

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Eloi Alves da Silva Filho e aprovado pela comissão julgadora no dia 12/12/88.



Pedro L. O. Volpe

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
CIDADE UNIVERSITÁRIA
CAIXA POSTAL 6154
CEP 13081

*TERMODINÂMICA DA CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS - CH₂
NO PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE FASE:
I - ALCÓOL/MICELAS II - ALCÓOL/MICROORGANISMO*

Eloi Alves da Silva Filho

Tese de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Pedro L. O. Volpe

Campinas

1988

À minha família

AGRADECIMENTOS

- a CAPES (coordenação de aperfeiçoamento do pessoal de nível superior) e ao CNPq (conselho nacional de desenvolvimento científico e tecnológico) pelo apoio financeiro.
- ao Instituto de Química (UNICAMP), pela oportunidade em realizar o curso de mestrado.
- ao Prof. Dr. Pedro L. O. Volpe pelas discussões e sugestões durante todo o desenvolvimento desta tese.
- aos amigos do laboratório de biotermodinâmica: Watson Loh, Claudio Tonegutti, Ubirajara e Marcio pelo dia a dia das atividades de laboratório e críticas construtivas durante os seminários de grupo.
- as Sras. Neusa, Maria do Carmo e Bete pela ajuda técnica em trabalhos de laboratório.
- a FTPT (fundação tropical de pesquisa tecnologica) pela preparação das suspensões de *Saccharomyces cerevisiae* (Sc)
- ao Srs. Arlindo, Fontana e Claudio pelos serviços de vidraria.
- ao Srs. Edwin e Paulo pelos serviços de eletrônica.
- a Laurindo pelo serviço xerográfico.
- a todos os amigos e funcionários deste instituto de química que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desta tese.

INDEX

	Página
Agradecimentos.....	iii
Lista de figuras.....	vi
Lista de tabelas.....	viii
Resumo.....	x
Abstracts.....	xi

CAPITULO I

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Surfatantes.....	1
1.1.1 Micelas.....	3
1.2 Efeito hidrofóbico.....	6
1.3 Coeficiente de partição.....	7
1.4 Aspectos termodinâmicos na formação de micelas..	11
1.4.1 Termodinâmica do sistema ternário água- surfatante-álcool.....	12
1.4.2 Modelo de separação de pseudo-fase.....	13
1.4.3 Modelo da lei da ação das massas.....	16
1.4.4 Avaliação teórica do modelo da lei da ação das massas	18
1.4.5 Equação empírica de Treiner	19
1.5 Histórico sobre a termodinâmica de transferência de álcoois em soluções de surfatantes.....	20
1.6 OBJETIVOS.....	23

CAPITULO 2

2. PARTE EXPERIMENTAL.....	25
2.1 Tratamento estatístico dos dados.....	26
2.2 Instrumentação.....	31
2.2.1 Método calorimétrico.....	31

2.2.2 Calibração - sistema calorimétrico LKB - 8700.....	34
2.3 Determinação experimental da CMC.....	38

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
3.1 Entalpia de solução de álcoois alifáticos em água a 25 °C.....	42
3.2 Entalpia de micelização de dodecilsulfato de sódio (SDS) em água e na presença de NaCl a 25°C	47
3.3 Determinação da energia livre e entropia de micelização.....	52
3.4 O efeito de álcoois alifáticos na CMC de micelas SDS.....	53
3.5 Aplicação do modelo de separação de pseudo-fase na determinação experimental das funções termodinâmicas de transferência álcool/micelas (SDS) e álcool/micelas (SDS + NaCl).....	58
3.6 Cálculo do coeficiente de partição através da equação empírica de Treiner	67
3.7 Determinação experimental da entalpia de interação de álcoois com suspensões de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> (Sc).....	72
Conclusões.....	76
Referências.....	80

Lista de Figuras

No.		Página
1.1	Propriedades físicas das soluções de SDS	04
1.1.1	Representação bidimensional das micelas	04
1.1.2	Modelo de membrana biológica	06
1.4	Diagrama do sistema ternário água-surfatante-álcool..	12
2.2.1	Acessórios do sistema calorimétrico LKB-8700	32
2.2.2	Agitador com ampola	33
2.2.3	Entalpia de dissolução do THAM em HCl 0.10 moles.l ⁻¹ ..	35
2.2.4	Calor de solução 2-PROH/SDS em função do tempo	37
2.3	Cálculo da CMC de solução aquosa de SDS	41
3.1	Representação da contribuição por grupo (-CH ₂) na entalpia de solução de álcoois em água a 298 K	46
3.2.1	Esquema para o cálculo da entalpia de micelização de SDS a 298 K	48
3.2.2	Entalpia de micelização de SDS em água e na presença de soluções de NaCl a 298 K	49
3.2.3	Representação da molécula de SDS em água	51
3.4	Representação do abaixamento da CMC pela adição de de álcoois alifáticos (C ₃ -C ₈).....	56
3.5.1	Representação gráfica para o cálculo de $\Delta_{\text{trs}}H^0$ e K... ..	60
3.5.2	Funções termodinâmicas de transferência de álcool/micelas (SDS)	62
3.5.3	CMC de SDS em presença de eletrólitos a 298 K	64
3.5.4	Funções termodinâmicas de transferência álcool/micelas (SDS + NaCl)	65

3.6	Funções termodinâmicas de transferência álcool/micelas (SDS) com o aumento do grupo - CH ₂ do álcool.....	71
3.7.1	Representação esquemática do modelo de sistema de natureza biológica	73
3.7.2	Entalpia de interação de álcoois alifáticos com suspensões de Sc.....	75

Lista de Tabelas

No.		Página
1.1	Classificação dos surfatantes	03
2.2.1	Entalpia de dissolução do THAM em HCl (aq.) a 298 K	34
2.2.2	Valores de $\Delta_{diss} H^0$ (THAMH ⁺ ,aq.) da literatura a 298 K	35
2.3	Soluções para medidas de absorbância de SDS (aq.) a 298 K.....	39
3.1.1	Calor de solução de etanol em água a 298 K	42
3.1.2	Entalpia de solução de álcoois em água a 298 K	43
3.1.3	Dados da literatura para a entalpia de solução de álcoois em água a 298 K	45
3.2.1	Entalpia de solução de SDS nas fases de monômero e micelar em água pura e na presença de soluções de NaCl a 298 K	47
3.2.2	Entalpia de micelização de SDS em água (dados da li- teratura)	50
3.3	Funções termodinâmicas de micelização (SDS) a 298 K	53
3.4	CMC de SDS em presença de álcoois a 298 K	54
3.5.1	Dados experimentais usados no cálculo da entalpia de transferência EtOH/micelas (SDS) a 298 K	58
3.5.2	Funções termodinâmicas de transferência álcool/mice- las (SDS) a 298 K	61
3.5.3	Funções termodinâmicas de transferência álcool/mice- las (SDS) a 298 K (dados da literatura)	67
3.6	Coeficiente de partição pela equação empírica de Treiner a 298 K	69
3.7	Entalpia de interação de álcoois/Sc a 298 K	74

RESUMO

As funções termodinâmicas de transferência de fase ($\Delta_{\text{trs}}H^0$, $\Delta_{\text{trs}}G^0$ e $\Delta_{\text{trs}}S^0$) da série homóloga de álcoois alifáticos (C_1 - C_8) da fase aquosa para a fase micelar das soluções de dodecilsulfato de sódio (SDS) foram medidas através da técnica calorimétrica e calculadas pelo modelo de separação de pseudo-fase. Outra maneira de se obter estas funções de transferência foi através de medidas de CMC (concentração micelar crítica) juntamente com a equação empírica de Treiner. Os resultados obtidos foram comparados com outros da literatura e nos permitiram avaliar os diversos aspectos envolvidos no processo de transferência. Estes mesmos estudos utilizando o modelo de separação de pseudo-fase foram realizados para o processo de transferência de álcoois alifáticos (C_1 - C_6) da fase aquosa para a fase micelar das soluções de SDS contendo eletrólitos (NaCl 0,05 a 0,5 moles. l^{-1}) e observou-se um comportamento semelhante ao obtido na transferência de álcoois/micelas (SDS). Finalmente foram feitas medidas calorimétricas da entalpia de interação dos álcoois etanol, 1-butanol, 1-hexanol e 1-octanol com suspensões isotônicas de células de *Saccharomyces cerevisiae* (Sc), cujos resultados mostraram um aumento do valor da entalpia de interação ($\Delta_{\text{int}}H^0$, álcool/Sc) com a adição de grupos $-\text{CH}_2$ do álcool. O estudo acima descrito é muito importante para o entendimento do efeito hidrofóbico em processos de transferência.

ABSTRACT

Thermodynamic functions for transfer ($\Delta_{\text{trs}}H^0$, $\Delta_{\text{trs}}G^0$ and $\Delta_{\text{trs}}S^0$) of the homologous series of alcohols (C_1-C_8) from aqueous phase to sodium dodecylsulfate (SDS) micellar solutions were calorimetrically measured using the pseudo-phase model. The thermodynamic functions for transfer were also obtained by using the values of CMC (critical micelle concentration) together with the Treiner equation. The results were compared with those from the literature and allowed us to evaluate several aspects involved in transfer process. Using the pseudo-phase model to study transfer, the same calculations were repeated for the transfer process of aliphatic alcohols (C_1-C_6) from the aqueous phase to the micellar phase of SDS solution containing electrolytes (NaCl 0.05 to 0.5 moles.l⁻¹). In these case we observed a similar behaviour in transfer of alcohols/micelles (SDS). Finally the enthalpies of interaction between ethanol, 1-Butanol, 1-Hexanol and 1-Octanol with *Saccharomyces cerevisiae* cells suspensions and the enthalpy of solution for these alcohols with isotonic solutions were calorimetrically measured. The results show that $\Delta_{\text{int}}H^0/\text{kJ.mol}^{-1}$ increases with the addition of $-CH_2$ groups. The study above is very important for the understanding of hydrophobic effect in transfer process.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

O efeito hidrofóbico * é talvez o mais importante fator na organização das moléculas que constituem a matéria viva em sistemas estruturais complexos, como membranas celulares e organelas.⁽¹⁾ O efeito hidrofóbico * compreende muitos aspectos que são importantes em diferentes tipos de estudos, como por exemplo, a formação de sistemas organizados (micelas, lipossomas, membranas biológicas, formação de filmes em superfícies, etc), a influência do solvente (meio) no comportamento estrutural das proteínas, entre outros. No presente trabalho estudam-se alguns destes sistemas, sendo que uma ênfase maior é dada para os processos termodinâmicos de transferência de álcoois alifáticos em soluções de surfatantes na fase micelar e sistemas de natureza biológica.

1.1 SURFATANTES

*Surfatante** é um composto químico que, quando dissolvido ou disperso em um líquido é preferencialmente adsorvido em uma interface, gerando inúmeras propriedades químicas e físico-químicas de interesse prático.⁽²⁾ A molécula de surfatante inclui pelo menos um grupo com marcante afinidade por superfícies polares, proporcionando em muitos casos a solubilização em água, e um grupo que tem pouca afinidade com a água. Este conceito engloba qualquer composto que, a baixas concentrações, reduz a tensão superficial quando dissolvido em água ou em soluções aquosas, e que altera, de maneira análoga, a tensão interfacial entre dois líquidos (daí a origem do termo tensoativo). Nessa classe está incluído o sabão,

que é um sal de sódio ou potássio de um ácido carboxílico de cadeia longa; o termo surfatante é utilizado mais frequentemente para os demais compostos orgânicos.⁽²⁾ Geralmente são denominados de tensoativos, detergentes, compostos anfifílicos ou moléculas anfipáticas. A estrutura da molécula de surfatante possui importantes propriedades, como por exemplo, formar filmes em monocamadas na interface água-ar e óleo-água, vesículas, que podem incluir estruturas multilamelares, e as micelas.⁽³⁾ A classificação dos surfatantes (tab.1.1) é baseada em sua estrutura e natureza do grupo polar.

*SURFATANTE [do inglês, surfactant - surf(ace) act(ive) a (ge)nt] ⁽⁴⁾

Tab.1.1 - Classificação dos surfatantes (5, 6)

Nome	Fórmula Estrutural	CMC [moles.l ⁻¹ × 10 ³]	α	N ⁰ [Agreg.]
<i>Catiônicos</i>				
Brometo de Hexadeciltrimetilamônio(CTAB); X ⁻ = Br ⁻ e n=15	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{X}^-$	0,92	10,12-0,44	61
Iodeto de Dodecilpiridínio; X ⁻ = I ⁻ e n=11	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_5)\text{X}^-$	5,6	-	87
X ⁻ = F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ ,...				
<i>Aniônicos</i>				
Dodecilsulfato de Sódio (SDS); M ⁺ = Na ⁺ e n=11	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{OSO}_3^-\text{M}^+$	8,1	10,13-0,38	62
Octilbenzenossulfonato de Sódio; M ⁺ = Na ⁺	$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{SO}_3^-\text{M}^+$	9,0	0,38	82
Dodecilsulfonato de Sódio; M ⁺ = Na ⁺ e n=11	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3^-\text{M}^+$	9,8	-	54
M ⁺ = Na ⁺ , Li ⁺ , K ⁺ ,...				
<i>Neutros</i>				
Polioxietileno(9,5) Octilfenol(Triton X100); n=7 e (m)=10	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{H}$	0,3	0	10
Brji 35; n=23	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OH}$	0,08	0	50
<i>Amfotéricos</i>				
N-Dodecil-N,N-Dimetilglicina; n=11	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$	1,8	-	-

1.1.1 MICELAS

Quando moléculas de surfatantes são dissolvidos em água inicialmente ficam livres em solução (não associados) e com o aumento da concentração do surfatante formam os primeiros agregados. A concentração da solução de surfatante necessária para a formação de micelas (agregados estáveis) é definida pela CMC (concentração micelar crítica), que pode ser observada pelas mudanças nas propriedades físicas das soluções de surfatantes (fig.1.1) A IUPAC definiu este e outros termos usados em química de micelas. ⁽⁷⁾

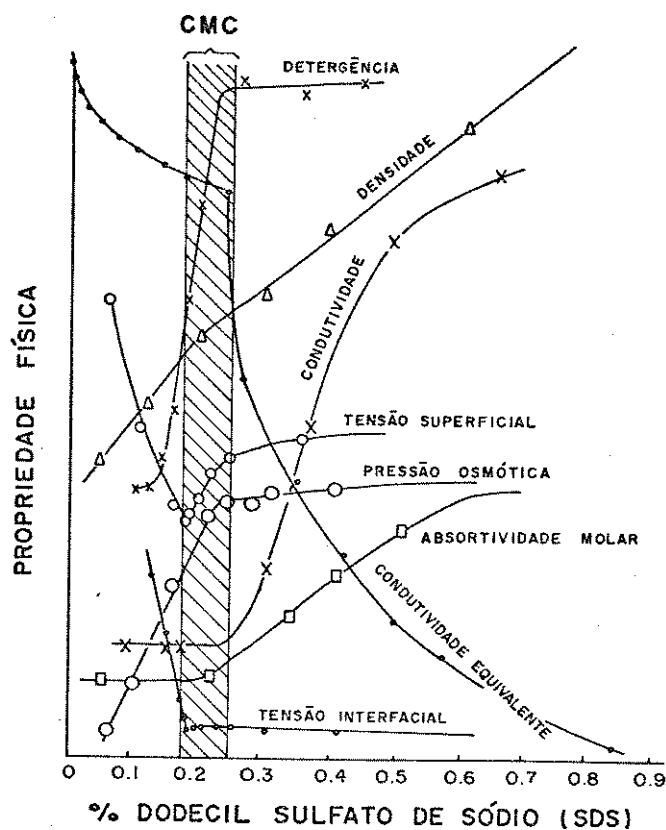


Fig.1.1 - Propriedades físicas das soluções de SDS (Ref.8)

Nestas condições em que ocorre a mudança nas propriedades físicas (fig.1.1) há a formação de agregados estáveis, que são conhecidos como micelas (fig.1.1.1).

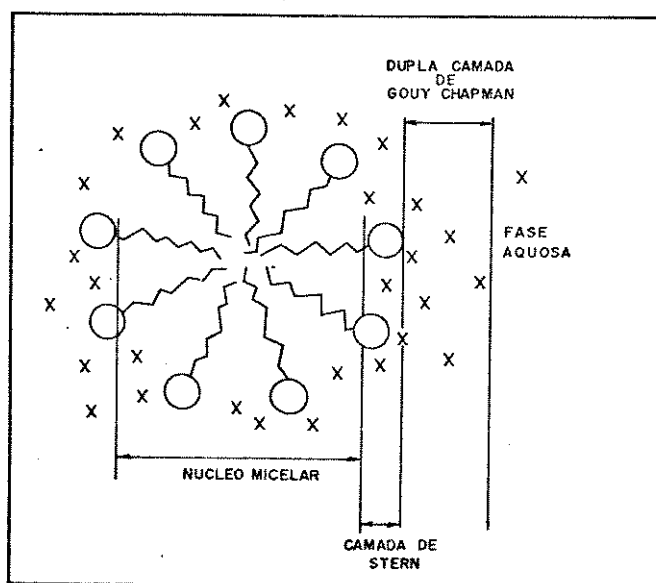


Fig.1.1.1 - Representação bidimensional das micelas(Ref.9)

(X = Contra-íons; D = Grupo hidrofílico; $\sim$ = Grupo hidrofóbico)

As micelas são formadas por 10 a 200 moléculas de surfatantes, apresentando em sua estrutura:

- i) núcleo, com diâmetro em torno de 40 a 80 Å, formado por grupos apolares das moléculas de surfatantes. É interessante notar que a molécula de SDS possui uma cadeia carbônica de comprimento em torno de 16,6 Å, e o grupo polar com 4,6 Å de diâmetro, gerando uma micela esférica de aproximadamente 21,2 Å, com um volume micelar total de $3,99 \times 10^4 \text{ Å}^3$ e o volume do núcleo é $1,92 \times 10^4 \text{ Å}^3$ ($r = 16,6 \text{ Å}$), tendo a camada de Stern também um volume de aproximadamente $2,07 \times 10^4 \text{ Å}^3$ (espessura = 4,6 Å);⁽³⁾
- ii) camada de Stern, parte em que estão presentes as cabeças polares ou grupos iônicos hidratados das moléculas do surfatante e os contra-íons associados a superfície da micela;⁽³⁾
- iii) dupla camada difusa (Gouy-Chapman), região em que se encontram os contra-íons residuais da camada de Stern.⁽³⁾

Os agregados de monômeros de surfatantes são limitados pelo balanço de forças atrativas entre os grupos apolares e forças repulsivas entre os grupos cabeça polar e entre os grupos apolares e o solvente. Assim surfatantes iônicos possuem número de agregação (n^0 agreg.) em torno de 10 a 200 moléculas de surfatantes, como por exemplo, para o surfatante SDS (n^0 agreg. = 60).⁽¹⁰⁾ O interesse no estudo das micelas é que estas podem ser consideradas como um modelo de membrana biológica (fig.1.1.2) devido à semelhança existente na organização estrutural (p.ex. presença dos grupo hidrofóbico e hidrofílico).

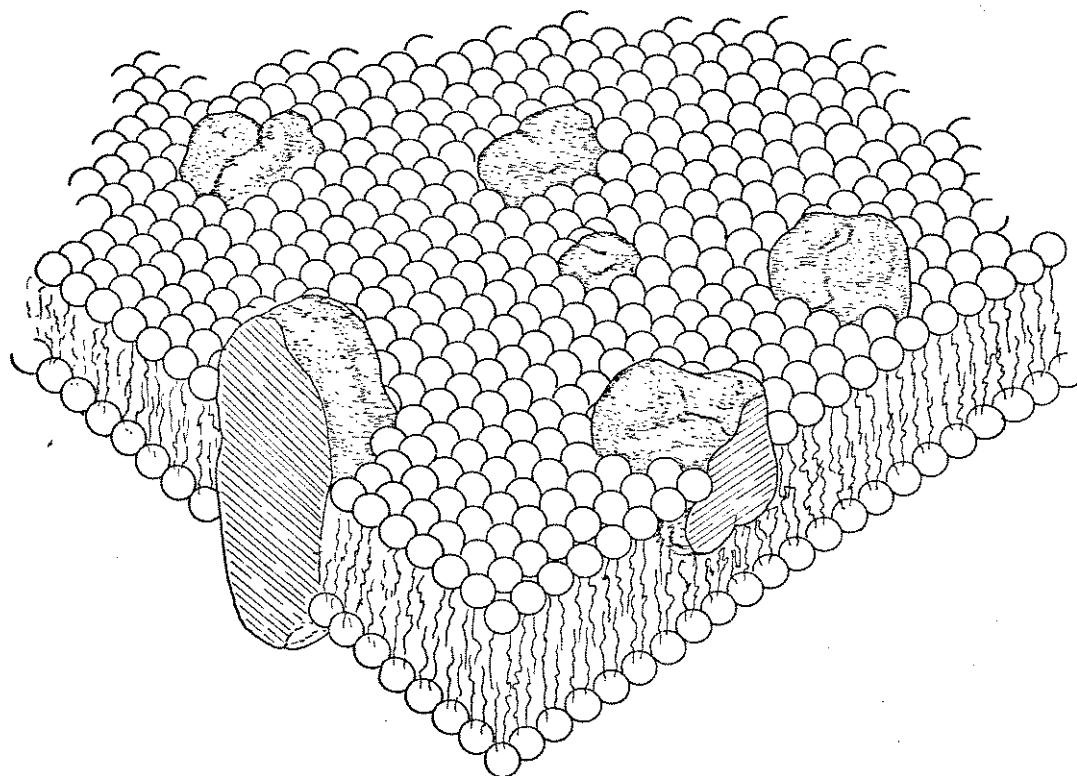


Fig.1.1.2 - Modelo de membrana biológica (Ref.11)

Muitas aplicações das micelas estão relacionadas com sua capacidade em dissolver ou solubilizar substâncias que são insolúveis em água, como por exemplo: recuperação terciária de petróleo⁽¹²⁾, como modelo para estudos de catálise enzimática⁽¹³⁾, estudos de denaturação de proteínas⁽¹⁴⁾, modelo de membranas biológicas⁽³⁾ entre outros. É importante frisar que os primeiros estudos a respeito das micelas foram feitos por Mc. Bain e Salmon⁽¹⁵⁾ em 1920, que demonstraram a formação de micelas em soluções aquosas de surfatantes.

1.2 EFEITO HIDROFÓBICO

Kauzmann foi um dos primeiros a estudar este fenômeno (efeito hidrofóbico), inicialmente denominou de "ligação hidrofóbica" e o definiu como sendo a tendência das moléculas de uma proteína se agruparem uma às outras em meio aquoso.⁽¹⁶⁾ Modelos semelhantes podem ser observados para soluções de hidrocarbonetos em água, soluções aquosas de surfatantes e outras soluções contendo molé-

culas apolares, assim como álcoois, éteres, ésteres e aminas. Posteriormente, Tanford⁽¹⁾ denominou este mesmo fenômeno descrito por Kauzmann de "efeito hidrofóbico" e o define como sendo as interações que ocorrem entre grupos apolares ($-CH_2$) de cadeias de hidrocarbonetos.

