a água e $z\text{-ArCl}$, $z\text{-ArBz}$ (Esquema 10) das reações com os contra-íons cloreto e di-clorobenzoatos, respectivamente. Em soluções aquosas de CTABr e PAA, a reação de decomposição do $16\text{-ArN}_2^+\text{BF}_4^-$ forneceu como produtos o 16-ArOH , proveniente da reação com a água e o 16-ArBr , proveniente da reação com Br^- . Além dos produtos esperados, relacionados acima, as análises cromatográficas indicaram a formação de 16-ArF , que, provavelmente, é formado por decomposição térmica do $16\text{-ArN}_2^+\text{BF}_4^-$, conforme a reação de Schiemann⁹³. Este produto, entretanto, não afeta o cálculo da razão das percentagens $16\text{-ArOH}/16\text{-2,6-ArBz}$ no sistema (2,6-CTABz + CTACl) e, tampouco, a razão $16\text{-ArOH}/16\text{-ArBr}$ no sistema contendo PAA. A formação de 16-ArF somente reduz a concentração inicial de 16-ArN_2^+ .

Observou-se também a formação de $z\text{-ArOMe}$ quando em soluções aquosas de di-clorobenzoato e em presença de micelas, que é proveniente da reação com o metanol usado como solvente na preparação das soluções estoques de sal de diazônio encontrado em maiores concentrações quando em presença de micelas. No entanto, a concentração máxima estimada não excede a 2% da concentração inicial do sal de diazônio adicionado à solução. Também não afeta a razão $\%16\text{-ArOH}/\%16\text{-2,6-ArBz}$. Em soluções contendo PAA e CTABr, não foi encontrado o produto 16-ArOMe . Porém, em ambos os sistemas estudados, observa-se formação de 16-ArH . Produtos de redução do $z\text{-ArN}_2^+$ são evidências de formação de intermediários radicalares.



Em soluções contendo PAA e CTABr, não foi encontrado o produto 16-ArOMe. Porém, em ambos os sistemas estudados, observa-se formação de 16-ArH. Produtos de redução do $z\text{-ArN}_2^+$ são evidências de formação de intermediários radicalares.

Todavia, as estruturas dos sais de diazônio e as condições das reações aqui empregadas não são aquelas tipicamente associadas com reações que deveriam envolver formação de intermediários radicalares⁹⁴. A provável justificativa para a presença de 16-ArH deve ser de proveniência da decomposição de 16-ArOH, porque observou-se que, após a adição de 16-ArOH, formava mais 16-ArH. Romsted e Yao⁵⁵ também observaram que a adição de 16-ArOH promovia um aumento da concentração de 16-ArH. Como teste, aumentando 8 vezes a concentração de 16-ArOH a concentração de 16-ArH aumentou de 3,5 % para 31 %, portanto, aproximadamente 9 vezes. Finalmente, neste trabalho assumir-se-á que a concentração percentual total de 16-ArOH será o resultado da combinação de 16-ArOH + 16-ArH. Esta suposição está incluída nos cálculos da concentração normalizada dos produtos da reação de decomposição para ambos os sistemas.

As Tabela 12 a 17 (Anexos) listam as concentrações percentuais dos produtos da reação do 16-ArN_2^+ . Nota-se que em todos os casos, com o aumento da concentração de 2,6-Bz ou de 3,5-Bz, a de 16-ArOH diminui. Entende-se que isto esteja relacionado com o fato que a superfície micelar encontra-se menos hidratada.^{69,74,75} É interessante notar ainda que, a concentração de 16-ArH, também diminui com o decréscimo da concentração do fenol.

3.3 - Reações de decomposição do 16-ArN_2^+ em soluções aquosas de CTABr em presença de ácido poli(acrílico).

O método desenvolvido por Romsted⁵², através da estimativa dos produtos da reação entre o sal de diazônio e nucleófilos presentes em interfaces de agregados micelares, pode ser adaptado para estimar a composição de interfaces de agregados formados por polieletrólitos e surfactantes catiônicos. Um ponto a favor está relacionado com o fato de que a estimativa da concentração interfacial desconsidera a forma e tamanho do agregado ou o número de agregação. De outro lado, considerando que o sistema esteja em equilíbrio dinâmico, isto é, a velocidade de difusão dos componentes da solução é mais lenta do que a velocidade de reação, assume-se que a distribuição dos produtos é proporcional à composição interfacial. Além disso, considerando que a estrutura do 16-ArN_2^+ é muito próxima de um monômero de

surfactante, isto assegura que o grupo reativo do sal de diazônio esteja localizado na interface. Ainda, por comparação com o brometo de N-1-hexadecil-3-carbamoilpiridinium, que tem uma constante de incorporação de 3500 M^{-1} em 10 mM de CTAX, portanto cerca de 97 % incorporado⁹⁵, assegura-nos que, nas condições de trabalho, o 16-ArN_2^+ está totalmente incorporado. O intermediário 16-ArN_2^+ reage, então, com a água, com íons Br^- e, assumindo que o polieletrólito localiza-se também na interface do agregado, com os grupos carboxilatos.

A Figura 27 mostra as variações percentuais dos produtos da reação, 16-ArOH e 16-ArBr , na ausência e em presença de 1g/L de PAA ($\approx 10 \text{ mM}$ em monômeros), em função da concentração de brometo de deciltrimetil amônio (C_{10}TMA). Já a Figura 28, mostra o efeito do surfactante brometo de deciltriethyl amônio (C_{10}TEA) nas mesmas condições experimentais da Figura 27. Surpreendentemente, para ambos os surfactantes, as concentrações dos produtos na ausência e na presença de PAA são similares. Entretanto, é significativo o fato que, para o C_{10}TEA , em baixas concentrações, tanto para o produto com a água como para com o brometo, os percentuais são menores do que quando para o C_{10}TMA .

As concentrações normalizadas percentuais consideram somente formação de 16-ArOH , 16-ArH e de 16-ArBr . Observa-se ainda que, as altas concentrações de sal foram usadas para solubilizar o sistema, de acordo com o diagrama de fase previamente identificado.

Uma óbvia conclusão que podemos antecipar refere-se ao fato que, aumentando as concentrações dos surfactantes, as concentrações interfaciais, a de Br^- aumenta ligeiramente e a de água decresce. Este mesmo comportamento já foi observado anteriormente para micelas de CTAX^{52,58}.

Quanto ao produto da reação do sal de diazônio com os grupos carboxilatos do polieletrólito que se esperava para monitorar a distribuição do polieletrólito na interface do complexo, para identificá-lo procedeu-se da seguinte forma: inicialmente, o material resultante da reação foi dializado para separar o polímero dos demais componentes. A amostra de polímero resultante foi hidrolizada e novamente analisada por HPLC. Como um resultado positivo, esperar-se-ia que a concentração de 16-ArOH aumentasse. A diferença mostraria, então, a quantidade de sal de diazônio que reagiu com o polieletrólito. Entretanto, verificou-se que a quantidade de 16-ArOH , antes e após a hidrólise, era a mesma. Salienta-se, todavia, que a reação do 1-ArN_2^+ com o ácido poli(acrílico), em soluções aquosas, embora que a quantidade fosse menor do que 3 % mostrou que uma quantidade de polieletrólito reagia com o sal de diazônio⁹⁶.

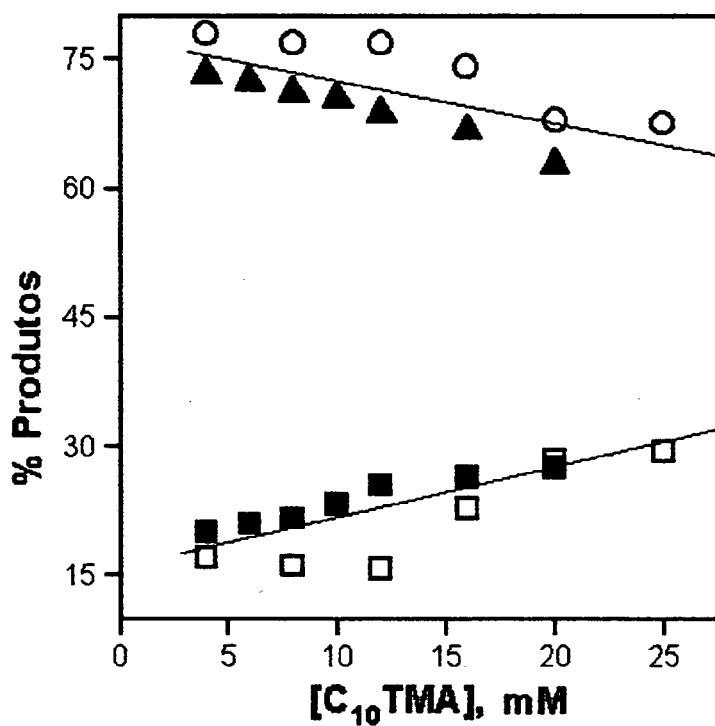


Figura 27. Concentrações percentuais normalizadas dos produtos da reação do 16-ArN₂⁺ com H₂O e Br⁻ em soluções micelares de brometo de deciltrimetilamônio com 170 mM de NaBr, na ausência de PAA, (○) 16-ArOH e (□) 16-ArBr e em presença de 10 mM de PAA: (▲) 16-ArOH e (■) 16-ArBr.

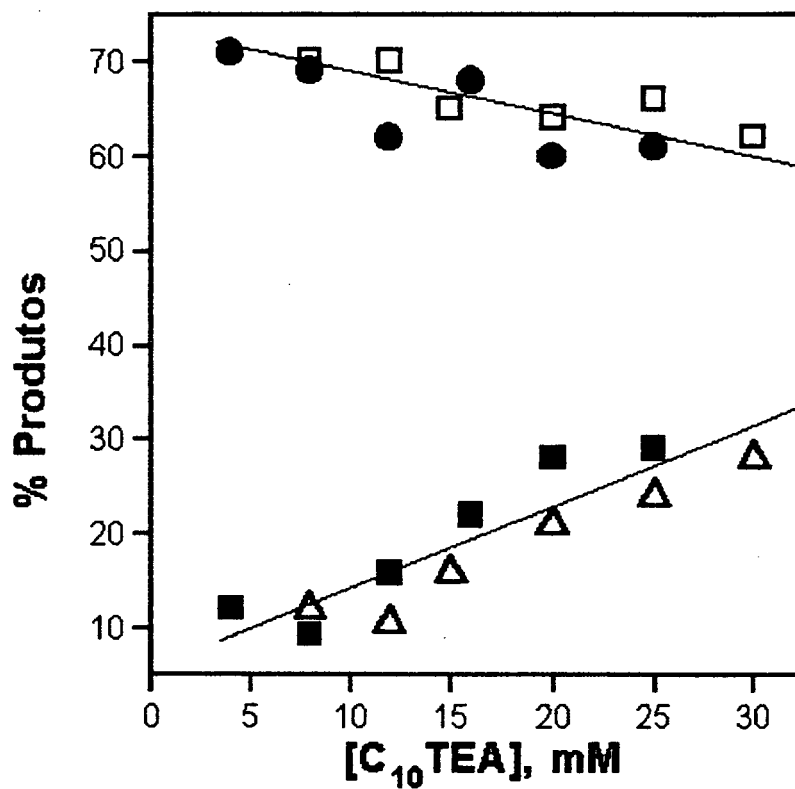


Figura 28. Concentrações percentuais normalizadas dos produtos da reação do 16-ArN_2^+ com H_2O e Br^- em soluções micelares de brometo de deciltriethylamônio e 120 mM de NaBr , na ausência de PAA: (\square)16-ArOH e (Δ) 16-ArBr; Em presença de 10 mM de PAA: (\bullet)16-ArOH e (\blacksquare)16-ArBr.

Sistemas semelhantes, como hialuronato de sódio (NaHA) e amônios quaternários, foram estudados por diversos autores.^{67,68} Zanette⁶⁸ e col. observaram que a intensidade da sonda fluorescente, 7-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazol (NBD), graficada em função da concentração de brometo dodeciltrimetilamônio (DoTAB), em presença de 1 mM de NaHA e em 175 mM de NaBr, era constante abaixo da cmc do DoTAB, e aumentava drasticamente, na cmc. Este aumento foi relacionado com o aparecimento de micelas normais de DoTAB na cmc. Observaram ainda que a cmc independia da concentração do polieletrólito. Thalberg e Lindman⁶⁷ propuseram um mecanismo de redissolução para este sistema, que estaria baseado no fenômeno de decréscimo da interação entre o surfactante e o polieletrólito. A adição de uma grande quantidade de sal ou do surfactante tornaria os agregados menos estáveis do que micelas normais. Tanto Zanette⁶⁸ como Lindman⁶⁷, concordam que nestas condições micelas normais seriam preferencialmente formadas.

Os dados mostrados nas Figuras 27 e 28, na ausência e em presença de PAA, vêm ao encontro das suposições dos autores acima.

Como afirmado anteriormente, os resultados indicavam que a concentração de Br⁻ na interface aumentava enquanto a de H₂O diminuía. Portanto, são consistentes com aqueles anteriormente obtidos através da técnica do sal de diazônio para micelas catiônicas⁵². Considerando os idênticos resultados encontrados neste trabalho quanto à formação dos produtos 16-ArOH e 16-ArBr, quando na ausência e em presença do polieletrólito e nas mesmas concentrações de sal, implicam aqui também em redissolução do sistema e formação de micelas normais como mecanismo favorecido. Assim, a observada ausência do produto de reação entre o sal de diazônio e o polieletrólito vem ao encontro deste mecanismo.

Os resultados analíticos sugerem que em altas concentrações de sal as interações entre o PAA e, C₁₀TMA e C₁₀TEA, são desfavoráveis. Isto também é de se esperar se considerarmos que, em altas concentrações de sal, as interações eletrostáticas entre os surfactantes e o polieletrólito são menos efetivas porque o eletrólito interage eletrostaticamente eliminando o potencial de superfície do PAA, com conseqüente supressão do fenômeno de interação PAA-surfactante. Este efeito salino, embora muito mais complexo, é análogo àqueles causados em micelas normais.

A localização do polieletrólito, entretanto, é ainda incerta. Enfatizamos que, a ausência do produto entre a reação do sal de diazônio com o grupo carboxilato do polieletrólito e as semelhanças dos efeitos da [surfactante] observados sobre as concentrações

percentuais dos produtos 16-ArOH e 16-ArBr, quando comparados com aqueles na ausência e na presença de PAA (veja Figuras 27 e 28), descartam a possibilidade da localização do polieletrólito na interface micelar. Desta forma, conclui-se que o modelo mais apropriado é o da cadeia polimérica na fase aquosa ignorando totalmente a formação dos agregados micelares (Figura 29).

