

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**TERMODINÂMICA DE MICELIZAÇÃO DE
ALQUILGLICOSÍDEOS EM H₂O E EM D₂O**

ALUNO: RODRIGO GIATTE ANGARTEN

ORIENTADOR: PROFESSOR DR. WATSON LOH

**CAMPINAS
SETEMBRO DE 2007**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

An42t Angarten, Rodrigo Giatte.
Termodinâmica de micelização de alquilglicosídeos em H₂O e em D₂O / Rodrigo Giatte Angarten. – Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Watson Loh.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Alquilglicosídeos. 2. Calorimetria. 3. Efeito isotópico. 4. Surfactantes. I. Loh, Watson. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Thermodynamics of micellization of alkylglucosides in H₂O and D₂O

Palavras-chaves em inglês: Alkylglucosides, Calorimetry, Isotopic effect, Surfactants

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: Prof. Dr. Watson Loh (orientador), Prof. Dr. Omar El Seoud (DQ-USP), Prof. Dr. Paulo de Tarso Vieira e Rosa (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 25/09/2007

Dedico esta conquista às pessoas que mais amo:

Meus pais, Mercedes e José Paulo Angarten, por terem me ensinado as coisas mais valiosas desta vida;

Meu irmão, Vitor, que apesar da distância, sempre está em meus pensamentos;

*“Se enxerguei mais longe que outros homens
é porque me apoiei nos ombros de gigantes”*

Issac Newton

Agradecimentos

- Especialmente ao Prof. Dr. Watson Loh pela orientação, dedicação e incentivo durante a realização deste trabalho;

- Aos professores doutores Edvaldo Sabadini, José Alencar de Simoni (Cajá) e Paulo de Tarso Vieira e Rosa pelas discussões e pelas contribuições a este trabalho;

- Ao Sr. Yoshimi Ishiki pela confiança, por ter moldado meu perfil profissional e por ter participado na escolha do tema deste trabalho;

- Aos colegas de laboratório (Liliam, Juliana, Alexandre, Maira, Anna, Rodrigo, Thiago, Daniela, Maíra, Rogério, Fernanda Egídio, Fernanda Simplício, Vanessa e Déia) que me aturaram durante este período;

- James Hetfield, André Olbrich, Dani Filth, Tom Araya, John Petrucci, Kiko Loureiro, Bruce Dickinson, Ozzy Osbourne, Tommy Iommi, Raul Seixas, Elvis Presley, Dimebag Darrel, Andreas Kisser, Ludwig van Beethoven, entre outros, cujas obras sempre me acompanharam durante a elaboração deste trabalho.

- Capes, CNPq e Fapesp pelo fomento.

Curriculum Vitae

Rodrigo Giatte Angarten

R. Dr. Oswaldo Cruz, 763
Cep: 13330-000
B. Cidade Nova / Indaiatuba-SP
E-mail: angarten@yahoo.com
Telefones (0XX19) 91034336

Nascimento: 15/08/1980
Nacionalidade: Brasileiro
Estado Civil: Solteiro

(0XX19) 38750779

Experiências Profissionais Relevantes

Empresa: Fersol Indústria e Comércio SA

Principais atividades exercidas: Desenvolvimento de formulações de atividade biológica tanto para aplicação agroquímica quanto residencial e veterinária. Sínteses e otimizações de processos de moléculas com atividade biológica. Avaliação de ensaios toxicológicos dos produtos e busca de insumos de menor impacto ao meio ambiente e à saúde humana. Discussão de projetos de novos produtos tanto com a área comercial quanto área aplicativa.

Período: Janeiro 2007 -

Empresa: Lambra Produtos Químicos

Principais atividades exercidas: Desenvolvimento de blends tensoativos para a indústria agroquímica. Contatos e visitas a clientes para discussão da performance de produtos em desenvolvimento ou já em linha de produção. Acompanhamento e aprimoramento de processos industriais como reações químicas, filtração e destilação. Controle de qualidade de matérias primas e produtos finais.

Período: Setembro 2003 – Maio 2005

Formação Acadêmica

Mestrado:

Título: Termodinâmica de Micelização de Surfatantes Alquilglicosídeos em H₂O e em D₂O.

Período: março/2005 - Previsão de Conclusão: setembro/2007.

Orientador: Prof. Dr. Watson Loh

Instituição: IQ/UNICAMP, Campinas-SP

Graduação:

Bacharelado em Química, com atribuições Tecnológicas.
Período: março de 1999 a dezembro 2003
Instituição: IQ/ UNICAMP, Campinas-SP

Outras informações Acadêmicas**Estágio Docente - IQ/UNICAMP**

Responsável por auxiliar o professor e instruir a atividade de alunos de graduação de Química em aula, na prática de laboratório, no conceito teórico e na confecção de relatórios para o curso de Físico-Química Experimental - UNICAMP.
Período: Agosto 2006 - Dezembro 2006.

Participações em Congressos:

Angarten, R. G.; Loh, W.; "Calorimetric Study of Alkylglucoside Solutions", 2nd International Symposium on Calorimetry and Chemical Thermodynamic, São Pedro-SP, Brasil (04/2006).

Angarten, R. G.; Loh, W.; "Thermodynamics of Micellization of Alkylglucosides in H₂O and D₂O", 15th European Colloid and Interface Society (ECIS 2007), Genebra, Suíça (09/2007).

Iniciação Científica:

1- Estudo da formação de sistemas bifásicos para reciclagem de catalisadores a base de ródio (Rh²⁺) em reações de hidrogenação e hidroformilação de olefinas.

2- Metátese de olefinas catalisada por rênio (Re⁷⁺) impregnado em sílica-aluminas. Estudo da influência da acidez da matriz na atividade do catalisador.

Período: Janeiro 2001 – Agosto 2003. Bolsista CNPq durante dois (2) anos.

Orientador: Prof^a Dr. Regina Buffon.

Instituição: UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

Resumo

Termodinâmica de Micelização de Alquilglicosídeos em H₂O e em D₂O

Alquilglicosídeos (AG) são surfatantes não-iônicos totalmente provenientes de fontes naturais e renováveis, além de serem totalmente biodegradáveis e atóxicos.

Neste trabalho estudou-se a termodinâmica de micelização desta classe de surfatantes através das técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e titulação calorimétrica isotérmica (ITC), em função do número de átomos de carbono presentes em sua cadeia hidrofóbica e do número de unidades glicosídicas em sua parte polar. Estas propriedades foram determinadas em H₂O e em D₂O.

Para um mesmo AG, o aumento de temperatura implica em uma energia de Gibbs, $\Delta_{mic}G$, mais favorável à micelização. Com o aumento de temperatura, a variação de entalpia, $\Delta_{mic}H$, passa de positiva para negativa e o termo entrópico, $T\Delta_{mic}S$, perde sua contribuição para a micelização.

Quando comparados surfatantes de mesmo número de átomos de carbono na cadeia alquílica, mono e di-glicosídeos apresentam estritamente o mesmo comportamento termodinâmico. Heptilglicosídeo apresentou comportamento distinto dos demais surfatantes estudados, indicando que o ambiente químico no interior de sua micela é diferente.

Estudos da micelização nos dois solventes mostraram que a maior energia coesiva de D₂O, comparada a H₂O, implica numa maior contribuição entrópica ao processo de micelização, mas não altera significativamente a energia de Gibbs.

Abstract

Thermodynamics of Micellization of Alkylglucosides in H₂O and D₂O

Alkylglucosides (AG) are non-ionic surfactants obtained from natural raw materials, which are also totally biodegradable and non-toxic.

This study investigated the thermodynamics of their micellization using the techniques of differential scanning calorimetry (DSC) and isothermal titration calorimetry (ITC), for a series of homologues varying their alkyl chain lengths and number of glucoside units (one or two). Some studies were conducted in D₂O too, and compared with the results in H₂O.

As temperature increases, the micellization process becomes more favorable, as measured by a more negative $\Delta_{\text{mic}}G$. In parallel, the enthalpic contribution, $\Delta_{\text{mic}}H$, changes from positive to negative and the entropic term, $T\Delta_{\text{mic}}S$, reduces its positive value. These trends agree well with those reported for other families of surfactants.

When AGs of the same alkyl chain length are compared, mono and diglucosides display the same thermodynamic functions for micellization. Only for the heptyl homologue of the monoglucoside family, results are slightly out of the general trend observed for the other AG, possibly due to a different micelle structure being formed by this smaller surfactant.

Comparison of results obtained in D₂O with H₂O confirmed that the greater cohesive energy of the former leads to a larger entropic contribution to micellization, but with no significant change in the Gibbs energy values.