1.3 COEFICIENTE DE PARTIÇÃO

O coeficiente de partição representa a distribuição do soluto entre uma fase orgânica e uma fase aquosa. Considerando a interação e transferência de compostos biologicamente ativos num sistema de natureza biológica (fase lipídica ou membrana) como um processo aleatório, Leo, "et al"⁽¹⁷⁾ concluíram que existe um balanço ótimo entre as propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas correspondendo a um máximo de atividade biológica. Este balanço pode ser estimado pelo estudo do coeficiente de partição em solventes referência e conseqüentemente obtem-se os parâmetros termodinâmicos de transferência de fase. O valor do coeficiente de partição para um soluto é determinado pela sua solubilidade num sistema de duas fases onde ele se distribui. Para um sistema micelar o coeficiente de partição é definido como $K = a_{mic.}/a_{aq.}$ onde $a_{mic.}$ e $a_{aq.}$ representam a atividade do soluto na fase micelar e aquosa respectivamente. Como as soluções de SDS nesta tese são diluídas, definiu-se o coeficiente de partição (K) em termos de concentração. A solubilidade relativa nas duas fases é quem decide o valor de K, logo, este pode ser determinado pelo potencial químico μ_i do soluto nas duas fases, onde:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \quad (1)$$

onde: n_i = número de moles do soluto "i"

Definindo as duas fases e considerando que as soluções são suficientemente diluídas e que comportam-se idealmente, pode-se escrever:

$$\mu_i(\text{H}_2\text{O}) = \mu_i^0(\text{H}_2\text{O}) + RT \ln X_i(\text{H}_2\text{O}) \quad (2) \text{ fase aquosa}$$

$$\mu_i(\text{mic.}) = \mu_i^0(\text{mic.}) + RT \ln X_i(\text{mic.}) \quad (3) \text{ fase micelar}$$

onde: $X_i(\text{H}_2\text{O})$ = fração molar do soluto na fase aquosa

$X_i(\text{mic.})$ = fração molar do soluto na fase micelar

$\mu_{i(\text{H}_2\text{O})}$ e $\mu_{i(\text{mic})}$ = potencial químico do soluto na fase aquosa e micelar

Mas, a concentração molar do soluto "i" adicionado a estas duas fases é $C_i = (n_i/V)$ (4) e a solução de surfatante sendo diluída, $V = N_s V_{m(s)}$ (5) e substituindo (5) em (4) têm-se:

$$C_i = \frac{n_i}{N_s V_{m(s)}} \quad (6)$$

onde: V = volume total da solução de surfatante

$V_{m(s)}$ = volume parcial molar do surfatante

N_s = número de moles do surfatante

e com a fração molar deste soluto "i" representada pela relação:

$$X_i = \frac{n_i}{n_i + N_s} \quad (7)$$

considerando que o $N_s \gg n_i$ esta equação (7) torna-se;

$$X_i = (n_i/N_s) \quad (8)$$

substituindo a eq.(8) em (6) tem-se:

$$C_i = (X_i/V_{m(s)}) \quad (9)$$

que aplicando logaritmo, esta equação (9) torna-se;

$$\ln X_i = \ln C_i + \ln V_{m(s)} \quad (10)$$

pela substituição da eq.(10) nas equações (2) e (3), tem-se o componente "i" nas duas fases;

$$\mu_i(H_2O) = \mu_i^{\circ}(H_2O) + RT \ln C_i(H_2O) + RT \ln V_{m(s)}(H_2O) \quad (11)$$

$$\text{e} \quad \mu_i(\text{mic.}) = \mu_i^{\circ}(\text{mic.}) + RT \ln C_i(\text{mic.}) + RT \ln V_{m(s)}(\text{mic.}) \quad (12)$$

onde: $C_i(H_2O)$ = concentração do soluto na fase aquosa

$C_i(\text{mic.})$ = concentração do soluto na fase micelar

$V_{m(\text{mic.})}$ = volume parcial molar do surfante na fase micelar

no equilíbrio de fases, o potencial químico em ambas as fases aquosa e micelar são iguais;

$$\mu_i(H_2O) = \mu_i(\text{mic.}) \quad (13)$$

ou

$$\mu_i^{\circ}(H_2O) - \mu_i^{\circ}(\text{mic.}) - RT \ln \left(\frac{V_{m(s)}(H_2O)}{V_{m(s)}(\text{mic.})} \right) = - RT \ln K \quad (14)$$

onde: K = coeficiente de partição

desta maneira também se define a energia livre de transferência do soluto "i" para a micela.

$$\Delta\mu_i^{\circ} = \mu_i^{\circ}(\text{mic.}) - \mu_i^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_{\text{trs}}G^{\circ} \quad (15)$$

Os primeiros estudos da distribuição ou partição de um soluto entre duas fases, decorreram de pesquisas na área de produtos naturais, como por exemplo, a obtenção de essências naturais. ⁽¹⁶⁾

O coeficiente de partição pode ser interpretado pela termodinâmica clássica, como uma constante de equilíbrio, onde a tendência de moléculas do soluto interagirem com moléculas do solvente ou outras moléculas é medida através da atividade destas espécies no solvente. Um dos primeiros exemplos mais exatos da "lei de partição" foi descrito por Nerst ⁽¹⁸⁾, em 1891, através do estudo da partição do ácido benzóico entre benzeno e água. O conceito de aditividade pode também ser aplicado no tratamento termodinâmico do processo de transferência de fase no que diz respeito às forças intermoleculares envolvidas, assumindo que a energia livre de transferência ($\Delta_{\text{trs}}G^{\circ}$) álcool/micelas (SDS) seja expressa como a soma das contribuições dos grupos hidrofílicos (OH) e hidrofóbicos ($-\text{CH}_2$), isto é, o coeficiente de partição (K) é uma propriedade aditiva da molécula de álcool. Beezer, "et al" ⁽¹⁹⁾, mostram que neste caso o coeficiente de partição pode ser escrito pela equação:

$$\ln K = - \frac{n\Delta\mu_i^{\circ}(\text{HB})}{RT} - \left[\frac{\Delta\mu_i^{\circ}(\text{HD})}{RT} + \ln \frac{V_{\text{m}}(\text{mic.})}{V_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O})} \right] \quad (16)$$

que representa as contribuições do potencial químico da parte hidrofóbica ($-n\Delta\mu_i^{\circ}(\text{HB})/RT$) e hidrofílica $[\Delta\mu_i^{\circ}(\text{HD})/RT + \ln(V_{\text{m}}(\text{mic.})/V_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O}))]$, onde, "n" é o número de grupos $-\text{CH}_2$ da molécula de álcool.

Os usos do coeficiente de partição são os mais diversos, entre eles destacam-se:

- i) medidas do coeficiente de atividade, para determinar a constante de equilíbrio para reações, como por exemplo, ácido-base, e cátion metálico-água; ⁽²⁰⁾
- ii) estimar o balanço lipofílico-hidrofílico (HLB) em sistemas de emulsões; ⁽²¹⁾
- iii) eletrodos de íons seletivos; ⁽²²⁾
- iv) medidas de hidrofobicidade e parâmetros de atividade. As medidas de hidrofobicidade e outros parâmetros são muito estudados em sistemas biológicos, como enzimas, membranas, e vários outros sistemas; ⁽²³⁾
- v) medidas de atividade biológica, utilizando sistemas modelos e correlações entre as propriedades hidrofóbicas e hidrofílicas. ⁽²⁴⁾

1.4 ASPECTOS TERMODINÂMICOS NA FORMAÇÃO DE MICELAS

Os fatores que influem na formação de micelas são de interesse para muitos pesquisadores, mas as dificuldades em interpretar a formação das micelas são encontradas nas diferenciações de agregados pré-micelares e agregados micelares. Atualmente, estudos feitos através de determinações da entalpia de soluções de micelas, coeficiente de difusão (surfatante/água) e o tempo de relaxação da parte apolar do surfatante em D_2O , indicam que em todos eles o processo de agregação é governado pela entropia, que neste caso inclui mudanças na organização da água em torno da cadeia apolar do surfatante. ⁽²⁵⁾ Os resultados obtidos em estudos de sais de carboxilatos alquílicos de cadeia pequena mostram a

formação de agregados em fase aquosa com 4 a 5 ânions, e a isomerização da cadeia não influencia na formação destes agregados, ⁽²⁶⁾ de modo que os mesmos possuem um efeito entrópico na formação de micelas. Também foi observado que as micelas formadas por 3-metilbutirato de sódio tem uma constante de formação menor do que para n-pentanoato de sódio, enquanto que trimetilacetato de sódio não forma micela na região de concentração analisada (acima de 3 moles.l⁻¹). Com estes dados experimentais é possível observar que a formação de micelas ocorre somente se a estrutura da cadeia apolar do surfatante permite um contato entre as cadeias adjacentes, possivelmente acompanhado por mudanças nos graus de liberdade rotacionais e vibracionais dos grupos - CH₂. Estudos potenciométricos mostram que a adição de eletrólitos em soluções de surfatantes podem induzir a formação de micelas, o mesmo ocorre para soluções contendo um surfatante neutro. É bom frisar que não só estudos termodinâmicos mas também estudos cinéticos procuram explicar os processos de formação das micelas. ⁽²⁶⁾

1.4.1 TERMODINÂMICA DO SISTEMA TERNÁRIO ÁGUA-SURFATANTE-ÁLCOOL

O estudo termodinâmico do sistema ternário água-surfatante-álcool (fig.1.4) nos fornece informações das diversas propriedades físico-químicas deste sistema.

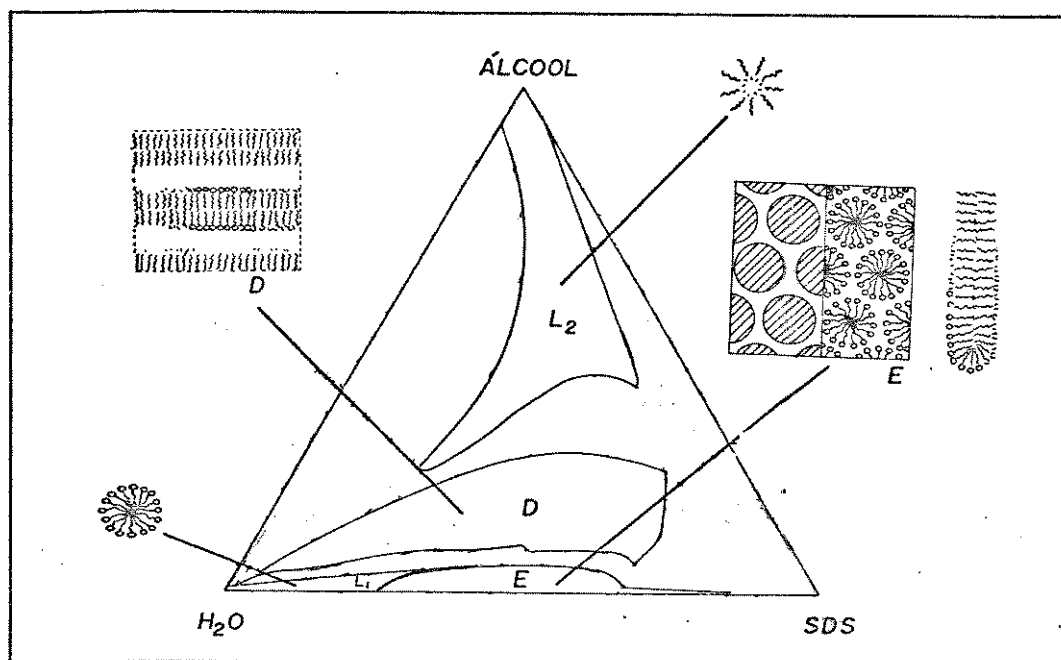


Fig.1.4 - Diagrama do sistema ternário água-surfatante-álcool (Ref.27)

Este diagrama genérico compreende quatro regiões distintas, a região "L₁" representada pela micela normal que no caso do surfatante SDS situa-se na faixa de concentração entre 0,52 e 0,25 moles.l⁻¹, na região "E" têm-se a transição de fase de micela normal para a micela em forma de bastão ou bastonete, também chamada de fase hexagonal, "D" é a região de fase lamelar na qual a micela tem a forma de lâmina e "L₂" é a região formada por micela reversa.⁽²⁷⁾ O diagrama (fig.1.4) é muito usado em estudos sobre cristais líquidos que são formados na região de transição de fase (E). Nesta tese, este diagrama é de importância particular, isto porque nos mostra a região em que os experimentos foram feitos e a certeza de que trabalhou-se na região contendo somente micelas normais. Para se entender o processo de transferência de álcoois alifáticos da fase aquosa para a fase micelar em soluções de SDS, foi feito um estudo experimental usando o modelo termodinâmico de separação de pseudo-fase (seção 1.4.2) e a equação empírica de Treiner (seção 1.4.5)

1.4.2 MODELO DE SEPARAÇÃO DE PSEUDO-FASE

O modelo de separação de pseudo-fase considera, que o soluto está distribuído entre as fases aquosa e micelar. A vantagem do modelo de separação de pseudo-fase está na possibilidade de obter-se ao mesmo tempo as funções termodinâmicas de transferência ($\Delta_{\text{trs}} H^0$, $\Delta_{\text{trs}} G^0$, $\Delta_{\text{trs}} S^0$) de álcoois alifáticos em soluções de surfatantes. (28) O tratamento teórico deste modelo supõe que o soluto se comporta idealmente em ambas as fases, aquosa e micelar. Pode ser descrito pelas equações:

$$nS = S_n \quad (17)$$

$$\text{e } K = C_{\text{mic.}} / C_{\text{aq.}} \quad (18)$$

Onde: n^0 = número de monômeros de surfatante por micela (ou número de agregação).

S = surfatante

S_n^0 = micela

K = coeficiente de partição

$C_{\text{mic.}}$ = concentração molar do soluto na fase micelar.

$C_{\text{aq.}}$ = concentração molar do soluto na fase aquosa.

Com o número de moles do soluto nas fases aquosa e micelar; representado por:

$$N_{\text{c,mic.}} = Q_{\text{trs}} / \Delta_{\text{trs}} H^0 \quad (19)$$

$$N_{\text{c,aq.}} = N_c - Q_{\text{trs}} / \Delta_{\text{trs}} H^0 \quad (20)$$

Onde: $N_{\text{c,mic.}}$ = número de moles do soluto na fase micelar.

$N_{\text{c,aq.}}$ = número de moles do soluto na fase aquosa.

Q_{trs} = calor observado na transferência de álcool para a micela, descontando o calor de diluição do álcool em água.

N_c = número de moles total de soluto transferido para a fase micelar

Através da definição de volume parcial molar, obtém-se o volume molar do soluto na fase micelar e aquosa.

$$\text{Assim: } V_{\text{mic.}} = N_s \cdot V_{m(s)} + N_{c,\text{mic.}} \cdot V_{m(c)} \quad (21)$$

$$V_{\text{aq.}} = V - N_s \cdot V_{m(s)} + N_{c,\text{aq.}} \cdot V_{m(c)} \quad (22)$$

Onde: $V_{\text{mic.}}$ = volume da fase micelar.

$V_{\text{aq.}}$ = volume molar do soluto na fase aquosa.

$V_{m(c)}$ = volume parcial molar do soluto

Devido ao fato das moléculas de surfatante existirem como não associadas ou livres a uma concentração igual a CMC, estima-se o número de moles do surfatante livre pela seguinte equação:

$$N_s = V([S] - \text{CMC}) \quad (23)$$

sendo: $[S]$ = concentração molar total do surfatante

CMC = concentração micelar crítica

Substituindo esta equação (23) nas equações (21) e (22), obtém-se:

$$V_{\text{mic.}} = V([S] - \text{CMC})V_{m(s)} + N_{c,\text{mic.}} \cdot V_{m(c)} \quad (24)$$

$$V_{\text{aq.}} = V\{1 - ([S] - \text{CMC})V_{m(s)}\} + N_{c,\text{aq.}} \cdot V_{m(c)} \quad (25)$$

Para facilitar os cálculos com a termodinâmica do sistema ternário água-surfatante-álcool é feita a aproximação de que o termo $N_{c,\text{mic.}} \cdot V_{m(c)}$ é desprezível, uma vez que $V_{m(s)}$ é 3 a 4 vezes maior que $N_{c,\text{mic.}}$, conseqüentemente a equação (24) torna-se:

$$V_{\text{mic.}} = V([S] - \text{CMC})V_{m(s)} \quad (26)$$

O mesmo pode ser feito para a fase aquosa:

$$V_{\text{aq.}} = V\{1 - ([S] - \text{CMC})V_{m(s)}\} \quad (27)$$

não-convergente, é necessário usar uma aproximação para torná-la uma função de distribuição convergente.⁽²⁹⁾ Para isso usa-se a função de distribuição de Poisson, que é descrita pela equação:

$$P(m) = (X^m/m!)e^{-X} \quad (30)$$

Onde:

$P(m)$ = probabilidade de se encontrar uma micela com "m" moléculas do soluto.

X = é a média do número de moléculas do soluto por micela, ou seja, é a razão entre a concentração de um monômero ligado a micela ($[A]_b$) e a concentração estequiométrica do surfatante na fase micelar ($[S_n]_t$)
ou $X = [A]_b / [S_n]_t \quad (31)$

Através da relação $(d \ln m! / dm) = \ln m!$ aplicada nas equações (30) e (31) obtém-se o valor de " $\langle m \rangle$ " que é um valor médio entre a concentração do monômero ligado a micela e a concentração estequiométrica do surfatante na fase micelar:

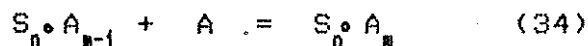
$$\ln P(m) = m \ln X - X - \ln m! \quad (32)$$

que derivando torna-se:

$$d \ln P(m) / dm = \ln X - d \ln m! / dm = 0$$

$$\therefore \langle m \rangle = [A]_b / [S_n]_t \quad (33)$$

Com o auxílio das reações abaixo, obtém-se as constantes de equilíbrio:



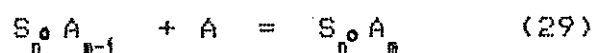
Finalmente, fazendo a substituição das equações (19), (26), (20) e (27) na equação (18), obtém-se:

$$\frac{N_c}{Q_{trs}} = \frac{1}{\Delta_{trs}H^0} + \frac{1}{\Delta_{trs}H^0 \cdot K} \left\{ \frac{1000}{([S] - CMC)V_{m(s)}} - 1 \right\} \quad (28)$$

Quando a equação (28) é representada de maneira gráfica, com a ordenada e abcissa representados por $(N_c/Q$ em mol/kJ) e $\{1000/([S] - CMC)V_{m(s)} - 1\}$ respectivamente obtém-se uma reta. Onde o coeficiente linear nos fornece o valor de $\Delta_{trs}H^0$ e multiplicando este valor pelo coeficiente angular calcula-se o coeficiente de partição (K). Mais detalhes a respeito da equação (28) são mostrados na seção 3.5 com os dados obtidos experimentalmente na transferência de álcoois em soluções de SDS na fase micelar.

1.4.3 MODELO DA LEI DA AÇÃO DAS MASSAS

Este modelo considera que a distribuição do soluto em soluções de surfatantes é representada pelo equilíbrio de ligação soluto-micela. O tratamento matemático para este modelo utiliza várias suposições e aproximações.⁽²⁸⁾ Inicialmente supõe que a constante de equilíbrio é a mesma para cada etapa da reação genérica:



Onde: S_n = representa a micela

A = representa o soluto

n = é o número de moléculas de soluto por micela

Sendo que a razão $[S_n \cdot A_n] / [S_n \cdot A_{n-1}]$, depende do produto entre outras duas constantes, independentes de "n", que são representadas por "K" e "[A]". Assim, com o aumento de "n", o deslocamento do equilíbrio decresce para $K[A] < 1$, mas se "n" diminui, aumenta o produto $K[A] > 1$ e "n" torna-se constante para $K[A] = 1$. Como este comportamento é igual ao de uma função de distribuição

Que são representadas por:

$$K_b = K_1 = K_d / K_i = ([S_n \cdot A] / [S_n \cdot A])$$

$$K_2 = K_b/2 = ([S_n \cdot A_2] / [S_n \cdot A][A])(K_b^2/2) = ([S_n \cdot A_2] / [S_n \cdot A][A]^2)$$

$$K_3 = K_b/2 = ([S_n \cdot A_3] / [S_n \cdot A_2][A])(K_b^3/6) = ([S_n \cdot A_3] / [S_n \cdot A]^3)$$

$$K_n' = K_b/m = ([S_n \cdot A_n] / [S_n \cdot A_{n-1}][A])(K_b^n/m!) = ([S_n \cdot A_n] / [S_n \cdot A]^n) \quad (35)$$

usando estas equações acima e rearranjando⁽²⁸⁾ chega-se na seguinte equação geral;

$$\phi_y^0 = \phi_{y,b}^0 + \left\{ \frac{1}{1 + (K_b/n)([S] - CMC)} \right\} (\phi_{y,f} - \phi_{y,b}) \quad (36)$$

onde:

ϕ_y^0 = quantidade parcial molar do soluto a diluição infinita

K_b = constante de ligação

$\phi_{y,b}^0$ = quantidade parcial molar do soluto ligado a micela

ϕ_y = quantidade molar aparente do soluto ligado a micela (b) e sem ligação com a micela (f)

A equação (35) representa uma reta, e é possível avaliar ao mesmo tempo a razão (K_b/n^0) e as propriedades termodinâmicas a diluição infinita.

1.4.4 AVALIAÇÃO TEÓRICA DO MODELO DA LEI DA AÇÃO DAS MASSAS

Como foi descrito anteriormente (seção 1.4.3) este modelo da lei da ação das massas considera que o soluto (álcool) está em equilíbrio com a solução de surfatante (soluto-micela). Teoricamente a comparação deste modelo é feita com base no trabalho de De Lisi, "et al"⁽²⁸⁾ que estudou a transferência de álcoois (2-PrOH

e 1-BuOH) em soluções de SDS na fase micelar. Seus experimentos foram feitos com medidas de volume parcial molar de 2-PrOH e 1-BuOH em soluções de SDS na seguinte faixa de concentração entre 0,52 e 0,25 moles.l⁻¹ que compreende a faixa de transição estrutural das micelas de SDS para forma bastonete. Para soluções diluídas este modelo da lei da ação das massas é válido quando comparado ao modelo de separação de pseudo-fase proposto por De Lisi, isto porque ambos seguem uma linearidade. No entanto para soluções mais concentradas este modelo da lei da ação das massas tem desvios desta linearidade.

1.4.5 EQUAÇÃO EMPÍRICA DE TREINER

Este modelo consiste em calcular o coeficiente de partição ideal e real através da equação descrita por Treiner,⁽³⁰⁾ que inicialmente nos fornece a constante de micelização, usando a seguinte equação:

$$\log(\text{CMC}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{CMC}_{\text{H}_2\text{O}+\text{a}}) = K_{\text{m}} [\text{M}] \quad (37)$$

Onde: $\text{CMC}_{\text{H}_2\text{O}}$ = conc. micelar crítica do surfatante em água.

$\text{CMC}_{\text{H}_2\text{O}+\text{a}}$ = conc. micelar crítica do surfatante em água e na presença de um soluto neutro.

K_{m} = constante de micelização

$[\text{M}]$ = concentração molar do soluto

A eq.(37) utiliza a equação (39) clássica de Setchenov que descreve a variação de solubilidade (ou Lei de Henry) de um soluto num dado solvente pela adição de um terceiro componente, como consequência pode-se estimar o coeficiente de partição ideal, equação(38);

$$K_{\text{m}} = 1/2\{K_{\text{s}} + qM/1000 \cdot 2,303\} \quad (38)$$

onde: K_s = constante de Setchenov
 q = coeficiente de partição ideal
 M = massa molecular do solvente

Para calcular a constante de Setchenov usa-se a seguinte expressão:

$$K_s = 0,637 - 0,014n(\text{CH}_2) - 0,1464\sigma \quad (39)$$

onde:

$n(\text{CH}_2)$ = número de grupos $-\text{CH}_2$ na cadeia linear do surfatante.

σ = diâmetro esférico do soluto, calculado pelo volume de Van Der Waals.

Juntamente com a equação: $P = qF$ calcula-se o coeficiente de partição real (P), sendo que F = parâmetro de interações não ideais ($F = 0,64 \pm 0,03$ p/ SDS), que é atribuído à razão P/q como sendo o coeficiente de atividade no qual inclui todas as interações não ideais entre o soluto e a micela. ⁽³¹⁾

1.5 HISTÓRICO SOBRE A TERMODINÂMICA DE TRANSFERÊNCIA DE ÁLCOOIS EM SOLUÇÕES DE SURFATANTES

O estudo termodinâmico de transferência de álcoois em soluções de surfatantes tem sido muito discutido e explorado por diferentes técnicas experimentais. A seguir fazemos uma descrição resumida dos estudos realizados na transferência da série homóloga de álcoois em soluções de surfatantes, sendo que uma ênfase maior foi dada para soluções do surfatante dodecilsulfato de sódio (SDS). Três dos precursores em processos de transferência de fase foram *Herzfeld, Corrin e Harkins* (1950) ⁽³²⁾, que propuseram a importância de se avaliar experimentalmente a energia livre de transferência ($\Delta_{\text{trs}} G^0$) de álcoois em soluções aquosas de surfatantes.

Aveyard e Lawrence (1964) ⁽³³⁾, fizeram determinações calorimétricas do calor de solução de uma série homóloga de álcoois alifáticos (C_1-C_6) em água pura e em soluções de surfatantes iônicos e posteriormente calcularam o calor de transferência de álcoois em soluções de surfatantes e concluíram que há uma linearidade (para $\Delta_{trs}H^0$) com o aumento do número de carbonos do álcool.

Shirahama e Kashiwabara (1971) ⁽³⁴⁾, discutiram termodinamicamente a relação existente entre a energia livre de transferência ($\Delta_{trs}G^0$) e o decréscimo da CMC em sistemas contendo álcoois através de medidas de condutividade molar e concluíram que quanto maior a cadeia hidrofóbica do álcool e maior a quantidade adicionada nas soluções de surfatantes maior será o decréscimo da CMC.