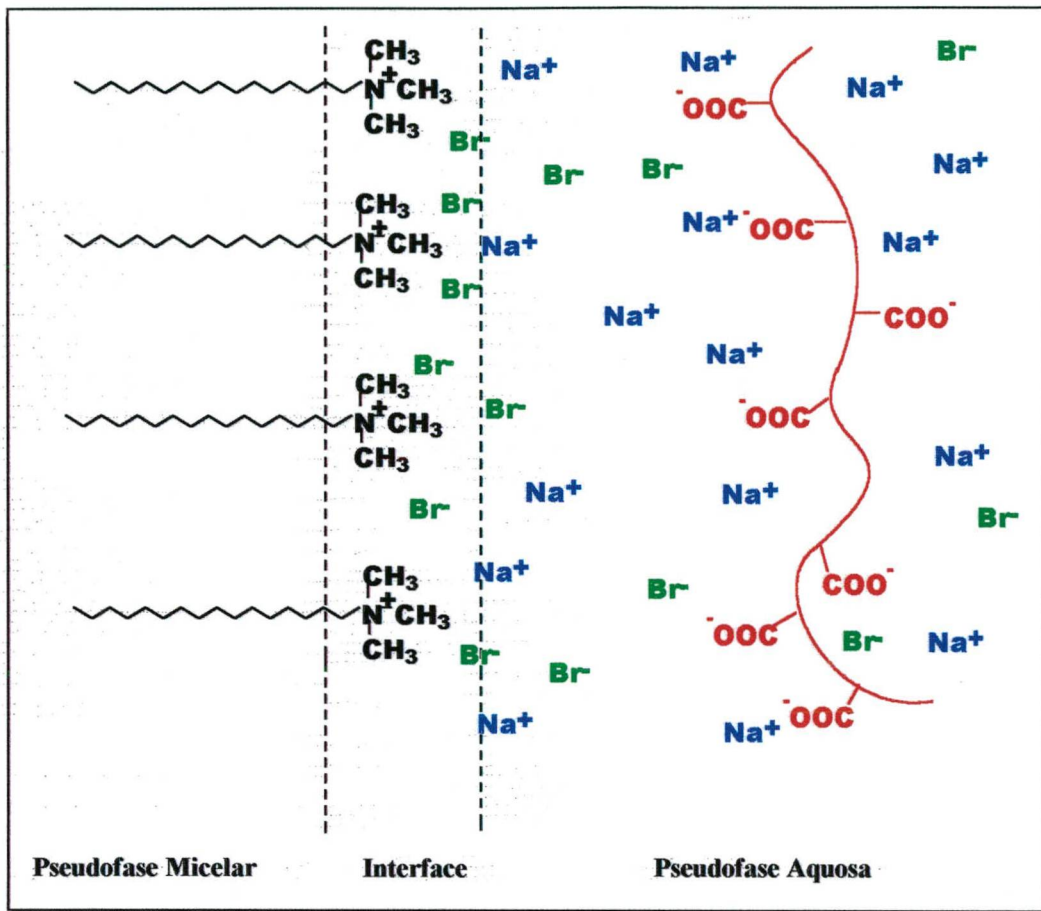


Figura 29. Esquema de um agregado micelar mostrando as duas pseudofases e a interface. A camada de Stern contém os grupos cabeça do surfactante e íons Br^- . Na pseudofase aquosa, afastado da interface, estão o ácido poli(acrílico), Br^- e Na^+ .

3.4 - Produtos da reação de decomposição do sal de diazônio em presença de micelas mistas de CTACl e de 2,6 e/ou 3,5-CTABz.

Como já dito anteriormente, os resultados são discutidos assumindo-se que o grupo catiônico do sal de diazônio está localizado na região interfacial da micela, assim como estão os grupos cabeças dos monômeros do surfactante (Figura 12). De outro lado, como o 16-ArN₂⁺ tem características anfífilicas, podemos esperar, em consequência, que no agregado micelar tenha as mesmas orientações dos monômeros. Acredita-se, então, que a sonda não perturbe ou altere estruturalmente a micela, uma devido à semelhança estrutural e outra porque a concentração monomérica é muito superior à do sal de diazônio, isto é numa razão na ordem de $\cong 200:1$.

A Figura 30 mostra as concentrações percentuais normalizadas do produto (1-2,6-ArBz) obtido da reação de decomposição do 1-ArN₂⁺ em função da concentração do 2,6-NaBz e os produtos da reação de decomposição do 16-ArN₂⁺ (16-ArOH, 16-ArCl e 16-2,6-ArBz) em presença de 20 mM de 2,6-CTABz + CTACl, numa razão di-clorobenzoato:cloreto igual a 2:8, em função da [2,6-NaBz + NaCl].

A escolha das concentrações dos surfactantes foi feita com o objetivo de rediscutir as condições experimentais do trabalho de Magid⁹⁷ e col. em cujas condições eles observaram que o aumento da concentração de 2,6-NaBz induzia crescimento micelar. Observa-se, então na Figura 30 que na série de razão 2:8, a concentração de 16-2,6-ArBz aumenta rapidamente em baixas concentrações de sal adicionado para depois, então, tornar-se aproximadamente constante. Acompanhado pelo decréscimo dos íons Cl⁻. Enfatiza-se que o produto da reação com a água, 16-ArOH, diminui com o aumento do produto 16-2,6-ArBz, até tornar-se, aproximadamente, constante a partir de 100 mM de 2,6-NaBz + NaCl.

A Figura 31 mostra as concentrações percentuais normalizadas do produto (1-2,6-ArBz) obtido a partir da reação de decomposição do 1-ArN₂⁺ em função da concentração do 2,6-NaBz e os produtos da reação de decomposição do 16-ArN₂⁺ (16-ArOH, 16-ArCl, 16-2,6-ArBz) em presença de 20 mM de surfactante (2,6-CTABz + CTACl), numa razão di-clorobenzoato:cloreto de 4:6, em função da concentração de 2,6-NaBz + NaCl, também com a mesma razão Bz:Cl. Assim como na Figura 30, os resultados obtidos com razão Bz:Cl igual a 2:8, o mesmo comportamento é observado com a razão 4:6, embora as concentrações estimadas de 16-ArBz sejam maiores. Por comparação, na ausência de sal, a

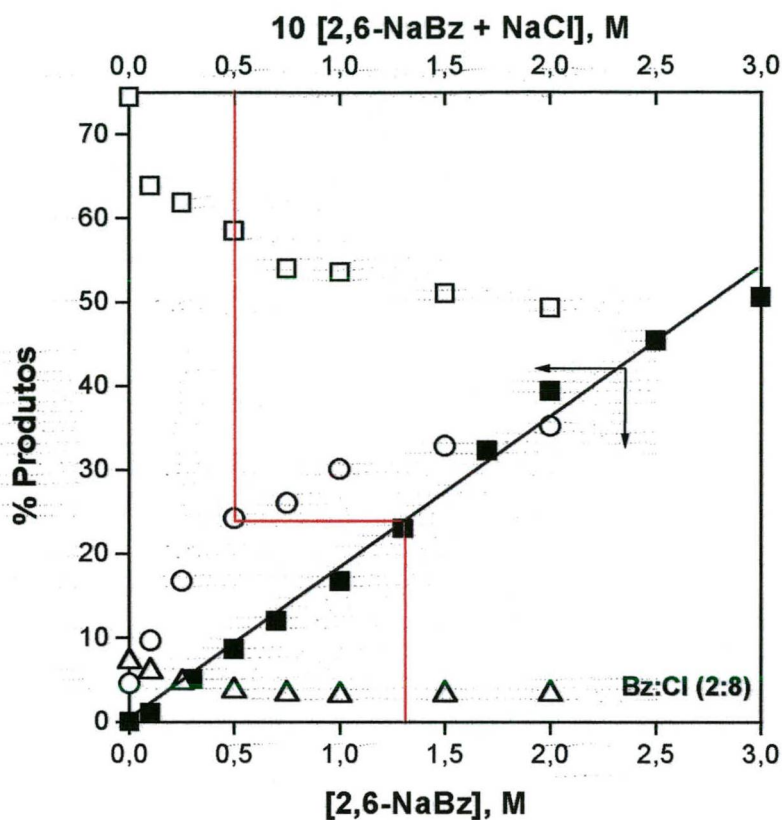


Figura 30. Produtos da reação de decomposição do 1-ArN_2^+ em soluções aquosas de 2,6-NaBz, (\blacksquare) 1-2,6-ArBz, e do 16-ArN_2^+ em presença de 20 mM de 2,6-CTABz + CTACl, cuja razão di-clorobenzoato:cloro é 2:8, (\circ) 16-2,6-ArBz, (\square) 16-ArOH, (Δ) 16-ArCl. A concentração interfacial de 2,6-Bz pode ser estimada graficamente. Por exemplo, em 0,05 M de (2,6-NaBz + NaCl) e nas condições experimentais de 20 mM de (2,6-CTABz + CTACl), a concentração interfacial de 2,6-Bz é igual à 1,40 M (linha vermelha).

concentração de 16-2,6-ArBz na razão 2:8 foi de 5 % (Figura 30), enquanto que na razão de 4:6 foi de 12 % (Figura 31).

Na verdade, esperava-se um decréscimo percentual de Cl^- com o aumento da concentração do sal (Figuras 30 e 31). Magid⁹⁷ e col, em misturas de CTACl e de 2,6-CTABz, determinaram um valor da constante de troca, $K_{2,6\text{-Bz/Cl}}$, de 16 e de 11 acima e abaixo da cmc, respectivamente. Bachofer^{98,99} e col. observaram análogo efeito de contra-íons nitrobenzoatos em soluções micelares de CTABr. O valor obtido da constante de troca entre nitrobenzoato e Br^- , indicava uma expressiva competição na interface micelar e, com o aumento da concentração de nitrobenzoato, os íons brometos eram deslocados da interface.

Sabe-se, ainda, que em soluções micelares de CTABr, a adição de Cl^- também promove crescimento micelar⁷⁰. Adicionando Cl^- em soluções micelares de CTABr ou CTACl, dentro de certo intervalo de concentração, elas mantêm a estrutura esférica. Entretanto, considerando que a constante de troca⁵⁸ Br^-/Cl^- ($K_{\text{Br/Cl}}$) é igual a 2,65, sugere-se que haja deslocamento dos íons Br^- por Cl^- . Este fato é consistente com a suposição de que os íons Cl^- são adsorvidos na interface da superfície micelar e íons Br^- estão mais internamente localizados entre os grupos de cabeça dos monômeros de surfactante.

Magid⁹⁷ e col. observaram que o potencial de superfície (ψ_0) de micelas de CTAX é menor com a adição de NaX ou KX. Valores de α , quando X é Cl^- de 0,25-0,30, Br^- de 0,20-0,25 e de 2,6-Bz igual a 0,13-0,17, sugerem que as contribuições eletrostáticas são importantes quando se referem às interações e ao crescimento de agregados micelares.

Em sistemas mistos como 2,6-CTABz/CTACl, o comportamento difere daqueles nos quais os contra-íons são Br^- e Cl^- . Nas Figuras 30 e 31, para ambas as razões, observa-se que acima de 90 mM de (2,6-NaBz + NaCl) a concentração percentual de 16-ArCl é praticamente constante, enquanto que a concentração de 2,6-Bz aumenta rapidamente. Esta observação é consistente com a alta seletividade do ânion 2,6-Bz⁻ ($K_{2,6\text{-Bz/Cl}}=16$). Este fato sugere que a composição da superfície micelar é praticamente composta de 2,6-Bz. Acima de 90 mM (Figura 30) de sal, cujas concentrações de Cl^- e 2,6-Bz⁻ são praticamente constantes, a composição do contra-íon na superfície seria de aproximadamente 85-90 % de 2,6-Bz (Tabelas 12-13, Anexo). Magid⁹⁷ e col. concluíram que na série com razão 4:6, a superfície seria composta por aproximadamente 95 % de 2,6-Bz, e na série de razão 2:8, onde somente 20 % da concentração total representa os contra-íons 2,6-Bz, a superfície teria 68 % de contra-íons di-clorobenzoatos.

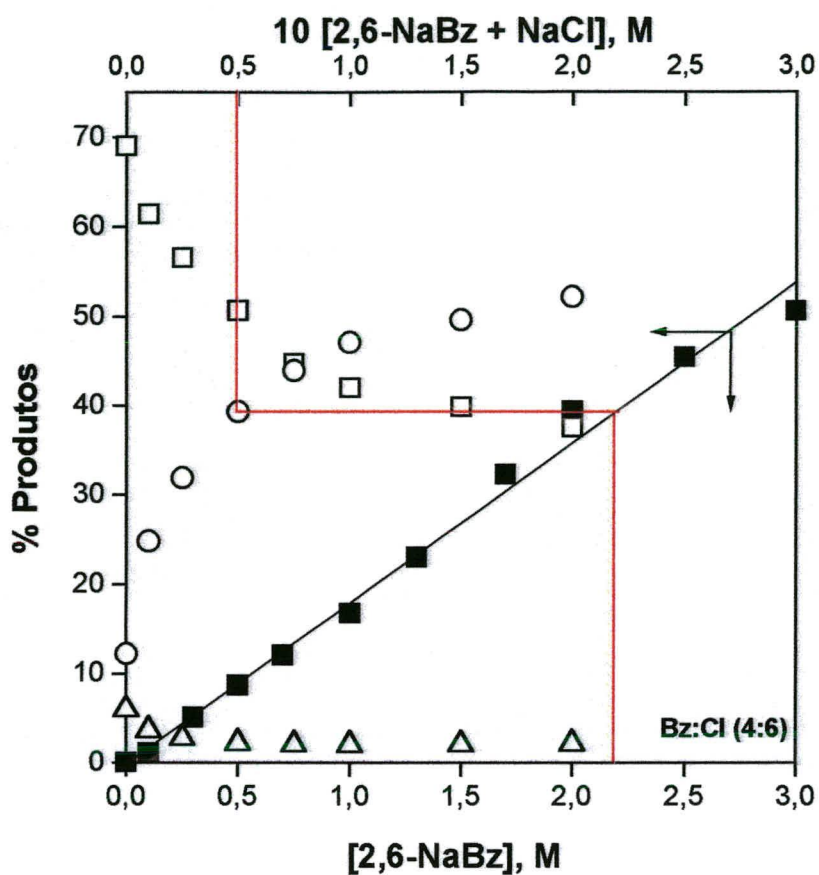


Figura 31. Produtos da reação de decomposição do 1-ArN_2^+ em soluções aquosas de 2,6-NaBz, (■) 1-2,6-ArBz, e do 16-ArN_2^+ na presença de 20 mM de 2,6-CTABz + CTACl, cuja razão di-clorobenzoato:cloroeto é 4:6, (○) 16-2,6-ArBz, (□) 16-ArOH, (Δ) 16-ArCl. A concentração interfacial de 2,6-Bz pode ser estimada graficamente. Por exemplo, em 0,05 M de (2,6-NaBz + NaCl) e nas condições experimentais de 20 mM de (2,6-CTABz + CTACl), a concentração interfacial de 2,6-Bz é igual à 2,20 M (linha vermelha).