Índice

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1- Surfatantes	2
1.2- Alquilglicosídeos	4
1.3- Termodinâmica de Micelização	11
1.4- Efeito Isotópico: H ₂ O x D ₂ O.....	13
1.5- Bibliografia	14

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

2- Objetivos.....	18
-------------------	----

CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1- Materiais	20
3.2- Calorímetros de Titulação	20
3.3- Calorímetro de Varredura de Alta Sensibilidade.....	24
3.4- Metodologia	25
3.5- Bibliografia	35

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Propriedades Termodinâmicas de Micelização dos AGs	37
4.2- Efeito do Número de Átomos de Carbono Alquílicos e de Unidades Glicosídicas da Parte Polar	41
4.3- ITC x HD-DSC	50
4.4- Surfatantes Alquilglicosídeos x Etoxilados	52
4.5- Efeito Isotópico: H ₂ O x D ₂ O	53
4.6-Bibliografia.....	57

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO

5- Conclusão.....	59
-------------------	----

CAPÍTULO 6- APÊNDICE

6- Apêndice	61
-------------------	----

Lista de Abreviaturas

AGs	Alquilglicosídeos
APG.....	Alquilpoliglicosídeo
C ₁	concentração na seringa
cmc.....	(concentração micelar crítica)
CmGn.....	alquilglicosídeo
com <i>m</i> átomos de carbono na cadeia alquílica e <i>n</i> unidades glicosídicas	
cmt	temperatura micelar crítica
CiEj	surfatante etoxilado com <i>i</i>
átomos de carbono na cadeia alquílica e <i>j</i> unidades de óxido de etileno	
Cp	capacidade calorífica
HS - DSC	calorimetria diferencial de varredura de alta sensibilidade
ITC.....	calorimetria de titulação isotérmica
RMN	ressonância magnética nuclear
$\Delta_{dil}H$	variação da entalpia de diluição
$\Delta_{mic}Cp$	variação da capacidade calorífica de micelização
$\Delta_{mic}H$	variação da entalpia de micelização
$\Delta_{mic}H_{obs}$	variação da entalpia de micelização observada
$\Delta_{mic}G$	variação de Energia de Gibbs de micelização
$\Delta_{mic}S$	variação da entropia de micelização
$\Delta(\Delta_{mic}G_{CH2})$	variação
da energia de Gibbs de micelização por grupo metileno	
$\Delta(\Delta_{mic}H_{CH2})$	variação da entalpia de micelização por grupo metileno
$\Delta(T\Delta_{mic}S_{CH2})$	variação da entropia de micelização por grupo metileno

$\Delta(\Delta_{\text{mic}}G_G)$ variação da energia de Gibbs de micelização por grupo glicosídeo
 $\Delta(\Delta_{\text{mic}}H_G)$ variação da entalpia de micelização por grupo glicosídeo
 $\Delta(T\Delta_{\text{mic}}H_G)$ variação da entropia de micelização por grupo glicosídeo
 $\Delta(\Delta_{\text{mic}}C_{p\text{CH}_2})$ variação da capacidade calorífica de micelização por número de átomos de carbono da cadeia alquílica
 $\Delta(\Delta_{\text{sol}}C_{p\text{CH}_2})$ variação da capacidade calorífica de solução por número de átomos de carbono da cadeia alquílica

Lista de Tabelas

Tabela 1.1- Classificação dos surfatantes segundo a natureza de sua parte hidrofílica.	3
Tabela 3.1- Surfatantes AGs utilizados neste trabalho.	20
Tabela 3.2- Densidade da solução de 0,6352g de C ₇ G ₁ em 2,2009g de água em função da temperatura.....	30
Tabela 4.1- Valores de cmc expressa em 10 ⁻³ mol kg ⁻¹ a 25°C de AGs.....	38
Tabela 4.2- Contribuição de cada unidade metileno da cadeia alquílica e de cada unidade glicosídica para a energia livre de Gibbs, para entalpia e para entropia de micelização de surfatantes AGs em H ₂ O, assim como a estimativa do seu erro.....	43
Tabela 4.3- Valores de cmc, em mol kg ⁻¹ , a 25°C de surfatantes AGs e etoxilados.....	52

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Representação genérica de surfatante. O círculo representa a parte hidrofílica, enquanto que os segmentos de retas interligados representam a parte hidrofóbica do surfatante.....	2
Figura 1.2a: Ilustração, fora de escala, do enriquecimento da concentração de surfatante na interface.....	2
Figura 1.2b: Ilustração, fora de escala, do agregado (micela) formado.....	2
Figura 1.3- Representação genérica de um alquilglicosídeo. “X” assume comumente valores de 0 a 2, enquanto que “R” é uma cadeia alquílica.....	4
Figura 1.4-Diagramas de fases de dois exemplos de AGs. Temperatura tem pouca influência na estrutura/tamanho do agregado dentro de uma fase específica.	6
Figura 1.5- Esboço do Diagrama de fases binário de surfatante etoxilado em água. Fases variam com a composição e a temperatura. L_1 = solução isotrópica; H_1 = fase hexagonal; V_1 = cúbica (bicontínua); L_α = fase lamelar; L_2 = solução isotrópica; 2ϕ = duas fases.....	7
Figura 1.6- Variação da conformação dos grupos de óxido de etileno com a variação da temperatura. A conformação anti-gauche-anti possui menor energia e é mais polar do que a conformação anti-anti-anti.....	7
Figura 1.7- Diagrama de fases para várias proporções diferentes de C_9G_1 e $C_{10}G_1$	9
Figura 1.8-exemplos de α e β alquilglicosídeos.....	10
Figura 3.1- Representação esquemática dos componentes e do interior do calorímetro Microcal VP-ITC.....	22

Figura 3.2a- Representação esquemática do Thermometric TAM 2277.....	23
Figura 3.2b- representação esquemática do modo que a cela, as termopilhas e o banho termostatisado estão acomodados no Thermometric TAM 2277.....	23
Figura 3.3A- Gráfico potência x tempo para um típico experimento de titulação calorimétrica no Microcal VP-ITC de surfatante em água. Cada pico neste gráfico é referente à diluição de uma alíquota da solução de tensoativo à cela contendo solvente.....	27
Figura 3.3B- Entalpograma típico para titulação calorimétrica de um surfatante.....	27
Figuras 3.4- Ilustrações das definições de cmc onset (3.4A) e de cmc pela derivada $d\Delta H/dC$ (3.4B).....	29
Figura 3.5- Representação esquemática da dependência da formação de agregados surfatantes em água com sua concentração e com a temperatura.....	32
Figura 3.6- Experimentos de HS-DSC realizados para o C_9G_1 em três concentrações diferentes.....	34
Figura 4.1- Titulação calorimétrica (Microcal VP-ITC) em várias temperaturas para o $C_{10}G_2$ em H_2O	37
Figura 4.2A –Cmc do $C_{10}G_2$ em função da temperatura.....	39
Figura 4.2B- Variação das funções termodinâmicas com a temperatura para o $C_{10}G_2$	39
Figura 4.3A- Variação de $\Delta_{mic}G$ em função do número de carbonos na cadeia alquílica e da temperatura em H_2O	41

Figura 4.3B- Variação de $\Delta_{mic}H$ em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica e da temperatura em H_2O	41
Figura 4.3C- Variação de $T\Delta_{mic}S$ em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica e da temperatura em H_2O	42
Figura 4.4A- Contribuição de cada unidade metileno da parte hidrofóbica nas funções termodinâmicas de micelização dos AGs.....	46
Figura 4.4B- Contribuição de cada unidade glicosídica da parte hidrofílica nas propriedades termodinâmicas de micelização dos AGs.....	46
Figura 4.5A- Ilustração do modelo de incorporação de água na lamela de C_8G_1	48
Figura 4.5B- Ilustração da provável incorporação de água na lamela de C_8G_2	48
Figura 4.6- $\Delta_{mic}C_{pCH_2}$ para surfatantes C_mG_1 e C_mG_2 na faixa de temperatura de 15 a 65° C.....	49
Figura 4.7A- Resultados de cmc e cmt para o C_8G_1	50
Figura 4.7B- Resultados de cmc e cmt para o C_9G_2	50
Figura 4.8A- Curvas de DSC obtidas para o C_9G_1	51
Figura 4.8B- Curvas de HS-DSC obtidas para o C_9G_1	51
Figura 4.9- $\Delta_{mic}H$ x temperatura para surfatantes AGs.....	53
Figura 4.9B- $\Delta_{mic}H$ x temperatura para surfatantes etoxilados	53
Figura 4.10A- Comparação entre os valores de cmc em $mol\ kg^{-1}$ para o C_9G_1 em H_2O e em D_2O	55
Figura 4.10 B- Comparação entre os valores de cmc em fração molar para o C_9G_1 em H_2O e em D_2O	55
Figura 4.10C – Valores de $\Delta_{mic}G$, $\Delta_{mic}H$ e $T\Delta_{mic}S$ em H_2O e em D_2O obtidos para o C_9G_1	55