Hayase e Hayano (1977) ⁽³⁵⁾, realizaram estudos sobre a distribuição de uma série homóloga de álcoois alifáticos (C_4-C_7) em soluções aquosas de surfatantes através da técnica de cromatografia a gás e concluíram que a energia livre de transferência ($\Delta_{trs}G^0$) álcool em soluções de SDS na fase micelar tem uma relação linear com o número de carbonos do álcool.

Spink e Stedwell (1980) ⁽³⁶⁾, estudaram através da técnica calorimétrica as funções de transferência de uma série homóloga de álcoois alifáticos (C_4-C_9) em soluções dos surfatantes deoxicolato de sódio (NaDC) e dodecilsulfato de sódio (SDS), ambos na fase micelar e discutiram os resultados obtidos em termos de modelos que descrevem as interações destes álcoois com as micelas.

De Lisi e Liveri (1983) ⁽²⁸⁾, estudaram a termodinâmica de transferência de soluto na fase aquosa e em fase micelar usando os modelos de separação de pseudo-fase e lei da ação das massas através da técnica calorimétrica. Estes modelos termodinâmicos foram testados com os sistemas ternários água-SDS-2-propanol e água-SDS-1-butanol.

Treiner *et al* (1985) ⁽³⁷⁾, demonstrou que a variação da CMC de dois surfatantes iônicos (CTAB e SDS) com a adição de solutos polares (álcoois C_2-C_7) em soluções aquosas destes surfatantes e usando a equação (37) de Treiner obtem-se variações no coeficiente de partição álcool/micelas (SDS). Concluíram que as soluções diluídas destes surfatantes possuem as funções de transferência $\Delta_{trs}H^0$, $\Delta_{trs}G^0$ e $T\Delta_{trs}S^0$ muito semelhantes com o aumento do número de carbonos do álcool.

Bury e Treiner (1985) ⁽³⁸⁾, determinaram a entalpia de solução ($\Delta_{sln}H^0$) de uma série homóloga de álcoois alifáticos (C_4-C_8) e outros tipos de compostos em soluções aquosa de SDS através da técnica de microcalorimetria. E com os dados de $\Delta_{sln}H^0$ obtiveram a entalpia de transferência ($\Delta_{trs}H^0$) destes álcoois em soluções aquosas de SDS na fase micelar.

Johnson e Olafsson (1987) ⁽³⁹⁾, determinaram o coeficiente de partição (K) de 2-propanol e 1-pentanol em soluções aquosas de SDS usando a técnica de RMN com transformada de Fourier e estudo da solubilização destes álcoois por titulação calorimétrica. Concluíram que o aumento do coeficiente de partição com o comprimento da cadeia carbônica do álcool é provavelmente governado pela entropia.

Hetú, Roux e Desnoyers (1987)⁽⁴⁰⁾, realizaram aplicações do modelo de equilíbrio químico no estudo das funções termodinâmicas de transferência de álcoois em soluções de surfatantes através de medidas de volume e capacidade de calor. Concluíram que as funções de transferência são resultados da relativa hidrofobicidade destes álcoois (C_4-C_6).

De Lisi e Milioto (1988)⁽⁴¹⁾, realizaram estudos sobre a entalpia de excesso de alguns álcoois primários e secundários em soluções de SDS na fase micelar através da técnica de microcalorimetria de fluxo (LKB 2107). Com base nestes estudos avaliaram os parâmetros termodinâmicos de transferência destes álcoois em soluções de SDS. Concluíram que nesta série de álcoois primários e secundários a regra de aditividade é mantida para a energia livre de transferência, ou seja é uma função linear com o número de carbonos do álcool, enquanto que para a entalpia e entropia é observada uma curva.

O histórico anteriormente descrito relata os trabalhos de estudo sobre a transferência de fase álcool/micelas realizados nos últimos trinta anos, utilizando as mais diferentes técnicas experimentais.

1.6 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo o estudo sistemático da transferência de fase de uma série homóloga de álcoois alifáticos (C_1-C_8) da fase aquosa para a fase micelar de soluções de SDS através do modelo de separação de pseudo-fase⁽²⁸⁾ e equação empírica de Treiner⁽³⁷⁾ utilizando-se a técnica calorimétrica e UV. Contribuir para o conhecimento da termodinâmica de transferência em sistemas modelos que simulam a biofase e também obter um melhor entendimento do efeito hidrofóbico em processos de

transferência. É importante frisar que em estudos biotermodinâmicos de partição, a fase não aquosa é usualmente de natureza lipídica, embora a composição lipídica exata de várias membranas que afetam a absorção do soluto não é conhecida. Por conveniência, solventes orgânicos (p.ex., 1-OctOH, propileno carbonato, n-hexano e n-heptano) e mais recentemente sistemas organizados são usados em estudos de partição *in vitro* para simular estes materiais lipídicos; esta é uma prática que nem sempre é justificada. Além disto, nosso objetivo foi verificar se a regra de aditividade (contribuição por grupo $-CH_2$ da cadeia carbônica de álcool) pode ser comprovada em sistemas de natureza biológica.

Os procedimentos descritos abaixo e apresentados ao longo desta tese foram essenciais para se alcançar os objetivos propostos.

- i) determinar a entalpia de solução da série homóloga de álcoois alifáticos (C_1-C_8) em água a $25^{\circ}C$.
- ii) determinar a CMC de SDS em água a $25^{\circ}C$.
- iii) determinar a entalpia de micelização de SDS em água e em soluções de NaCl na faixa de concentração 0,05 a 0,50 moles. l^{-1}
- iv) observar o efeito de álcoois alifáticos sobre a CMC em soluções aquosas de surfatantes (SDS).
- v) determinar o coeficiente de partição de álcoois alifáticos em soluções aquosas de surfatantes (SDS) e o mesmo para soluções de surfatantes contendo eletrólitos (NaCl).
- vi) determinar a entalpia de interação de álcoois alifáticos em soluções de microorganismos (*Saccharomyces cerevisiae*).

CAPÍTULO 2

2. PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes e substâncias usados no presente trabalho são descritos abaixo juntamente com o método de purificação.

- *água bidestilada*; em todos os experimentos desta tese foi usado água bidestilada. A purificação da água foi feita a partir do tratamento da água destilada com permanganato de potássio em meio básico que é necessário a eliminação de possíveis impurezas orgânicas.⁽⁴²⁾ O sistema de destilação foi montado com aparelhagem de vidro pyrex constituído por um balão de 500 ml, coluna de ~ 40 cm e bolas de porcelana como borbulhador. Este sistema de destilação foi usado somente para esta finalidade e a medida de condutância (aparelho Actron, EC - 1) da água bidestilada foi de $1,5 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1}$.
- *Permanganato de Potássio*, "MERCK", p.a.
- *Hidróxido de Sódio*, "CARLO ERBA", p.a.
- *Tris(Hidroximetil)aminometano*, "THAM", $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ da "RIEDEL-DE HAENAG", foi sublimado e recristalizado a vácuo em atmosfera de nitrogênio sob temperatura de 140°C durante uma hora.⁽⁴³⁾ Sua pureza foi determinada por titulação potenciométrica (potenciômetro digital-PH meter E 500 Metrohm Herisau) com HCl, mostrando pureza igual a 99,0% em peso.
- *Ácido Clorídrico* "MERCK", p.a. conc.
- *Carbonato de Sódio* ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) "MERCK" PA 99,0%
- *Sulfato de Cobre*, "REAGEN" p.a.
- *Bisulfito de Sódio*, "QM" p.a.
- *Sulfato de Magnésio*, "RIEDEL-DE HAENAG" p.a.
- *Sulfato de Cálcio*, "ECIBRA" p.a.

- Surfatante aniônico, *dodecilsulfato de sódio (SDS)*, "SIGMA" com pureza de 95,0% e 99,0%. Para o de menor pureza foi feita a extração com éter etílico sob refluxo por 8 horas usando um extrator Soxhlet, depois seco a vácuo⁽⁴⁴⁾, cuja pureza foi determinada pela medida da CMC ($7,2 \times 10^{-3} \pm 0,2 \times 10^{-3}$ moles.l⁻¹ que concorda com os valores existentes na literatura ($7,5 \times 10^{-3} \pm 1,0 \times 10^{-3}$ a $8,3 \times 10^{-3} \pm 0,05 \times 10^{-3}$ moles.l⁻¹).^(45,46)
(Seção 2.3)
- *Cloreto de Sódio*, "VETEC" p.a.
- *Fenol*, "ECIBRA" p.a.
- *Óxido de Cálcio*, "MERCK"
- *Éter Etílico*, "VETEC" p.a.
- *Metanol*, "ART. LAB", PA 99,8%, bidestilado, recolhida somente a fração destilada entre 64,0 e 65,0 °C.
(temp. de ebulição da literatura = 64,7 °C⁽⁴⁷⁾ a P = 101325 Pa)
- *Etanol*, "MALLINCKRODT", p.a. 95,0%, foi tratado com iodo e magnésio refluxado por 8 horas e destilado, depois seco com óxido de cálcio (calcinado) e recolhida somente a fração destilada na faixa de 78,0 a 78,5 °C.⁽⁴⁸⁾
(temp. de ebulição da literatura = 78,3 °C⁽⁴⁷⁾ a P = 101325 Pa)
- *1-Propanol*, "CARLO ERBA", p.a. 99,5%, bidestilado, recolhida somente a fração destilada na temperatura de 97,0 a 97,5 °C.
(temp. de ebulição da literatura = 97,2 °C⁽⁴⁷⁾ a P = 101325 Pa)
- *1-Butanol*, "ECIBRA", p.a. 99,0%, bidestilado, recolhida somente a fração destilada na temperatura de 117,0 a 118,0 °C.
(temp. de ebulição da literatura = 117,7 °C⁽⁴⁷⁾ a P = 101325 Pa)
- *1-Pentanol*, "RIEDEL-DE HAENAG", p.a. 99,0%, bidestilado, recolhida somente a fração destilada na temperatura de 138,0 a 138,5 °C.
(temp. de ebulição da literatura = 138,0 °C⁽⁴⁷⁾ a P = 101325 Pa)

- *i-Hexanol*, "RIEDEL-DE HAENAG", p.a. 99,0%, foi tratado com sulfato de cálcio anidro através de agitação por 48 horas em seguida tridestilado na temperatura de $156,0^{\circ}\text{C}$.⁽⁴⁹⁾
(temp. de ebulição da literatura = $156,0^{\circ}\text{C}$ ⁽⁴⁷⁾ a P = 101325 Pa)
- *i-Heptanol*, "CARLO ERBA", p.a. 99,5%, foi tratado com sulfato de magnésio através de agitação por 48 horas em seguida tridestilado na temperatura de $158,0$ a $158,5^{\circ}\text{C}$.⁽⁴⁹⁾
(temp. de ebulição da literatura = $158,5^{\circ}\text{C}$ ⁽⁴⁷⁾ a P = 101325 Pa)
- *i-Octanol*, "MERCK", p.a., foi usado sem purificação devido sua alta pureza.
- *2-Propanol*, "ALDRICH", PA 95,0%, foi tratado com solução de bisulfito de sódio 0.2% sob agitação por 48 horas e destilado na temperatura de $82,0^{\circ}\text{C}$, seco com sulfato de cobre anidro e óxido de cálcio,⁽⁴⁹⁾ e redestilado na temperatura de $82,0$ a $83,0^{\circ}\text{C}$.
(temp. de ebulição da literatura = $82,4^{\circ}\text{C}$ ⁽⁴⁷⁾ a P = 101325 Pa)
- As suspensões de *Saccharomyces cerevisiae* (FTPT 754) foram preparadas pela Fundação Tropical de Pesquisa e Tecnologia com o número de 1×10^{10} células de *Saccharomyces cerevisiae* (Sc) por ml. Estas suspensões foram conservadas em ampolas especiais de polipropileno (marca Sterilin) sob nitrogênio líquido que posteriormente foram descongeladas a 37°C por três minutos e em seguida com um pipetador automático (calibrado, $0,49 \pm 0,03$ ml) foi adicionado 3,0 ml destas suspensões de Sc em 100 ml de uma solução isotônica ($\text{NaCl } 0,10 \text{ moles.l}^{-1}$).

Todos os álcoois acima foram analisados por *cromatografia a gás* (Aparelho C. G. 35 Int. Científico C.G. Ltda), *UV* (aparelhos, DMS-100 e Beckman D-BG) e *RMN* (aparelho T-60) mostrando-se satisfatórios em pureza.

2.1 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

O resultado de um experimento quase nunca é uma medida quantitativa direta, mas sim calculado a partir de outras grandezas medidas por intermédio de alguma relação matemática entre elas. Cada uma destas grandezas certamente contém algum erro, que será propagado até o resultado final.

Nesta tese os erros experimentais são indeterminados (seguem a lei de distribuição de Gauss) e através de um tratamento estatístico obteve-se uma melhor confiabilidade dos dados experimentais. O tratamento estatístico foi feito da seguinte maneira:

- i) para os pontos experimentais dados por uma reta foi usado o método dos mínimos quadrados⁽⁵⁰⁾ para estimar o desvio padrão (DS_{yx}) observado no intercepto e na inclinação; onde os intervalos de confiança são representados pelas equações:

$$(a \pm tD_a S_{yx}) \text{ e } (b \pm tD_b S_{yx}) \quad (40)$$

Onde: t = constante de Student (valor tabelado)

$D_a S_{yx}$ = estimativa do desvio padrão de "a"

$D_b S_{yx}$ = estimativa do desvio padrão de "b"

$D_b = [1/N_i + X^2 / \sum (X_i - X)^2]^{1/2}$ (desvio do intercepto)

$D_a = S_{yx} / [\sum (X_i - X)^2]^{1/2}$ (desvio da inclinação)

$S_{yx} = (\sum [Y(X) - Y_i]^2 / N_i - 2)^{1/2}$ (função minimizada)

N_i = Número de pontos experimentais

Após obtidos os desvios dos parâmetros (a e b) foi escolhido um nível de confiança $(100 - \alpha_1)\%$ e multiplicado por "t" os desvios de "a" e de "b". Isto porque se estes desvios não forem multiplicados por "t" implicitamente este será $t = 1$.

ii) para as relações matemáticas, o resultado "R" é uma função de uma ou duas quantidades independentes "A" e "B", e o desvio padrão de "R" está relacionado com o desvio padrão de "A" e "B" pela equação:

$$R = f(A, B) \quad S_R^2 = \pm (\partial R / \partial A)^2 \cdot S_A^2 + (\partial R / \partial B)^2 \cdot S_B^2 \quad (41)$$

Onde as expressões para as derivadas parciais entre parêntese são obtidas pela diferenciação de "R" com relação à quantidade em questão. Aplicando estes conceitos às funções termodinâmicas apresentadas nesta tese obteve-se as propagações de erros descrito abaixo:

- para o modelo de separação de pseudo-fase (eq.28), tem-se um erro indeterminado no intercepto e também na inclinação. Isto é $K = f(\text{inc.}, \Delta_{\text{trs}} H^0)$ e pela variância estima-se o erro em "K".

$$S_K^2 = \pm (\partial K / \partial \text{inc.})^2 \cdot S_{\text{inc.}}^2 + (\partial K / \partial \Delta_{\text{trs}} H^0)^2 \cdot S_{\Delta_{\text{trs}} H^0}^2$$

$$\text{e como } K = 1/(\text{inc.}) \cdot \Delta_{\text{trs}} H^0$$

tem-se:

$$S_K^2 = \pm [1/(\text{inc.})^2 \Delta_{\text{trs}} H^0]^2 S_{\text{inc.}}^2 + [1/(\Delta_{\text{trs}} H^0)^2 \text{inc.}]^2 S_{\Delta_{\text{trs}} H^0}^2 \quad (42)$$

- ENERGIA LIVRE DE TRANSFERÊNCIA.

$$\Delta_{\text{trs}} G^0 = - RT \ln K \quad (43)$$

$$\Delta_{\text{trs}} G^0 = f(K)$$

$$S_{\Delta_{\text{trs}} G^0}^2 = \pm (\partial \Delta_{\text{trs}} G^0 / \partial K)^2 S_K^2$$

$$S_{\Delta_{\text{trs}} G^0} = \pm (RT/K) \cdot S_K \quad (44)$$

- ENTROPIA DE TRANSFERÊNCIA.

$$\Delta_{\text{trs}} G^0 = \Delta_{\text{trs}} H^0 - T \Delta_{\text{trs}} S^0 \quad (45)$$

$$\Delta_{\text{trs}} S^0 = \Delta_{\text{trs}} G^0 / T + \Delta_{\text{trs}} H^0 / T$$

$$\Delta_{\text{trs}} S^0 = f(\Delta_{\text{trs}} G^0, \Delta_{\text{trs}} H^0)$$

$$S^2 \Delta_{\text{trs}} S^0 = (\partial \Delta_{\text{trs}} S^0 / \partial \Delta_{\text{trs}} G^0)^2 S^2 \Delta_{\text{trs}} G^0 + (\partial \Delta_{\text{trs}} S^0 / \partial \Delta_{\text{trs}} H^0)^2 S^2 \Delta_{\text{trs}} H^0$$

$$S^2 \Delta_{\text{trs}} S^0 = \pm (1/T)^2 [S^2 \Delta_{\text{trs}} G^0 + S^2 \Delta_{\text{trs}} H^0] \quad (46)$$

$$\text{- Para } T \Delta_{\text{trs}} S^0 = \Delta_{\text{trs}} G^0 + \Delta_{\text{trs}} H^0$$

$$S^2 T \Delta_{\text{trs}} S^0 = \pm S^2 \Delta_{\text{trs}} G^0 + S^2 \Delta_{\text{trs}} H^0 \quad (47)$$

- Para a EQUAÇÃO EMPÍRICA DE TREINER

$$K_{\text{H}} = 1/2(K_{\text{S}} + qM/(2,303 \cdot 1000)) \quad (38)$$

$$q = f(K_{\text{H}})$$

$$q = 2303K_{\text{H}}/M - 1151,5K_{\text{S}}/M$$

$$S_q^2 = (\partial q / \partial K_{\text{H}})^2 S_{K_{\text{H}}}^2$$

$$S_q = (2303K_{\text{H}}/M) S_{K_{\text{H}}} \quad (48)$$

- ENERGIA LIVRE

$$\Delta_{\text{trs}} G^0 = -RT \ln q$$

$$S_{\Delta_{\text{trs}} G^0} = (RT/q) S_q \quad (49)$$

— COEFICIENTE DE PARTIÇÃO IDEAL.

$$P = Fq \quad P = f(F, q) \quad S_p^2 = (\partial P / \partial q)^2 S_q^2 + (\partial P / \partial F)^2 S_F^2$$

$$S_p^2 = \pm F^2 S_q^2 + q^2 S_F^2 \quad (50)$$

Os cálculos destes erros indeterminados foram obtidos em uma calculadora (Texas Instruments TI-55 III) e no computador (Apple Ed).

2.2 INSTRUMENTAÇÃO

Para tornar mais compreensível a parte experimental, fazemos uma descrição das técnicas experimentais utilizadas nesta tese.

2.2.1 MÉTODO CALORIMÉTRICO

As medidas calorimétricas são obtidas pelas variações de calor que ocorrem em processos físicos ou químicos, e as informações obtidas são em geral quantitativas. A aplicação do método calorimétrico é muito abrangente e dentre elas podem ser destacadas:

- i) medidas de calor em sistemas biológicos e bioquímicos. ⁽⁵¹⁾
- ii) estudo das propriedades termodinâmicas das soluções. ⁽⁵²⁾
- iii) calor de reação de complexos metálicos. ⁽⁵³⁾

Descrições mais detalhadas da classificação dos calorímetros assim como as diversas técnicas experimentais existentes, foram discutidas por Calvet ⁽⁵⁴⁾, Benzinger ⁽⁵⁵⁾, Wadso ⁽⁵⁶⁾, Skinner ⁽⁵⁷⁾ e Beezer. ⁽⁵⁸⁾ Para as medidas calorimétricas usou-se a técnica de "quebra de ampolas", que consiste em medir a variação (Q_{obs}) do processo de mistura, a pressão constante, no interior do vaso calorimétrico. O calorímetro para a aplicação desta técnica de

quebra de ampolas é do tipo isoperibólico, ou sistema calorimétrico LKB-8700⁽⁵⁹⁾ que em outras teses produzidas neste instituto está descrito com mais detalhes.⁽⁵³⁾

As figs.(2.2.1 e 2.2.2) representam o vaso de reação do sistema calorimétrico de precisão LKB-8700, este é constituído de um vaso calorimétrico (vidro borossilicato) com capacidade para colocar no máximo 100 ml de solução ou solvente (A), um agitador de ouro(B), uma ampola de vidro contendo amostra(C), uma ponta de safira(D), um termistor (E), uma resistência de calibração(F), recipiente metálico e o banho termostático.

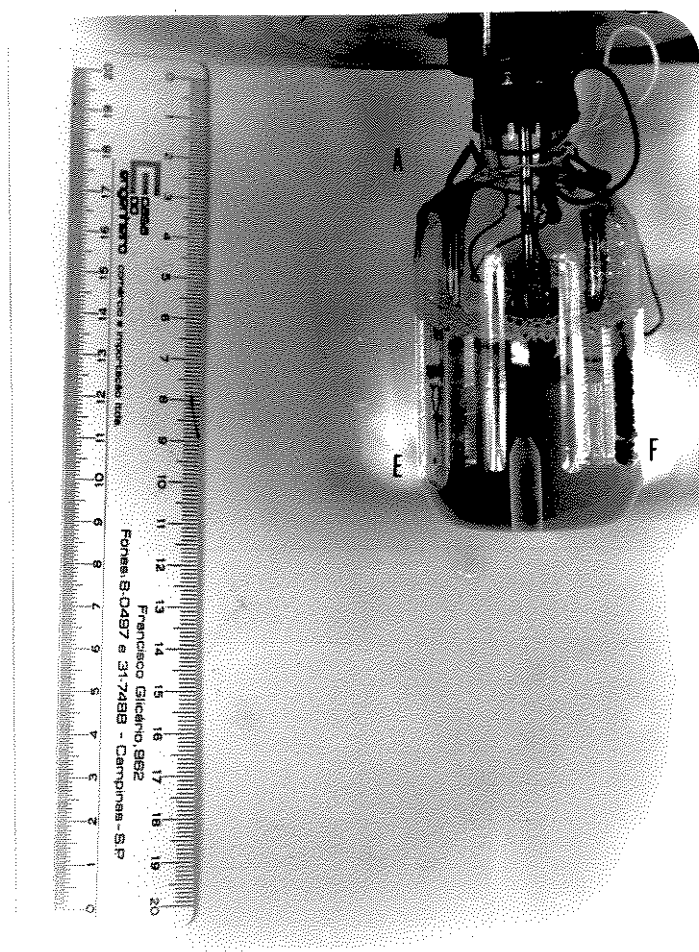


Fig.2.2.1 - Acessórios do sistema calorimétrico LKB-8700

Alguns destes acessórios calorimétricos são descritos abaixo com mais detalhes:

- i) o agitador de ouro (fig.2.2.2) onde as hélices formam um encaixe para a colocação da ampola de vidro.
- ii) a ponta de safira, soldada ao fundo do vaso, tem a função de quebrar a ampola, ao se pressionar o agitador para baixo.
- iii) o termistor de 2200 ohms (com o coeficiente de temperatura de -80 ohms.K^{-1} a 298 K) está ligada a um dos braços da ponte de Wheatstone (que chega a detectar uma variação de temperatura da ordem de $5 \times 10^{-5} ^\circ\text{C}$), cujo detector de zero é um registrador potenciométrico (Goenz Electro, modelo Senvogan S13), com impedância de entrada 10^5 ohms.
- iv) a resistência de calibração (um resistor de 50 ohms) está ligada a uma fonte de corrente muito estável, com potência de saída regulável entre 20 e 500 mW, controlada por um cronômetro eletrônico.