Portanto, as altas concentrações interfaciais estimadas aqui são concordantes com Romsted⁵⁴ e col como com Magid^{74,76,97} e col, tanto para sistemas com CTAX, usando a técnica do sal de diazônio como para os sistemas CTA⁺ com contra-íons aromáticos, respectivamente.

3.4.1 - Determinação das concentrações interfaciais de 2,6-Bz nas micelas mistas de CTACl e 2,6-CTABz.

As concentrações interfaciais de água e dos contra-íons nas micelas podem ser estimadas assumindo que a concentração de di-clorobenzoato ou de cloreto sejam as mesmas, tanto na água como na interface micelar, quando a concentração percentual de 1-ArX (X = Cl⁻, Bz⁻) da decomposição do 1-ArN₂⁺ em água e a concentração percentual de 16-ArX (X=Cl⁻, Bz⁻) provenientes da reação do 16-ArN₂⁺ em presença de surfactantes, são as mesmas. Por exemplo, na Figura 30, a concentração interfacial de 2,6-Bz⁻ em 0,05 M de [2,6-NaBz + NaCl], razão 2:8, em presença de 0,02 M de 2,6-CTABz + CTACl, é estimada em 1,3 M (linha vermelha na Figura 30), assumindo que a concentração percentual de 16-2,6-ArBz é igual a concentração percentual de 1-2,6-ArBz em 0,5 M de 2,6-NaBz.

A Figura 32 mostra as concentrações interfaciais de 2,6-Bz⁻ calculadas usando a Equação 21, obtida a partir da correlação linear nas Figuras 30 e 31, referentes às concentrações de 1-2,6-ArBz, o subscrito *m* refere-se à concentração interfacial de 2,6-Bz⁻ e o coeficiente angular 18 das correlações lineares nas Figuras 30 e 31.

$$\%16-2,6-ArBz = 18[2,6-Bz^-]_m \quad (21)$$

Então, para 39 % de 16-2,6-ArBz (veja linha vermelha na Figura 31), a concentração interfacial de 2,6-Bz⁻ será de 2,20 M.

Observa-se na Figura 32 que a concentração interfacial aumenta rapidamente e é maior para a série de razão 4:6. Enfatiza-se que, enquanto que na fase aquosa a concentração total máxima de 2,6-Bz é de 0,088 M, a concentração máxima estimada na interface é próxima de 3,0 M (Figura 32). Estas altas concentrações de 2,6-Bz pressupõem que os íons Cl⁻ são totalmente deslocados.

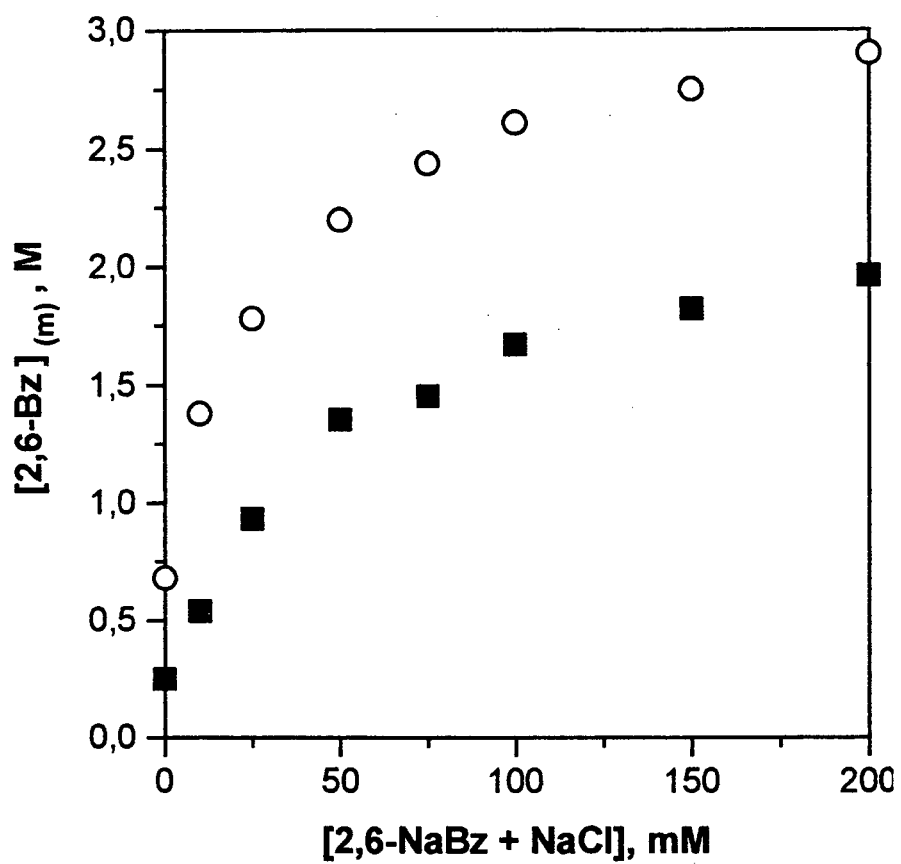


Figura 32. Efeito da $[2,6\text{-NaBz} + \text{NaCl}]$ sobre a concentração interfacial de $2,6\text{-Bz}^-$ em condições de $[2,6\text{-CTABz} + \text{CTACl}] = 20 \text{ mM}$, em razões $2,6\text{-Bz}^-/\text{Cl}^-$ de (■) 2:8 e (○) 4:6.

3.4.2 - Determinação das concentrações interfaciais de água nas micelas mistas de CTACI + 2,6-CTABz.

A concentração interfacial de água pode ser estimada através da seletividade das reações de decomposição do sal de diazônio. A equação 22 define a seletividade entre o 2,6-Bz⁻ e H₂O (S_w^{Bz}) em relação à reação de decomposição do sal de diazônio, tanto para a reação ocorrendo na pseudofase aquosa como na micelar⁵². Nesta equação, o subscrito *m* refere-se à micela.

$$S_W^{Bz} = \frac{[H_2O](\%1-2,6-ArBz)}{[2,6-NaBz](\%1-ArOH)} = \frac{(H_2O)_m(\%16-2,6-ArBz)}{(2,6-Bz)_m(\%16-ArOH)} \quad (22)$$

A equação 22 foi usada para estimar S_w^{Bz} para o 1-ArN₂⁺ em solução aquosa contendo Bz⁻. Os resultados estão na Tabela 16 em “Anexo”. Desta forma, foi possível estimar a concentração de água na interface micelar, (H₂O)_m (Figura 33). Neste caso assumiu-se que, quando as concentrações do contra-íon na fase aquosa e na fase micelar são iguais e, em consequência, as concentrações percentuais de 1-2,6-ArBz e de 16-2,6-ArBz seriam iguais, as correspondentes seletividades dos substratos também deveriam ser as mesmas. Assim, foi usada nos cálculos, para seletividade 2,6-Bz⁻/H₂O, igual a 11. Observa-se que a (H₂O)_m decresce a medida que se aumenta a concentração do aditivo 2,6-Bz⁻.

Embora as suposições assumidas, para calcular as concentrações interfaciais de 2,6-Bz⁻ e de H₂O, são coerentes, salienta-se que S_w^{Bz} depende da concentração e da natureza do contra-íon da micela catiônica. As estimativas das concentrações interfaciais feitas aqui não dependem do mecanismo da reação, no entanto as seletividades da reação de decomposição são as mesmas na interface e na água. Esta aproximação é justificada por duas importantes características do mecanismo heterolítico da reação: i) a insensibilidade ao meio, que pode ser atribuída à similaridade de estrutura, distribuição de cargas e, provavelmente, a solvatação do sal de diazônio no estado fundamental e no estado intermediário (veja “Introdução”, item 1.12) ; ii) o tempo de meia-vida extremamente curto do cátion aril, limitando, assim, a oportunidade dos íons e moléculas relaxarem-se em seus correspondentes processos de equilíbrio. A distribuição dos produtos observados deveria, então, ser determinada pela distribuição dos diferentes nucleófilos nas vizinhanças do sal de diazônio

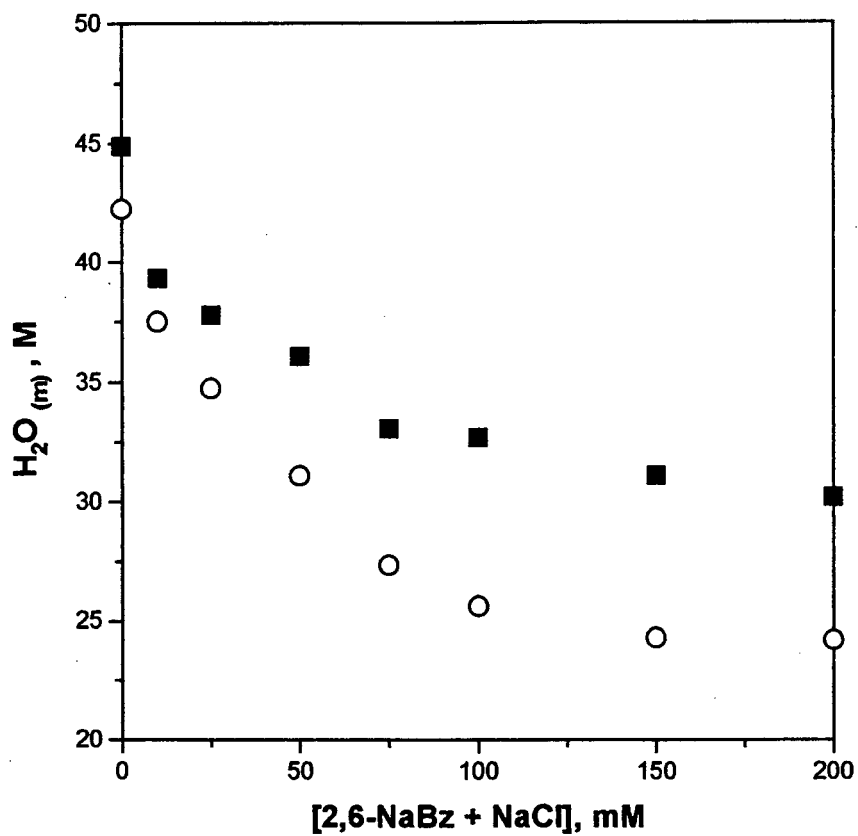


Figura 33. Efeito da concentração de 2,6-NaBz na concentração interfacial de água nas micelas mistas de 2,6-CTABz e CTACl em duas séries com razões di-clorobenzoato:cloreto 2:8 (■) e 4:6 (○).

Quando no estado fundamental. A seletividade do benzoato em relação a água, é atribuída à formação do par iônico entre o sal de diazônio e o benzoato. Esta interpretação já foi usada para estimar as concentrações interfaciais de Cl^- e Br^- em micelas catiônicas e também para estimar as de butanol e hexanol em micelas catiônicas. Esta interpretação é consistente com a análise de Paul Rys¹⁰⁰.

3.5 - Efeito do contra-íon 3,5-Diclorobenzoato vs. 2,6-Diclorobenzoato.

Vários autores têm observado que a posição de substituintes em contra-íons aromáticos de micelas catiônicas podem influenciar propriedades, como tamanho e forma^{73,75,81,97}. Contra-íons clorobenzoatos, por exemplo, afetam as propriedades, dependendo da posição do átomo de cloro no anel benzênico. As substituições nas posições *meta* e *para* induz rápido crescimento micelar quando a concentração do surfactante é aumentada ou até mesmo a do contra-íon, resultando soluções extremamente viscosas, enquanto que a substituição na posição *orto*, os efeitos não são significativos. Este mesmo comportamento tem sido observado, por Gee⁷⁴ e col., para os contra-íons 2,6-Bz e 3,5-Bz. Eles verificaram que aumentando a concentração do contra-íon, em baixas concentrações de 3,5-CTABz e na ausência de sal, as micelas tornavam-se extremamente viscosas, seguido de crescimento. Já micelas de 2,6-CTABz, também apresentam crescimento micelar, porém em concentrações altas de surfactante e sal, aproximadamente 100 vezes maior do que para quando o contra-íon era 3,5-Bz e com soluções resultantes relativamente baixas.

3.5.1 - Produtos da reação de decomposição do 16-ArN_2^+ em presença de micelas de 3,5-CTABz + CTACl.

A Figura 34 mostra as concentrações percentuais normalizadas dos produtos obtidos da reação de decomposição do 1-ArN_2^+ em solução aquosa em presença de 3,5-NaBz e as concentrações percentuais normalizadas dos produtos da reação de decomposição do 16-ArN_2^+ em presença de $[3,5\text{-CTABz} + \text{CTACl}] = 10 \text{ mM}$. A concentração final de cada solução de surfactante foi de 10 mM. A máxima concentração de 3,5-CTABz corresponde a uma solução de 10 mM, acima desta concentração a solução torna-se extremamente viscosa.