Figura 4.11A- Comparação do $\Delta_{mic}G$ em H_2O e em D_2O em função do número de carbonos da cadeia alquílica do surfatante.....	57
Figura 4.11B- Comparação do $\Delta_{mic}G$ em H_2O e em D_2O em função do número de carbonos da cadeia alquílica do surfatante. As medidas foram realizadas em $25^\circ C$	57
Figura 6.1- Titulação calorimétrica, em H_2O , para o C_7G_1 em várias temperaturas.....	61
Figura 6.2- Variação da cmc para o C_7G_1 , em H_2O , em função da temperatura.....	61
Figura 6.3- Comportamento de $\Delta_{mic}G$, $\Delta_{mic}H$ e $T\Delta_{mic}S$, em H_2O , para o C_7G_1 em função da temperatura.....	61
Figura 6.4- Titulação calorimétrica, em H_2O para o C_8G_1 em várias temperaturas.....	62
Figura 6.5- Variação da cmc para o C_8G_1 , em H_2O , em função da temperatura.....	62
Figura 6.6- Comportamento de $\Delta_{mic}G$, $\Delta_{mic}H$ e $T\Delta_{mic}S$, em H_2O , para o C_8G_1 em função da temperatura.....	62
Figura 6.7- Titulação calorimétrica, em H_2O , para o C_8G_2 em várias temperaturas.....	63
Figura 6.8- Variação da cmc para o C_8G_2 , em H_2O , em função da temperatura.....	63
Figura 6.9- Comportamento de $\Delta_{mic}G$, $\Delta_{mic}H$ e $T\Delta_{mic}S$, em H_2O , para o C_8G_2 em função da temperatura.	63
Figura 6.10- Titulação calorimétrica, em H_2O , para o C_9G_1 em várias temperaturas.....	64

Figura 6.11- Titulação calorimétrica, em D ₂ O, para o C ₉ G ₁ em várias temperaturas.....	64
Figura 6.12- Variação da cmc e da cmt para o C ₉ G ₁ , em H ₂ O e em D ₂ O, em função da temperatura.....	64
Figura 6.13- Comportamento de $\Delta_{mic}G$, $\Delta_{mic}H$ e $T\Delta_{mic}S$, em H ₂ O e em D ₂ O, para o C ₉ G ₁ em função da temperatura.....	65
Figura 6.14- Titulação calorimétrica, em H ₂ O, para o C ₉ G ₂ em várias temperaturas.....	65
Figura 6.15- Variação da cmc e da cmt para o C ₉ G ₂ , em H ₂ O, em função da temperatura.....	65
Figura 6.16- Comportamento de $\Delta_{mic}G$, $\Delta_{mic}H$ e $T\Delta_{mic}S$, em H ₂ O, para o C ₉ G ₂ em função da temperatura.....	66
Figura 6.17- Titulação calorimétrica, em H ₂ O, para o C ₁₀ G ₂ em várias temperaturas.....	66
Figura 6.18- Variação da cmc para o C ₁₀ G ₂ , em H ₂ O, em função da temperatura.	66
Figura 6.19- Comportamento de $\Delta_{mic}G$, $\Delta_{mic}H$ e $T\Delta_{mic}S$, em H ₂ O, para o C ₁₀ G ₂ em função da temperatura.	67
Figura 6.20- Titulação calorimétrica, em H ₂ O, para o C ₁₁ G ₂ em várias temperaturas.....	67
Figura 6.21- Variação da cmc para o C ₁₁ G ₂ , em H ₂ O, em função da temperatura.....	67
Figura 6.22- Comportamento de $\Delta_{mic}G$, $\Delta_{mic}H$ e $T\Delta_{mic}S$, em H ₂ O, para o C ₁₁ G ₂ em função da temperatura.....	68
Figura 6.23- Titulação calorimétrica, em H ₂ O, para o C ₁₁ G ₂ em várias temperaturas.....	68

Figura 6.24- Variação da cmc para o $C_{12}G_2$, em H_2O , em função da temperatura.....	68
Figura 6.25- Comportamento de $\Delta_{mic}G$, $\Delta_{mic}H$ e $T\Delta_{mic}S$, em H_2O , para o $C_{12}G_2$ em função da temperatura.....	69
Figura 6.26- Titulação calorimétrica, em D_2O , para o C_8G_1 a $25^\circ C$	69
Figura 6.27- Titulação calorimétrica, em D_2O , para o C_8G_2 a $25^\circ C$	69
Figura 6.28- Titulação calorimétrica, em D_2O , para o C_9G_2 a $25^\circ C$	70
Figura 6.29- Titulação calorimétrica, em D_2O , para o $C_{10}G_2$ a $25^\circ C$	70
Figura 6.30- Titulação calorimétrica, em D_2O , para o $C_{11}G_2$ a $25^\circ C$	70
Figura 6.31- Comparação, a $25^\circ C$, do $\Delta_{mic}G$ em H_2O e em D_2O em função do número de carbonos da cadeia alquílica do surfatante.....	71
Figura 6.32- Comparação, a $25^\circ C$, do $\Delta_{mic}G$ em H_2O e em D_2O em função do número de carbonos da cadeia alquílica do surfatante.....	71
Figura 6.33- Comparação, a $25^\circ C$, do $\Delta_{mic}G$ em H_2O e em D_2O em função do número de carbonos da cadeia alquílica do surfatante	71

I – INTRODUÇÃO

1.1- SURFATANTES

Surfatantes são substâncias anfifílicas que possuem em sua estrutura química uma parte polar (hidrofílica) e outra apolar (hidrofóbica), como mostra a Figura 1.1.

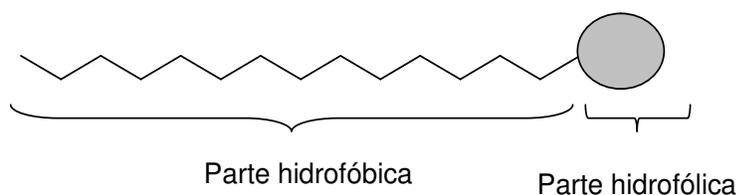


Figura 1.1 - Representação genérica de tensoativo.

Surfatante é derivado do termo Inglês “surface active agent” e em português é sinônimo de tensoativo. Quando dissolvido em água concentra-se na interface (Figura 1.2a) de modo que sua parte hidrofóbica minimize o contato com o solvente, implicando na diminuição da tensão superficial da solução. Acima de determinada concentração (concentração micelar crítica – cmc), os surfatantes formam agregados denominados micelas. (Figura 1.2b).

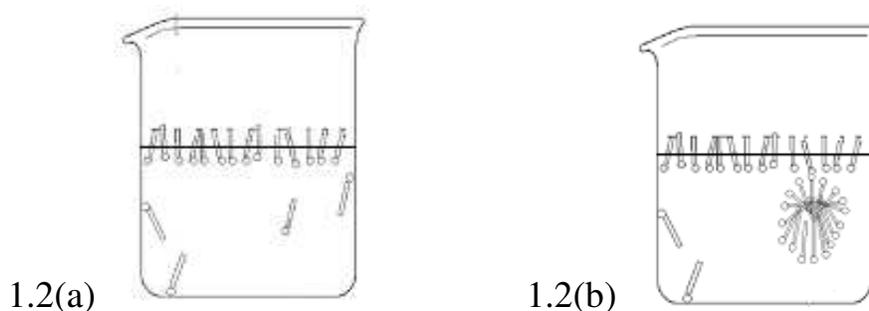


Figura 1.2a: Ilustração, fora de escala, do aumento da concentração de surfatante na interface. Figura 1.2b: Ilustração, fora de escala, do agregado (micela) formado.

Além do número de átomos de carbono na cadeia alquílica, e de sua estrutura, a natureza da parte hidrofílica é o que determina propriedades ao surfatante. A Tabela 1.1 mostra como os surfatantes são classificados.

Tabela 1.1- Classificação dos surfatantes segundo a natureza de sua parte hidrofílica.