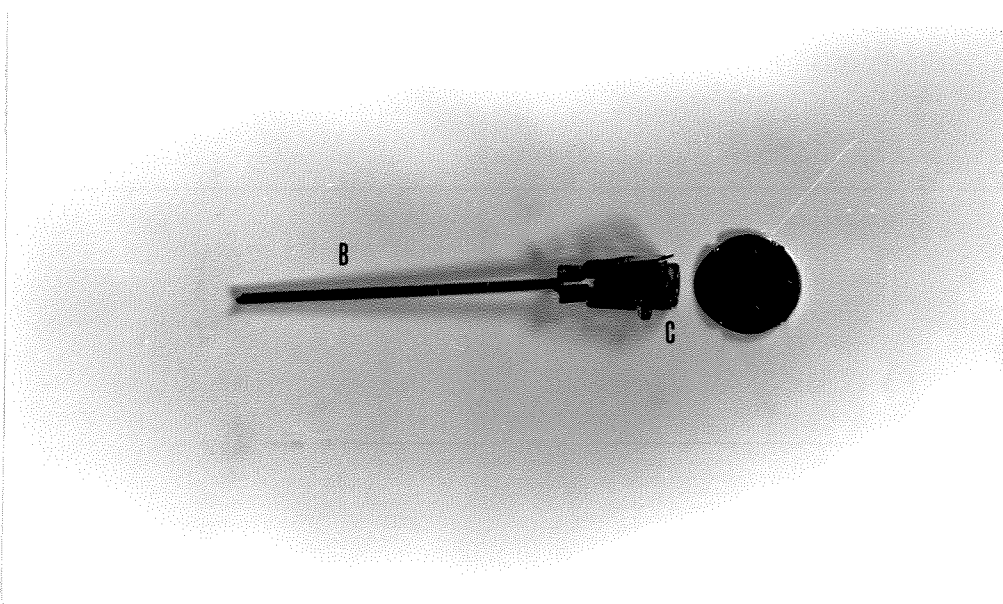
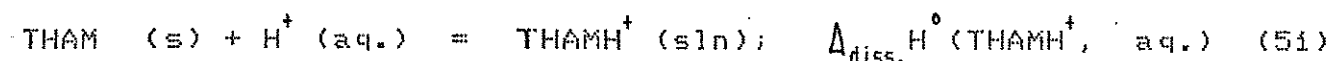


Fig.2.2.2 - Agitador com ampola

2.2.2 CALIBRAÇÃO - SISTEMA CALORIMÉTRICO LKB-8700

A calibração calorimétrica é usualmente a maneira mais correta de verificar a exatidão e precisão do calorímetro. Em 1964, Wadso⁽⁵⁶⁾, propôs a determinação da entalpia de dissolução do tris(hidroximetil)aminometano ou THAM em solução de HCl como reação de calibração calorimétrica que atualmente é muito usada em diversos laboratórios e recomendada pela IUPAC.⁽⁶⁰⁾ O processo de quebrar ampolas (com THAM em seu interior) em solução de HCl é descrito pela equação:



Os dados obtidos estão na tab.2.2.1

Tab.2.2.1 - Entalpia de dissolução do THAM em HCl (aq.) a 298 K

m (THAM) / mg	$N \times 10^5$ (THAM) mol	$-Q_{\text{obs}} / \text{J}$
27,2	22,4	4,88
35,4	29,2	6,66
37,9	31,3	7,44
40,7	33,6	8,21
50,6	41,7	10,55
$\Delta_{\text{diss.}}^{\circ} \text{H}^{\circ} (\text{THAMH}^+, \text{aq.}) = - (29,70 \pm 0,45) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

O cálculo de $\Delta_{\text{diss.}}^{\circ} \text{H}^{\circ} (\text{THAMH}^+, \text{aq.})$, e a estimativa do desvio padrão, foi feita através do método dos mínimos quadrados descrito anteriormente o qual é mostrado pelo gráfico (fig.2.2.3), onde a abcissa é representada pelo número de moles de THAM e a ordenada pelo calor observado ($Q_{\text{obs}} / \text{J}$) no processo (eq.53) e o coeficiente angular desta reta (fig.2.2.3) corresponde a entalpia de dissolução ($\Delta_{\text{diss.}}^{\circ} \text{H}^{\circ}$).

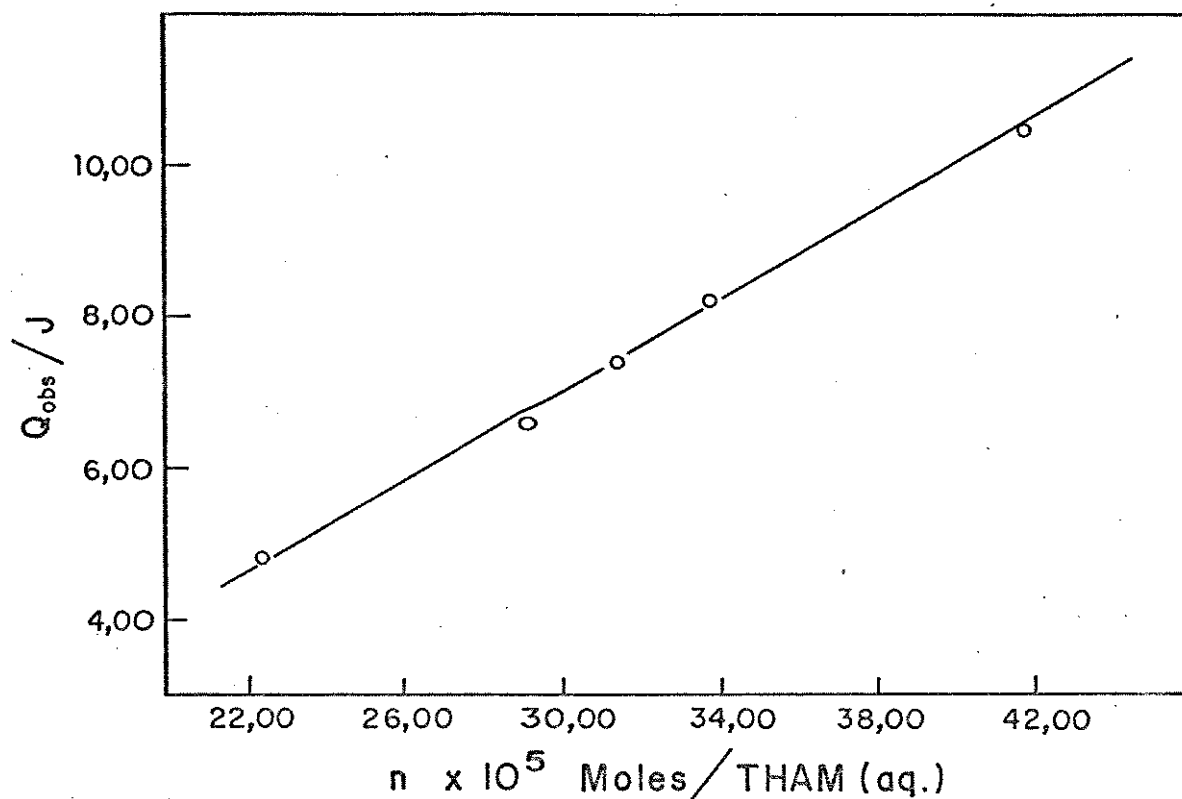


Fig.2.2.3 - Entalpia de dissolução do THAM em HCl 0,10 moles.l⁻¹

Um resumo dos dados encontrados na literatura para o valor da entalpia de dissolução do THAM em HCl 0,1 moles.l⁻¹ é mostrado na tab.2.2.2.

Tab.2.2.2 - Valores de $\Delta_{diss.}^0(\text{THAMH}^+ \text{aq.})$ da literatura a 298 K

Autor	$-\Delta_{diss.}^0(\text{THAMH}^+ \text{aq.})/\text{kJ.mol}^{-1}$
Gunn ⁽⁶¹⁾	$29,736 \pm 0,002$
Hill, Ojelund e Wadso ⁽⁶²⁾	$29,744 \pm 0,003$
Irving e Wadso ⁽⁶³⁾	$29,727 \pm 0,017$
Ojelund e Wadso ⁽⁶⁴⁾	$29,757 \pm 0,008$
Sunner e Wadso ⁽⁶⁵⁾	$29,752 \pm 0,004$
Vandenzee e King ⁽⁶⁶⁾	$29,748 \pm 0,017$
Simoni(IQ-UNICAMP) ⁽⁶⁷⁾	$29,690 \pm 0,230$
Rolim(IQ-UNICAMP) ⁽⁶⁸⁾	$29,780 \pm 0,160$
Resultado obtido	$29,700 \pm 0,450$

Analisando os valores da tab.2.2.2 pode-se notar que o resultado obtido é concordante com o erro experimental. A determinação do calor (Q_{obs}), foi feita através do método de Dickinson⁽⁵⁸⁾, que pode ser descrito da seguinte maneira: inicialmente uma corrente elétrica "i" em um intervalo de tempo "t" é passada no resistor (F) de calibração de resistência "R", e o calor (Joules) é dado pela equação:

$$Q_c = Ri^2 \cdot t \quad (52)$$

Que representa o calor de calibração no sistema em estudo que é aproximadamente igual ao calor observado no processo de mistura no vaso calorimétrico. Ilustrando com uma experiência feita para 2-PrOH em SDS (fig.2.2.4), nota-se que o calor observado é representado pelo deslocamento " d_o " detectado pelo sinal no registrador e " d_c " é o deslocamento da calibração elétrica, e com uma regra de três simples entre estes dois deslocamentos obtém-se o calor observado no processo de mistura, que é dado pela equação:

$$Q_{obs} = (d_o/d_c) Ri^2 \cdot t \quad (53)$$

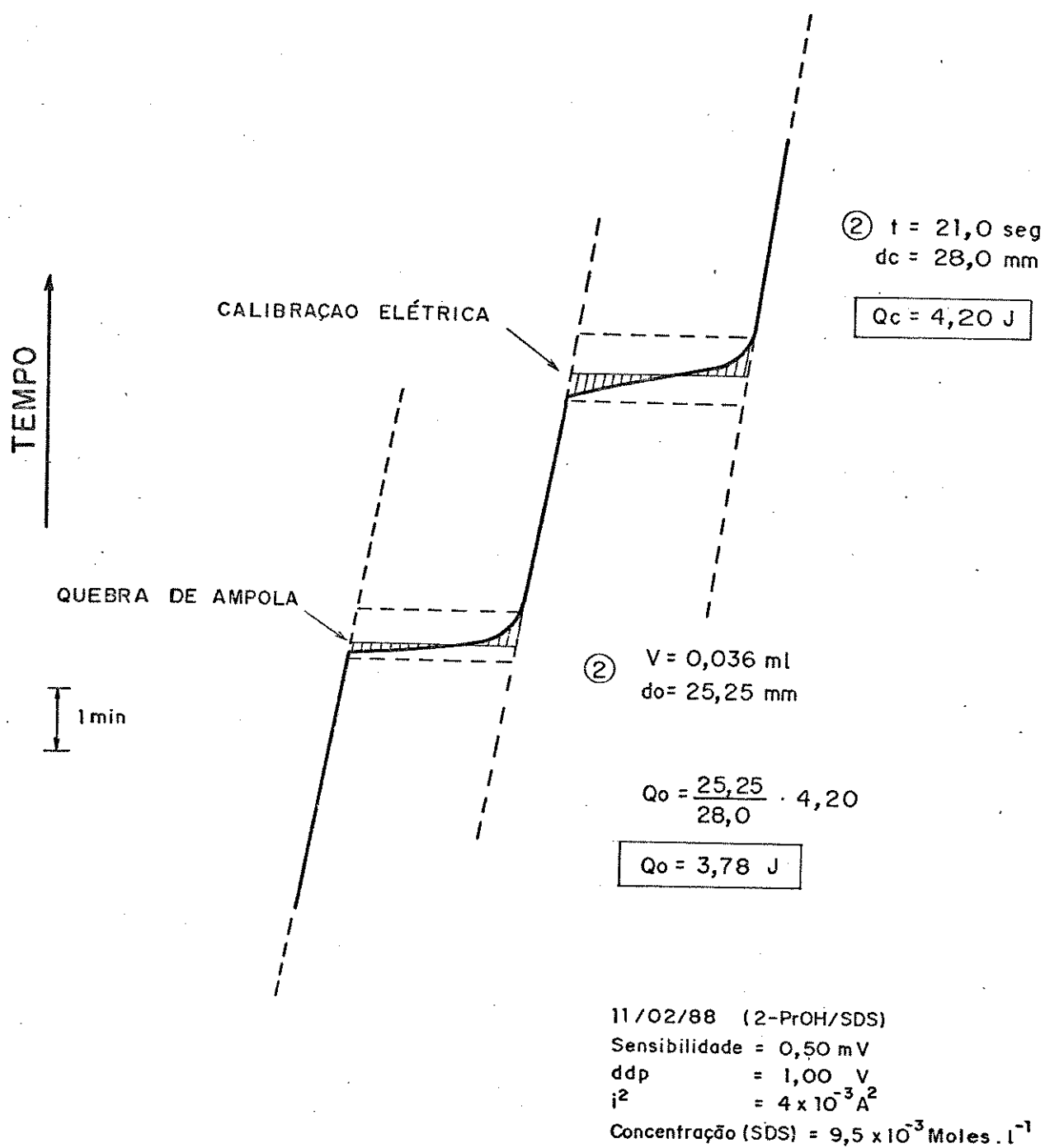


Fig.2.2.4 - calor de solução de 2-PrOH/SDS em função do tempo

Procedendo desta maneira, a escala do registrador fica calibrado diretamente em energia (calor/Joule). A maioria das medidas calorimétricas desta tese foram repetidas (no mínimo duas vezes), de maneira que sua reprodutibilidade fosse observada em cada experimento realizado.

2.3 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA CMC

A determinação experimental da CMC foi feita através do método espectrofotométrico, que mede a absorbância (ABS) em função da concentração das soluções de surfatante.⁽⁶⁹⁾ Em princípio este método exige a presença de um "indicador" cromóforo como um terceiro componente adicionado às soluções de surfatantes; este "indicador" cromóforo é usado somente para o caso em que o surfatante não tenha grupos moleculares que absorvam na região UV. Em nossas medidas de CMC foi usado o "indicador" cromóforo fenol nas soluções de SDS ($C_{12}H_{22}O-SO_3^-Na^+$); a escolha deste indicador está no fato do tamanho molecular do fenol ser muito pequeno quando comparado a outros indicadores, como por exemplo, Eosin, que pode afetar as medidas de CMC das soluções de surfatantes. Fez-se medidas da CMC de SDS em água pura e na presença de uma série homóloga de álcoois alifáticos ($C_1 - C_8$), usando os espectrofotômetros UV-VIS DMS-100 (Intralab) e Beckmann DB-G, em celas (quartzo) de caminho ótico 1,0 e 0,5 cm. A tab.2.3 mostra um esquema da preparação das soluções de SDS em água para a medida da absorbância e posteriormente determinação da CMC (fig.2.3).

Tab.2.3 - Soluções para medidas de absorvância de SDS (aq.) a 298 K

Vol(ml)/SDS	Vol(ml)/H ₂ O	Vol(ml)/Fenol	Conc(M)/SDS(aq)	ABS
9,50	-	0,50	0,0285	0,415
9,00	0,50	0,50	0,0270	0,415
8,50	1,00	0,50	0,0255	0,412
8,00	1,50	0,50	0,0240	0,405
7,50	2,00	0,50	0,0225	0,402
7,00	2,50	0,50	0,0221	0,400
6,50	3,00	0,50	0,0195	0,398
6,00	3,50	0,50	0,0180	0,396
5,50	4,00	0,50	0,0165	0,394
5,00	4,50	0,50	0,0150	0,392
4,50	5,00	0,50	0,0135	0,390
4,00	5,50	0,50	0,0120	0,386
3,50	6,00	0,50	0,0105	0,383
3,00	6,50	0,50	0,0090	0,380
2,50	7,00	0,50	0,0075	0,376
2,00	7,50	0,50	0,0060	0,375
1,50	8,00	0,50	0,0045	0,375
1,00	8,50	0,50	0,0030	0,375
0,50	9,00	0,50	0,0015	0,375
0,40	9,10	0,50	0,0012	0,375
0,30	9,20	0,50	0,0009	0,375
0,20	9,30	0,50	0,0006	0,375
0,10	9,40	0,50	0,0003	0,375

Na tab.2.3 as soluções para as medidas de UV foram preparadas a partir de soluções estoque de SDS (aq.) na concentração de $3,0 \times 10^{-2}$ moles.l⁻¹, o mesmo foi feito para o fenol na concentração de $5,0 \times 10^{-3}$ moles.l⁻¹ e a absorbância foi medida no comprimento de onda máximo de 270,0 nm. Todas as soluções foram preparadas em tubos de ensaio (fechados com parafilme) e as adições de volume foram feitas através de uma microbureta (Multi-Dosimat E 415, Metrohm Herisau) acoplado ao programador de volume (Dosifix E 442 Metrohm Herisau). A CMC é calculada pela quebra observada no gráfico (fig.2.3) no qual é traçado uma reta e por extrapolação desta reta com a reta da abscissa (concentração de SDS) obtém-se o valor da CMC (*) da solução aquosa de SDS que é $(7,2 \pm 0,2) \times 10^{-3}$ moles.l⁻¹.

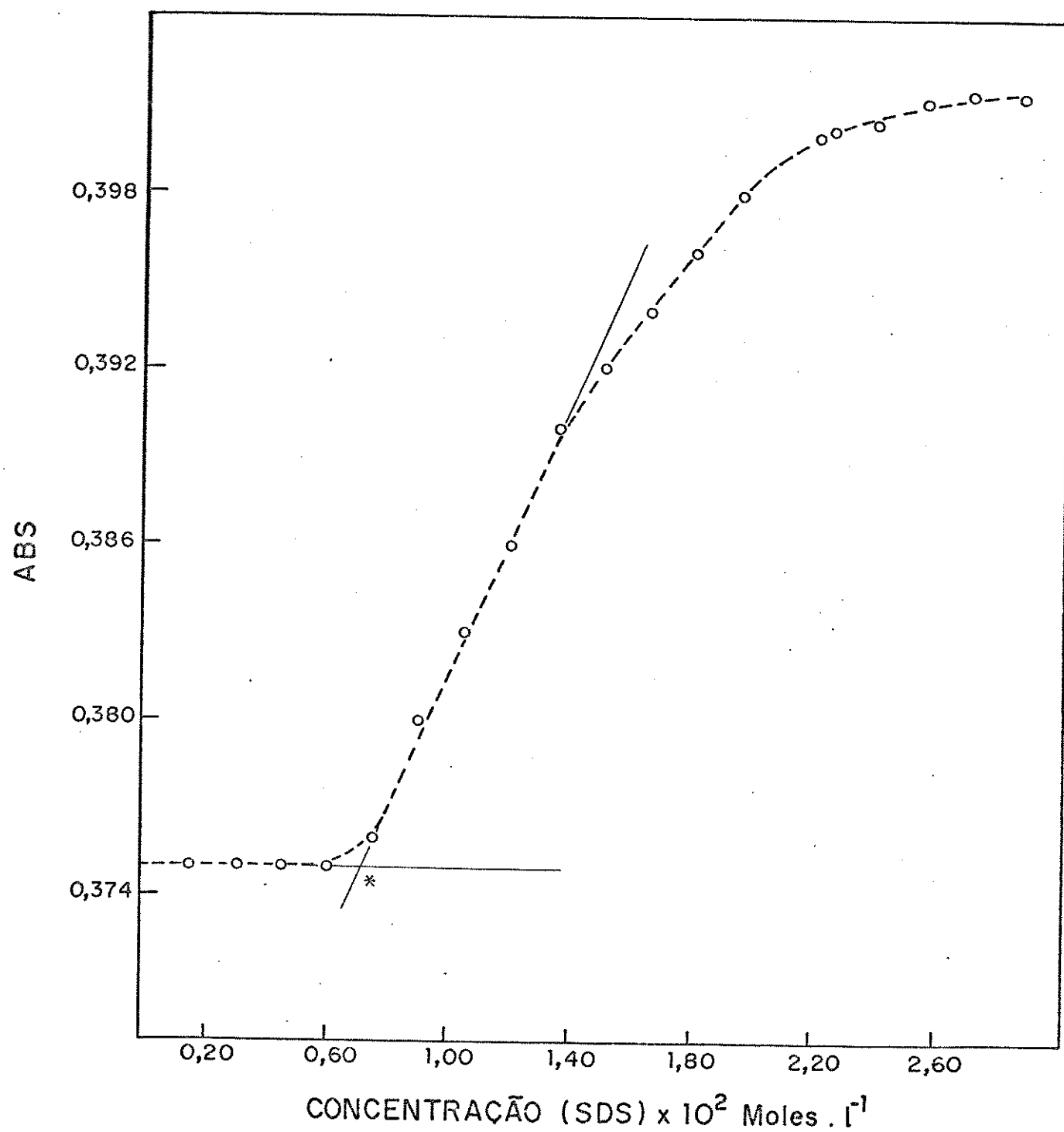


Fig.2.3 - Cálculo da CMC de solução aquosa de SDS

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 ENTALPIA DE SOLUÇÃO DE ÁLCOOIS ALIFÁTICOS EM ÁGUA A 25 °C.

A entalpia de solução ($\Delta_{\text{sln}} H^0$) da série homóloga de álcoois alifáticos (C_1-C_8) em água pura a 25 °C foi determinada experimentalmente através da técnica calorimétrica de quebra de ampolas, cujos resultados experimentais foram posteriormente aplicados ao modelo de separação de pseudo-fase como uma etapa a ser usada no cálculo da entalpia de transferência destes álcoois da fase aquosa para a fase micelar (surfatante SDS). Para uma melhor compreensão de como foi determinada a entalpia de solução destes álcoois em água, é dado como exemplo o cálculo de $\Delta_{\text{sln}} H^0$ para etanol em água. Os dados experimentais da tabela (3.1.1) mostram que o processo observado na quebra de ampolas (com etanol em seu interior) em 100 ml de água bidestilada é exotérmico.

Tab.3.1.1 - Calor de solução de etanol em água a 298 K

Vol. (Etanol)/ml	$n^0 \text{ moles} \times 10^4$	$-Q_{\text{obs}}/\text{J}$
0,018	3,06	4,20
0,036	6,14	7,68
0,054	9,20	9,22
0,072	12,26	13,56
0,096	16,36	17,80
0,126	21,46	22,50
0,248	42,32	41,00
$\Delta_{\text{sln}} H^0 = -9,40 \pm 0,12 \text{ kJ.mol}^{-1}$		

Para o cálculo da entalpia de solução de etanol em água foi feito um gráfico com os dados experimentais apresentados nesta tabela (3.1.1), onde na abcissa coloca-se o número de moles de etanol e na ordenada o calor observado (Q_{obs}), no qual obtém-se uma reta (seção 2.2.2) e o coeficiente angular corresponde ao valor da entalpia de solução do etanol em água. O mesmo procedimento foi feito para a série homóloga de álcoois alifáticos (C_1-C_8), e os resultados obtidos são mostrados abaixo. (Tab.3.1.2)

Tab.3.1.2 - Entalpia de solução de álcoois em água a 298 K

Alcoois	$-\Delta_{soln} H^0$ (kJ.mol ⁻¹)
MeOH	$7,68 \pm 0,50$
EtOH	$9,40 \pm 0,12$
1-PrOH	$8,57 \pm 0,16$
2-PrOH	$7,92 \pm 0,26$
1-BuOH	$6,53 \pm 0,24$
1-PeOH	$5,53 \pm 0,40$
1-HeOH	$4,07 \pm 0,18$
1-HpOH	$2,64 \pm 0,08$
1-OctOH	$2,01 \pm 0,34$

A entalpia de solução $\Delta_{soln} H^0$ da série homóloga de álcoois alifáticos (C_1-C_8) em água é negativa, mas os valores variam com o aumento da cadeia carbônica. A dissolução destes álcoois (C_1-C_8) é favorecida entalpicamente mas com o aumento do número de grupos $-CH_2$ a dissolução vai se tornando entalpicamente menos favorecida. (33)

Para uma molécula apolar o processo de dissolução em água seria ⁽⁷⁰⁾:

- i) uma cavidade é formada dentro do solvente de tamanho adequado para acomodar o soluto;
- ii) o soluto é então inserido e as moléculas do solvente estão liberadas para rearranjar-se de forma a adaptá-lo ao novo meio. Que em termos de energia livre é escrita pela seguinte relação;

$$\Delta_{\text{sln}} G^0 = \Delta G^0_{\text{cavidade}} + \Delta G^0_{\text{rearranjo}} \quad (54)$$

Por outro lado o número de pontes de hidrogênio álcool-água e água-água formadas deve ser maior do que o número de quebra de pontes de hidrogênio para que a entalpia de solução seja negativa e a tabela 3.1.2 mostra que a entalpia de solução torna-se maior quando se vai indo do metanol para o octanol. Na literatura existem poucos dados sobre a entalpia de solução de álcool em água e quase todos são calculados à diluição infinita, isto é, os valores de $\Delta_{\text{sln}} H^0$ mostram que a entalpia de solução depende da quantidade de álcool em solução. No entanto, a transformação da entalpia de solução para a entalpia à diluição infinita foi feita de acordo com o recente método sugerido por Hallén, "et al", ⁽⁷¹⁾, e como a correção foi menor do que o erro experimental, considerou-se como sendo aproximadamente igual a entalpia de solução a diluição infinita (tab.3.1.3).