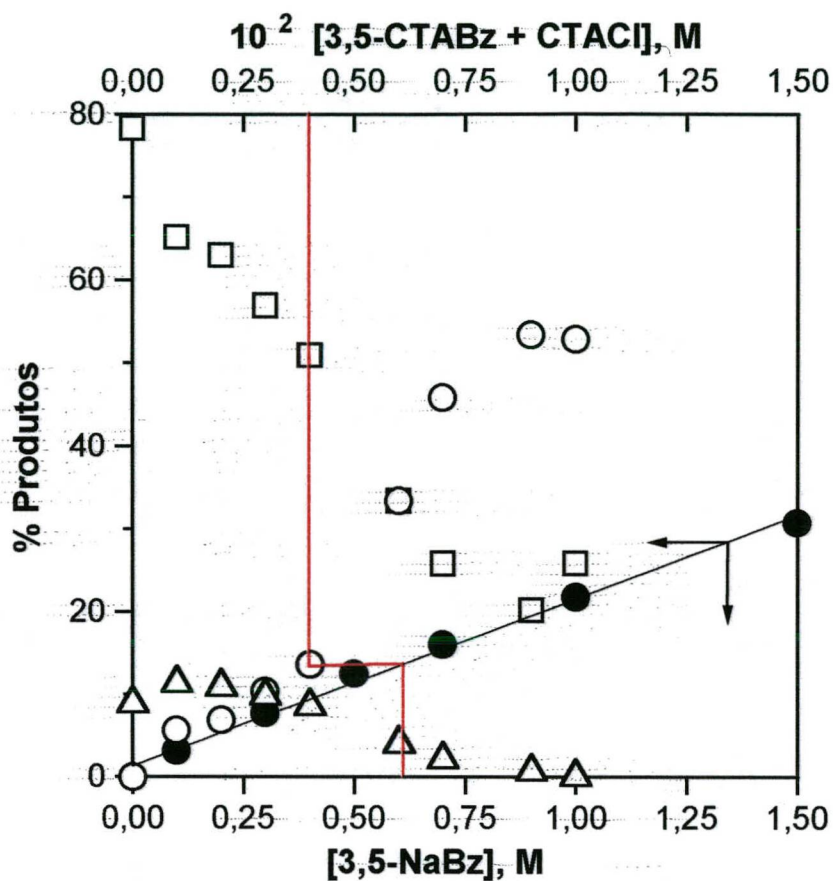


Figura 34. Produtos normalizados da reação de decomposição do 1-ArN_2^+ em soluções aquosas de 3,5-NaBz; (●) 1-3,5-ArBz, e do 16-ArN_2^+ na presença de 10 mM de 3,5-CTABz + CTACl; (Δ) 16-ArCl, (○) 16-3,5-ArBz e (□) 16-ArOH. A concentração interfacial de 3,5-Bz pode ser estimada graficamente. Por exemplo, em 0,004 M de 3,5-CTABz, a concentração interfacial de 3,5-Bz é igual à 0,60 M (linha vermelha).

É importante anotar que, com o aumento da concentração de 3,5-CTABz, o produto 16-3,5-ArBz, levemente aumenta até próximo de 4 mM de 3,5-CTABz. A partir desta concentração observa-se um brusco aumento de 16-3,5-ArBz que reflete o aumento da concentração de 3,5-Bz⁻ na interface micelar, nitidamente indicado por um ponto de descontinuidade na curva. Interessante que, o resultante deslocamento da interface dos íons Cl⁻, é indicado através do decréscimo na concentração de 16-ArCl (Figura 34). Finalmente, verifica-se que o produto 16-ArOH decresce contrariamente ao comportamento apresentado pelos contra-íons 3,5-Bz⁻. Enquanto aumenta-se 16-3,5-ArBz, 16-ArOH decresce suavemente até 4 mM de 3,5-CTABz, seguida por um acentuado decréscimo.

A Figura 35 apresenta as concentrações interfaciais de 3,5-Bz estimadas usando o mesmo procedimento para calcular (2,6-ArBz)_m, (Equação 23), obtida da correlação linear para os produtos da reação de decomposição de 1-ArN₂⁺ em soluções aquosas de 3,5-NaBz (Figura 35),

$$\%16-3,5-ArBz = 20[3,5-Bz^-]_m \quad (23)$$

Assim, em 4 mM de 3,5-CTABz, 13,5% de 16-3,5-ArBz representam 0,67 M de 3,5-Bz⁻ na interface do agregado (Figura 34, linha vermelha).

Na Figura 35 observa-se que a concentração de 3,5-Bz_m aumenta suavemente com o aumento da concentração de 3,5-CTABz, no entanto, a partir de 4 mM, a concentração interfacial de 3,5-Bz aumenta rapidamente, acompanhado de um aumento na viscosidade da solução. Segundo Magid⁸¹ e col., em soluções mistas de CTABr e de 3,5-CTABz, concentrações de 30-40 % de 3,5-CTABz são suficientemente altas para induzir mudanças na morfologia das micelas. Assim, o ponto de descontinuidade no gráfico [3,5-CTABz] vs. 3,5-Bz_(m) poderia ser interpretado como uma possível mudança da morfologia da micelar, pois os resultados obtidos da Figura 35 vão ao encontro daqueles observadas por outros autores para um sistema idêntico ao estudado neste trabalho. A micela passa de uma forma esférica para uma forma cilíndrica, embora a técnica utilizada não permita descrever forma nem tamanho do agregado. Assim, se os resultados apresentados nas Figuras 30-35 representam situações em que os produtos da reação de 16-ArN₂⁺ acusam mudanças na forma e no tamanho dos agregados, através do aumento da concentração interfacial dos contra-íons, então podemos interpretar como um possível crescimento micelar, concordando com observações já

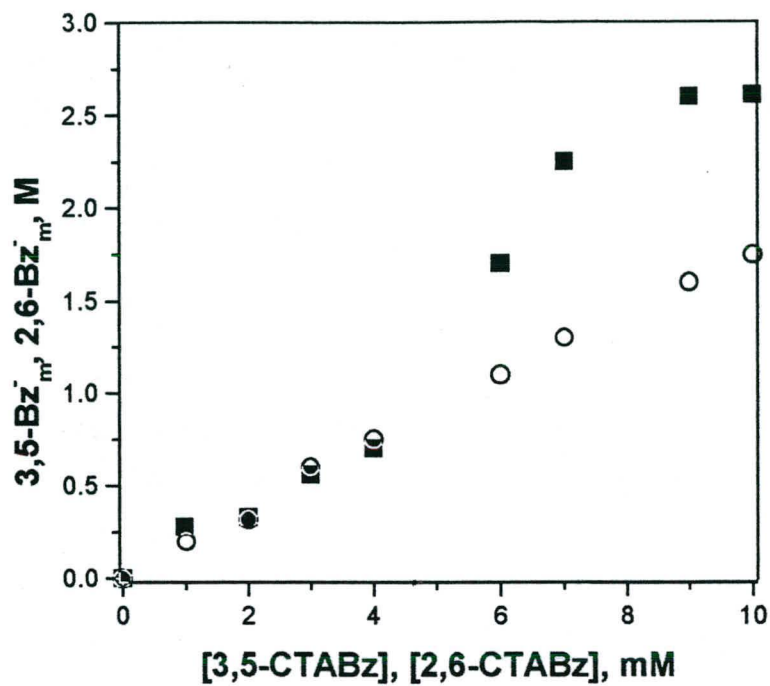


Figura 35. Efeito das concentrações de 2,6-CTABz e de 3,5-CTABz sobre as concentrações interfaciais dos seus respectivos contra-íons nos agregados micelares, (○) 2,6-Bz⁺ e (■) 3,5-Bz⁺.

registradas na literatura para sistemas compostos por 2,6-CTABz induzido por sal, e 3,5-CTABz sem a indução de sal. Portanto, soluções de 2,6-CTABz e CTACl, nas mesmas condições dos experimentos realizados na Figura 34, seriam indiferentes ao aumento da [2,6-CTABz], já que mudanças na morfologia de micelas de 2,6-CTABz não são observadas em concentrações menores do que 100 mM na ausência de sal⁹⁷.

3.5.2 - Produtos da reação de decomposição do sal de diazônio em soluções de 2,6-CTABz.

Em presença de 2,6-CTABz, a Figura 36 mostra as concentrações percentuais normalizadas dos produtos da reação de decomposição do 16-ArN_2^+ nas mesmas condições experimentais dos resultados mostrados na Figura 34. Para efeitos de comparação, ela repete os resultados percentuais da decomposição do 1-ArN_2^+ em presença de 2,6-NaBz. Como esperado, existe um aumento de $16\text{-}2,6\text{-ArBz}$, que representa o aumento da concentração de 2,6-Bz na interface do agregado e um decréscimo da concentração de água, comportamento semelhante aos já observado para micelas de CTAX. Assim como para o 3,5-Bz, com o aumento da concentração de surfactante, a superfície micelar torna-se mais concentrada de contra-íons di-clorobenzoatos do que de Cl^- , porque este último é deslocado. Entretanto, contrariamente ao que acontece com 3,5-Bz, 2,6-Bz não aumenta suficientemente para indicar mudanças na morfologia da micela. O mesmo comportamento pode ser observado para o 16-ArOH , que representa a concentração de água na interface. Com base na $[16\text{-ArOH}]$ observa-se que existe somente um ligeiro decréscimo da $[\text{H}_2\text{O}]$.

A comparação das concentrações interfaciais de 2,6-Bz e 3,5-Bz, na Figura 35, calculadas a partir das equações 21 e 23, respectivamente, mostra significantes diferenças entre os dois sistemas. Observa-se após determinada concentração que a concentração dos contra-íons 3,5-Bz na interface é maior do que a concentração interfacial de 2,6-Bz. A concentração interfacial de 2,6-Bz aumenta linearmente com o aumento da concentração de 2,6-CTABz e nenhum ponto de descontinuidade é observado. Como a localização de 16-ArN_2^+ deve ser a mesma, tanto para as micelas de 3,5 como para as de 2,6-CTABz, podemos concluir que as localizações dos contra-íons são diferentes porque as condições experimentais são idênticas. O 3,5-Bz localiza-se mais internamente entre os grupos cabeças dos monômeros do surfactante, enquanto os contra-íons 2,6-Bz estaria tangenciando a superfície da micela.

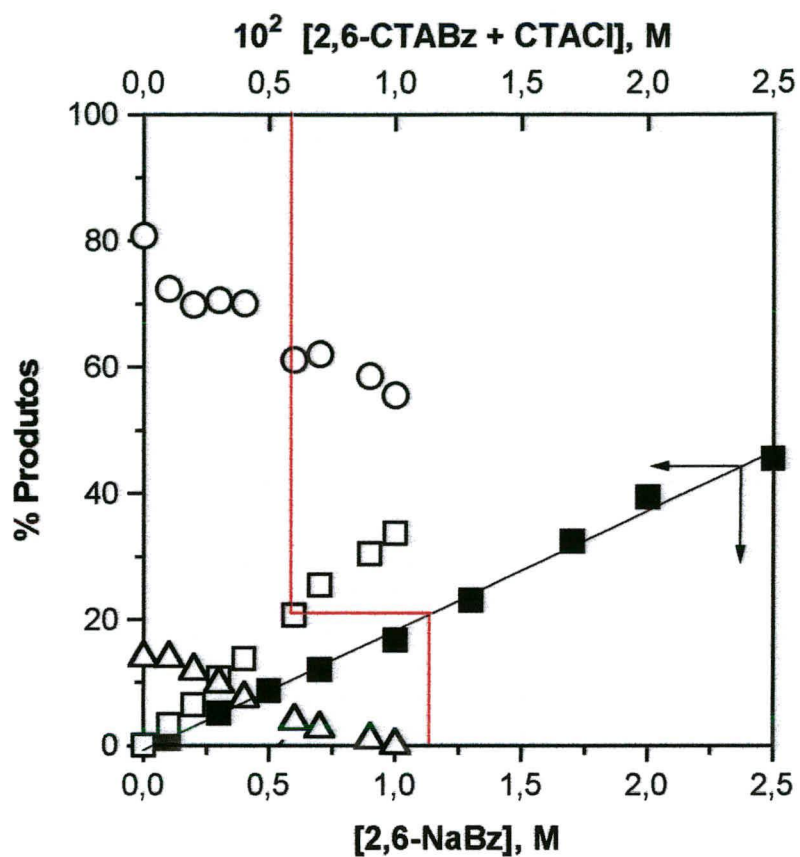


Figura 36. Produtos normalizados da reação de decomposição do 1-ArN_2^+ em soluções aquosas de 2,6-NaBz, repetição da Figura 30, (■) 1-2,6-ArBz, e do 16-ArN_2^+ na presença de 10 mM de 2,6-CTABz + CTACl, nas mesmas condições experimentais da Figura 34; (Δ) 16-ArCl, (□) 16-2,6-ArBz e (○) 16-ArOH. A concentração interfacial de 2,6-Bz pode ser estimada graficamente. Por exemplo, em 0,006 M de 2,6-CTABz, a concentração interfacial de 2,6-Bz é igual à 1,14 M (linha vermelha).

3.5.3 - Determinação das concentrações interfaciais de água nas micelas de 3,5-CTABz e de 2,6-CTABz.

A Figura 37 relaciona a concentração de água na interface de cada sistema. A concentração de H_2O_m foi calculada através da equação 22, porém o valor de seletividade 3,5-Bz em relação à água foi usado de 14 (Tabela 17, Anexo). Ao contrário da Figura 36, o maior decréscimo de água ocorre com as micelas de 3,5-CTABz. Este fato leva a sugerir que os contra-íons 3,5-Bz estão localizados num ambiente menos polar do que aquele experimentado pelos contra-íons 2,6-Bz, reforçando a idéia de diferentes localizações dos contra-íons. Estas conclusões vão ao encontro daquelas observações feitas por Magid^{81,98} e col.