Classificação	Comportamento em água	Exemplo
Surfatante aniônico	Ioniza-se com carga negativa.	Alquilsulfato de sódio $R-SO_4^- Na^+$
Surfatante catiônico	Ioniza-se com carga positiva.	Brometo de alquilamônio $R-NH_4^+ Br^-$
Surfatante anfótero (zwitteriônico)	Pode apresentar tanto carga negativa quanto positiva, dependendo do pH da solução.	Alquilcarboxibetaínas $R_1N^+R_2R_3CH_2COO^-$
Surfatante não-iônico	Tensoativo não apresenta carga elétrica.	Alquilpolietoxilados $R-(CH_2-CH_2-O)_nH$

Há também outras duas classes de tensoativos, as quais não podem ser classificadas da maneira apresentada na Tabela 1.1. Surfatantes siliconados e organofluorados diferenciam-se dos demais surfatantes não pela carga que a parte hidrofílica apresenta, mas sim pelo fato de átomos de silício e flúor, respectivamente, comporem sua cadeia apolar. Estes últimos tensoativos caracterizam-se por sua baixíssima energia coesiva e por serem praticamente insolúveis em água.

Os tensoativos são utilizados em praticamente todos os segmentos industriais. São empregados na indústria de alimentos, agroquímica, higiene e limpeza, fármacos, entre outros.¹

1.2- ALQUILGLICOSÍDEOS

Os alquilglicosídeos (AGs) são tensoativos não-iônicos, que possuem em sua parte hidrofóbica uma cadeia alquílica tipicamente de 8 a 22 carbonos, linear ou ramificada, e em sua parte hidrofílica uma ou mais unidades de glicose. A parte hidrofílica pode estar ligada à parte hidrofóbica tanto em conformações α , axial, quanto β , equatorial. A presença de uma ou mais unidades glicosídicas os classificam como “sugar based surfactants”, ou então “polyhydroxy surfactants”.^{2, 3}

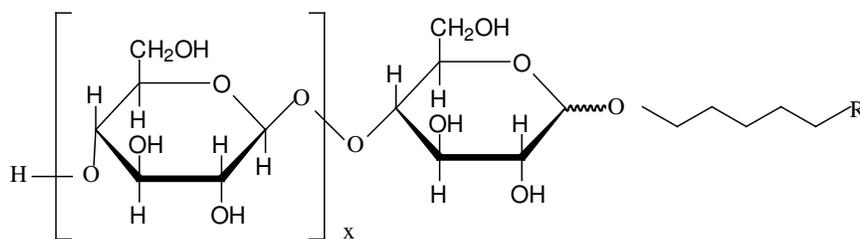


Figura 1.3- Representação genérica de um alquilglicosídeo. “X” assume comumente valores de 0 a 2, enquanto que “R” é uma cadeia alquílica.

A abreviação C_mG_n é comumente utilizada para designar os surfatantes glicosídeos, onde m e n são, respectivamente, o número de átomos de carbono da cadeia alquílica e o número de unidades glicosídicas da molécula. AGs são totalmente biodegradáveis e não tóxicos, além de serem obtidos a partir de matérias primas renováveis, amido (milho ou batata) e álcoois graxos (coco),⁴

podendo ser uma alternativa para os tensoativos derivados do petróleo (poliglicoléteres). Tais características os classificam como “green surfactants”.

1.2.1- BREVE HISTÓRICO

Embora Fisher⁵ tenha discutido a alquilação da glicose no século XIX, os alquilglicosídeos foram sintetizados apenas em 1938 por Noller e Rockwell.⁶

Os primeiros trabalhos sobre suas propriedades físico-químicas datam da década de 1950.^{7,8} Somente a partir do fim dos anos 1980 é que esta classe de tensoativo passou ter presença expressiva dentre as publicações acadêmicas, quando sua produção industrial passou a ser economicamente viável.⁹ Nos últimos 10 anos foram registradas centenas de patentes envolvendo alquilglicosídeos, principalmente em formulações de detergentes e cosméticos pois apresentam boas propriedades dermatológicas.¹⁰

Produtos industriais, conhecidos como alquilpoliglicósídeos (APG), são misturas anoméricas de mono, di e triglicósídeos, com o comprimento da cadeia alquílica variável, de 8 a 22 átomos de carbonos, e de estrutura linear ou ramificada, saturada ou não, dependendo da matéria prima utilizada. Empresas como Henkel (sabonete líquido),¹¹ Clariant (agente de limpeza dermatológico),¹² Lamberti (agente de limpeza para tubos e paredes),¹³ Rhodia (emulsão dermatológica óleo/água),¹⁴ possuem patentes registradas sobre alquilglicosídeos. A empresa alemã Cognis¹⁵ possui linhas de produtos para indústria agroquímica e de cosméticos contendo AGs.

1.2.2-PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE AGs

Diagramas de Fases

Diagramas de fases binários de AGs em água são uma função praticamente apenas da concentração do surfatante, uma vez que os limites entre as fases são retas paralelas ao eixo da temperatura (Figura 1.4).

Através de resultados de medidas de RMN, Nilsson e colaboradores¹⁶ afirmam que esta insensibilidade é resultado da rígida conformação do anel glicosídico, cuja hidratação não se altera com a variação temperatura.

Diagramas de fases binários de tensoativos poliglicoléteres, derivados do óxido de etileno, apresentam comportamento bem distinto (Figura 1.5).

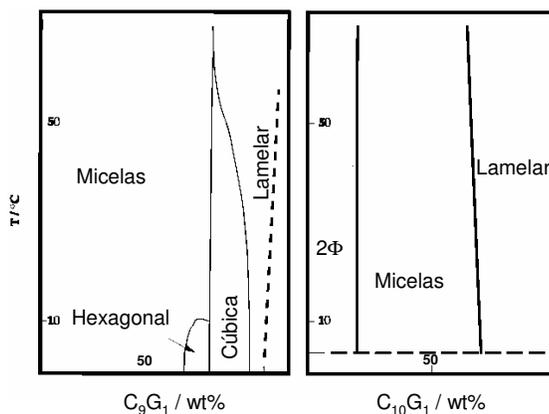


Figura 1.4-Diagramas de fases de dois exemplos de AGs. Reproduzido da referência 16.

Como pode ser observado na Figura 1.5 os limites entre as fases não são linhas paralelas, como as dos AGs, mas apresentam curvatura com o aumento da temperatura. Jonsson e colaboradores¹ atribuem esta sensibilidade à mudança de conformação da cadeia de óxido de etileno com a variação da

temperatura. Estes mesmos autores dizem que a conformação *anti-gauche-anti* da cadeia de óxido de etileno possui geometria que maximiza suas pontes de hidrogênio com a água e que o aumento da temperatura implica na mudança de conformação para *anti-anti-anti* levando à perda de intensidade das ligações de hidrogênio, conforme indicado na Figura 1.6.

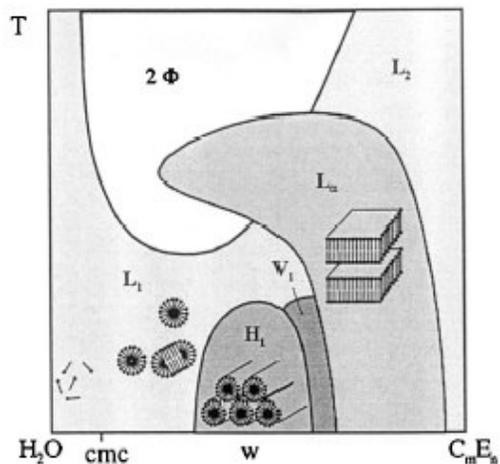


Figura 1.5- Esboço do Diagrama de fases binário de surfatante etoxilado em água. Onde L_1 é a solução isotrópica; H_1 é a fase hexagonal; V_1 é a cúbica (bicontínua); L_α é a fase lamelar; L_2 é a solução isotrópica; 2ϕ são duas fases. Reproduzido da referência 17.

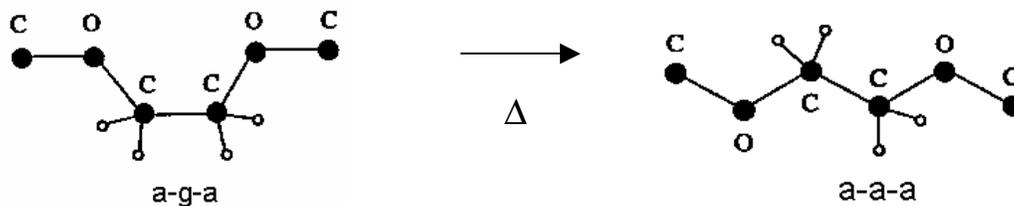


Figura 1.6- Variação da conformação dos grupos de óxido de etileno com a variação da temperatura.