Tab.3.1.3 - Dados da literatura para a entalpia de solução de álcoois em água a 298 K

Alcoois	$-\Delta_{\text{soln}} H^{\circ} / \text{kJ.mol}^{-1}$	Autor	Método experimental
MeOH	7,26	Alexander e Hill ⁽⁷²⁾	Calorimetria
	7,32	Aveyard e Lawrence ⁽³³⁾	Calorimetria
	7,30	Hallén "et al" ⁽⁷¹⁾	Calorimetria
EtOH	10,11	Alexander e Hill ⁽⁷²⁾	Calorimetria
	10,00	Aveyard e Lawrence ⁽³³⁾	Calorimetria
	10,16	Hallén "et al" ⁽⁷¹⁾	Calorimetria
1-PrOH	10,18	Alexander e Hill ⁽⁷²⁾	Calorimetria
	9,20	Aveyard e Lawrence ⁽³³⁾	Calorimetria
2-PrOH	12,97	Alexander e Hill ⁽⁷²⁾	Calorimetria
1-BuOH	9,36	Alexander e Hill ⁽⁷²⁾	Calorimetria
	8,16	Aveyard e Lawrence ⁽³³⁾	Calorimetria
	8,22	Bury e Treiner ⁽³⁸⁾	Microcalorimetria
1-PeOH	6,36	Aveyard e Lawrence ⁽³³⁾	Calorimetria
	6,65	Bury e Treiner ⁽³⁸⁾	Microcalorimetria
1-HeOH	4,64	Aveyard e Lawrence ⁽³³⁾	Calorimetria
	4,64	Larsen e Tepley ⁽⁷³⁾	Calorimetria
	5,80	Aveyard e Mitchell ⁽⁷⁴⁾	Calorimetria
1-HpOH	3,00	Bury e Treiner ⁽³⁸⁾	Microcalorimetria
	4,88	Hallén "et al" ⁽⁷¹⁾	Calorimetria
1-OcOH	0,05	Bury e Treiner ⁽³⁸⁾	Microcalorimetria
	3,37	Hallén "et al" ⁽⁷¹⁾	Calorimetria

Comparando-se os dados da tabela (3.1.3) nota-se uma maior diferença para 1-OcOH calculado por Bury e Treiner⁽³⁸⁾, isto pode ser explicado pelas condições experimentais usadas na determinação da entalpia de solução de 1-OcOH em água, como a solubilidade, fração molar de álcool em solução e aspectos termodinâmicos de diluição infinita. Bury e Treiner⁽³⁸⁾, usaram quantidades de 1-OcOH nas concentrações em torno de $0,0025 \text{ moles.l}^{-1}$ em solução, o que difere da usada no presente trabalho que em média foi de $0,0070 \text{ moles.l}^{-1}$. Os dados apresentados nas tabelas (3.1.2 e 3.1.3) estão representados graficamente (fig.3.1) no qual obtem-se informações a respeito da contribuição aditiva por grupo ($-\text{CH}_2$) da molécula de álcool em água.

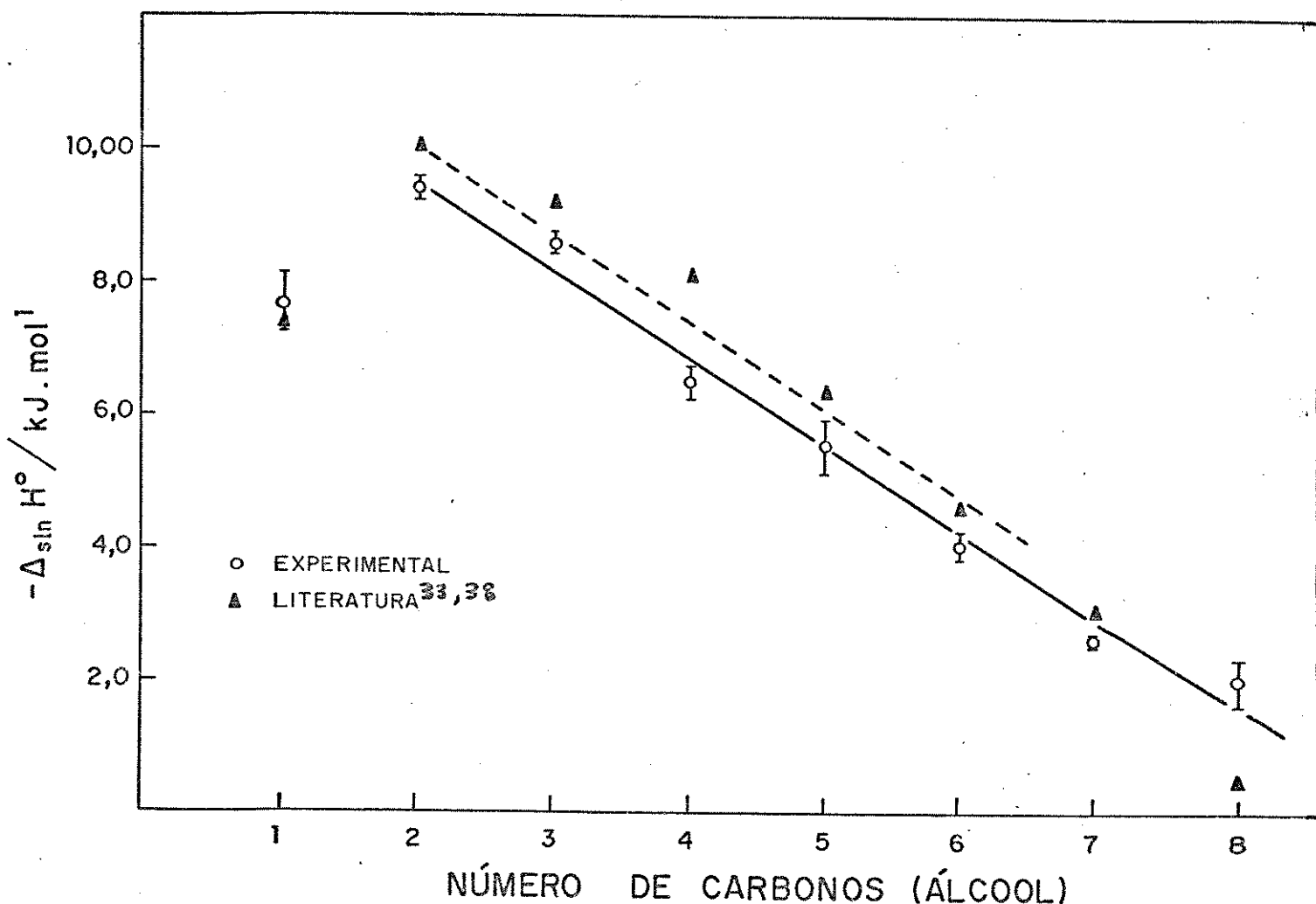


Fig.3.1 - Representação da contribuição por grupo (-CH₂) na entalpia de solução de álcoois em água a 298 K

Não é objetivo desta tese interpretar a linearidade observada entre $\Delta_{sln} H^0$ e o número de grupos -CH₂ do álcool, no entanto Aveyard e Lawrence⁽³³⁾ consideram que esta dependência linear com o número de grupos -CH₂ não implica necessariamente em uma configuração estendida para a cadeia carbônica do álcool em água, e outras evidências destes aspectos são discutidos por Krishinan e Fridman⁽⁷⁵⁾. Nesta etapa do presente trabalho, o nosso interesse foi determinar a contribuição do grupo -CH₂ na entalpia de solução que é de 1,30 kJ.mol⁻¹, mas principalmente estabelecer as quantidades mínimas de álcool que devem ser usadas nas ampolas, pois isto é fundamental quando se determina a CMC de SDS em pre-

sença dos álcoois e no estudo da transferência destes álcoois da fase aquosa para a fase micelar.

3.2 ENTALPIA DE MICELIZAÇÃO DE DODECILSULFATO DE SÓDIO (SDS) EM ÁGUA E NA PRESENÇA DE SOLUÇÕES DE NaCl A 25 °C

A medida experimental da entalpia de micelização de SDS foi feita a partir da entalpia de solução de SDS em água nas fases monômero e micelar (estas fases foram previamente determinadas, seção 2.3) e foi confirmado como sendo um processo endotérmico. Este mesmo procedimento foi feito para a entalpia de micelização de SDS na presença de soluções de NaCl na seguinte faixa de concentração 0,01 a 0,50 moles.l⁻¹. Os resultados obtidos são mostrados na tabela (3.2.1).

Tab.3.2.1 - Entalpia de solução de SDS nas fases de monômero e micelar em água pura e na presença de soluções de NaCl a 298 K.

[Conc. (NaCl)/moles.l ⁻¹]	Massa(SDS)/mg	$\Delta_{\text{soln}} H_{\text{mon}}^0 / \text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{soln}} H_{\text{mic}}^0 / \text{kJ.mol}^{-1}$	$-\Delta_f H^0 / \text{kJ.mol}^{-1}$	
0,00	62,2 - 225,9 232,7 - 518,8	31,34 ± 0,30	29,71 ± 0,16	1,63 ± 0,30	A
0,01	60,7 - 227,6 260,6 - 450,3	31,09 ± 0,22	24,97 ± 0,30	6,12 ± 0,40	B
0,03	61,3 - 235,3 292,2 - 417,5	30,90 ± 0,52	24,74 ± 1,10	6,16 ± 1,20	C
0,05	63,9 - 251,4 242,2 - 412,0	30,19 ± 0,50	24,73 ± 0,11	5,46 ± 0,50	D
0,10	81,0 - 223,6 252,0 - 470,4	28,83 ± 0,30	21,30 ± 0,20	7,60 ± 0,40	E
0,50	52,5 - 245,1 243,6 - 401,4	28,63 ± 0,20	20,26 ± 0,11	8,37 ± 0,20	F

A, B, C, D, E e F - correspondem aos valores da faixa no gráfico (fig.3.2.2)

Nesta tabela (3.2.1) nota-se que a entalpia de solução de SDS em água pura nas fases monômero e micelar é muito próxima, enquanto que em soluções de eletrólitos (NaCl) há uma certa diferença

que influirá na entalpia de micelização. Soluções de eletrólitos são usualmente utilizados em estudos termodinâmicos para a estabilização de sistemas organizados (micelas, lipossomas, membranas, etc). No caso das micelas, essa estabilização ocorre através das interações eletrostáticas dos eletrólitos com a camada de Stern e com a camada difusa. Nesta parte do presente trabalho a entalpia de micelização foi determinada na faixa de concentração de NaCl (0,01 a 0,50 moles.l⁻¹) com a finalidade de se verificar a variação da entalpia de micelização em presença destes eletrólitos. O cálculo da entalpia de micelização é feito pela diferença entre a entalpia de solução de SDS na fase de monômero ($\Delta_{\text{sln}} H_{\text{mon}}^{\circ}$) e a entalpia total de solução de SDS na fase micelar ($\Delta_{\text{sln}} H_{\text{mic}}^{\circ}$), que é melhor visualizado no seguinte esquema:

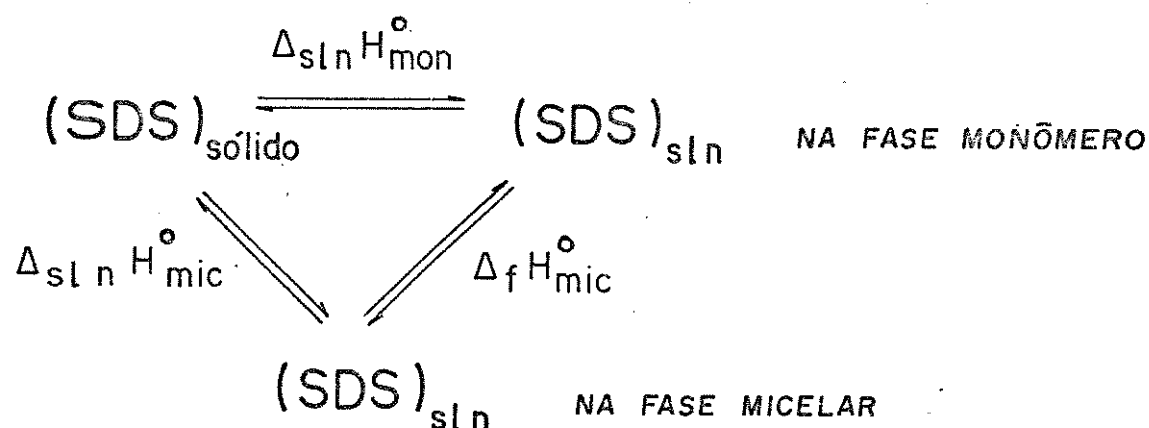


Fig.3.2.1 - Esquema para o cálculo da entalpia de micelização de SDS a 298 K

Onde: $\Delta_{\text{sln}} H_{\text{mon}}^{\circ}$ e $\Delta_{\text{sln}} H_{\text{mic}}^{\circ}$ são obtidos experimentalmente.

A fig.(3.2.2) mostra graficamente os valores da entalpia de solução de SDS nas fases monômeros e micelar (tab.3.2.1) em função da concentração de NaCl. Em cada faixa do gráfico (A, B, C, D, E e F, fig.3.2.2), tem-se um valor experimental da entalpia de micelização de SDS em água e na presença de soluções de NaCl.

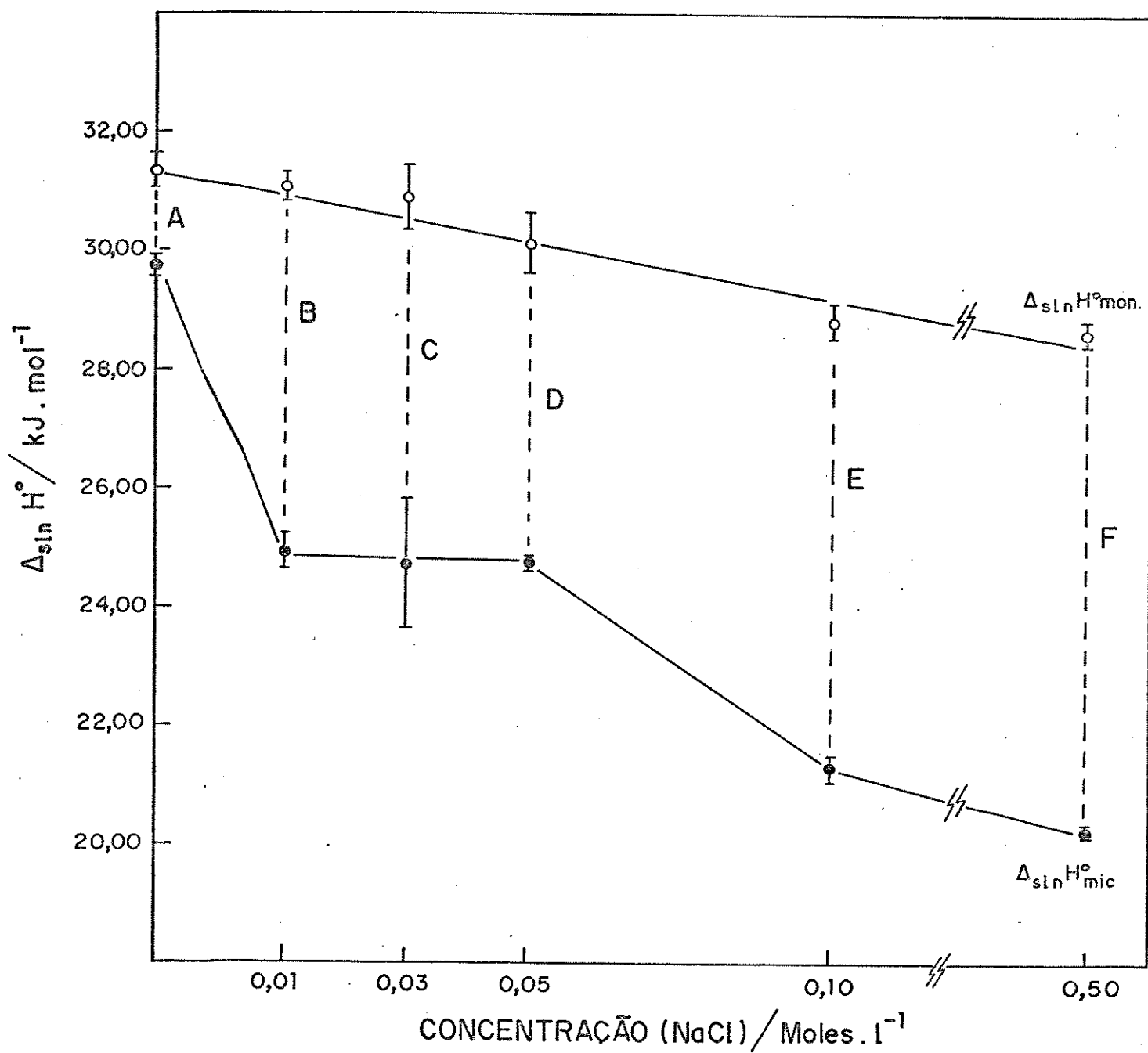


Fig.3.2.2 - Entalpia de micelização de SDS em água e na presença de soluções de NaCl a 298 K.

Em todas as medidas experimentais as entalpias dos processos de solução de SDS em água e na presença das soluções de NaCl foram endotérmicas. A pequena entalpia de micelização ($\Delta_f H^0$, tab.3.2.2) pode ser explicada em termos da contribuição do efeito estrutural da água, modelo este discutido por Frank e Evans ⁽⁷⁶⁾, ou seja, que a formação de micelas ocorre devido à destruição da região estruturada da água ao redor da cadeia hidrofóbica do surfatante na fase aquosa e também à conseqüente interação na micela entre as moléculas do surfatante na fase micelar ($\Delta_{sln} H^0_{mon.}$, $\Delta_{sln} H^0_{mic.}$). Mazer e Olofsson ⁽⁴⁵⁾, usando um sistema calorimétrico semelhante obtiveram em todas as medidas da entalpia de solução de SDS em água e em soluções de eletrólitos nas fases monômero e micelar um valor positivo (endotérmico) na faixa de 27 a 40 kJ.mol⁻¹ a 25°C, que são concordantes com os obtidos no presente trabalho.

Tab.3.2.2 - Entalpia de micelização de SDS em água (Dados da literatura)

Autores	Método	T °C	$\Delta_f H_{mic.}^0$ (kJ.mol ⁻¹)
Goddard e Pethica ⁽⁷⁷⁾	Calorimétrico	24	- 1,04
Matijevic e Pethica ⁽⁷⁸⁾	Temperatura	20-40	- 1,67
Pilcher et al. ⁽⁷⁹⁾	Calorimétrico	25	0,36
Eatough e Rehfeld ⁽⁸⁰⁾	Calorimétrico	25	2,17
Fisher e Oakenfull ⁽⁸¹⁾	Calorimétrico	30	- 1,30
Mazer e Olofsson ⁽⁴⁵⁾	Calorimétrico	30	- 2,60
Johnson e Olofsson ⁽³⁹⁾	Calorimétrico	25	- 0,20
Neste trabalho	Calorimétrico	25	- 1,63 ± 0,30

A entalpia de micelização de SDS em água ($\Delta_{sln} H_{mic}^0$) foi determinada neste trabalho como um processo exotérmico. No entanto, quando comparado com os outros valores existentes na literatura,

ra (tab.3.2.2), comprova-se que predomina o processo exotérmico ao lado de alguns valores de sinal contrário que provavelmente podem estar relacionados com os parâmetros envolvidos nos cálculos experimentais. No processo de micelização, as moléculas de água têm uma estrutura altamente ordenada, de baixa entropia ao redor da região hidrofóbica da molécula de SDS (fig.3.2.3) e portanto têm uma energia potencial maior do que se elas estivessem apenas rodeadas por moléculas de água. Consequentemente, a tendência natural que governa a formação de interações de Van Der Waals entre as cadeias hidrofóbicas da molécula de SDS é a diminuição do número de moléculas de água arranjadas na superfície hidrofóbica da molécula de SDS. Desta maneira, a formação da micela ocorre com a destruição dessa região estruturada da água. A quebra das pontes de hidrogênio entre as moléculas de água nos arredores da parte hidrofóbica e possivelmente a quebra das poucas pontes de hidrogênio entre as moléculas de água e o SDS é seguida pela formação de novas pontes de hidrogênio entre as moléculas de água deslocadas.

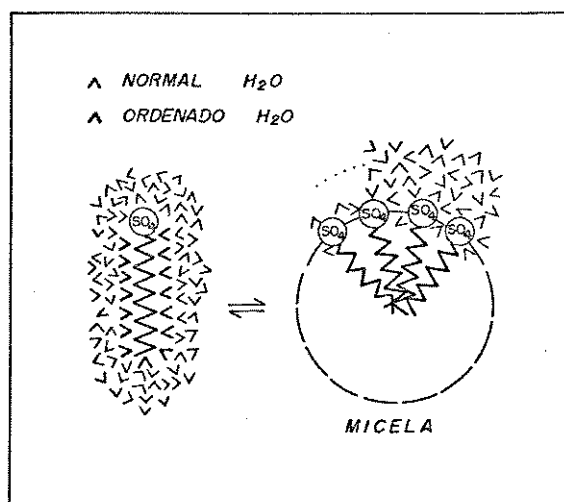
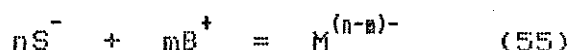


Fig.3.2.3 - Representação da molécula de SDS em água (Ref.25)

3.3 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA LIVRE E ENTROPIA DE MICELIZAÇÃO

O processo de formação de micelas por um surfatante aniônico (SDS) em água e sem adição de álcoois ou eletrólitos, é descrito pelo modelo da lei da ação das massas como uma etapa de reação em que cada micela formada $[M^{(n-m)-}]$ supõe-se que tenha "n" íons $[S^-]$ e "m" contra-íons $[B^+]$ com um grau de ionização ($\alpha = m/n$).



e a constante de equilíbrio dinâmico desta eq.(55) representada pelo processo de micelização é:

$$K_{eq.} = \frac{[M^{(n-m)-}]}{[S^-]^n [B^+]^m} \quad (56)$$

as concentrações usadas nesta constante de equilíbrio ($K_{eq.}$) são expressas em fração molar para simplificar as equações termodinâmicas subsequentes. Os coeficientes de atividades, foram omitidos, mesmo sabendo que em soluções diluídas ($<10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$) o desvio da idealidade é provavelmente significativo.^(80, 81) A energia livre de micelização por mol de moléculas não associadas (ou monômeros) é calculada pela equação (57).

$$\Delta G_m^0 = - \left(\frac{RT}{n} \right) \ln K_{eq.} \quad (57)$$

substituindo $K_{eq.}$ nesta equação (57) obtém-se:

$$\Delta G_m^0 = - \frac{RT}{n} \left\{ n \ln [S^-] + m \ln [B^+] - \ln [M^{(n-m)-}] \right\} \quad (58)$$

e com a aproximação $[S^-] = [B^+] = \text{CMC}$ e desprezando o termo $\ln [M^{(n-m)-}]$ a equação (58) torna-se:

$$\Delta G_m^0 = RT(1 + m/n) \ln \text{CMC} \quad (59)$$

O modelo de separação de pseudo-fase considera as micelas, juntamente com seus contra-íons, como uma fase separada que é representada pela CMC. Neste caso a energia livre de micelização é fornecida pela equação (60).

$$\Delta G_m^0 = 2RT \ln CMC \quad (60)$$

Nesta tese o valor da energia livre de micelização (SDS) foi calculado com o valor da CMC igual a $(7,2 \pm 0,2) \times 10^{-3}$ moles.l⁻¹ e o grau de ionização ($\alpha = 0,38$, ref.5). Para o cálculo da entropia de micelização foi usado a equação $\Delta G_m^0 = \Delta H_m^0 - T\Delta S_m^0$ (61) onde $\Delta H_m^0 = -1,63 \pm 0,30$ kJ.mol⁻¹ corresponde a entalpia de micelização determinada previamente através de medidas calorimétricas (seção 3.2). Os resultados obtidos são mostrados na tabela abaixo.

Tab.3.3 - Funções termodinâmicas de micelização (SDS) a 298 K

Modelos	Funções termodinâmicas/kJ.mol ⁻¹	Neste trabalho	Literatura ⁽⁷⁷⁾
Lei da ação das massas	ΔG_m^0 $T\Delta S_m^0$	$-16,87 \pm 0,13$ $15,24 \pm 0,65$	$-15,40$ $22,44$
separação de pseudo-fase	ΔG_m^0 $T\Delta S_m^0$	$-24,45 \pm 0,14$ $22,82 \pm 0,66$	$-23,86$ $17,46$

3.4 O EFEITO DE ÁLCOOIS ALIFÁTICOS NA CMC DE MICELAS SDS

O efeito de álcoois na CMC de soluções de SDS é conhecido através das mudanças que ocorrem nas propriedades físicas (absortividade molar, tensão superficial, condutividade molar, etc) destas soluções de surfatantes. Usando o método espectrofotométrico (UV), descrito anteriormente (seção 2.3) foram feitas medidas da CMC para a série homóloga de álcoois alifáticos (C₁-C₈) em soluções de SDS. Os resultados obtidos são apresentados na tabela (3.4) que tem como base a CMC de SDS em água pura, cujo valor determinado experimentalmente foi de $(7,20 \pm 0,20) \times 10^{-3}$ moles.l⁻¹.