Em baixas concentrações de (CTACl + 2,6 e/ou 3,5-CTABz) as concentrações na interface dos agregados de diclorobenzoato e água são semelhantes (Figura 35), indicando que ambos os contra-íons aromáticos deslocam Cl^- de maneira semelhante. Entretanto, a partir de concentrações maiores do que 30-35 % existe uma substancial diferença entre os dois sistemas, isto é, a concentração de 3,5-Bz na interface é maior do que a de 2,6-Bz, sugerindo que os contra-íons 3,5-Bz estão mais internamente localizados entre os grupos cabeça dos monômeros do surfactante. Segundo Magid⁸¹ e col., os prótons aromáticos dos contra-íons sofrem diferentes deslocamentos, dependendo da composição da mistura. Por exemplo, nas misturas de (CTABr + 3,5-CTABz), o deslocamento dos prótons aromáticos é fortemente influenciado pela composição da mistura de surfactantes. No entanto, este mesmo efeito não ocorre com a mistura (CTABr + 2,6-CTABz). As diferenças entre $\Delta_H3,5$ e $\Delta_H2,6$, em relação à concentração dos contra-íons foram atribuídas à mudança de ambiente dentro da coroa micelar de 3,5-CTABz, experimentadas no rápido crescimento micelar. Portanto, o rápido aumento na concentração de 3,5-Bz, acompanhado pela exclusão de água, pode ser interpretado como uma transição da forma micelar, de uma forma esférica para uma forma mais alongada. Tem sido sugerido a existência de um gradiente de polaridade na coroa micelar devido às regiões e ao equilíbrio dinâmico entre os contra-íons ligados e livres, os quais influenciam o contato da água com a parte hidrocarbônica do surfactante⁷⁸. Além de uma superfície mais lisa nas micelas esféricas, o que pode contribuir para um gradiente de polaridade dentro da micela, este gradiente de polaridade pode ser um fator contribuinte numa localização mais interna dos contra-íons 3,5-Bz na coroa micelar. Gee⁷⁶ e col. investigaram por 1H NMR os surfactantes 3,5 e 2,6-CTABz misturados com CTABr. Os dados de

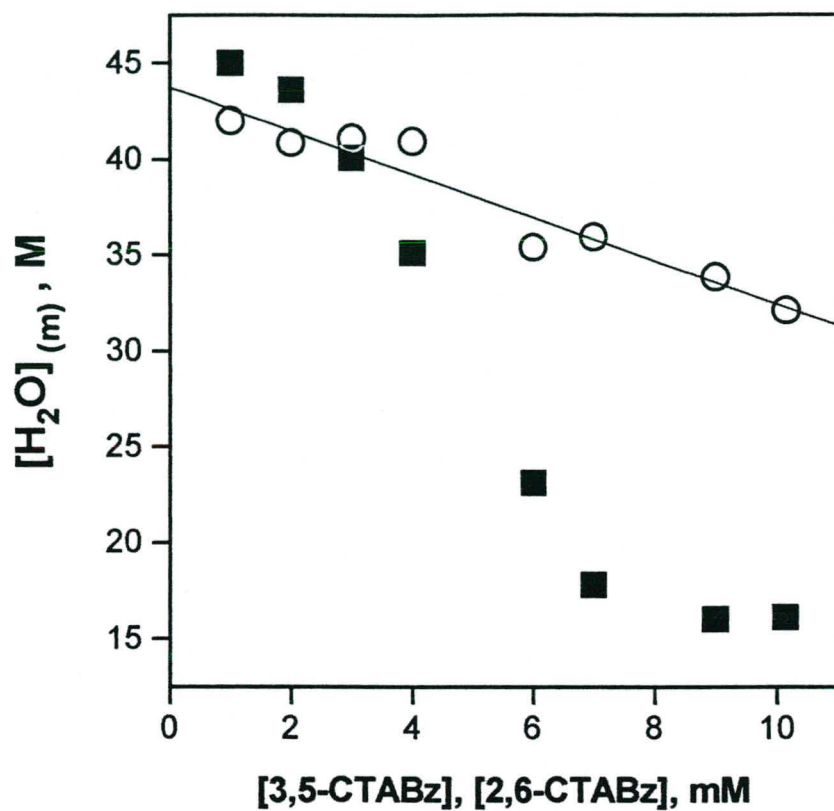


Figura 37. Efeito da concentração de 3,5-CTABz e 2,6-CTABz na concentração interfacial de água nos agregados micelares de (○) 2,6-CTABz e de (■) 3,5-CTABz.

RMN mostraram que os átomos de H próximos ao grupo cabeça do surfactante, experimentam diferentes ambientes, com o aumento [2,6-CTABz] e [3,5-CTABz], os prótons experimentam campos mais altos. Este fato está associado com a localização dos contra-íons aromáticos, preferencialmente na interface e intercalados entre os grupos cabeça dos surfactante.

A significativa diferença das concentrações interfaciais de água e contra-íons aromáticos indubitavelmente sugerem diferenças nas localizações dos contra-íons na interface. Os átomos de cloro nas posições 3 e 5 do anel benzênico do benzoato facilitam uma maior penetração entre os grupos cabeças dos monômeros dos surfactantes, contribuindo para um maior empacotamento, além da exclusão da água. A Figura 38 mostra um esboço da localização de cada contra-íon na interface.

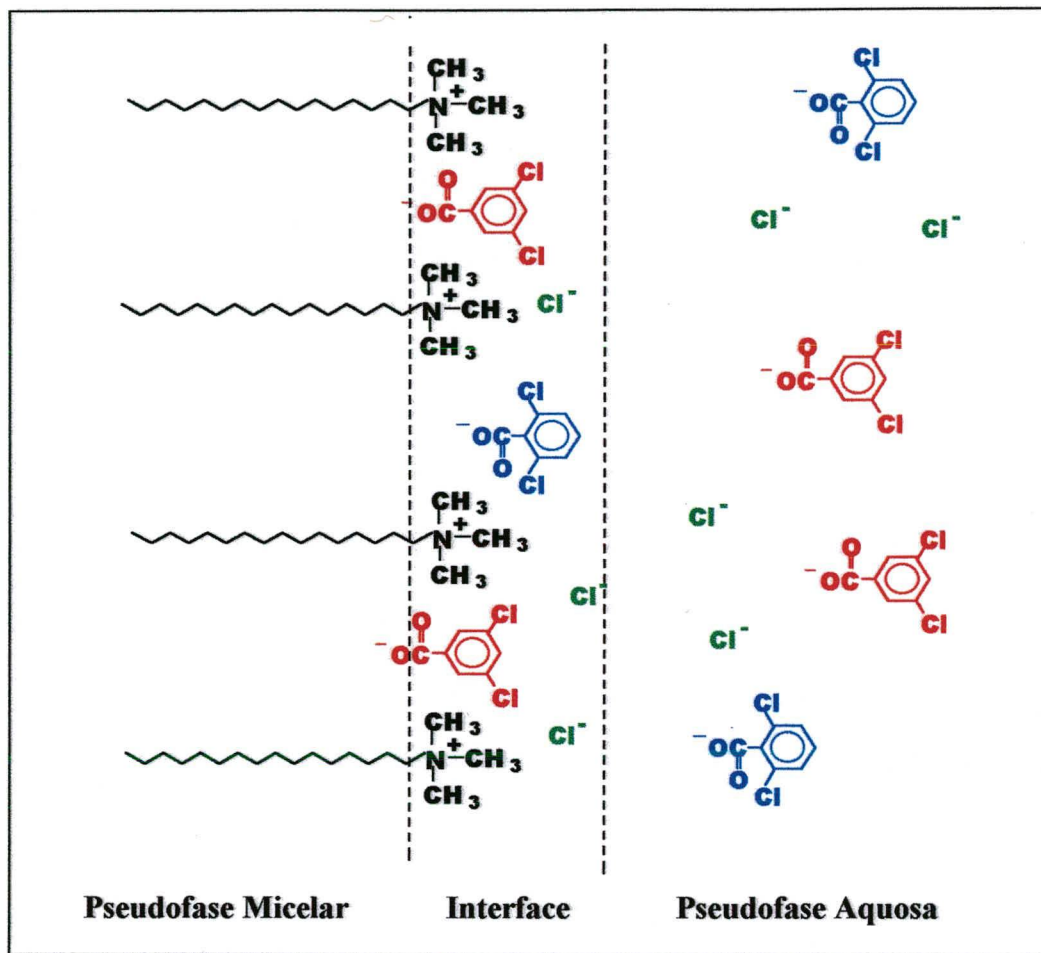


Figura 38. Representação esquemática de uma micela mista de (CTACl + 2,6 e/ou 3,5-CTABz), mostrando as diferentes localizações dos contra-íons aromáticos. Os contra-íons 3,5-Bz estariam mais internamente localizados entre os grupos cabeças, enquanto que 2,6-Bz estariam mais na superfície.

Capítulo IV

Conclusões

4. CONCLUSÕES.

4.1 - Efeito do contra-íon na associação PEO-dodecilsulfato.

Através dos parâmetros obtidos dos perfis de condutividade elétrica vs. [surfactante], conclui-se que as interações entre dodecilsulfatos de sódio, lítio, cério e tetrametilamônio e PEO são qualitativamente similares. Esperava-se que o contra-íon TMA^+ modificasse acentuadamente, entretanto, os resultados são semelhantes aos encontrados para SDS. As diferenças nas quantidades de surfactante ligados ao polímero podem ser interpretadas em termos do raio de hidratação de cada contra-íon, do mesmo modo que estas observações são justificadas para micelas normais. Os resultados de N e α para os complexos demonstram que os agregados são idênticos em suas propriedades, independentemente da natureza do contra-íon.

O contra-íon unicamente não explica a associação, pois os resultados deixam claro que a função e a participação do contra-íon no fenômeno de interação polímero-surfactante é trivial, ou seja o contra-íon está para o complexo polímero-surfactante, em termos de sua influência sobre as propriedades, assim como para uma micela normal. A existência de pré-micelas associadas com a depressão da cmc, implica em pequenos complexos de agregados polímero-surfactante.

Os números de agregação obtidos para os complexos PEO-dodecil sulfatos em altas concentrações de polímero revelam a existência de agregados pequenos e constantes. Este resultado reforça a premissa da existência de somente complexos polímero-surfactante na região entre cac e psp. A similaridade nos tamanhos dos complexos com PEO-LDS e PEO-SDS é mais uma evidência que estes agregados são similares e a origem da interação não pode residir somente na natureza do contra-íon.

4.2 – Concentrações interfaciais em micelas de CTABz e em soluções de CTABr na presença de PAA.

As reações de decomposição de 1-ArN_2^+ e 16-ArN_2^+ em soluções aquosas ou em presença de PAA, em soluções micelares de 3,5 e de 2,6-diclorobenzoato de cetiltrimetilamônio seguem um mecanismo de quebra heterolítico, cujos resultados são

consistentes com os obtidos por Romsted⁵² e col. As concentrações percentuais obtidas são consistentes com as altas concentrações de contra-íons na interface de micelas e de agregados de complexos polímero-surfactante.

Os produtos da reação de decomposição de 16-ArN_2^+ em presença de PAA mostraram que a composição interfacial de supostos complexos polieletrólitos e surfactantes catiônicos, e, em altas concentrações de NaBr, é composta exclusivamente por água e íons brometos. A adição de NaBr favorece a formação de micelas normais e os complexos polieletrólito-surfactante são desfavorecidos. A ausência do produto de reação entre o sal de diazônio e os grupos carboxilatos sugere que o polieletrólito está afastado da região interfacial dos agregados.

Através dos produtos obtidos das reações de decomposição do sal de diazônio em soluções de 3,5 e 2,6-diclorobenzoatos de cetiltrimetilamônio, pôde-se estimar, pela primeira vez, a concentração interfacial de contra-íons aromáticos e água em micelas de CTA^+ , através da seletividade da reação do 1-ArN_2^+ em água. Pelas concentrações dos produtos obtidos observa-se que os contra-íons aromáticos localizam-se entre os grupos cabeça das micelas de CTA^+ , deslocando os íons Cl^- , diminuindo o potencial de superfície e causando um maior empacotamento⁹⁸. Como resultado, os contra-íons como 3,5-Bz localizam-se mais internamente entre os grupos de cabeça, induzindo um crescimento micelar em baixas concentrações de surfactante e na ausência de sal. O aumento da concentração do contra-íon aromático é acompanhado por perda de água, experimentando um ambiente mais apolar do que seu isômero, o 2,6-Bz.

Bibliografia

5. BIBLIOGRAFIA.

1. HUNTER, R. J. Introduction to Modern Colloid Science. Oxford: Oxford University Press, 1993.
2. FENDLER, J. H. Membrane mimetic chemistry. New York: Wiley-Interscience, 1982.
3. BUNTON, C. A.; NOME, F.; QUINA, F. H.; ROMSTED, L. S.; Ion binding and reactivity at charged aqueous interfaces. Acc. Chem. Res. 1991, v. 24, p. 357-362.
4. TADROS, T. F. Surfactants in Agrochemicals, Surfactant Science Series, vol. 54. New York: Marcel Dekker Inc., 1994.
5. LINDMAN, B.; WENNERSTRON, H. Micelles. Physical Chemistry of Surfactant Association. Physics Rep. 1979, v. 52, p. 1.
6. EVANS, H. C. Alkylsulphates Part I. Critical micelle concentrations of sodium salts. J. Chem. Soc. 1956, p. 579-686.
7. SHINODA, K. Colloidal Surfactants: some physicochemical properties. New York: Academic Press., 1994.
8. TANFORD, C. Thermodynamics of micellization of simple amphiphiles in aqueous media. In: K. L. Mittal. Micellization, solubilization and microemulsions. New York: Plenum Press, 1977.
9. ISRAELAVICHVILI, J. N.; MITCHELL, D. J. & NINHAM, B. W. Theory of self assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. J. Chem. Soc. 1976, v. 72, p. 1525-1532.
10. STIGTER, D. On the invariance of the charge of electrical double layers under dilution of the equilibrium electrolyte solution. Progr. Colloid & Polymer Sci. 1978, v. 65, p. 45-62.
11. ROMSTED, L. A general kinetic theory of rate enhancements for reaction between organic substrate and hydrophylic ions in micellar systems. In: K. L. Mittal. Micellization, solubilization and microemulsions. New York: Plenum Press, 1977.
12. QUINA, F. H.; CHAIMOVICH, H. Ion exchange in micellar solutions. I. Conceptual framework for ion change in micellar solutions. J. Phys. Chem. 1979, v. 83, p. 1844-1852.
13. HARTLEY, G. S. State of solution of colloidal electrolytes. Quart. Ver. Chem. Soc. 1948, v. 2, p. 152-162.