Como pode ser observado no diagrama de fases para o $C_{10}G_1$ (Figura 1.4), ocorre segregação de fases a partir da cmc até aproximadamente 17% em massa de surfatante – uma fase mais rica e outra mais pobre em tensoativo. A fase mais diluída contém agregados discretos com um número de agregação estimado entre 200 e 400, enquanto que a fase mais concentrada possui agregados com número de agregação maior do que 600.¹⁶ A separação de fase na região de menor concentração foi interpretada como uma consequência da diluição de uma fase micelar bicontínua. De acordo com esta linha de raciocínio, esta fase bicontínua não pode ser diluída além de certo ponto por causa da barreira de energia associada ao aumento da curvatura do filme do surfatante com a diluição.¹⁶

Um estudo do sistema ternário $C_9G_1/C_{10}G_1/H_2O$ contribuiu para elucidar a segregação de fases do sistema binário $C_{10}G_2/H_2O$.¹⁸ Quando os surfatantes C_9G_1 e $C_{10}G_1$ são misturados em diferentes proporções, os correspondentes diagramas de fases apresentam uma progressão do diagrama do C_9G_1 para o do $C_{10}G_1$ com o aumento da região de duas fases e a diminuição da temperatura crítica com o do aumento da quantidade de decil-glicosídeo na mistura (Figura 1.7), apesar de haver fortes indícios de que existam micelas gigantes em ambas as fases. Uma possível explicação desta separação de fases é que uma das fases possui micelas gigantes ramificadas, enquanto a outra fase não possui, ou possui um número muito menor de micelas ramificadas.¹⁸

Ponto de Turvação

Ponto de turvação é a temperatura em que se inicia a separação de fases de uma solução micelar de um tensoativo em duas fases, uma fase mais rica e outra mais pobre em surfatante.

Beta-monoglicosídeos com nove ou menos átomos de carbono em sua cadeia alquílica não apresentam ponto turvação até 100 °C, enquanto que o $C_{10}G_1$ apresenta ponto de turvação a aproximadamente 10 °C, em concentrações logo após a cmc (vide figura 1.4) – conforme já discutido. Não há relatos de ponto de turvação em β -diglicosídeos. Estas observações da literatura de separação de fases em soluções de $C_{10,12}G_1$ em concentrações logo acima suas respectivas cmcs e homogeneidade em soluções de $C_{8-12}G_2$ na faixa de temperatura de 15 a 65 °C foram confirmadas por este trabalho.

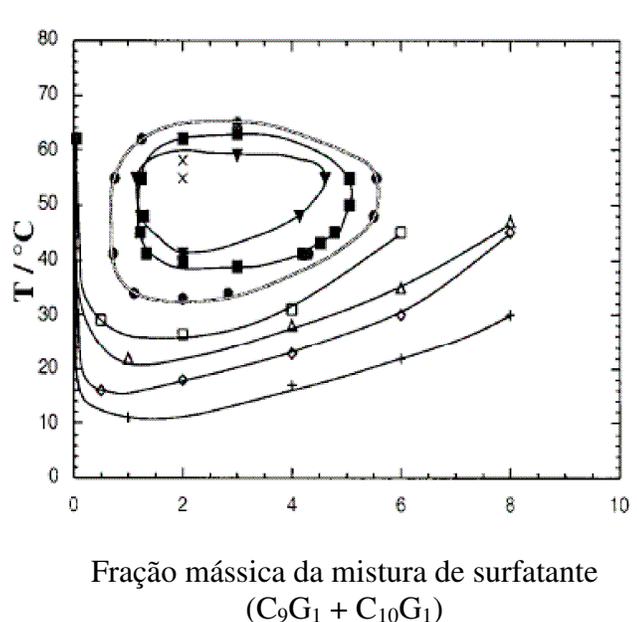


Figura 1.7- Diagrama de fases para várias proporções diferentes de C_9G_1 e $C_{10}G_1$. Os símbolos no diagrama representam a fração mássica de C_9G_1 em relação ao total de surfatante: + = 0,14, ◇ = 0,16, △ = 0,18, □ = 0,20, ● = 0,21, ■ = 0,22, ▼ = 0,225, e x = 0,23. Figura retirada da referência 18.

Conformação da ligação cadeia alquílica-glicose

Na natureza enzimas controlam a junção de unidades glicosídicas que são ligadas em conformação α (amido) ou β (celulose). Assim como do amido para a celulose os AGs sofrem alteração em suas propriedades com a alteração de um tipo de ligação para outra. Valores de cmc, temperatura Kraft, número de agregação e estrutura dos agregados e outras propriedades mudam dentre as duas conformações.^{8, 19-21}

Temperatura Kraft é a temperatura em que a concentração micelar crítica do tensoativo coincide com sua temperatura de cristalização. Segundo Nilsson e colaboradores²² os isômeros α -AGs, por causa de seu empacotamento favorecido, possuem maiores temperaturas Kraft, formando cristais mais estáveis do que os surfatantes β -AGs.

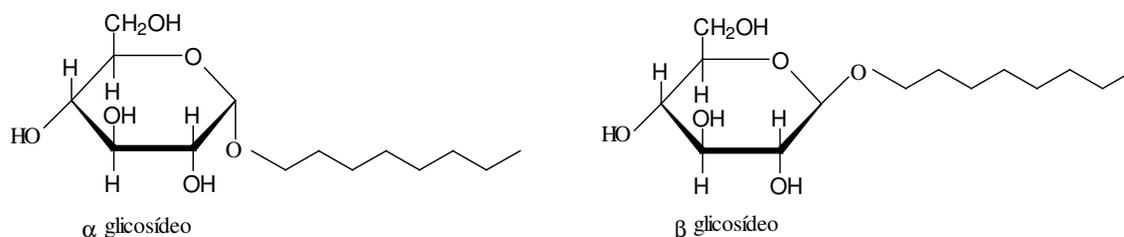


Figura 1.8- exemplos de α e β alquilglicosídeos.

Efeito da Adição de Eletrólitos Sobre Soluções de AGs

É sabido da literatura²³ que a cmc de surfatantes alquilglicosídeos apresenta pouca variação com a presença de eletrólitos, mesmo quando comparada à mesma propriedade de surfatantes etoxilados. Um estudo realizado por Zhang e colaboradores²³ revelou que o empacotamento das moléculas na interface ar-água não é afetada pela natureza do sal, uma vez que a alta hidratação da parte hidrofílica do AG dificulta a interação do eletrólito com a parte polar do surfatante. Uma outra interpretação para a insensibilidade

de AGs frente a presença de sal foi feita por Nilsson e colaboradores²², os quais afirmam que a rigidez do anel glicosídico dificulta a penetração do eletrólito na esfera de hidratação da parte polar do surfatante.

1.3- TERMODINÂMICA DE MICELIZAÇÃO

A micelização é um processo dirigido pela tendência do surfatante em reduzir o contato água-hidrocarboneto - efeito hidrofóbico²⁴ – resultado da anômala capacidade calorífica de transferência, muito positiva, de um soluto não-polar do meio hidrofóbico para a água. Frank e Evans²⁵ em 1945 propuseram o modelo “Iceberg”, o qual diz que a primeira camada de água ao redor do soluto não-polar é estruturada, como no gelo. O aquecimento da solução leva ao “descongelamento” deste bloco de gelo, proporcionando um aumento da entropia desta primeira camada de água e, conseqüentemente, ao aumento da capacidade calorífica, C_p , da solução

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad \text{(Equação 1.1)}$$

Os modelos mais recentes de efeito hidrofóbico^{26, 27} propõe que a água ao redor do soluto não polar não está “congelada”, mas sim maximiza suas pontes de hidrogênio, formando uma “cadeia dinâmica” ao redor do soluto não-polar.

Há vários trabalhos onde se descrevem a formação da micela como uma concomitância de eventos.^{30, 31}

Evans e Wennerstrom³⁰ interpretam a variação da Energia de Gibbs de micelização ($\Delta_{mic}G$) da seguinte maneira:

$$\Delta G_{mic} = \Delta G(HP) + \Delta G(\text{contato}) + \Delta G(\text{empacotamento}) + \Delta G(HG) \quad (\text{equação 1.2})$$

onde: $\Delta G(HP)$ representa a energia livre associada com a transferência da cadeia de hidrocarboneto da água para o ambiente hidrofóbico;

$\Delta G(\text{contato})$ representa a energia superficial atribuída ao contato solvente-hidrocarboneto, que é proporcional à área superficial da micela;

$\Delta G(\text{empacotamento})$ representa a contribuição, positiva, associada ao confinamento da cadeia hidrocarboneto no interior da micela e

$\Delta G(HG)$ representa a contribuição, positiva, associada com as interações dos grupos polares, incluindo efeito eletrostático e efeitos de conformação.