Tab.3.4 - CMC de SDS em presença de álcoois a 298 K

Álcoois	Vol.(Álcool)/ml	Conc.(Álcool)/moles.l ⁻¹	CMC _{H₂O+a} /mmoles.l ⁻¹	CMC _{H₂O+a} /mmoles.l ⁻¹ (**)
MeOH	0,50	1,23	7,10	
	1,00	2,45	7,00	
	1,50	3,68	6,00	
	2,00	4,91	5,00	8,60 ⁽⁸²⁾ [7,36]
EtOH	0,10	0,17	7,20	
	0,50	0,85	7,00	6,76 ⁽³⁴⁾ [0,83]
	1,00	1,70	5,20	5,86 ⁽³⁴⁾ [1,30]
	2,00	3,41	4,00	
1-PrOH	0,02	0,03	6,80	
	0,05	0,06	6,60	
	0,10	0,13	5,40	
	0,20	0,26	5,20	6,32 ⁽³⁴⁾ [0,26]
	0,50	0,66	5,00	4,79 ⁽³⁴⁾ [0,64]
2-PrOH	0,02	0,03	6,00	5,78 ⁽³⁴⁾ [0,50]
	0,05	0,06	5,60	
	0,10	0,13	5,40	
	0,20	0,26	5,20	
1-BuOH	0,05	0,05	6,80	6,96 ⁽³⁵⁾ [0,04]
	0,10	0,11	5,30	5,32 ⁽³⁵⁾ [0,17]
	0,20	0,22	4,60	4,18 ⁽³⁵⁾ [0,20]
	0,50	0,54	4,00	
1-PeOH	0,02	0,02	5,40	
	0,05	0,04	5,30	5,70 ⁽³⁵⁾ [0,03]
	0,10	0,09	5,20	
	0,20	0,18	4,10	
1-HeOH	0,02	0,02	5,20	5,89 ⁽³⁵⁾ [0,01]
	0,05	0,04	5,10	
	0,10	0,08	4,30	
1-HpOH	0,02	0,02	5,20	6,89 ⁽³⁵⁾ [0,02]
	0,05	0,04	5,10	
	0,10	0,07	4,10	
1-OctOH	0,02	0,01	5,40	
	0,03	0,02	5,20	
	0,05	0,03	4,80	

(**) valores da literatura e entre colchete a concentração de álcool em moles.l⁻¹

Comparando os dados experimentais (tab.3.4) da CMC de SDS em presença de álcoois com os dados da literatura, observa-se que os valores são concordantes, mesmo utilizando outras técnicas experimentais. A CMC de álcoois alifáticos em soluções de SDS determi-

nada por Shirahama e Kashiwabara⁽³⁴⁾ foi obtida através de medidas de condutividade molar usando soluções de SDS na concentração de 3×10^{-2} moles.l⁻¹ com uma pequena quantidade de álcool (0,11 a 1,30 moles.l⁻¹) e os valores obtidos são concordantes com os obtidos nesta tese. Hayase e Hayano⁽³⁵⁾, também determinaram a CMC das soluções de SDS (4×10^{-2} moles.l⁻¹) em presença de álcoois através de medidas de condutividade, sendo usada uma quantidade de álcool na faixa de $7,35 \times 10^{-4}$ a $2,10 \times 10^{-1}$ moles.l⁻¹ cujos resultados também foram concordantes com os obtidos no presente trabalho. Já para a CMC das soluções de SDS em presença de metanol o valor obtido por Pradhan e Sinha⁽⁸²⁾ foi maior do que o obtido nesta tese, isso se deve a quantidade de álcool usada que foi 30% de metanol em solução de SDS e nesta tese usou-se uma quantidade máxima de 20%. Segundo Pradhan e Sinha⁽⁸²⁾ explicam que o aumento da CMC de SDS em presença de metanol está no fato de que a mudança na CMC não depende somente do caráter hidrofóbico do álcool, mas também da mudança na constante dielétrica do sistema. Onde, no caso do metanol a contribuição da constante dielétrica predomina sobre o caráter hidrofóbico. Por outro lado, Ionescu, "et al"⁽⁸³⁾ estudaram o efeito de cosolventes na formação de micelas de CTAB em solução aquosa e comprovaram que álcoois de cadeias menores, assim como metanol, etanol, 1-PrOH e 2-PrOH permitem a formação de micelas a baixas frações molares e inibem a formação das mesmas em frações molares mais altas ($X = 0,05$). Estes resultados experimentais da CMC de SDS em presença de álcoois alifáticos (tab.3.4) mostram um abaixamento da mesma

com o aumento do grupo $-CH_2$ do álcool, este comportamento é melhor observado no gráfico (fig. 3.4).

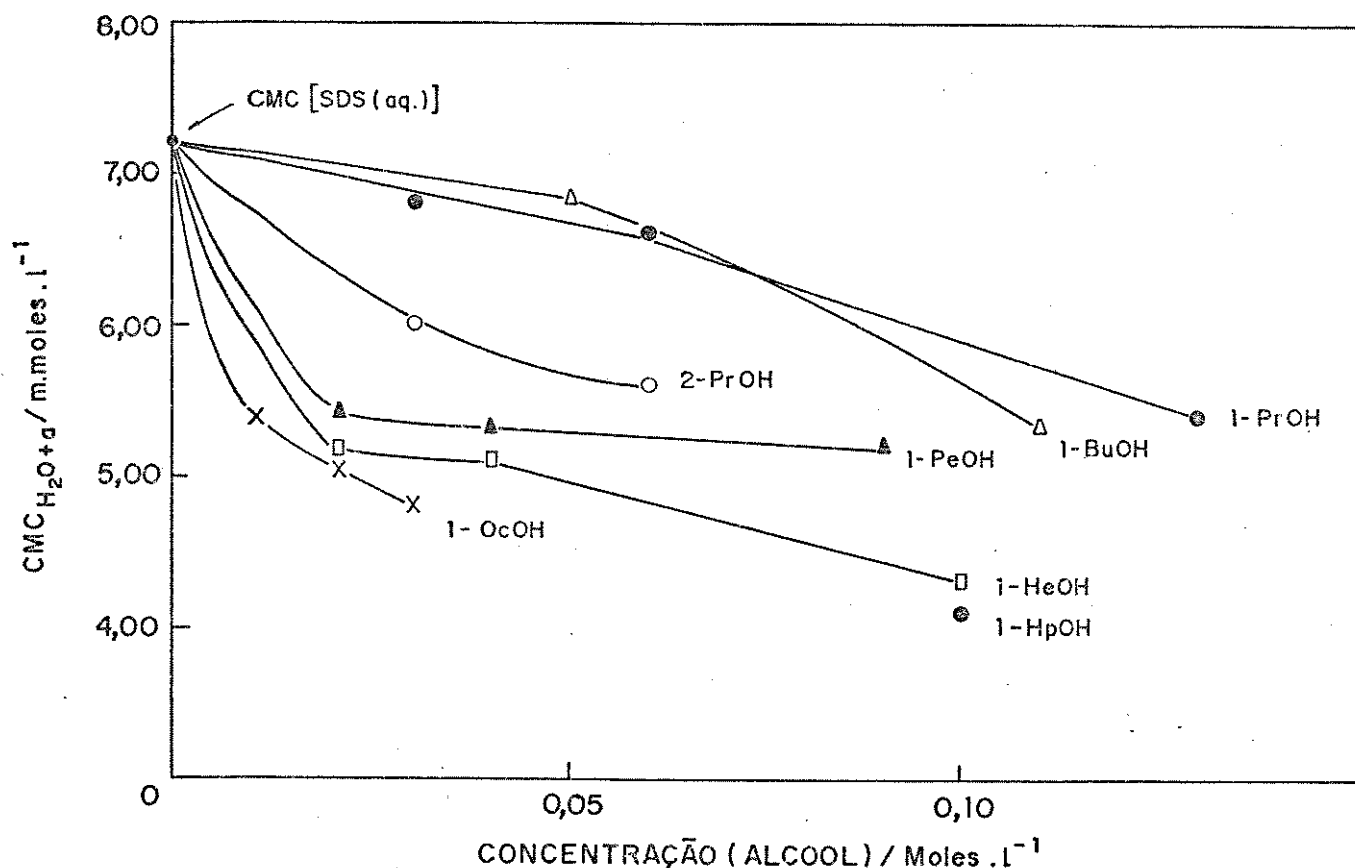


Fig.3.4 - Representação do abaixamento da CMC pela adição de álcoois alifáticos (C_3-C_8)

Esta parte da tese foi desenvolvida para se conhecer em que concentração cada álcool altera a CMC. Com base nestes dados experimentais é que foi feito o estudo calorimétrico da transferência de álcoois em fase aquosa para a fase micelar em concentrações de álcoois que não alterasse a CMC de SDS. O entendimento deste efeito de abaixamento da CMC é muito discutido na literatura e as explicações indicam que isso ocorre devido a solubilização do álcool pelas micelas. Segundo Rao e Ruckenstein⁽⁸⁴⁾ existem três fatores que podem explicar o abaixamento da CMC, os quais são resumidos abaixo:

- i) o efeito estérico das moléculas de álcool solubilizado pelas micelas, isto é, as moléculas de álcool neste caso estão intercaladas entre os íons do surfatante e fazem com que a distância média entre os grupos cabeça polar aumentem, resultando na diminuição da densidade de carga da superfície micelar e por sua vez diminuindo o grau de dissociação do surfatante;
- ii) o efeito da constante dielétrica da camada de Stern, o qual, para a série homóloga de álcoois alifáticos (C_1-C_8), diminui, o mesmo ocorrendo com a polaridade destes álcoois, contribuindo com um aumento da repulsão entre os grupos cabeça polar do surfatante e conseqüentemente numa maior desestabilização da micela e na dissociação de um certo número de íons do surfatante;
- iii) efeito entrópico que aumenta com a adição de álcool nas soluções de micelas, onde, neste caso, o álcool aumenta a desordem molecular da camada de Stern devido a intercalação das partes hidrofóbicas do surfatante e do álcool.

No entanto quando estes mesmos estudos são comparados com outros tipos de micelas, como as formadas por surfatantes catiônicos ou neutros, também observa-se um abaixamento da CMC em presença de álcoois. Como por exemplo, Nishikido, *et al.*⁽⁸⁵⁾ fizeram estudos sobre o efeito de álcoois alifáticos em soluções aquosas de surfatantes neutros éter laurilpolioxietileno, $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_m-H$ com $m = 6, 11, 20$ e 31 , cujos resultados mostram que metanol e etanol aumentam a CMC enquanto que uma diminuição da mesma é observada para álcoois de cadeias maiores e as explicações destes fatos também são idênticos aos descritos anteriormente.

3.5 APLICAÇÃO DO MODELO DE SEPARAÇÃO DE PSEUDO-FASE NA DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS FUNÇÕES TERMODINÂMICAS DE TRANSFERÊNCIA ÁLCOOL/MICELAS (SDS) E ÁLCOOL/MICELAS (SDS+NaCl)

O modelo de separação de pseudo-fase foi usado neste trabalho para o estudo sistemático da transferência da série homóloga de álcoois alifáticos (C_1-C_8) da fase aquosa para a fase micelar (SDS) através de medidas calorimétricas (Seção 1.4.2) com o objetivo de se obter as funções termodinâmicas de transferência ($\Delta_{\text{trs}}H^0$, $\Delta_{\text{trs}}G^0$ e $\Delta_{\text{trs}}S^0$). O cálculo destas funções termodinâmicas de transferência foi feito através da equação (28), na qual obtêm-se ao mesmo tempo os valores da entalpia de transferência e o coeficiente de partição. Um exemplo deste cálculo foi feito para os dados experimentais de etanol/micelas (SDS) apresentados na tabela (3.5.1) e fig.(3.5.1) respectivamente.

Tab.3.5.1 - Dados experimentais usados no cálculo da entalpia de transferência EtOH/micelas (SDS) a 298 K

n_c (moles) $\times 10^4$	[S] (SDS) moles.l ⁻¹ $\times 10^3$	Q_{soln}/J (EtOH/SDS)	Q_{tot}/J (EtOH/SDS)	Q_{trs}/J (EtOH/SDS)	$\frac{N}{Q_{\text{trs}}}$ mol/kJ	$\left\{ \frac{1000}{([S] - CMC)V_m(s)} - 1 \right\}$
EtOH						
3,23	9,00	- 3,03	- 3,00	0,039	8,20	2220
6,47	9,50	- 6,08	- 5,97	0,110	5,88	1740
9,70	10,00	- 9,12	- 8,93	0,190	5,11	1430
13,00	15,00	-12,12	-11,53	0,690	1,88	510
19,00	20,00	-17,86	-16,41	1,450	1,31	310
26,00	30,00	-24,44	-21,19	3,250	0,75	170

O cálculo da entalpia de transferência e do coeficiente de partição neste caso foi feito de acordo com o seguinte procedimento:

- i) inicialmente calcula-se o calor de solução do álcool em H_2O (Q_{sln}/J) na fase micelar através da seguinte equação.

$$Q_{sln} = N \cdot \Delta_{sln} H^0 \quad (62)$$

onde: N_c = número de moles de álcool

$\Delta_{sln} H^0$ = entalpia de solução álcool/água (tab.6)

- ii) com a equação (62) e juntamente com o valor do calor total (Q_{tot}/J) de solução álcool/micelas (SDS) obtém-se o valor do calor de transferência álcool/micelas (SDS) (Q_{trs}).

$$Q_{tot} = Q_{sln} + Q_{trs} \quad (63)$$

- iii) finalmente substituindo os valores obtidos (tab.3.5.1) na equação (28) obtém-se uma reta (fig.3.5.1), a qual o intercepto corresponde a entalpia de transferência álcool em soluções de SDS $\Delta_{trs} H^0/kJ.mol^{-1}$ e pela inclinação (α) juntamente com o valor de $\Delta_{trs} H^0$ tem-se o coeficiente de partição álcool/micelas (SDS) como é mostrado pelo gráfico (fig.3.1.2).

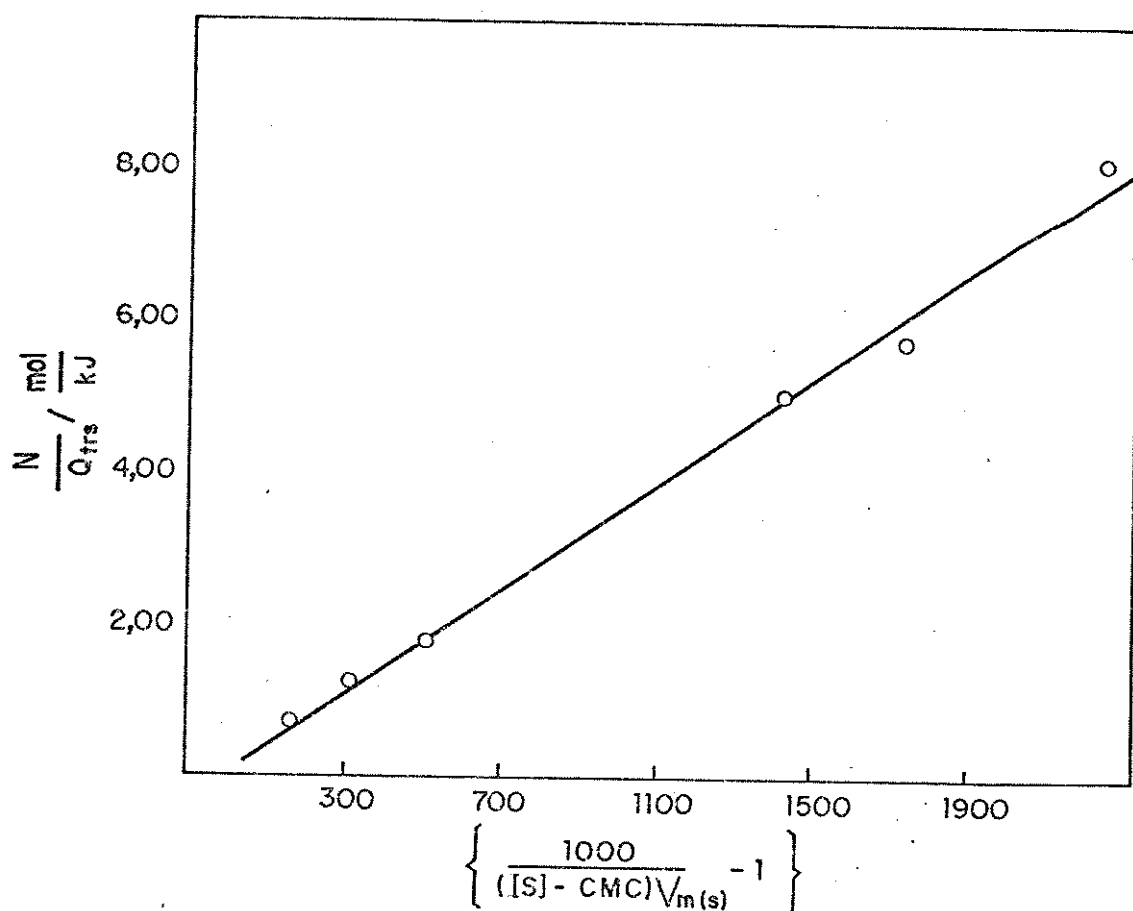


Fig.3.5.1 - Representação gráfica para o cálculo de $\Delta_{\text{trs}} H^{\circ}$ e K

Na equação (28), o valor da CMC na presença de metanol, etanol e 1-propanol foi fixada em $(7,2 \pm 0,2) \times 10^{-3}$ moles.l⁻¹, isto porque a quantidade destes álcoois usados nas medidas de CMC não afetou a CMC da solução de SDS (fig.3.4). Para estes álcoois, o decréscimo na CMC inicia acima de 0,15 moles.l⁻¹. Mas para os álcoois de cadeias maiores considerou-se a variação que ocorre na CMC. O volume parcial molar de SDS na fase micelar $V_{m(s)}$ é 249,7 cm³.mol⁻¹ (86); apesar disso, tentou-se obter o valor de $V_{m(s)}$ em laboratório, mas devido as dificuldades experimentais e consequentes variações no resultado obtido, optou-se pelo valor existente na literatura. Este mesmo procedimento anteriormente descrito foi feito para a

série homóloga de álcoois alifáticos (C_1-C_8) em soluções de SDS na fase micelar e também em soluções de SDS + NaCl. Os valores obtidos para estas funções termodinâmicas de transferência álcool/micelas (SDS) são mostrados na tabela (3.5.2).

Tab.3.5.2 - Funções termodinâmicas de transferência álcool/micelas (SDS) a 298 K

Álcoois	$-\Delta_{\text{soln}} H^0 / \text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{trs}} H^0$	$-\Delta_{\text{trs}} G^0$	$\Delta_{\text{trs}} S^0$	K	$T \Delta_{\text{trs}} S^0$
	Álcool/micela	kJ.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}	$\text{J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$		kJ.mol^{-1}
MeOH	$7,46 \pm 0,30$	$12,73 \pm 0,06$	$8,48 \pm 0,05$	71,17	$30,76 \pm 0,60$	$21,21 \pm 0,08$
EtOH	$8,00 \pm 0,12$	$8,13 \pm 0,09$	$8,81 \pm 0,04$	56,84	$35,06 \pm 0,60$	$16,93 \pm 0,10$
1-ProH	$10,28 \pm 0,16$	$14,76 \pm 0,02$	$9,58 \pm 0,04$	81,67	$47,76 \pm 0,70$	$24,34 \pm 0,04$
2-ProH	$6,10 \pm 0,40$	$6,22 \pm 0,16$	$9,44 \pm 0,02$	52,54	$45,10 \pm 0,40$	$15,65 \pm 0,42$
1-BuOH	$7,13 \pm 1,12$	$8,63 \pm 0,07$	$10,94 \pm 0,02$	65,67	$82,57 \pm 0,70$	$19,57 \pm 0,30$
1-PeOH	$4,32 \pm 0,27$	$5,40 \pm 0,12$	$11,31 \pm 0,02$	56,10	$96,21 \pm 0,52$	$16,71 \pm 0,40$
1-HeOH	$4,70 \pm 0,40$	$2,01 \pm 0,20$	$12,35 \pm 0,01$	48,18	$145,88 \pm 0,05$	$14,36 \pm 0,50$
1-HpOH	$3,45 \pm 0,40$	$2,39 \pm 0,30$	$12,02 \pm 0,01$	51,04	$176,60 \pm 0,70$	$15,21 \pm 0,60$
1-OctOH	$1,22 \pm 0,05$	$1,68 \pm 0,14$	$13,04 \pm 0,02$	49,40	$193,00 \pm 1,60$	$14,72 \pm 0,40$

Os resultados experimentais mostrados na tabela (3.5.2) nos permitem avaliar os diversos aspectos envolvidos na transferência de álcoois alifáticos (C_1-C_8) em soluções de SDS na fase micelar, como por exemplo, contribuição aditiva de grupos $-CH_2$ destes álcoois junto às funções termodinâmicas de transferência ($\Delta_{\text{trs}} H^0$, $\Delta_{\text{trs}} G^0$, $\Delta_{\text{trs}} S^0$) que podem ser melhor visualizado pelo gráfico (fig.3.5.2).

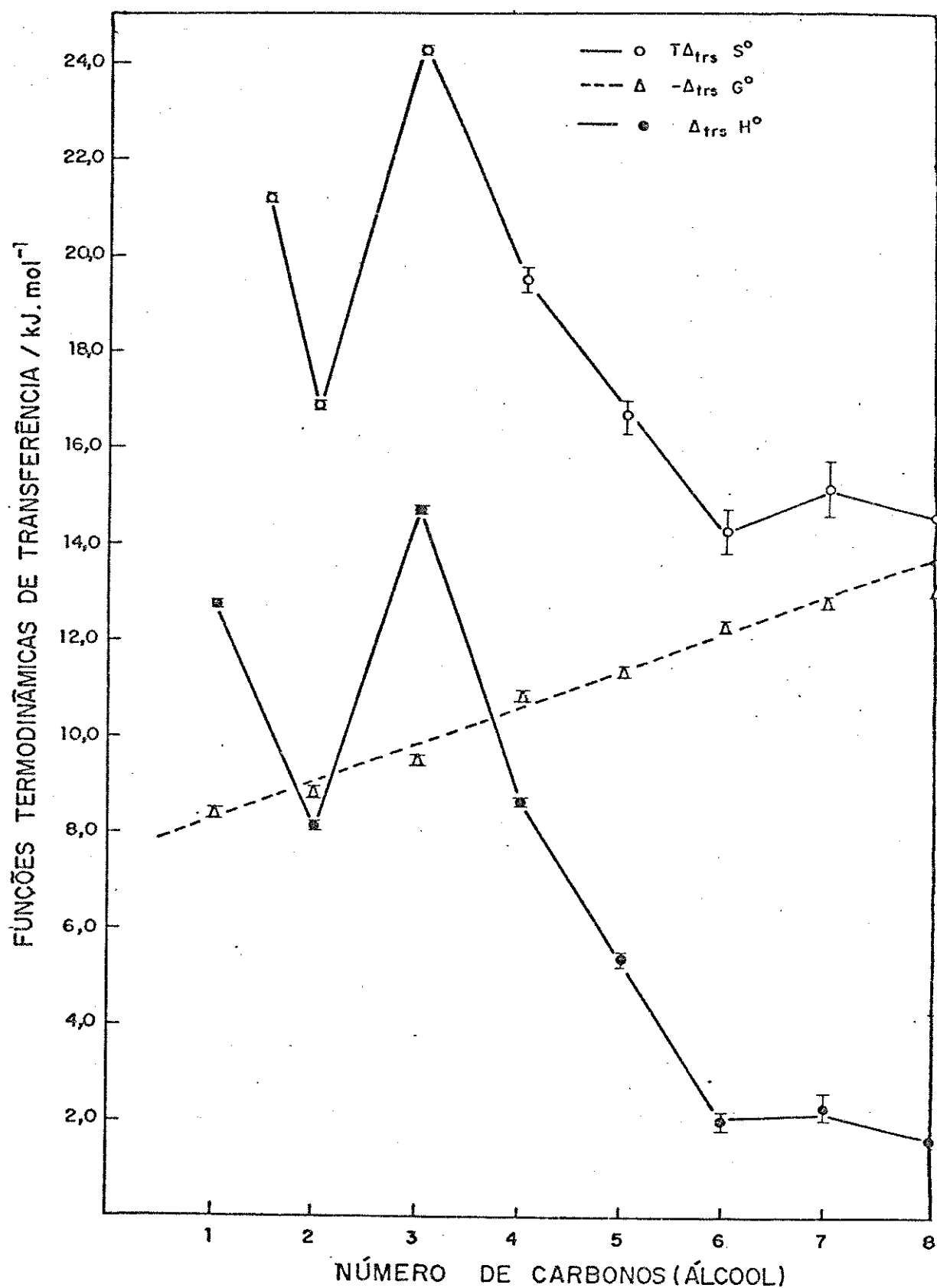


Fig.3.5.2 - Funções termodinâmicas de transferência de álcool/micelas (SDS).