14. MENGER, F. M. Multi-method characterization of micelles. In: *Surfactant in Solutions*. New York: Ed. K. L. Mittal; B. Lindman. Plenum Press, 1984.
15. FROMHERZ, F. Micelle Structure: A surfactant-block model. *Chem. Phys. Lett.* 1981, v. 77, n. 3, p. 460-466.
16. DILL, K. A.; FLORY, P. J. Molecular organization in micelles and vesicles. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1981, v. 78, p. 676-685.
17. ROMSTED, L.; BUNTON, C. A.; YAO, J. Micellar catalysis, a useful misnomer. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1997, v. 2, p. 622-628.
18. MENGER, F. M.; PORTNOY, C. E. On the Chemistry of Reactions Proceeding inside Molecular Agregates. *J. Am. Chem. Soc.* 1967, v. 89, p. 4698-4703.
19. BUNTON, C. A.; MINCH, M. J.; HIDALGO, J.; SEPULVEDA, L. Electrolyte Effects on the Cationic Micelle Catalyzed Decarboxylation of 6-Nitrobenzisoazole-3-Carboxylate Anion. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, v. 95, p. 3262-3272.
20. BEREZIN, I. V.; MARTINEK, K.; YATSIMIRSKI, A. Physicochemical foundations of micellar catalysis. *Russian Chem. Ver. (Engl. Transl.)* 1973, v. 42, p. 787-798.
21. GONSALVES, M.; PROBST, S.; REZENDE, M. C.; NOME, F.; ZUCCO, C.; ZANETTE, D. Failure of the pseudophase model in the acid catalyzed hydrolysis of acetals and p-methoxybenzaldoxime esters in the presence of anionic micelles. *J. Phys. Chem.* 1985, v. 89, p. 1127-1133.
22. PEREIRA, R. R.; ZANETTE, D.; NOME, F. Application of the pseudophase ion-exchange model to kinetics in microemulsions of anionic detergents. *J. Phys. Chem.* 1990, v. 94, p. 356-361.
23. CUCCOVIA, I.; QUINA, F. H.; CHAIMOVICH, H. A remarkable enhancement of the rate of ester thiolysis by synthetic amphiphile vesicles. *Tetrahedron*. 1982, v. 38, n. 7, p. 917-920.
24. BUNTON, C. A.; WRIGHT, S.; HOLLAND, P. M.; NOME, F. SN₂ reactions of a sulfonate ester in mixed cationic, nonionic micelles. *Langmuir*. 1993, v. 9, n. 1, p. 117-120.
25. FROEHNER, S. J.; RUZZA, A. A.; ZANETTE, D.; MINATTI, E.; NOME, F. Quantitative treatment of ketal hydrolysis in aqueous solutions containing polymer surfactant complexes using a pseudophase kinetic probe. *J. Phys. Chem.* 1994, v. 98, p. 12361-12366.
26. E. D. GODDARD in E. D. GODDARD and K. P. ANANTHAPADMANABHAN (Eds),

Interactions of Surfactantes with Polymers and Proteins, Boca Raton, FL CRC Press. Inc.: 1993, p. 123-169.

27. CABANE, B. Structure of some polymer-surfactant aggregates in water. J. Phys. Chem. 1977, v. 81, p. 1639-1645.
28. JONES, M. N. The Interaction of Sodium Dodecyl Sulfate with Polyethylene Oxide. J. Colloid Interface Sci. 1967, v. 23, p.36-42.
29. SCHWUGER, M. J. Mechanism of Interaction between Ionic Surfactants and Polyglycol Ethers in Water. J. Colloid Interface Sci. 1973, v. 43, p. 491-498.
30. LISSI, E.; SEPULVEDA, L.; SARTORI, R.; QUINA, F. H.; ABUIN, E. Binding of Electrolytes to Poly(ethylene oxide) in Aqueous Solutions. Macromolecules. 1990, v. 23, p. 3878-3881.
31. NAGARAJAN, R. Thermodynamics of Nonionic Polymer-Micelle Association. Colloids Surfaces. 1985, v. 13, p. 1-17.
32. RUCKENSTEIN, E., HUBER, G., HOFFMANN, H. Surfactant Agregation in the Presence of Polymers. Langmuir. 1987, v. 3, p. 382-387.
33. VON HELDEN, G.; WYTTEBACH, T.; BOWERS M. T. Conformation of Macromolecules in the Gas Phase: Use of Matrix-Assisted Laser Desorption Methods in Ion Chromatography. Science 1995, v. 267, p. 1483-1485.
34. DUBIN, P. L.; GRUBER, J. H.; XIA, J.; ZHANG, H. The Effect of Cations on the Interaction between Dodecylsulfate Micelles and Poly(Ethylene Oxide). J. Colloid Interface Sci. 1992, v. 148, p. 35-48.
35. DUBIN, P. L.; KIM, Y. Complex Formation between Poly(oxyethylene) and Sodium Dodecyl Sulfate Micelles: Light Scattering, Eletrophoresis, and Dialysis Equilibrium Studies. J. Phys. Chem. 1992, v. 96, p. 6805.
36. ENGBERTS, J. F. N., BRACKMAN, J. C. The Effect of Surfactant Headgroup Charge on Polymer-Micelle Interaction. J. Colloid Interface Sci. 1989, v. 132, p. 251-255.
37. LIMA, C. F.; ZANETTE, D.; NOME, F. The absence of conventional polymer-surfactant interaction between sodium monodecyl phosphate and poly(ethylene oxide): Conductivity and kinetic evidence. J. Colloid Interface Sci. 1997, v. 187, p. 396-400.
38. FROEHNER, S. J.; ZANETTE, D.; NOME, F.; BUNTON, C. A. Micellar-mediated general acid catalysed acetal hydrolysis. Reactions in comicelles. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1996, p. 673-676.

39. SHIRAHAMA, K. Interaction Between Cationic Surfactants and Poly(Vinyl Alcohol): Colloids Surfaces. 1989, v. 40, p. 261-266.
40. MURATA, M.; ARAI, H. The interaction between polymer and surfactant: The effect of temperature and added salt on the interaction between polyvinylpyrrolidone and sodium dodecyl sulfate. J. Colloid Interface Sci. 1973, v. 44, p. 475-480.
41. CABANE, B.; DUPLEXISS, R. Neutron Scattering Study of Water-Soluble Polymers Adsorbed on Surfactant Micelles. Colloids Surfaces. 1985, v. 13, p. 19-33.
42. MINATTI, E.; ZANETTE, D. Salts effects on the interaction of poly(ethylene oxide) and sodium dodecyl sulfate measured by conductivity. Colloids Surfaces. 1996, v. 113, p. 237-246.
43. BADAHUR, P.; SATRY, N. V.; RAO, Y. K. Interaction Studies os Styrene-Ethylene Oxide Block Copolymers with Ionic Surfactants in Aqueous Solution. Colloids and Surfaces. 1988, v. 29, p. 343-358.
44. TURRO, N. J., SOMASUNDARAM, P. ; CHANDAR, P.; WATERMAN, K. Excimer Fluorescence Dtermination of Solid-Liquid Interfacial Pyrene-Labeled Poly(acrylic acid) Conformations. Langmuir. 1987, v. 3, p. 298-300.
45. TURRO, N. J.;YEKTA, A. Luminescent probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles. J. Am. Chem. Soc. 1978, v. 100, p. 5951-5962.
46. ENGBERTS, J. B. F N., WITTE, F. M. Micelle-Polymer Complexes: Aggregation Numbers, Micellar Rate Effects and Factors Determining the Complexation Process. Colloids Surfaces. 1989, v. 36, p. 417-426.
47. WINNIK, F. M.; WINNIK, M. A. The interaction os sodium dodecylsulfate with (hydroxylpropyl) cellulose. Polym. J. 1990, v. 22, p. 482-494.
48. J. VAN. STAM, N. WITTOUCK, M. ALMGREN, F. C. DE SCHRYVER, M. D. G. MIGUEL. The role os polymer flexibility on the interaction with surfactant micelles: poly(vinyl alcohol) and sodium dodecyl sulphate aqueous micelle interactions studied by dynamic fluorescence quenching. Can. J. Chem. 1995, v. 73, p. 1765-1772.
49. MALTESH, C.; SOMASUNDARAN, P. Effect of Binding of Cations to Polyethylene Glycol on Its Interactions with Sodium Dodecylsulfate. Langmuir. 1992, v. 8, p.1926-1930.
50. LISSI, E.; ABUIN, E. J. Aggregation Numbers of Sodium Dodecyl Sulfate micelles

Formed on Poly(ethylene oxide) and Poly(vinyl pyrrolidone) Chains. Colloid Interface Sci. 1985, v. 105, p.1-6.

51. FROEHLER, S. J.; ZANETTE, D.; MINATTI, E.; RUZZA, A. A. Effects of Polymer and Salt Concentration on Ketal Acid Hydrolysis in Solutions of Sodium Dodecyl Sulfate and Poly(vinyl pyrrolidone) or Poly(ethylene oxide). Langmuir. 1997, v. 13, p. 659-665.
52. ROMSTED, L. S.; LOUGHLIN, J. A.; CHAUDHURI, A.; YAO, J. Arenediazonium Salts: New Probes of the Interfacial Compositions of Association Colloids. 1. Basic Approach, Methods, and Illustrative Applications. J. Am. Chem. Soc. 1993, v. 115, p. 8351-8361.
53. CHAUDHURI, A.; ROMSTED, L. S.; YAO, J. Arenediazonium Salts: New Probes of the Interfacial Compositions of Association Colloids. 2. Binding Constants of Butanol and Hexanol in Aqueous Three-Component Cetyltrimethylammonium Bromide Microemulsions. J. Am. Chem. Soc. 1993, v. 115, p. 8362-8367.
54. ROMSTED, L. S.; YAO, J. Arenediazonium Salts: New Probes of the Interfacial Compositions of Association Colloids. 3.^{1,2} Distribution of Butanol, Hexanol, and Water in Four-Component cationic Microemulsions. J. Am. Chem. Soc. 1994, v. 116, p. 11779-11786.
55. ROMSTED, L. S.; YAO, J. Arenediazonium Salts: New Probes of the Interfacial Compositions of Association Colloids. 4. Estimation of the Hydration Numbers of Aqueous Hexaethylene Glycol Monododecyl Ether, C₁₂E₆, micelles by Chemical Trapping. Langmuir. 1996, v. 12, p. 2425-2432.
56. ROMSTED, L. S.; ZHANG, J.; ZHUANG, L. Mechanism of Reaction of an Arenediazonium Ion in Aqueous Solutions of Acetamide, N-Methylacetamide and N,N-Dimethylacetamide. A Potential Method for Chemically Tagging Peptide Bonds at Aggregate Interfaces. J. Am. Chem. Soc. 1998, v. 120, p. 10046-10054.
57. BERG, O. G.; ROGERS, J.; YU, B.; YAO, J.; ROMSTED, L. S.; JAIN, M. K. Thermodynamic and Kinetic Basis of interfacial Activation: Resolution of Binding and Allosteric Effects on Pancreatic Phospholipase A₂ at Zwitterionic Interfaces. Biochemistry. 1997, v. 36, p. 14512-14530.
58. CUCCOVIA, I. M.; SILVA, I. N.; CHAIMOVICH, H.; ROMSTED, L. S. New Method for Estimating the Degree of Ionization and Counterion Selectivity of

- Cetyltrimethylammonium Halide Micelles: Chemical Trapping of Free Counterions by a Water Soluble Arenodiazonium Ion. Langmuir. 1997, v. 13, p. 647-652.
59. CUCCOVIA, I. M.; AGOSTINHO-NETO, A.; WENDEL, C. M. A.; CHAIMOVICH, H.; ROMSTED, L. S. Determination of Interfacial Co-ion Concentration in Ionic Micelles by Chemical Trapping: Halide Concentration at the Interface of Sodium Dodecyl Sulphate Micelles. Langmuir. 1997, v. 13, p. 5032-5035.
60. ROMSTED, L. S.; YAO, J. Effects of hydrocarbon and triglyceride oils on butanol distribution in water-in-oil cationic microemulsions. Colloids and Surfaces A. 1997, v. 123, p. 89-105.
61. KWAK, J. C. T.; SEKI, M.; SHIMIZU, T. The Binding of Cationic Surfactants by Hydrophobic Alternating Copolymers of Maleic Acid. Colloids Surfaces. 1986, v. 20, p. 289-301.
62. GODDARD, E. D.; HANNAN, R. B. Cationic Polymer/Anionic Surfactant Interaction. J. Colloid Interface Sci. 1976, v. 55, p. 73-79.
63. GHOSH, S.; KOBAL, I.; ZANETTE, D.; REED, W. Conformational Contraction and Hydrolysis of Hyaluronate in Sodium Hydroxide Solutions. Macromolecules. 1993, v. 26, p. 4685-4693.
64. HAYAKAWA, K.; KWAK, J. C. T. Study of Surfactant-Polyelectrolyte Interactions. 2. Effect of Multivalent Counterions on the Binding of Dodecyltrimethylammonium Ions by Sodium Dextran Sulfate and Sodium Poly(styrenesulfonate) in Aqueous Solution. J. Phys. Chem. 1983, v. 87, p. 506-509.
65. CHANDAR, P.; SOMASUNDARAN, P.; TURRO, N. J. Fluorescence Probe Investigation of Anionic Polymer-Cationic Surfactant Interactions. Macromolecules. 1988, v. 21, p. 950-953.
66. DE OLIVEIRA, V. A.; TIERA, M. J.; NEWMANN, M. G. Interaction of Cationic Surfactants with Acrylic Acid-Ethyl Methacrylate Copolymers. Langmuir. 1996, v. 12, n. 3, p. 607-612.
67. LINDMAN, B.; THALBERG, K. Interaction between Hyaluronan and Cationic Surfactants. J. Phys. Chem. 1989, v. 93, p. 1478-1483.
68. ZANETTE, D.; SANTOS, S. F.; REED, W. Fluorescence Evidence for Formation of a Hyaluronate Ion Dodecyltrimethylammonium Bromide Complex. J. Colloid Interface Sci. 1994, v. 164, p. 260-262.