O potencial químico de um surfatante no agregado é dado por:

$$\mu_s^{\text{surfatante na micela, } \theta} = \mu_s^{\theta} + RT \ln a_s \quad (\text{equação 1.3})$$

Para surfatantes não-iônicos quando monômeros e agregados coexistem em equilíbrio, a atividade do surfatante livre, a_s , é igual à atividade do surfatante na forma micelar, a_{mic} . A energia de Gibbs padrão de formação micelar $\Delta_{mic}G^{\theta}$ representa a diferença de potencial entre um monômero na micela e o potencial químico do surfatante na solução diluída.

$$\begin{aligned} \Delta_{mic}G^{\theta} &= \mu_s^{\text{surfatante na micela, } \theta} - \mu_s^{\text{surfatante na forma de monômero, } \theta} \\ &= RT \ln a_{mic} + RT \ln fw - (RT/m) \ln (a_{mic}/m) \end{aligned} \quad (\text{equação 1.4 – referência 30})$$

Na equação 1.4 o número de agregação, m , é o número de moléculas de monômeros que formam a micela; fw é o coeficiente de atividade dos

monômeros em água. Assumindo um valor suficientemente alto para o número de agregação e admitindo um comportamento ideal para os monômeros em água, os segundo e terceiro termos da Equação 1.4 podem ser ignorados. Assim a equação que determina a variação da energia de Gibbs para um processo de micelização pode ser reduzida para:

$$\Delta_{\text{mic}}G^{\theta} = \mu_{\text{s surfatante na micela, } \theta} - \mu_{\text{s surfatante na forma de monômero, } \theta} = RT \ln a_{\text{mic}} \quad (\text{equação 1.5})$$

A equação 1.5 combinada com a equação de Gibbs-Helmholtz,

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_P = - \frac{\Delta H}{T^2} \quad (\text{equação 1.6, equação de Gibbs-Helmholtz})$$

leva à equação de van't Hoff:

$$\Delta_{\text{mic}}H^{\theta} = - RT \frac{\partial}{\partial T} \ln a_{\text{mic}} \quad (\text{equação 1.6})$$

com a qual é possível calcular a entalpia de micelização, desde que seja obtida a_{mic} em diferentes temperaturas. Neste trabalho é considerado que $a_{\text{mic}} \approx \text{cmc}$.

1.4- EFEITO ISOTÓPICO H₂O VERSUS D₂O

A viscosidade, o ponto de ebulição, a temperatura de densidade máxima e a capacidade calorífica são maiores para D₂O líquido do que para H₂O.^{31, 32} Estas propriedades indicam que há maior interação, via ligação de hidrogênio, no solvente deuterado.

Tabela 1.2- Comparação entre as propriedades físico-químicas de H₂O e D₂O, retirada da referência 32.

H ₂ O							
Temperatura (K)	Densidade (kg/m ³)	Volume (m ³ /kg)	Energia Interna (kJ/mol)	Entalpia (kJ/mol)	Entropia (J/mol*K)	Cp (J/mol*K)	Viscosidade (μPa*s)
273.16	1004.8	0.00099520	0.0028614	0.18215	0.0088334	75.171	1767.3
293.16	1002.7	0.00099731	15.016	16.812	53.053	74.840	997.45
313.16	996.51	0.0010035	29.972	31.780	10.244	74.867	653.75
333.16	987.47	0.0010127	44.942	46.766	14.883	75.008	468.58
353.16	976.17	0.0010244	59.943	61.788	19.262	75.226	356.91
373.16	962.93	0.0010385	74.993	76.864	23.414	75.547	284.36
D ₂ O							
Temperatura (K)	Densidade (kg/m ³)	Volume (m ³ /kg)	Energia Interna (kJ/mol)	Entalpia (kJ/mol)	Entropia (J/mol*K)	Cp (J/mol*K)	Viscosidade (μPa*s)
276.97	1111.1	0.00089998	-82.234	-80.432	-25.440	83.449	2055.5
296.97	1109.8	0.00090103	-65.428	-63.623	-19.581	84.332	1123.9
316.97	1103.3	0.00090635	-48.579	-46.764	-14.087	84.180	730.48
336.97	1093.2	0.00091471	-31.802	-29.970	-89.490	83.736	523.71
356.97	1080.5	0.00092553	-15.126	-13.272	-41.351	83.245	399.94
376.97	1065.5	0.00093856	0.14557	0.33354	0.39173	82.862	319.34

A cmc de surfatantes é sempre menor em D₂O^{33, 34} e outros processos dirigidos pela remoção do contato de grupos hidrofóbicos com o solvente, como o arranjo macromolecular do ácido polirribotídico,³⁵ também sugerem que a ligação de hidrogênio é mais intensa em D₂O.

O fato do D₂O ter interações de hidrogênio mais intensas do que H₂O provoca mudanças conformacionais em proteínas e em polipeptídeos, implicando em sua nocividade a plantas e animais.³⁶

Existem na literatura trabalhos sobre termodinâmica de micelização de AGs em H₂O,^{37, 38} entretanto não existem em D₂O. Até a presente data existem somente artigos científicos sobre diagramas de fases de AGs em D₂O. Em detalhados trabalhos sobre diagramas de fases binários de surfatantes glicosídeos em H₂O e em D₂O, Ericsson e colaboradores,³⁹ assim como

Kocherbitov e colaboradores⁴⁰ afirmam que nem o tamanho e nem a geometria do agregado tensoativo se alteram significativamente com a troca do solvente.

1.5- BIBLIOGRAFIA

- 1- Jonsson, B.; Lindman, B.; Holmberg, K.; Kromberg, B.; *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, Ed. Johnson Wiley & Sons: England, **1998**
- 2- Stubenrauch, C.; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, 6, 160
- 3- Claesson, P. M., Kjellin, U. R. M., *Encyclopedia of Surface Colloid Science*, Ed. Marcel Dekker: New York, **2002**
- 4- Eskuchen, R.; Nitsche, M. In *Alkyl Polyglycosides*; Hill, K.; von Rybinski, W.; Stoll, G., Eds.; VCH: Weinheim, 1997
- 5- Fischer, E.; *Chem. Ber.* **1893**, 26, 2400
- 6- Noller, C. R.; Rockwell, W.C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 2076
- 7- Bury, C. R.; Browning, J.; *Trans. Faraday Soc.* **1953**, 49, 209
- 8- Shinoda, K.; Yamanaka, T.; Kinoshita, K.; *J. Phys. Chem.* **1959**, 63, 648.
- 9- McCurry, P. M.; Pickens, C. A.; *US pat 4,950,743* **1990**
- 10- Balzer, D; *Tenside, Surfactants, Deterg.* **1991**, 28, 419
- 11- Wisotzki, K.-D.; Guirr, O.; Jeschke, P.; Schumann, K.; Schmid, K.-H.; Biermann, M.; *U.S. pat. 4839098*, **1988**
- 12- Klug, P.; Simsch, W.; Muiltze-Kleinheyer, V.; *pat. DE102006031377-A*, **2007**
- 13- Mcgregor, W.; Fornara, D.; Pellizzon, T.; Li Bassi, G.; Bassi, G. L. Li, B. G.; *pat. WO2004044378-A1*, 2004
- 14- Martin, N.; Mercier, J.-M.; Ricca, J.-M.; *U.S. pat 6616936*, **2002**
- 15- <http://cognis.com/frame scout.html?/search/default.asp?q1=apg&ct0>, acessado em julho 2007
- 16- Nilsson, F.; Söderman O.; Hansson P.; Johanson, I.; *Langmuir* **1998**, 14, 4050
- 17- P. Lang; R. Steitz; Braun, Chr.; *Colloids Surf., A* **2000**, 163, 91
- 18- Nilsson, F.; Soderman, O.; Reimer, J.; *Langmuir* **1998**, 14, 6396
- 19- Focher, B.; Savelli, G.; Torri, G.; Vecchio, G.; McKenzie, D. C.; Nicoli, D. F.; Bunton, C. A.; *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 158, 491
- 20- Sanders, C. R.; and Prestegard, J. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7096
- 21- Kameyama, K.; Takagi, T.; *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, 137, 1
- 22- Nilsson, F; Soderman, O.; Johansson, I.; *J. Colloid Interface Sci* **1998**, 203, 131
- 23- Zhang, L.; Somasundaran, P.; *Langmuir* **2001**, 17, 1803.
- 24- Blokzijl, W.; Engberts, J. B. F. N.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, 1545.