Neste gráfico (fig.3.5.2) observa-se que a energia livre de transferência álcool/micela (SDS) não segue uma linearidade bem definida, isto é, na realidade ocorrem oscilações par-ímpar ao longo desta série homóloga de álcoois alifáticos, e a contribuição por grupo $-CH_2$ é $-0,80 \text{ kJ.mol}^{-1}$. A energia livre de transferência álcool/micela (SDS) pode ser representada pela contribuição do potencial químico da parte hidrofóbica e hidrofílica da molécula do álcool ou seja μ_{OH} e $\mu(CH_2)_n$ respectivamente.⁽⁸⁷⁾ Para todos os álcoois a contribuição do potencial químico μ_{OH} é a mesma, mas o efeito hidrofóbico aumenta com a adição de grupos $-CH_2$, como pode ser visto na tabela 3.5.2, onde o valor da energia livre de transferência aumenta na série homóloga (C_1-C_8). Estas oscilações par-ímpar tem sido observadas em outros sistemas de séries homólogas⁽⁸⁸⁾, mas não há informação deste fenômeno em sistemas micelares como abordado no presente trabalho. Por outro lado, a entalpia e entropia de transferência (fig.3.5.2) possuem um comportamento semelhante ou seja em ambos os casos ocorre uma diminuição de $\Delta_{trs}H^0$ e $T\Delta_{trs}S^0$ a partir dos álcoois 1-PrOH ao 1-OctOH. O valor da entalpia é positivo, portanto desfavorece o sistema, sendo que para a série homóloga de álcoois há um menor desfavorecimento para 1-OctOH e a entropia também é positiva e favorece o sistema, um favorecimento maior é notado para metanol. As explicações deste comportamento observado pelo gráfico (fig.3.5.2) são geralmente feitas através do efeito hidrofóbico (seção 1.2) o qual considera que grupos apolares em soluções aquosas, são afetados pela própria estrutura da água, resultando em uma diminuição para o potencial químico do soluto (álcool) em soluções de SDS na fase micelar. Os resultados obtidos para as funções termodinâmicas de transferência destes álcoois em soluções de SDS contendo eletró-

Lisi, "et al."⁽²⁸⁾, sendo que neste caso foi considerada a variação da CMC de SDS em presença de eletrólitos. O valor da CMC neste caso foi obtida por interpolação dos dados experimentais de Williams, "et al."⁽⁸⁹⁾ através do gráfico (fig.3.5.3) que relaciona o $\log(\text{CMC}_{\text{SDS+NaCl}})$ em função do $\log(\text{Conc. de NaCl})$.

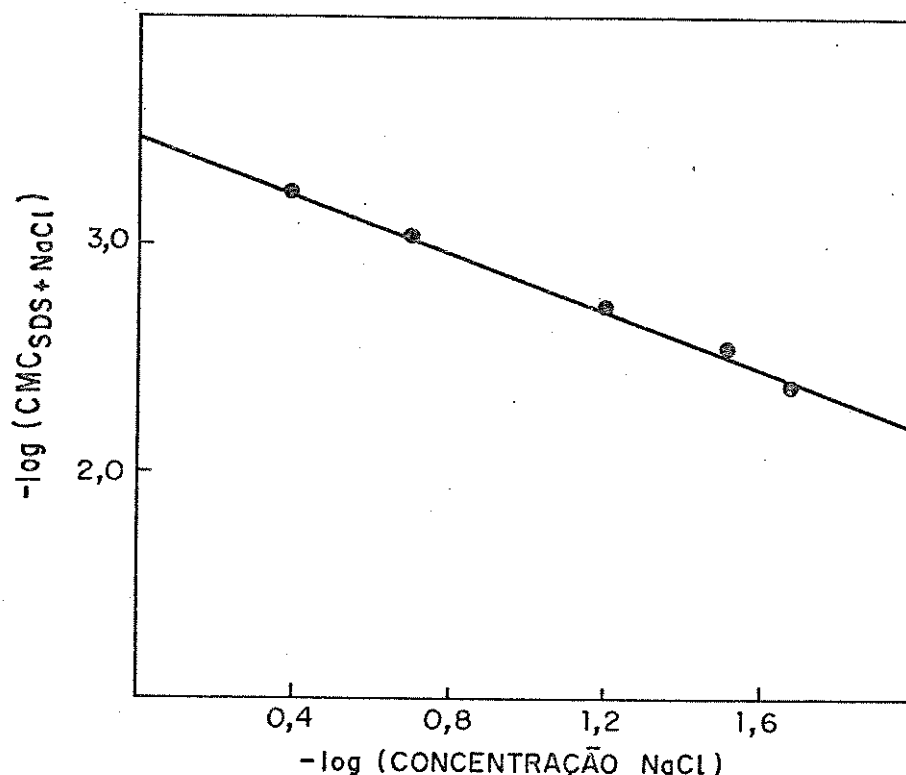


Fig. 3.5.3 CMC de SDS em presença de eletrólitos a 298 K

é interessante frisar que vários efeitos ocorrem na CMC das soluções de SDS com a adição de eletrólitos, como por exemplo o efeito da concentração e o número de cargas dos íons em solução que são os mais importantes.⁽⁹⁰⁾ No entanto nesta parte da tese não foi considerado o efeito do álcool adicionado na solução de SDS contendo eletrólitos, mas a experiência nos tem mostrado que com a adição de álcool, a CMC muda e isto depende da quantidade de álcool. Os resultados experimentais de álcoois alifáticos em soluções de SDS na fase micelar contendo eletrólitos são mostrados no gráfico (fig.3.5.4).

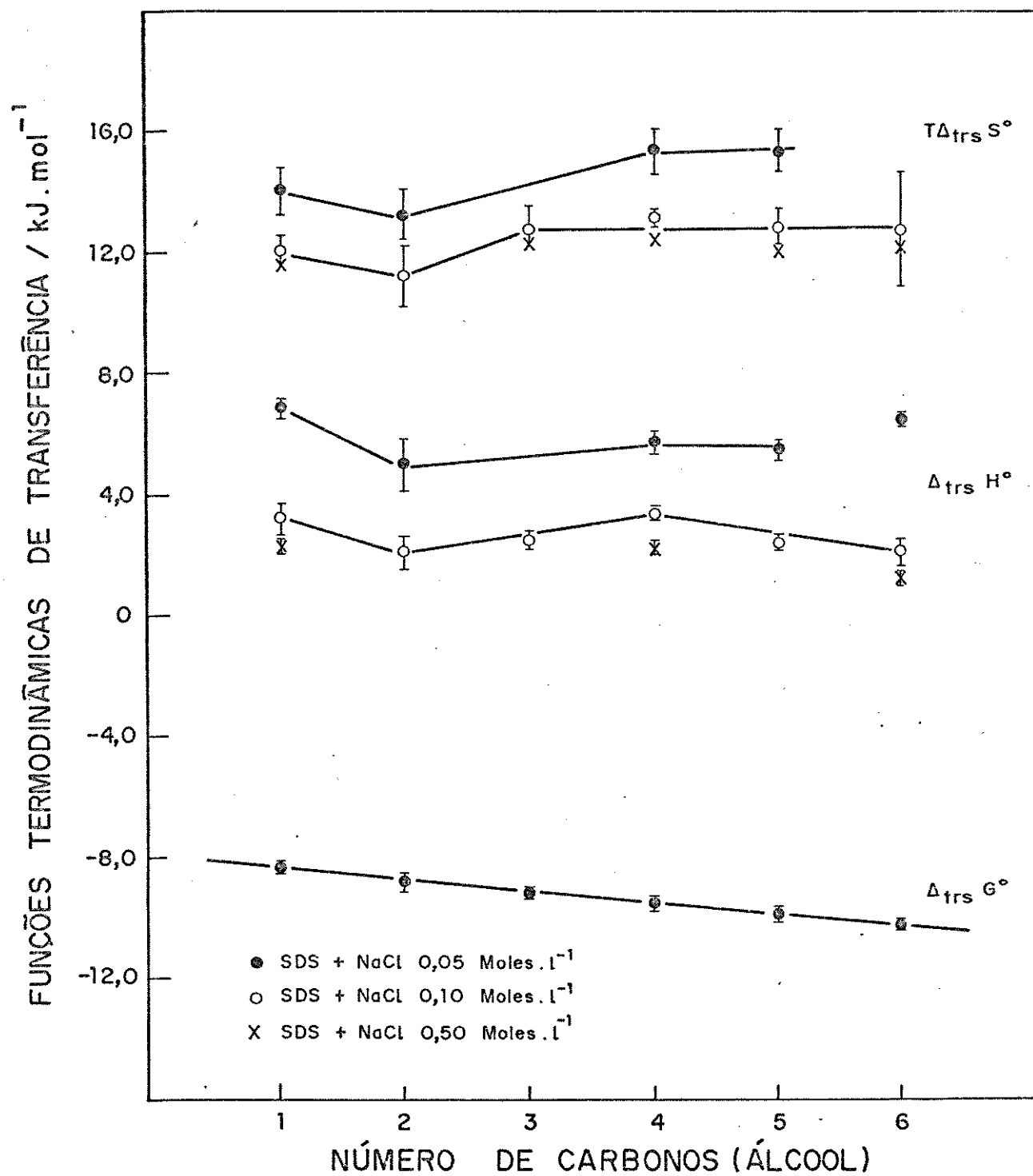


Fig.3.5.4 - Funções termodinâmicas de transferência álcool/micelas (SDS + NaCl)

Como se observa neste gráfico (fig.3.5.4) há um comportamento semelhante ao obtido para o processo de transferência álcool/micelas (SDS) (fig.3.5.4). Muitos estudos sobre as funções termodinâmicas de transferência álcool/micelas têm sido feitos e vários modelos são propostos. Porém, no presente trabalho usou-se o modelo proposto por De Lisi, "et al" ⁽²⁸⁾, (seção 1.4.2), que realizou estudos sobre a transferência de 2-propanol e 1-butanol em soluções de SDS na faixa de concentração entre 0,52 e 0,25 moles.l⁻¹ através de medidas calorimétricas (microcalorimetria de fluxo) cujos resultados (tab.3.5.3) não são concordantes com os obtidos nesta tese. Uma possível explicação desta diferença, está no fato de que nesta tese foi usado uma concentração das soluções de SDS menor do que a usada por De Lisi, "et al". ⁽²⁸⁾. A tab.3.5.3 relaciona vários trabalhos de medidas das funções termodinâmicas de transferência álcool/micelas (SDS) a 298 K utilizando diferentes técnicas experimentais.

Tab.3.5.3 - Funções termodinâmicas de transferência álcool/micelas (SDS) a 298 K (Dados da literatura)

Autores	Método	Álcoois	K	$\Delta_{\text{trs}}^{\text{H}^0}$	$-\Delta_{\text{trs}}^{\text{G}^0}$	$\Delta_{\text{trs}}^{\text{S}^0}$	$T\Delta_{\text{trs}}^{\text{S}^0}$
				kJ.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}
(35,91) Hayase e Hayano (1977 e 1984)	Cromatografia Gasosa	i-BuOH	300,00	7,12	14,14	23,85	7,11
		i-PeOH	722,00	2,10	16,32	48,53	14,46
		i-HeOH	2250,00	5,86	19,12	45,18	13,46
		i-HpOH	6020,00	5,02	21,60	56,06	16,70
De Lisi, et al. ⁽⁹²⁾ (1983)	Calorimétrico	i2-PrOH	$114,10 \pm 0,30$	$4,25 \pm 0,01$	$6,55 \pm 0,05$	$36,20 \pm 0,20$	$0,78 \pm 0,40$
		i-BuOH	$137,00 \pm 2,00$	$3,91 \pm 0,15$	$8,94 \pm 0,14$	$43,00 \pm 1,00$	$12,81 \pm 1,84$
		i-PeOH	$187,00 \pm 4,00$	$3,44 \pm 0,06$	$11,08 \pm 0,00$	$48,50 \pm 0,50$	$14,45 \pm 1,10$
Treiner, et al. ⁽⁹³⁾ (1982)	Medidas de	MeOH	17,14	-	7,04	-	-
		EtOH	45,00	-	9,43	-	-
	CMC através	i1-PrOH	103,00	-	11,48	-	-
		de i2-PrOH	72,00	-	10,60	-	-
	condutividade	i-BuOH	300,00	-	14,13	-	-
		i-PeOH	722,00	-	16,30	-	-
(1982)	molar	i1-HeOH	2250,00	-	19,12	-	-
		i1-HpOH	6020,00	-	21,56	-	-
Johnson e Olsson ⁽³⁹⁾ (1987)	RMN-FT	i1-PeOH	49,00	-	9,64	-	-
De Lisi e Milioto ⁽⁴¹⁾ (1988)	Microcalori- metria	MeOH	1,70	4,60	1,35	20,13	6,00
		EtOH	4,40	5,08	3,67	29,20	8,70
		i1-PrOH	14,7	5,01	6,54	38,60	11,50
		i1-BuOH	25,0	4,64	8,00	42,28	12,60
		i1-PeOH	84,0	3,28	11,00	48,00	14,30
		i1-HeOH	220,0	1,09	13,40	48,66	14,50
(1988)		i1-HpOH	590,0	- 1,60	15,80	47,65	14,20

3.6 CÁLCULO DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO ATRAVÉS DA EQUAÇÃO EMPÍRICA DE TREINER

O cálculo do coeficiente de partição da série homóloga de álcoois alifáticos com soluções de SDS na fase micelar através da equação de Treiner (38) foi usado como outro método de se avaliar a transferência de álcoois da fase aquosa para a fase micelar (surfatante SDS). Um exemplo deste cálculo é feito para i-propanol com soluções de SDS, que é resumido da seguinte maneira:

- i) inicialmente é determinado a constante de micelização (K_m), que é obtido a partir do coeficiente angular da reta representado pelo $\log[CMC_{H_2O}/CMC_{H_2O+a}]$ em função da concentração em moles.l⁻¹ de 1-Propanol que é $0,18 \pm 0,01$.
- ii) através da equação (39), obtém-se a constante de Setchenov que posteriormente é usada no cálculo do coeficiente de partição.

$$K_s = 0,67 - 0,014n(CH_2) - 0,1464\sigma, \quad \text{onde } \sigma = 4,92 A^0$$

$$K_s = -0,24 \quad (1-PrOH/SDS)$$

- iii) as duas variáveis obtidas nos itens (i) e (ii) são então substituídas na equação (38) de Treiner na qual obtém-se a constante de partição ideal.

$$q = 76,38 \pm 0,23 \quad (1-PrOH/SDS)$$

- iv) para o coeficiente de partição real, usa-se a equação abaixo:

$$P = q \cdot F, \quad P = 48,88 \pm 2,30 \quad (1-PrOH/SDS)$$

usando estes mesmos procedimentos anteriormente descritos
obteve-se os seguintes resultados (tab.3.6).

Tab.3.6 - Coeficiente de partição pela equação empírica de Treiner a 298 K

álcool	$\log(\text{CMC}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{CMC}_{\text{H}_2\text{O}+\text{a}}) \times 10^2$	K_m moles ⁻¹	q	P
MeOH	0,61 1,22 7,92 15,84	$0,043 \pm 0,01$	$17,91 \pm 0,03$	$11,46 \pm 0,54$
EtOH	0,00 1,22 14,13 25,52	$0,084 \pm 0,01$	$40,94 \pm 0,10$	$26,20 \pm 1,23$
1-PrOH	2,48 3,77 12,49 14,13 15,83	$0,10 \pm 0,01$	$76,38 \pm 0,23$	$48,88 \pm 2,30$
2-PrOH	7,92 10,91 12,49 14,13	$0,23 \pm 0,04$	$89,56 \pm 1,20$	$57,32 \pm 2,80$
1-BuOH	2,48 13,30 17,61 25,52	$0,40 \pm 0,07$	$137,50 \pm 3,60$	$88,00 \pm 4,72$
1-PeOH	12,49 13,30 14,13 24,45	$0,75 \pm 0,11$	$1232,50 \pm 11,00$	$148,80 \pm 10,00$
1-HeOH	14,13 14,97 22,38	$1,37 \pm 0,25$	$1394,00 \pm 44,00$	$1252,20 \pm 31,00$
1-HpOH	14,13 14,97 24,45	$2,10 \pm 0,40$	$1596,00 \pm 107,50$	$1381,40 \pm 71,00$
1-OctOH	12,49 14,13 17,61	$2,56 \pm 0,40$	$1715,00 \pm 131,20$	$1457,60 \pm 86,70$

Através destes resultados de coeficiente de partição ideal e real (tab. 3.6) obtem-se a energia livre de transferência, que é dado pela relação $\Delta_{trs}G^0 = -RT \ln P$. A entalpia e entropia de transferência foi determinada pela seguinte equação:

$$P = \frac{N_c/V_c}{N_{\#}/V_m} \quad (64)$$

$$\text{onde: } V_c = V([S] - CMC)V_s + N_c V_{m(c)} = A + N_c V_{m(c)}$$

$$V_m = V - A - N_c V_{m(c)}$$

$$N_{\#} = N_t - N_c$$

substituindo os termos acima em (64), tem-se:

$$(1 - P)V_m(c)N_c^2 + (KN_t V_m(c) - KA - V + A)N_c + KAN_t = 0 \quad (65)$$

Com o valor de N_c e com o valor de Q_{trs} obtido experimentalmente ($Q_{trs} = N_c \Delta_{trs}H^0$) obtem-se o valor da entalpia de transferência álcool/micelas (SDS) e consequentemente pela equação de Gibbs calcula-se a entropia de transferência. Os resultados obtidos são representados pelo gráfico (fig. 3.6) e mostram a mesma tendência descrita pelo modelo de separação de pseudo-fase (seção 3.5).

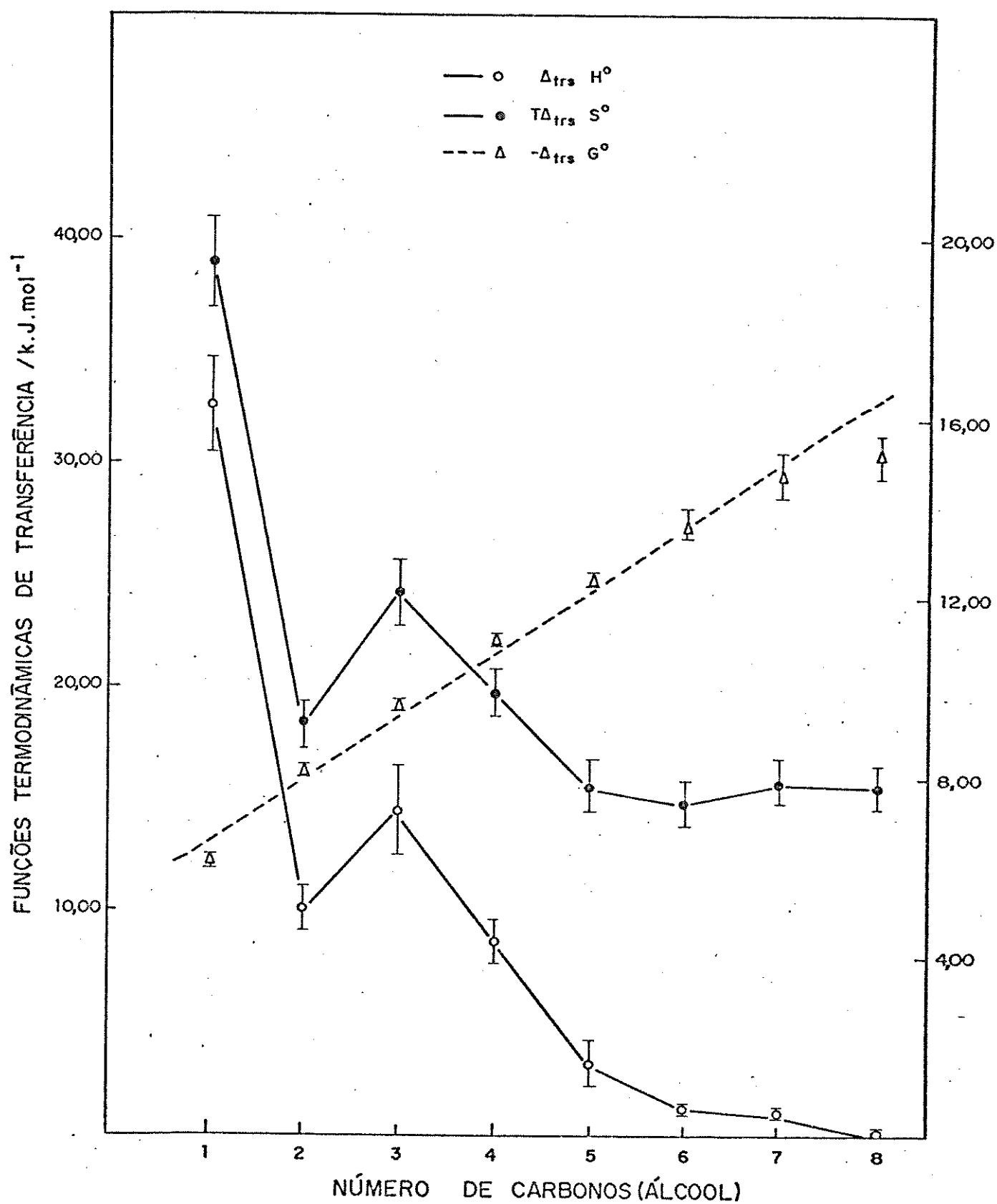


Fig.3.6 - Funções termodinâmicas de transferência com o aumento do grupo -CH₂ do álcool

3.7 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA ENTALPIA DE INTERAÇÃO DE ÁLCOOIS COM SUSPENSÕES DE *Saccharomyces cerevisiae* (Sc)

A determinação experimental da entalpia de interação de álcoois alifáticos (C_2-C_8) com suspensões de Sc foi feita com o interesse de verificar a contribuição aditiva dos grupos $-CH_2$ do álcool (efeito hidrofóbico) em sistemas de natureza biológica, portanto mais complexo que o sistema micelar. A fig.3.7.2 mostra uma tendência linear para a entalpia de interação álcool/Sc com o aumento do grupo $-CH_2$ do álcool, e também observa-se que há um maior valor de entalpia para 1- $OcOH$ sendo o processo exotérmico. Portanto a interação álcool/Sc é entalpicamente favorecida. Em geral os sistemas de natureza biológica são representados por um número de compartimentos acessíveis, $aq, 1, 2, 3, \dots, r$, esquematizados na fig.3.7.1, onde o compartimento $aq.$, é a fase aquosa, 1, 2, 3 são membrana lipídica, proteína, etc e "r" é o receptor.