69. HOFFMAN, H.; REHAGE, H. Viscoelastic Detergent Solutions. Faraday Discuss. Chem. Soc. 1983, v. 76, p. 363-373.
70. ZANA, R.; CANDAU, S. J.; HIRSCH, E. Light Scattering Investigations of the Behavior of Semidilute Aqueous Micellar Solutions of Cetyltrimethylammonium Bromide: Analogy with Semidilute Polymer Solutions. J. Colloid Interface Sci. 1985, v. 105, p. 521-528.
71. SCHURTENBERGER, P.; CAVACO, C. Polymer-like Lecithin Reverse Micelles. 1. A Light Scattering Study. Langmuir. 1994, v. 10, p. 100-108.
72. GRAVSHOLT, S. J. Viscoelasticity in Highly Dilute Aqueous Solution of Pure Cationic Detergents. J. Colloid Interface Sci. 1976, v. 57, p. 575-577.
73. BACALOGLU, R.; BUNTON, C. A.; CERICHELLI, G.; ORTEGA, F. NMR Study of the Location of Bromide Ion and Methyl Naphthalene-2-sulfonate Cationic Micelles: Relation to Reactivity. J. Phys. Chem. 1989, v. 93, p. 1490-1497.
74. MAGID, L.J.; GEE, J. C.; TALMON, Y. A Cryogenic Transmission Electron Microscopy Study of Counterion Effects on Hexadecyltrimethylammonium Dichlorobenzoate Micelles. Langmuir. 1990, v. 6, p. 1609-1613.
75. CASSIDY, M. A.; WARR, G. G. Surface Potentials and Ion Binding in Tetradecylammonium Bromide/Sodium Salicylate Micellar Solutions. J. Phys. Chem. 1996, v. 100, p. 3237-3240.
76. KREKE, P. J.; MAGID, L. J.; GEE, J. C. ¹H and ¹³C NMR Studies of Mixed Counterion, Cetyltrimethylammonium Bromide/ Cetyltrimethylammonium Dichlorobenzoate, Surfactant Solutions: The Intercalation of Aromatic Counterions. Langmuir. 1996, v. 12, p. 699-705.
77. MYSELS, K.; MUKERJEE, P. Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems. Washington, DC: National Bureau of Standards, 1971.
78. MUKERJEE, P.; MYSELS, K. L.; KAPAUUAN. P. Counterion Specificity in the Formation of Ionic Micelles – Size, Hydration and Hydrophobic Effects. J. Phys. Chem. 1967, v. 71, p. 4166-4678.
79. CAWLEY, J. J.; WESTHEIMER, F. H. Mechanism of the hydrolysis of di-terc-butyl benzaldehyde. Chem. And Ind. London 1960, p. 656-660.
80. LIANOS, P.; LANG, J. Static and Dynamics of sodium p-(1-Propylnonyl)benzenesulfonate Micelles. J. Colloid Interface Sci. 1983, v. 96, p. 1, 222-228.

81. CARVER, M.; SMITH, T. L.; GEE, J. C.; DELICHERE, A.; CAPONETTI, E.; MAGID, L. J. Tuning of Micellar Structure and Dynamics in Aqueous Salt-Free Solutions of cetyltrimethylammonium Mono- and Dichlorobenzoates. Langmuir. 1996, v. 12, p. 691-698.
82. FRANÇOIS, J.; DAYANTIS, J.; SABBADIN, J. Hydrodynamical Behaviour of the Poly(ethylene oxide)-Sodium Dodecylsulfate Complex. Eur. Polym. J. 1985, v. 21, p. 165-174.
83. ALMGREN, M.; SWARUP, S. Size of Sodium Dodecyl Sulfate Micelles in the Presence of Additives. 3. Multivalent and Hydrophobic Counterions, Cationic and Nonionic Surfactants. J. Phys. Chem. 1983, v. 87, p. 876-880.
84. BONILHA, J. B. S.; GEORGETTO, R. M. Z.; ABUIN, E.; LISSI, E.; QUINA, F. Exchange between Alkylammonium and Sodium Ions at the Surface of Dodecylsulfate Micelles. J. Colloid Interface Sci. 1990, v. 135, n. 1, p. 238-245.
85. HAFIANE, A.; ISSID, I.; LEMORDANT, D. Counterion Binding on micelles: An Ultrafiltration Study. J. Colloid Interface Sci. 1991, v. 142, n. 1, p. 167-178.
86. MISSEL, P.; MAZER, A. N.; CAREY, M. C.; BENEDECK, G. Influence of Alkali-Metal Counterion Identity on the Sphere-to-Rod Transition in Alkyl Sulfate Micelles. J. Phys. Chem. 1989, v. 93, p. 8354-8360.
87. MYSELS, K. L.; PRINCE, L. H. Light Scattering by Some Sulfate Solutions. J. Phys. Chem. 1959, v. 63, p. 1696-1700.
88. LISSI, E.; ABUIN, E.; QUINA, F.; PAREDES, S. Effect of Sodium Counterion Substitution by Lithium on the Interaction of Dodecylsulfate with Poly(ethylene oxide) in Aqueous Solution. Bol. Soc. Chil. Chem. 1995, v. 40, p. 65-70.
89. BERR, S. A.; COLEMAN, M. J.; MARRIOT JONES, R. R.; JOHNSON, J. S., JR. Small-Angle Neutron Scattering Study of the Structural Effects of Substitution of Tetramethylammonium for Sodium as the Counterion in Dodecyl Sulfate Micelles. J. Phys. Chem. 1986, v. 90, p. 6492-6499.
90. ZANA, R.; LIANOS, P.; LANG, J. Fluorescence Probe Studies of the Interactions Between Poly(oxyethylene) and Surfactant Micelles and Microemulsion Droplets in Aqueous Solutions. J. Phys. Chem. 1985, v. 89, p. 41-44.
91. FROEHNER, S. J.; BELARMINO, A.; ZANETTE, D. The role of the counterion in poly(ethylene oxide)-dodecylsulfate interactions. Colloids Surf. A. 1998, v. 137, p. 131-139.

92. MARCONI, D. M. O.; FRESCURA, V.; NOME, F.; BUNTON, C. A. Nucleophilically Assisted Deacylation in Sodium Dodecanoate and Dodecyl Sulfate Micelles Quantitative Evidence on Premicellar Complexes. J. Phys. Chem. 1994, v. 98, p. 12415-12419.
93. MARCH, J. Advanced Organic Chemistry, Reaction, Mechanism and Structure. 4th Edition. New York: John Wiley & Sons, 1992.
94. ZOLLINGER, H. Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Compounds. New York: VCH Publishers, Inc., 1994.
95. BUNTON, C. A.; ROMSTED, L. S.; THAMAVIT, C. The Pseudophase Model of Micellar Catalysis. Addition of Cyanide Ion to N-Alkylpyridinium Ions. J. Am. Chem. Soc. 1980, v. 102, p. 3900-3903.
96. BARBARA MAKERNAN, aluna de doutorado do Prof. Romsted estimou que 3-4% do 1-ArN₂⁺ reagiu com o PAA em meio aquoso. Procedeu-se da seguinte forma para identificar o produto da reação entre o sal de diazônio e o PAA: inicialmente, o material resultante da reação foi dializado. A amostra de polímero resultante que reagiu com o sal de diazônio, foi hidrolizada e novamente analisada por HPLC. Como resultado, a concentração de 1-ArOH aumentou. A diferença mostrou, então, a quantidade de sal de diazônio que reagiu com o polieletrólito.
97. MAGID, L. J.; HAN, Z.; WARR, G. G.; CASSIDY, M. A.; BUTLER, P. D.; HAMILTON, W. A. Effect of Counterion Competition on Micellar Growth Horizons for Cetyltrimethylammonium Micellar Surfaces: Electrostatics and Specific Binding. J. Phys. Chem. B. 1997, v. 101, p. 7919-7927.
98. BACHOFER, S.; SIMONIS, U.; NOWICKI, T. A. Orientational Binding of Substituted Naphthoate Counterions to the Tetradecyltrimethylammonium Bromide Micellar Interface. J. Phys. Chem. 1991, v. 95, p. 480-488.
99. BACHOFER, S.; SIMONIS, U. Determination of the Ion Exchange Constants of Four Aromatic Organic Anions Competing for a Cationic Micellar Interface. Langmuir. 1996, v. 12, p. 1744-1754.
100. RYS, P. Disguised Chemical Selectivities. Acc. Chem. Res. 1976, v. 9, p. 345-351.

Anexos

Tabela 9. Valores de k_{obs} em função da concentração de SDS para a reação de hidrólise ácida do BBA em 20 mM de tampão succinato, pH = 5,20, na ausência e em presença de 100 mM de PEO.

[SDS], mM	$10^3 k_{obs}, s^{-1}$	
	[PEO]=0	[PEO]=100 mM
0	0,31	0,30
0,5	0,30	0,32
1,0	0,33	0,34
1,2	0,33	0,33
1,8	0,35	0,36
2,0	0,75	0,72
2,5	0,90	0,91
3,0	2,10	1,25
3,2	4,50	1,50
3,8	8,60	1,60
4,0	11,2	1,80
5,0	17,3	1,95
6,0	18,0	2,00
7,0	19,1	2,05
10,0	-	2,10
11,0	20,0	2,15
12,0	19,8	-
13,0	20,0	-
14,0	20,2	-
15,0	19,0	2,30

Tabela 10. Valores de k_{obs} em função da concentração de TMADS para a reação de hidrólise ácida do BBA em 20 mM de tampão succinato, pH = 5,20, em presença de 0,05 e 100 mM de PEO.

[TMADS], mM	$10^3 k_{obs}, s^{-1}$	
	[PEO]=0,05 mM	[PEO]=100 mM
0	0,60	0,60
0,6	0,60	0,61
1,0	0,55	0,58
1,5	0,80	0,75
2,0	1,50	1,40
3,0	2,70	2,25
4,0	3,50	2,85
5,0	4,93	3,30
7,0	4,30	3,60
8,0	4,35	3,80
9,0	4,70	4,15
10,0	5,00	3,80
12,0	-	4,20
15,0	5,15	4,40
18,0	5,25	-

Tabela 11. Valores de k_{obs} em função da concentração de SDS para a reação de hidrólise ácida do BSBA em 20 mM de tampão succinato, pH = 5,20, na ausência e em presença de 20 e 100 mM de PEO.

[SDS], mM	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$		
	[PEO]=0	[PEO]=20 mM	[PEO]=50 mM
0	1,60	1,60	1,70
0,25	2,00	1,98	2,05
0,50	1,90	2,01	2,02
1,00	2,10	2,05	2,10
1,25	2,00	1,95	2,12
1,50	2,00	1,96	2,10
2,00	1,95	2,10	2,15
2,25	2,30	2,51	-
2,50	-	4,22	-
3,00	5,00	5,50	4,50
3,50	16,00	8,50	7,02
4,00	37,20	10,54	8,54
4,50	41,00	12,00	-
5,00	64,30	14,06	10,52
5,50	66,25	-	-
6,00	-	20,01	14,11
7,00	68,00	22,05	16,22
8,00	67,05	25,06	18,32
9,00	69,10	28,09	20,04
10,0	65,00	33,01	24,15

Tabela 12. Área dos picos, produtos observados e produtos normalizados para a reação de 16-ArN₂^{+(a)} em presença de [CTACl + 2,6-CTABz] = 20 mM, a 40 ± 0,1 °C. Razão 2,6-CTABz:CTACl (2:8). r = 2,6.

[NaCl+r-NaBz], mM ^(b)	Área dos Picos						Produtos Observados (%) ^(c)						Produtos Normalizados (%) ^(e)					
	16-ArOH 10 ⁵ μV	16-r-ArBz 10 ⁵ μV	16-ArOMe 10 ⁵ μV	16-ArH 10 ⁵ μV	16-ArCl 10 ⁵ μV	16-ArOMe 10 ⁵ μV	16-ArOH	16-r-ArBz	16-ArOMe	16-ArH	16-ArCl	Total	16-ArOH	16-r-ArBz	16-ArH	16-ArCl		
0	1,340	0,135	0,145	0,173	0,180	0,180	62,00	3,80	5,40	11,50	6,00	88,70	74,42	4,56	13,80	7,20		
10	1,150	0,301	0,180	0,147	0,164	0,164	53,00	8,00	7,40	17,00	5,00	90,40	63,85	9,64	20,48	6,02		
25	1,022	0,455	0,215	0,133	0,121	0,121	48,00	13,00	10,00	13,00	3,60	87,60	61,85	16,75	16,75	4,64		
50	0,930	0,605	0,281	0,138	0,096	0,096	43,00	17,80	12,00	10,00	2,70	95,50	58,80	24,21	13,60	3,67		
75	0,890	0,697	0,320	0,148	0,093	0,093	41,00	19,80	13,20	12,60	2,50	89,10	54,01	26,08	16,60	3,29		
100	0,845	0,745	0,346	0,138	0,087	0,087	39,00	21,90	14,80	9,60	2,50	87,60	53,47	30,08	13,18	3,15		
150	0,800	0,802	0,361	0,143	0,087	0,087	36,00	23,20	15,00	9,00	2,30	85,50	51,06	32,90	12,76	3,26		
200	0,726	0,910	0,382	0,148	0,086	0,086	34,00	24,30	16,50	8,40	2,30	85,50	49,27	35,22	12,17	3,33		

a. [16-ArN₂⁺] = 1 x 10⁻⁴ M (solução estoque em metanol).

b. Razão: (2,6-NaBz:NaCl) 2:8.

c. Curvas de calibração para o cálculo da concentração: [16-ArOH] = 2,16 x 10⁻¹⁰ μV; [16-2,6-ArBz] = 3,5 x 10⁻¹⁰ μV; [16-ArOMe] = 2,68 x 10⁻¹⁰ μV; [16-ArH] = 2,07 x 10⁻¹⁰ μV; [16-ArCl] = 2,64 x 10⁻¹⁰ μV.

%16-ArX = 100[16-ArX]/[16-ArN₂⁺], X = OH, Bz, OMe, H, Cl.

%Total = %16-ArOH + %16-2,6-ArBz + %16-ArOMe + %16-ArH + %16-ArCl.

d. Produtos Normalizados (%): %16-ArX = 100 (%16-ArOH + %16-2,6-ArBz + %16-ArH + %16-ArCl), X = OH, Bz, H, Cl.

e. Tempo de reação aproximadamente 12 horas. Volume de amostra injetada (triplicata) 100 μL, por autosample.

Tabela 13. Área dos picos, produtos observados e produtos normalizados para a reação de 16-ArN₂^{+(a)} em presença de [CTACl + 2,6-CTABz] = 20 mM, a 40 ± 0,1 °C. Razão 2,6-CTABz:CTACl (4:6). r = 2,6.