- 25- Frank, H. S.; Evans, M. W.; *J. Chem. Phys.* **1945**, *13*, 507.
- 26- Gill, S. J.; Dec, S. F.; Olofsson, G.; Wadsö, I.; *J. Phys. Chem.* **1985**, 3758
- 27- Tanford, C.; *The Hydrophobic Effect: Formation of micelles and biological membranes*, Wiley-Interscience: New York, 1973
- 28- Lumry, R.; Rajander, S.; *Biopolymers*, **1970**, *9*, 1125.
- 29- Pestman, J.M.; Kevelam J.; Blandamer M.J.; van Dorem, H. A.; Kellog, R. M.; Engberts, J. B. F. N.; *Langmuir*, **1999**, *15*, 2009
- 30- Evans, D.F.; Wennerstrom, H; *The Colloidal Domain*, VCH Publishers, INC: New York, 1994
- 31- Némety G.; Scheraga H. A.; *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 680
- 32- <http://www.webbook.nist.gov> , acessado em setembro/2007
- 33- Kresheck, G. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10964
- 34- Emerson, M. F.; Holtzer, A . J.; *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 3320
- 35- Fornili, S. L.; Leone, M.; Madionioa, F.; Palma-Virorelli, M. B.; Palma, M. U.; San Biagio, P. L.; *J. Biomol. Struct. Dyn.* **1983**, *1*, 473
- 36- Thomson, J. F.; *Biological Effects on Deuteration*; Pergamon: Oxford, 1963
- 37- Majhi, P. R.; Blume A.; *Langmuir* **2001**, *17*, 3844
- 38- Capalbi, A.; Gente, G.; La Mesa, C.; *Colloids Surf., A* **2004**, *246*, 99.
- 39- Ericsson, C.A; Söderman, O.; Garamus, V. M.; Ulvenlund, S.; *Langmuir* **2004**, *20*, 1401.
- 40- Kocherbitov, V.; Söderman, O.; Wadsö, L.; *J. Phys. Chem.* **2002**, *106*, 2910

II- OBJETIVOS

2- Objetivos

Este trabalho tem por objetivos:

- Investigar as propriedades termodinâmicas de micelização dos surfatantes alquilglicosídeos;
- Determinar as contribuições das partes polar e apolar de sua estrutura em suas propriedades termodinâmicas de micelização;
- Comparar os resultados obtidos para os surfatantes alquilglicosídeos através deste trabalho com os resultados apresentados na literatura para os surfatantes aquiletoxilados;
- Investigar o efeito isotópico, H_2O x D_2O , nas propriedades termodinâmicas de micelização dos AGs.

III- EXPERIMENTAL

3.1- Materiais

Séries de mono- β -glicosídeos (C_mG_1) e β -malto-sídeos (C_mG_2) foram utilizadas para a determinação das contribuições dos grupos metilenos da cadeia alquílica e das unidades glicosídicas para a termodinâmica de micelização de AGs. A Tabela 3.1 mostra os surfatantes que foram estudados, assim como algumas propriedades.

Tabela 3.1- Surfatantes AGs utilizados neste trabalho. Demais informações fornecidas pela Anatrace¹.

Surfatante	Massa Molar g/mol	cmc/mmol L ⁻¹ (25 °C)	Surfatante	Massa Molar g/mol	cmc/mmol L ⁻¹ (25 °C)
C₇G₁	278,4	70	C₈G₂	454,4	-
C₈G₁	292,4	19	C₉G₂	468,5	6
C₉G₁	306,4	6,5	C₁₀G₂	482,6	1,8
C₁₀G₁	320,4	2,2	C₁₁G₂	496,6	0,59
C₁₂G₁	348,5	0,19	C₁₂G₂	510,6	0,17

Os surfatantes, grau Anagrade, não passaram por nenhum método de purificação e os experimentos foram realizados em água padrão Milli-Q (< 18,2 μ ohms cm⁻¹) ou D₂O 99,9% (Goss Scientific Instruments).

3.2- Calorímetros de Titulação

Os calorímetros de titulação Microcal VP-ITC e Thermometric TAM foram utilizados neste trabalho. O instrumento da Microcal, por causa de seu

princípio de funcionamento - compensação de calor - permite obter curvas de titulação mais rapidamente. Experimentos de diluição dos tensoativos $C_{7-12}G_{1-2}$ foram realizados no VP-ITC. O calorímetro TAM é um instrumento mais flexível, permite trabalhar com sólidos e gases, e pode medir fenômenos de 3000 μW a frações de μW . Dependendo das condições experimentais (temperatura, volume e velocidade de adição e concentração do surfatante na cela) as diluições calorimétricas do surfatante C_7G_1 exigem compensações de potência que ultrapassam os limites de detecção do equipamento da Microcal. O instrumento da Thermometric foi utilizado nas medidas das diluições do tensoativo C_7G_1 que envolvem maiores valores de energia em cada adição, devido ao uso de maiores concentrações de surfatante.

3.2.1- Microcal VP-ITC

O calorímetro *VP-ITC Microcal Inc.* (Northampton, Massachusetts, USA) foi empregado na titulação calorimétrica dos surfatantes $C_{7-12}G_m$.

Durante o experimento, um circuito de autocompensação do equipamento mantém nula a diferença de temperatura entre a cela de referência e a cela da amostra (calorímetro de compensação). Na ausência de reação ou processo físico, a energia de compensação é constante e este calor constitui a linha base. Uma injeção que resulta na liberação de calor no interior da cela da amostra irá aumentar temporariamente a energia de compensação aplicada na cela de referência. O oposto é verdadeiro para reações endotérmicas. A integração da diferença da potência aplicada em função do tempo de duração do pico fornece a energia da reação.² Assim

como nos calorímetros mais comuns, a quantidade de calor trocado é proporcional à quantidade de reagente injetado.

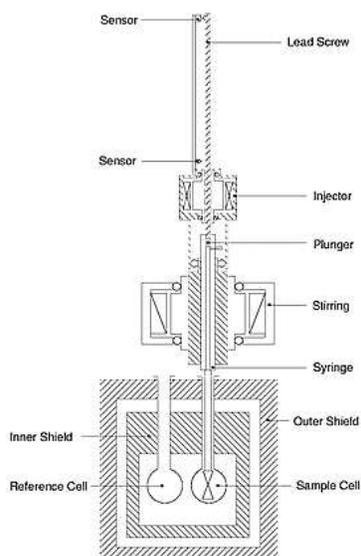


Figura 3.1- Representação esquemática dos componentes e do interior do calorímetro Microcal VP-ITC.

O calorímetro VP-ITC possui um método de calibração elétrica, através de resistências. Entretanto, há na literatura métodos de calibração química, com os quais a calibração elétrica pode ser verificada. O experimento de diluição da solução aquosa de 10% em massa de 1-propanol 99,8% de pureza forneceu entalpia de diluição em diluição infinita igual a $(-1550 \pm 70) \text{ J mol}^{-1}$, enquanto que o valor apresentado na literatura³ é $(-1572 \pm 44) \text{ J mol}^{-1}$.

3.2.2- Thermometric Aditivity Monitor – TAM

Experimentos de titulação calorimétrica do tensoativo C_7G_1 foram realizados no calorímetro Thermometric 2277 Thermal Activity Monitor (Spiutvagen, Jarfalla, Suécia).

Em um experimento de diluição calorimétrica realizado no TAM a cela contendo o solvente é mergulhada em um banho termostaticado (Figura 3.2A). Um evento é medido através do fluxo de calor entre o banho e a cela por termopilhas que os conectam.