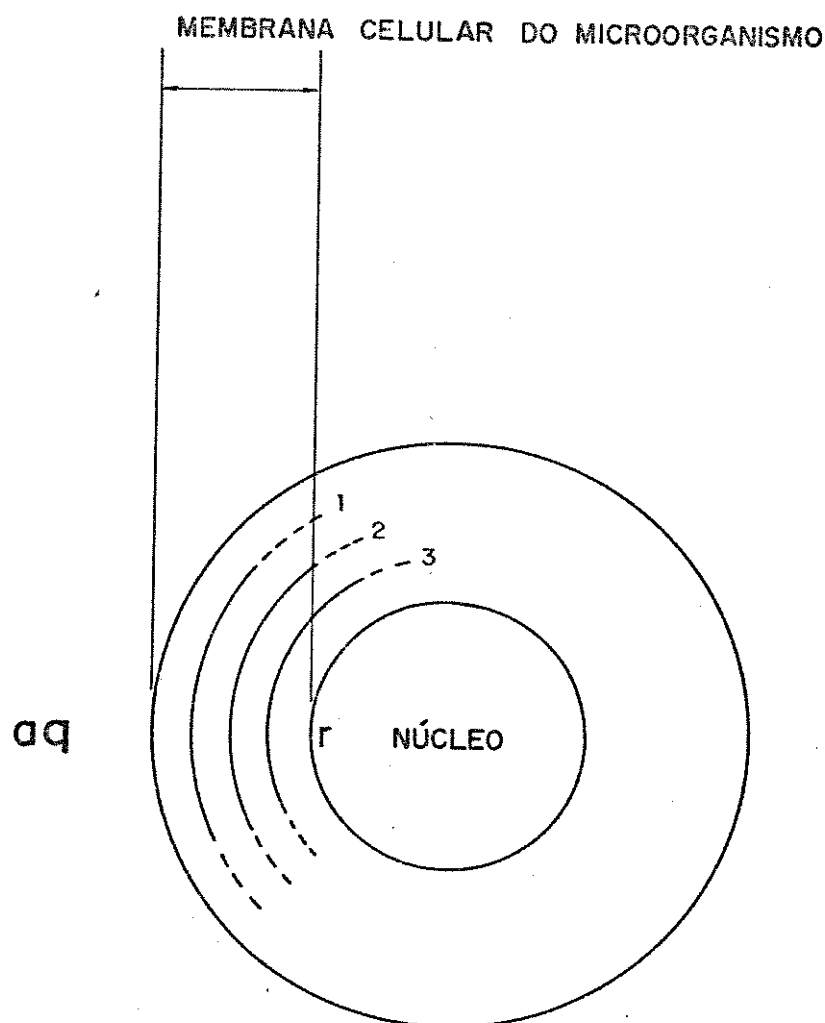
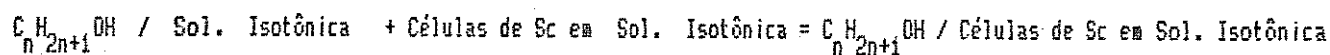
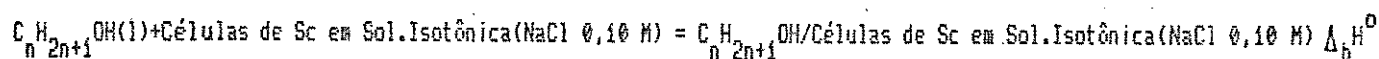
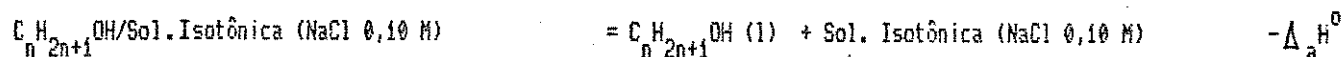


Fig.3.7.1 - Esquema dos compartimentos da membrana biológica

Nestes sistemas, as condições de equilíbrio são uma simplificação não realística e condições de quase equilíbrio ocorrerão para certos compartimentos do sistema e por tempo definido, somente sob circunstâncias controladas.⁽⁵¹⁾ As suspensões de *Sc* foram preparadas através do descongelamento das ampolas de polipropileno contendo 1×10^{10} células de *Sc*/ml (capítulo 2) e adicionando 6 ml das mesmas em 100 ml de uma solução isotônica ($\text{NaCl } 0,10 \text{ Moles.l}^{-1}$) dentro do vaso calorimétrico, que foi mantido em constante agitação no sentido de permitir uma homogeneidade destas suspensões de *Sc* e evitar agregação destes microorganismos dentro do vaso calo-

rimétrico. Usando a técnica de quebra de ampolas (seção 2.2.1) fez-se medidas da entalpia de interação ($\Delta_{\text{int}} H^0$) de álcoois alifáticos (C_2-C_8) com suspensões de Sc. No cálculo desta entalpia de interação álcool/Sc foi descontado o efeito térmico da solução de álcool em água, e aplicado na lei de Hess.



$$\Delta_{\text{int}} H^0 = - \Delta_a H^0 + \Delta_b H^0 \quad (66)$$

Os valores da entalpia de interação álcool/células de Sc em Sol. Isotônica (NaCl 0,10 M) assim como as entalpia do processo representado por $\Delta_a H^0$ e $\Delta_b H^0$ relacionados anteriormente para os álcoois alifáticos (C_2-C_8) estão descritos na tab.3.7 e fig.3.7.2.

Tab.3.7 - Entalpia de interação de álcoois/Sc a 298 K

Álcoois	$-\Delta_a H^0 / \text{kJ.mol}^{-1}$	$-\Delta_b H^0 / \text{kJ.mol}^{-1}$	$-\Delta_{\text{int}} H^0 / \text{kJ.mol}^{-1}$
EtOH	$6,56 \pm 0,23$	$7,70 \pm 0,20$	$1,14 \pm 0,30$
1-BuOH	$5,01 \pm 0,40$	$6,49 \pm 0,23$	$1,48 \pm 0,50$
1-HeOH	$2,46 \pm 0,01$	$5,97 \pm 0,07$	$3,51 \pm 0,10$
1-OctOH	$0,50 \pm 0,02$	$4,33 \pm 0,70$	$3,83 \pm 0,10$

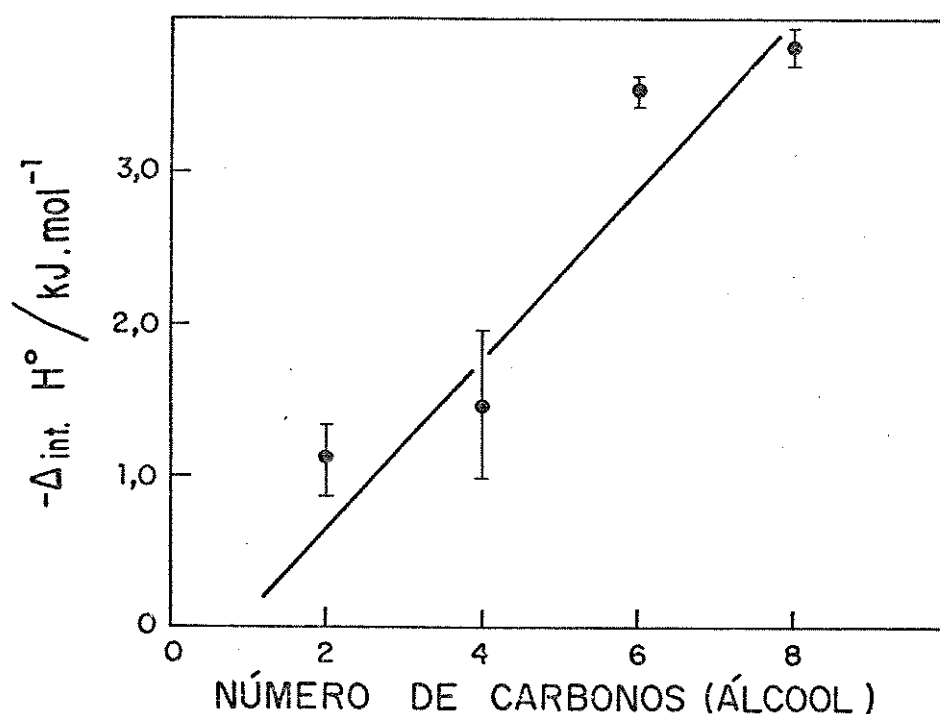


Fig.3.7.2 - Entalpia de interação de álcoois alifáticos com suspensões de Sc.

No presente trabalho todos os experimentos foram feitos na mesma temperatura ($25,0 \pm 0,1^{\circ} \text{C}$), mesma concentração das suspensões de células de Sc em solução isotônica, meio aeróbico e mesma sensibilidade no calorímetro. Por outro lado, no cálculo da entalpia de interação álcool/células de Sc em solução isotônica considerou-se que o sistema álcool-célula está num estado de quase-equilíbrio. Desta maneira, os dados foram calculados para se ter uma idéia do efeito térmico envolvido na transferência do álcool para as suspensões de células de Sc e a contribuição aditiva por grupo $-\text{CH}_2$ do álcool.

CONCLUSÕES

Durante a apresentação dos resultados experimentais, foi feita uma discussão parcial dos dados obtidos. A conclusão a seguir abrange todos estes dados para o entendimento do processo de transferência de fase de um soluto na fase aquosa para a fase não aquosa em sistemas modelos; considerando as interações entre água, micelas e sistemas de natureza biológica. Portanto conclui-se:

- as funções termodinâmicas de transferência álcool/micelas obtidas neste trabalho (fig.3.5.2 e 3.6) através do modelo de separação de pseudo-fase (seção 3.5) e equação empírica de Treiner (seção 3.6) mostram diferenças quando comparados com outros dados das funções termodinâmicas de transferência existentes na literatura (tab.3.5.3). Isto se deve ao fato das diferentes técnicas experimentais usadas, e outros fatores, como a concentração das soluções de SDS na fase micelar e às aproximações desenvolvidas para o cálculo das mesmas.
- os resultados experimentais obtidos neste trabalho (tab.3.5.2) diferem dos resultados do modelo de separação de pseudo-fase proposto por De Lisi⁽²⁸⁾ (tab.3.5.3) devido o fato de que nesta tese a concentração das soluções de SDS foi cerca de sete vezes menor do que a usada por De Lisi⁽²⁸⁾ e também foi levado em consideração a variação que ocorre na CMC de SDS em presença dos álcoois alifáticos (C_1-C_8) a qual é um parâmetro fixo para De Lisi⁽²⁸⁾.

- os dados obtidos usando o termo $N_c V_{m(c)}$, que foi desprezado no modelo de separação de pseudo-fase proposto por De Lisi⁽²⁸⁾ e considerado na equação (65) para estimar o valor de $\Delta_{trs}^0 H^0$ e $\Delta_{trs}^0 S^0$ junto a equação empírica de Treiner⁽³⁰⁾ (fig.3.6) foram comparados com os resultados obtidos pelo modelo de separação de pseudo-fase (fig.3.5.2) e verificou-se que ao desprezar o termo $N_c V_{m(c)}$ no modelo de separação de pseudo-fase na série homóloga de álcoois alifáticos (C_1-C_8) a diferença varia de 1 a 3% para os quatro primeiros álcoois e aumenta para os álcoois de cadeias maiores. Apesar disso os resultados obtidos pelo modelo de separação de pseudo-fase (fig.3.5.2) tiveram um comportamento concordante aos obtidos pela equação (65), representado no gráfico (fig.3.6).
- as oscilações par-ímpar verificadas na energia livre de transferência álcool/micelas (SDS) (fig.3.5.2) também foram observadas por outros pesquisadores em outros sistemas. Beezer e Hunter⁽⁸⁸⁾, por exemplo, realizaram medidas do coeficiente de partição da série homóloga de compostos monoéteres de resorcinol da fase aquosa para a fase de 1-0cOH, no qual o valor de $\Delta_{trs}^0 G^0$ aumenta linearmente com o grupo $-CH_2$, mas ocorrem oscilações par-ímpar. Abraham⁽⁹⁴⁾ também discute este fenômeno em estudos de transferência de séries homólogas de álcoois alifáticos da fase gasosa para fase aquosa e atribui estas oscilações par-ímpar como sendo originadas de erros experimentais aleatórios, mas diz que isto de nenhuma maneira contradiz a observação de Beezer e Hunter.⁽⁸⁸⁾ Yalkowsky, "et al."⁽⁹⁵⁾, também verificaram este fenômeno de oscilação par-ímpar em estudos de solubilidade de uma série homóloga de esteres em vários solventes diferentes

(p.ex. hexano, óleo de silicone, hexano+água e óleo de silicone+água) mas não explicam o porque deste fenómeno. Kowalska⁽⁹⁶⁾, também observou através de medidas de solubilidade em séries homólogas de ácidos n-dicarboxílicos e fenil-álquil-carbinois e tentou por aproximações semi-quantitativas explicar tais fenómenos baseados na contribuição aditiva de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos influenciando sobre o potencial químico destas séries homólogas. Nesta tese foi observada oscilações par-ímpar na energia livre de transferência álcool/micelas (SDS), mas não há uma explicação para este fenómeno. Para os dados obtidos pela equação empírica de Treiner⁽³⁰⁾ não se observou estas oscilações em $\Delta_{trs}G^0$, isto se deve ao fato da menor sensibilidade nas medidas de CMC pela técnica UV em relação a técnica calorimétrica usada no modelo de separação de pseudo-fase.

- nesta tese observou-se uma descontinuidade nos valores de $\Delta_{trs}H^0$ e $T\Delta_{trs}S^0$ para metanol e etanol, sendo que a partir do 1-propanol há uma tendência linear com o aumento do grupo $-CH_2$ do álcool. Esta descontinuidade é abordado por Abraham⁽⁹⁴⁾, mas envolvendo outro sistema de séries homólogas, como a transferência de álcoois da fase de líquido puro para-a fase aquosa. Para este fenómeno também não se tem uma explicação fundamentada.

- a entalpia de interação dos álcoois etanol, 1-BuOH, 1-HeOH e 1-OctOH com suspensões de Sc é negativa em valor absoluto e aumenta do etanol para 1-OctOH (tab. 3.7 e fig.3.7.2), ou seja o processo é entalpicamente favorecido. No entanto, quanto ao fato destes álcoois penetrarem ou não na membrana celular deste microorganismo seria necessário estudos mais detalhados para se explicar estas evidências.

REFERÊNCIAS:

1. Tanford, C., *"The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes"*, 2 ed., Wiley-Interscience publication: New York, 1973.
2. Linfield, W. M., *"Anionic surfactants"*, ed. Linfield, W. M., vol. 7, parte I, cap.4, Marcel Dekker, Inc.: New York, 1976.
3. Fendler, J. H., *"Membrane mimetic chemistry"*, John Wiley & Sons., Inc.: New York, 1982.
4. Ferreira, A. B. H., *"Novo dicionário Aurélio da língua portuguesa"*, 2 ed., editora nova fronteira S.A.: Brasil, 1986.
5. Berthod, A., Dorsey, J. G., *Analisis*, 1988, 16(2), 75-89.
6. Fendler, J. H., *"Catalysis in micellar and macromolecular systems"*, Academic Press: New York, San Francisco, London, 1975.
7. *Pure Appl. Chem.*, 1972, 31, 577-638.
IUPAC: division of physical chemical. Manual of symbols and terminology for physical chemical quantities and units.
8. Adamson, W. A., *Physical chemistry of surfaces*, 4 ed., Wiley Interscience publication, John Wiley & Sons.: New York, 1982.
9. Garcia, M. E. D., Sanz-Medel, A., *Talanta*, 1986, 33(3), 255-264.
10. Almgren, M., Swarup, S., *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 876-881.
11. Singer, S.J., Nicolson, G. L., *Science*, 1972, 175, 720-731.
12. Gogarty, W. B., *U. S. P.* 3 495 661, 1970.
13. Bunton, C. A., Ohmenzetter, K., Sepulveda, L., *J. Phys. Chem.*, 1977, 81(21), 2000-2004.

14. Sekhan, B. S., Randhawa, R., Singh, R., *J. Indian. Chem.*, 1987, 64, 566-568.
15. Mc.Bain, J. W., Salmon, C. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, 42, 426.
16. Kauzmann, W., "*Advances in Protein Chemistry*", 1959, 14, 1-63.
17. Leo, A., Hansch, C., Elkins, D., *Chem. Rev.*, 1971, 71(6), 525-554.
18. Nernst, W., *Z. Phys. Chem.*, 1891, 8, 110 citado em (17).
19. Beezer, A. E., Gooch, C. A., Hunter, W. H., Volpe, P. L. O., *J. Pharm. Pharmacol.*, 1987, 32, 774-779.
20. Bolles, T. F., Drago, R. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87(22), 5015-5019.
21. Griffin, W., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1949, 1, 311, citado em (17).
22. Cutler, S. G., Meares, P., Hall, D. G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1978, 74, 1758.
23. Leser, M. E., *J. Chim. Phys.*, 1987, 84(9), 1113-1118.
24. Higuchi, T., Davis, S. S., *J. Pharm. Sci.*, 1970, 59(10), 1376-1383.
25. Odberg, L., Svens, B., Danielsson, I., *J. Colloid Interface Sci.*, 1972, 41, 298.
26. Stenius, P., *Acta Chem. Scand.*, 1973, 27, 3897, citado em (25).
27. Friberg, S., *Advances in Liquid Crystals*, ed. Brown, G. H., vol.3, Academic Press: New York, 1978.

28. De Lisi, R., Liveri, V. T., *Gazz. Chim. Ital.*, 1983, 113, 371-379.
29. Spiegel, M. R., "Manual de fórmulas e tabelas matemáticas", coleção Schaum, McGraw-Hill: New York, 1973.
30. Treiner, C., *J. Colloid Interface Sci.*, 1983, 93(1), 33-42.
31. Abu-Hamdiyyah, M., *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 1345-1349.
32. Herzfeld, S. H., Corrin, M. L., Harkins, W. D., *J. Phys. & Colloid Chem.*, 1950, 54, 271.
33. Aveyard, R., Lawrence, A. S. C., *Trans. Faraday Soc.*, 1964, 60, 2265-2278.
34. Shirahama, K., Kashiwabara, T., *J. Colloid Interface Sci.*, 1971, 36(1), 65-70.
35. Hayase, K., Hayano, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1977, 50(1), 83-85.
36. Spink, C. H., Stedwell, R. E., *J. Phys. Chem.*, 1980, 50(1), 83-85.
37. Treiner, C., Chattopadhyay, A. K., Bury, R., *J. Colloid Interface Sci.*, 1985, 104(2), 569-578.
38. Bury, R., Treiner, C., *J. Colloid Interface Sci.*, 1985, 103(1), 1-10.
39. Johnson, I., Olofsson, G., *J. Colloid Interface Sci.*, 1987, 115(1), 56-64.
40. Hetú, D., Roux, A. H., Desnoyers, J. E., *J. Solution Chem.*, 1987, 16(2), 529-554.
41. De Lisi, R., Milioto, S., *J. Solution Chem.*, 1988, 17(3), 245-265.

42. Jorge, R. A., *"Troca iônica entre pectinatos de alumínio e nitratos de cálcio, mangânes, zinco, cobre e ferro(II) em solução aquosa"*, tese de doutorado, IQ-UNICAMP, 1985.
43. Koch, W. F., Bigg, D. L., Dieh, H., *Talanta*, 1975, 22, 637-640.
44. Hayashi, S., Ikeda, S., *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 744-751.
45. Mazer, N. A., Olofsson, G., *J. Phys. Chem.*, 1982, 86, 4584-4593.
46. Abu-Hamdlyyah, M., El-Danabe, C. M., *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 5443-5448.
47. *"Handbook of chemistry and physics"*, 67 ed., 1986-1987, CRC Press. Weast: New York, 1986-1987.
48. Marcus, Y., Glikberg, S., *Pure Appl. Chem.*, 1985, 57(6), 855-864.
49. Vogel, A. I., *"Practical Organic Chemistry"*, 3 ed., Longman: London, 1962.
50. Meites, L., *"An introduction to chemical equilibrium and kinetics"*, vol.1, 1 ed., Pergamon Press: New York, 1983.
51. Beezer, A. E., Volpe, P. L. O., Miles, R. J., Hunter, W. H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1986, 82, 2929-2932.
52. Beezer, A. E., Volpe, P. L. O., Lima, M. C. P., Hunter, W. H., *J. Solution Chem.*, 1986, 15(4), 341.
53. Volpe, P. L. O., *"Estudo termodinâmico da interação de íons lantanídeos (III) e ânions cloreto em N,N-Dimetilacetamida"*, tese de doutorado, IQ-UNICAMP 1978.
54. Calvet, E., *"Experimental Thermochemistry"*, vol.1, ed. Rossini, F. D., Interscience: New York, 1956.

55. Benzinger, T. H., "A Laboratory manual of analytical methods of protein chemistry", vol.5, eds. Alexander, P., Lundgren, H. P., Pergamon Press: Oxford, 1969.
56. Wadso, I., *Acta Chem. Scand.*, 1968, 22, 927-937.
57. Skinner, H. A., "Biochemical microcalorimetry", ed. Brow, H. D., Academic Press: New York e London, 1969.
58. Beezer, A. E., "Biological microcalorimetry", Academic Press: London, New York e San Francisco, 1980.
59. *Manual do sistema calorimétrico LKB-8700*, LKB produkter A.B. Bromma, Suécia.
60. Herington, E. F. G., *Pure Appl. Chem.*, 1974, 40, 392.
61. Gunn, S. R., *J. Chem. Thermodyn.*, 1970, 2, 535.
62. Hill, J. O., Djelund, G., Wadso, I., *J. Chem. Thermodyn.*, 1969, 1, 111-116.
63. Irving, R. J., Wadso, I., *Acta Chem. Scand.*, 1964, 18, 195-201.
64. Djelund, G., Wadso, I., *Acta Chem. Scand.*, 1967, 21, 1838.
65. Sunner, S., Wadso, I., *Science Tools*, 1966, 13, 1.
66. Vanderzee, C. E., King, D. L., *J. Chem. Thermodyn.*, 1972, 4, 675.
67. Simoni, J. A., "Termoquímica de adutos entre N,N-Dimetilacetamida e hatetos de zinco, cádmio e mercúrio (II)", tese de mestrado. IQ-UNICAMP 1978.
68. Rolim, G. L., "Termodinâmica da interação do cloreto de zinco com N,N-Dimetilacetamida em 1,2-dicloroetano", tese de mestrado. IQ-UNICAMP 1987.

69. Ray, A., Némethy, G., *J. Phys. Chem.*, 1971, 75(6), 804-808.
70. Oakenfull, D., Fenwick, D. E., *Aust. J. Chem.*, 1977, 30, 748-750.
71. Hallén, D., Nilsson, S. O., Rothschild, W., Wadso, I., *J. Chem. Thermodyn.*, 1986, 18, 429-442.
72. Alexander, D. M., Hill, D. J. T., *Aust. J. Chem.*, 1969, 22, 347-356.
73. Larsen, J. W., Tepley, L. B., *J. Colloid Interface Sci.*, 1975, 53, 332.
74. Aveyard, R., Mitchell, D. L., *Trans. Faraday Soc.*, 1969, 65, 2645.
75. Krishnan, C. V., Friedman, H. L., *J. Phys. Chem.*, 1969, 73(5), 1572-1580.
76. Frank, H. S., Evans, M. W., *J. Chem. Phys.*, 1945, 13, 507.
77. Goddard, E. D., Pethica, B. A., *J. Chem. Soc.*, 1951, 3, 2659-2663.
78. Matijevic, E., Pethica, B. A., *Trans. Faraday Soc.*, 1958, 54, 587.
79. Pilcher, G., Jones, M. N., Espada, L., Skinner, H. A., *J. Chem. Thermodyn.*, 1969, 1, 381-392.
80. Eatough, D. J., Rehfeld, S. J., *Thermochim. Acta*, 1971, 2, 443-456.
81. Fisher, L. R., Oakenfull, D. G., *Chem. Soc. Rev.*, 1977, 6, 25-43.
82. Pradhan, P. C., Sinha, B., *Indian J. Chem., Sect. A*, 1987, 26, 691-692.

83. Ionescu, L. G., Ramanesco, L. S., Nome, F., *Surfactants in solution*, vol. 2, ed. Mittal, K. L., Lindman, B., Plenum Publishing Corporation: New York, 1984.
84. Rao, I. V., Ruckenstein, E., *J. Colloid Interface Sci.*, 1986, 113(2), 375-387.
85. Nishikido, N., Moroi, Y., Uehara, H., Matuura, R., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1974, 47(11), 2634-2638.
86. De Lisi, R., Liveri, V. T., Castagnolo, M., Inglese, A., *J. Solution Chem.*, 1986, 15(1), 23-54.
87. Cratin, P. D., *Industrial Eng. Chem.*, 1968, 60(2), 14-19.
88. Beezer, A. E., Hunter, W. H., *J. Medicinal Chem.*, 1983, 26(5), 757-759.
89. Williams, R. J., Phillips, J. N., Mysels, K. J., *Trans. Faraday Soc.*, 1955, 51, 728-737.
90. Shinoda, K., Nakagawa, T., Tamamushi, B., Isemura, T., *"Colloidal Surfactants"*, 2 ed., ed. Loebel, E. M., Academic Press: New York e London, 1963.
91. Hayase, K., Hayano, S., Tsubota, H., *J. Colloid Interface Sci.*, 1984, 101(2), 336-343.
92. De Lisi, R., Genova, C., Liveri, V. T., *J. Colloid Interface Sci.*, 1983, 95(2), 428-434.
93. Treiner, C., *J. Colloid Interface Sci.*, 1982, 90(2), 444-453.
94. Abraham, M. H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1984, 80, 153-181.
95. Yalkowsky, S. H., Flynn, G. L., Slunick, T. G., *J. Pharm. Sci.*, 1972, 61(6), 852-857.
96. Kowalska, T., *Fett.Seifen.Anstrichm.*, 1984, 86(6), 239-243.