[NaCl+ NaOBz, mM ^(b)	Área dos Picos						Produtos Observados (%) ^(c)						Produtos Normalizados (%) ^(d)						
	16-ArOH		16-t-ArBz		16-ArOMe		16-ArH		16-ArCl		16-ArOH		16-t-ArBz		16-ArH		16-ArCl		
	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV
0	1,174	0,343	0,197	0,184	0,113	54,20	9,60	10,30	10,00	4,70	88,80	69,04	12,22	12,73	5,98				
10	0,868	0,557	0,225	0,167	0,069	40,30	16,30	11,00	6,66	2,40	76,60	61,43	24,85	10,06	3,66				
25	0,811	0,767	0,256	0,170	0,052	37,60	21,20	14,80	5,80	1,80	81,20	56,63	31,93	8,73	2,73				
50	0,704	0,811	0,258	0,164	0,040	32,40	25,20	14,10	5,00	1,40	78,10	50,62	39,38	7,81	2,19				
75	0,616	0,863	0,228	0,154	0,037	28,70	28,20	16,20	6,00	1,30	80,40	44,70	43,92	9,34	2,02				
100	0,590	0,870	0,232	0,162	0,037	27,30	30,60	17,80	5,80	1,30	82,40	42,00	47,07	8,92	2,00				
150	0,544	0,932	0,225	0,173	0,044	25,20	31,40	18,90	5,40	1,30	82,20	39,81	49,60	8,53	2,05				
200	0,503	0,943	0,225	0,168	0,036	23,20	32,20	20,30	5,00	1,30	82,00	37,60	52,19	8,10	2,10				

a. [16-ArN₂⁺] = 1 x 10⁻⁴ M (solução estoque em metanol).

b. Razão: (2,6-NaBz:NaCl) 4:6.

c. Curvas de calibração para o cálculo da concentração: [16-ArOH] = 2,16 x 10⁻¹⁰ μV; [16-2,6-ArBz] = 3,5 x 10⁻¹⁰ μV; [16-ArOMe] = 2,68 x 10⁻¹⁰ μV; [16-ArH] = 2,07 x 10⁻¹⁰ μV; [16-ArCl] = 2,64 x 10⁻¹⁰ μV.

%16-ArX = 100[16-ArX]/[16-ArN₂⁺]. X = OH, Bz, OMe, H, Cl.

%Total = %16-ArOH + %16-2,6-ArBz + %16-ArOMe + %16-ArH + %16-ArCl.

d. Produtos Normalizados (%): %16-ArOH + %16-2,6-ArBz + %16-ArH + %16-ArCl, X = OH, Bz, H, Cl.

e. Tempo de reação aproximadamente 12 horas. Volume de amostra injetada (triplicata) 100 μL, por autosample.

Tabela 14. Área dos picos, produtos observados e produtos normalizados para a reação de 16-ArN₂⁺ em presença de [CTACl + 2,6-CTABz] = 10 mM, a 40 ± 0,1 °C. r = 2,6.

[2,6-CTABz], mM ^(b)	Área dos Picos										Produtos Observados (%) ^(c)										Produtos Normalizados (%) ^(d)				
	16-ArOH		16-r-ArBz		16-ArOMe		16-ArH		16-ArCl		16-ArOH	16-r-ArBz	16-ArOMe	16-ArH	16-ArCl	Total	16-ArOH	16-r-ArBz	16-ArH	16-ArCl					
	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV															
0	1,713	0	0,061	0,107	0,195	0,258	0,329	0,329	0,329	0,329	80,50	0	2,30	5,20	13,90	101,9	80,82	0	5,22	13,96					
1	1,400	0,105	0,130	0,195	0,258	0,258	0,258	0,258	0,258	0,258	65,40	3,00	4,90	9,50	12,50	95,30	72,34	3,31	10,51	13,83					
2	1,270	0,188	0,193	0,208	0,208	0,204	0,204	0,204	0,204	0,204	59,00	5,40	7,20	10,10	9,90	91,60	69,90	6,40	11,97	11,73					
3	1,700	0,290	0,260	0,144	0,144	0,154	0,154	0,154	0,154	0,154	54,40	8,30	9,80	7,00	7,50	87,00	70,47	11,75	9,07	9,71					
4	1,130	0,362	0,300	0,134	0,134	0,115	0,115	0,115	0,115	0,115	52,50	10,30	11,20	6,50	5,60	86,10	70,09	13,75	8,68	7,48					
6	0,912	0,500	0,356	0,136	0,136	0,055	0,055	0,055	0,055	0,055	42,20	14,30	13,40	9,99	2,70	82,50	61,08	20,69	14,33	3,90					
7	0,842	0,561	0,382	0,182	0,182	0,033	0,033	0,033	0,033	0,033	39,00	16,00	14,30	6,20	1,70	77,20	62,00	25,43	9,85	2,70					
9	0,805	0,678	0,463	0,132	0,132	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	37,30	19,40	17,50	6,40	0,60	81,20	58,55	30,45	11,47	0,95					
10	0,800	0,790	0,500	0,150	0,150	0	0	0	0	0	37,10	22,50	18,70	7,30	0	85,60	55,46	33,63	10,91	0					

a. [16-ArN₂⁺] = 1 x 10⁻⁴ M (solução estoque em metanol).

b. Concentração total, [2,6-CTAOBz + CTACl] = 10 mM.

c. Curvas de calibração para o cálculo da concentração: [16-ArOH] = 2,16 x 10⁻¹⁰ μV; [16-2,6-ArBz] = 3,5 x 10⁻¹⁰ μV; [16-ArOMe] = 2,68 x 10⁻¹⁰ μV; [16-ArH] = 2,07 x 10⁻¹⁰ μV; [16-ArCl] = 2,64 x 10⁻¹⁰ μV.

%16-ArX = 100[16-ArX]/[16-ArN₂⁺], X = OH, Bz, OMe, H, Cl.

%Total = %16-ArOH + %16-2,6-ArBz + %16-ArOMe + %16-ArH + %16-ArCl.

d. Produtos Normalizados (%): %16-ArOH = 100 (%16-ArOH + %16-2,6-ArBz + %16-ArH + %16-ArCl), X = OH, Bz, H, Cl.

e. Tempo de reação aproximadamente 12 horas. Volume de amostra injetada (triplicata) 100 μL, por autosample.

Tabela 15. Área dos picos, produtos observados e produtos normalizados para a reação de 16-ArN₂^{+(a)} em presença de [CTACl + 3,5-CTABz] = 10 mM, a 40 ± 0,1 °C. r = 3,5.

[3,5-CTABz], mM ^(b)	Área dos Picos										Produtos Observados (%) ^(c)										Produtos Normalizados (%) ^(d)				
	16-ArOH		16-r-ArBz		16-ArOMe		16-ArH		16-ArCl		16-ArOH		16-r-ArBz		16-ArH		16-ArCl		Total		16-ArOH	16-r-ArBz	16-ArH	16-ArCl	
	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	10 ⁶ μV	16-ArOH	16-r-ArBz	16-ArOMe	16-ArH	16-ArCl	16-ArOH	16-r-ArBz	16-ArH	16-ArCl	Total	16-ArOH	16-r-ArBz	16-ArH	16-ArCl	
0	2,900	0	0,169	0,884	0,752	76,00	0	1,80	12,40	8,60	78,35	0	1,80	12,40	8,60	78,35	0	12,78	8,86	98,80	78,35	0	12,78	8,86	
1	3,470	0,438	0,208	0,916	0,736	48,20	4,20	2,40	13,20	8,40	65,13	4,20	2,40	13,20	8,40	65,13	4,20	17,84	11,35	76,40	65,13	5,67	17,84	11,35	
2	3,200	0,481	0,203	0,926	0,671	44,00	4,80	2,20	13,40	7,60	63,03	4,80	2,20	13,40	7,60	63,03	4,80	19,20	10,89	72,00	63,03	6,88	19,20	10,89	
3	2,850	0,720	0,223	1,110	0,591	39,60	7,20	2,40	16,00	6,80	72,00	7,20	2,40	16,00	6,80	72,00	7,20	22,99	9,77	72,00	56,90	10,34	22,99	9,77	
4	2,320	0,861	0,217	1,170	0,471	32,20	8,60	2,40	17,00	5,40	65,60	8,60	2,40	17,00	5,40	65,60	8,60	26,90	8,54	65,60	50,95	13,61	26,90	8,54	
6	1,440	1,980	0,212	1,260	0,205	20,00	20,00	2,40	17,60	2,40	62,40	20,00	2,40	17,60	2,40	62,40	20,00	29,33	4,00	62,40	33,33	33,33	29,33	4,00	
7	1,230	3,020	0,239	1,220	0,138	17,00	30,20	2,60	17,40	1,40	68,50	30,20	2,60	17,40	1,40	68,50	30,20	26,36	2,12	68,50	25,76	45,76	26,36	2,12	
9	0,906	3,330	0,228	1,120	0,047	12,60	33,40	2,40	16,20	0,40	65,00	33,40	2,40	16,20	0,40	65,00	33,40	25,88	0,64	65,00	20,13	53,35	25,88	0,64	
10	1,170	3,300	0,223	0,918	0,005	16,20	33,20	2,40	13,40	0	65,20	33,20	2,40	13,40	0	65,20	33,20	21,34	0	65,20	25,80	52,87	21,34	0	

a. [16-ArN₂⁺] = 1 x 10⁻⁴ M (solução estoque em metanol).

b. Concentração total, [3,5-CTABz + CTACl] = 10 mM.

c. Curvas de calibração para o cálculo da concentração: [16-ArOH] = 2.16 x 10⁻¹⁰ μV; [16-2,6-ArBz] = 3.5 x 10⁻¹⁰ μV; [16-ArOMe] = 2.68 x 10⁻¹⁰ μV; [16-ArH] = 2.07 x 10⁻¹⁰ μV; [16-ArCl] = 2.64 x 10⁻¹⁰ μV.

%16-ArX = 100[16-ArX]/[16-ArN₂⁺], X = OH, Bz, OMe, H, Cl.

%Total = %16-ArOH + %16-2,6-ArBz + %16-ArOMe + %16-ArH + %16-ArCl.

d. Produtos Normalizados (%): %16-ArOH + %16-2,6-ArBz + %16-ArH + %16-ArCl, X = OH, Bz, H, Cl.

e. Tempo de reação aproximadamente 12 horas. Volume de amostra injetada (triplicata) 100 μL, por autosample.

Tabela 16. Área dos picos, produtos observados e produtos normalizados para a reação de 1-ArN₂^{+(e)} em solução aquosa de 2,6-NaBz a 40 ± 0,1 °C.

M	Área dos Picos			Produtos observados (%) ^(b)			Produtos Normalizados (%) ^(c)			S _w ^(d)
	[2,6-NaBz]		1-2,6-ArBz, 10 ⁶ μV	1-ArOH		Total	1-ArOH		1-2,6-ArBz	
	1-ArOH, 10 ⁶ μV	1-2,6-ArBz, 10 ⁶ μV		1-ArOH	1-2,6-ArBz		1-ArOH	1-2,6-ArBz		
0	1,971	0	95,20	0	95,20	100,0	0	0	-	
0,1	1,971	0,045	95,20	1,00	96,20	98,96	1,04	1,04	5,81	
0,3	1,938	0,225	93,40	5,00	98,40	94,92	5,08	5,08	9,52	
0,5	1,830	0,378	88,20	8,40	96,60	93,91	8,69	8,69	10,75	
0,7	1,796	0,531	86,60	11,80	98,40	88,00	12,00	12,00	10,25	
1,0	1,635	0,711	78,80	15,80	94,60	93,30	16,70	16,70	10,10	
1,3	1,527	0,990	73,60	22,00	95,60	76,99	23,01	23,01	11,16	
1,7	1,286	1,332	62,00	29,60	91,60	67,69	32,31	32,31	12,90	
2,0	1,150	1,620	55,40	36,00	91,40	60,62	39,38	39,38	14,51	
2,5	1,062	1,917	51,12	42,60	93,72	54,88	45,42	45,42	13,92	
3,0	0,872	1,935	42,00	43,00	85,00	49,41	50,59	50,59	12,12	

a. [1-ArN₂⁺] = 5 x 10⁻⁴ M (solução estoque em metanol), Tempo de reação aproximadamente 12 horas a 40 °C. Volume de amostra injetada = 20 μL por autosample.

b. Curvas de calibração para os cálculos das concentrações: [1-ArOH] = 4,15 x 10⁹ μV; [1-2,6-ArBz] = 9,0 x 10⁹ μV.

%1-ArX = 100[1-ArX]/[1-ArN₂⁺], X = OH, 2,6-Bz.

%Total = %1-ArOH + %1-2,6-ArBz.

c. Produtos normalizados (%): %1-ArX = 100(%1-ArX)/(%1-ArOH + %1-2,6-ArBz), X = OH or 2,6-Bz.

d. cálculo da seletividade: S_w^(d) = [H₂O] (%1-2,6-ArBz) / [%1-ArOH].

Tabela 17. Área dos picos, produtos observados e produtos normalizados para a reação de 1-ArN₂⁺(a) em solução aquosa de 3,5-NaBz a 40 ± 0,1°C.

[3,5-NaBz], M	Área dos Picos			Produtos Observados (%) ^(b)		Produtos Normalizados (%) ^(c)		S ^B _w ^(d)	
	1-ArOH, 10 ⁶ μV	1-3,5-ArBz, 10 ⁶ μV	0	1-ArOH	1-3,5-ArBz	Total	1-ArOH		1-3,5-ArBz
0	1,983	0	0	95,60	0	95,60	100,0	0	-
0,1	1,921	0,122	0,122	92,60	3,00	95,60	98,6	3,14	17,57
0,3	1,826	0,296	0,296	88,00	7,40	95,40	92,24	7,76	14,97
0,5	1,743	0,478	0,478	84,00	12,00	96,00	87,50	12,50	15,00
0,7	1,660	0,608	0,608	80,00	15,20	95,20	84,03	15,97	14,18
1,0	1,556	0,936	0,936	75,00	20,80	95,80	78,29	21,71	14,25
1,5	1,369	1,168	1,168	66,00	29,20	95,20	69,32	30,68	14,02
2,0	1,328	1,236	1,236	66,00	31,00	97,00	67,37	32,63	11,36

a. [1-ArN₂⁺] = 5 x 10⁻⁴ M (solução estoque em metanol), Tempo de reação aproximadamente 12 horas a 40 °C. Volume de amostra injetada = 20 μL por autosample.

b. Curvas de calibração para os cálculos das concentrações: [1-ArOH] = 4,15 x 10⁹ μV; [1-3,5-ArBz] = 8,0 x 10⁹ μV.

%1-ArX = 100[1-ArX]/[1-ArN₂⁺], X = OH, 3,5-Bz.
%Total = %1-ArOH + %1-3,5-ArBz.

c. Produtos normalizados (%): %1-ArX = 100(%1-ArX)/(%1-ArOH + %1-3,5-ArBz), X = OH or 3,5-Bz.

d. Cálculo da seletividade: S^B_w = [H₂O] (%1-3,5-ArBz) / [1-3,5-ArBz] (%1-ArOH).