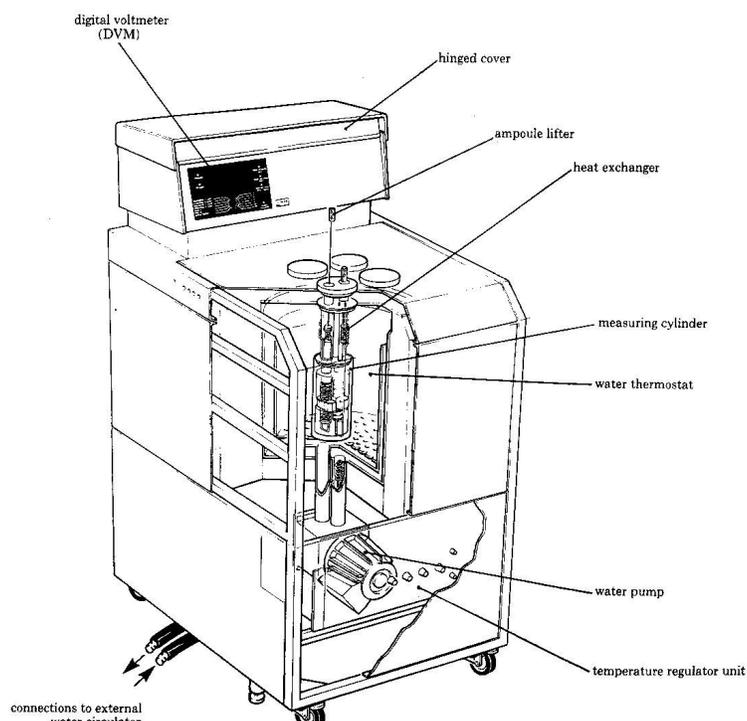


Figura 3.2A

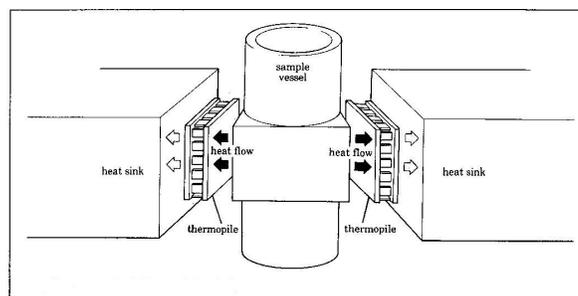


Figura 3.2B

*Figura 3.2A- Representação esquemática do Thermometric TAM 2277.
Figura 3.2B- representação esquemática do modo que a cela, as termopilhas e o banho termostatisado estão acomodados no Thermometric TAM 2277.*

O TAM é um equipamento muito mais versátil e robusto que o Microcal VP-ITC. Suas principais características que o diferem do equipamento da Microcal são:

- 4 canais de medidas independentes (3 delas de 4 mL, outra de 20mL);
- celas de 4 a 20mL removíveis;
- agitadores do tipo hélice ou turbina;
- seringas de vários volumes, acopladas às celas calorimétricas por de cânulas de injeção;
- celas, agitadores e cânulas em diversos tipos de materiais;
- sensibilidades de trabalho de 3, 10, 30, 100, 300, 1000 ou 3000 μW .
- permite trabalho com sólidos e gases.

As desvantagens do TAM frente ao VP-ITC são:

- maior tempo para medida;
- horas ou até dias para alterar temperatura da medida, devido ao uso de banho de água, o que pode ser feito em minutos no VP-ITC;
- necessidade de acondicionamento da temperatura do ambiente para medidas abaixo de 12 ° C;⁴
- operação e manuseio mais detalhado;
- maior quantidade de reagente a ser utilizado.

3.3- Calorímetro Diferencial de Varredura de Alta Sensibilidade (HS-DSC)

O HS-DSC utilizado neste trabalho, VP-DSC, também é fabricado pela *Microcal*. As celas de referência e de amostra do VP-DSC possuem volumes de 0,542mL, 1,5mm de diâmetro interno e são construídas com Tantaloy 61TM.

O VP-DSC tem faixa de operação de -10 a 130°C e é possível varrer a temperatura de forma negativa ou positiva. Taxas de máximas de até $90^{\circ}\text{C}/\text{h}$ quando realizado “upscanning” e de até $-60^{\circ}\text{C}/\text{h}$ no experimento de “downscanning” são obtidas. Para varredura de soluções acima de seu ponto de ebulição, o equipamento possui um sistema de pressurização de 0 a 35 psi.⁵ O desenho das celas do equipamento é parecido com o VP-ITC.

3.4- METODOLOGIA

Determinação da Variação da Energia Livre de Gibbs, da Entalpia e de Entropia de Micelização

É possível obter variação de entropia (ΔS), de entalpia (ΔH) e de energia livre de Gibbs (ΔG) de micelização indiretamente através de técnicas simples, como por exemplo, tensiometria.⁶ Isto é possível determinando-se a_{mic} em várias temperaturas e fazendo uso de equações da 2ª lei da termodinâmica, algumas delas já apresentadas. Como a atividade do surfatante na concentração micelar crítica não pode ser obtida, neste trabalho foi admitido que seu valor é igual a fração em mol do surfatante na cmc, o que permite comparar os resultados de $\Delta_{\text{mic}}G$ com resultados da literatura.⁷

$$\Delta_{\text{mic}}G^{\theta} = RT \ln \text{cmc} \quad (\text{equação 1.5'})$$

$$\Delta_{\text{mic}}H^{\theta} = -RT \frac{\Delta}{\Delta T} \ln \text{cmc} \quad (\text{equação 1.7'})$$

$$-\frac{\Delta_{\text{mic}}G^{\theta} + \Delta_{\text{mic}}H^{\theta}}{T} = \Delta_{\text{mic}}S^{\theta} \quad (\text{equação 3.1})$$

A desvantagem deste método é que ele aproxima que $\Delta_{\text{mic}}H$ é independente da temperatura no intervalo estudado e, conseqüentemente, a propagação do erro é muito maior e por isso métodos calorimétricos são preferíveis.⁸

3.4.1- CALORIMETRIA DE TITULAÇÃO ISOTÉRMICA - ITC

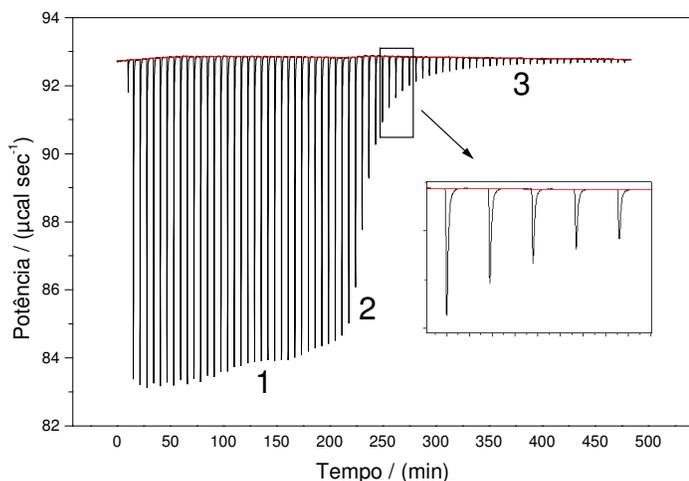
A técnica de titulação calorimétrica permite obter diretamente tanto a concentração micelar crítica, cmc, quanto $\Delta_{\text{mic}}H$ e as grandezas $\Delta_{\text{mic}}G$ e $\Delta_{\text{mic}}S$ são obtidas indiretamente, através das duas primeiras.

Para um experimento envolvendo a diluição calorimétrica de um surfatante, a solução do tensoativo encontra-se em uma seringa, cuja concentração deve estar bem acima da cmc – aproximadamente 10 x cmc. Volumes da solução do surfatante são transferidos à cela contendo o líquido no qual o tensoativo será diluído. O calorímetro fornece um gráfico de potência em função do tempo (*Figura 3.3A*) e a integração de cada um dos picos referentes a cada injeção, dividido pelo número de mols de surfatante adicionado, fornece a variação de entalpia por mols de tensoativo injetado (*Figura 3.3B*).

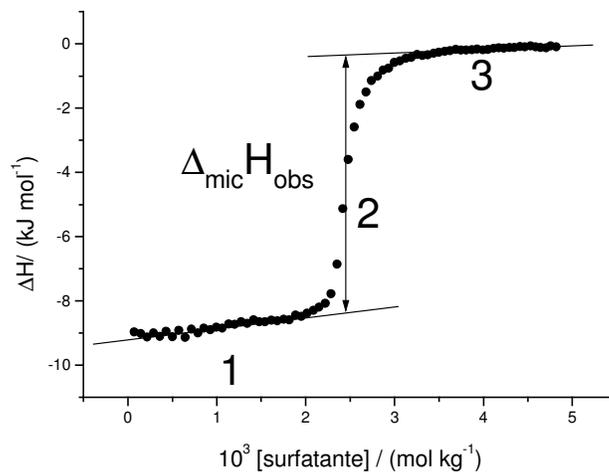
Uma curva de titulação calorimétrica (*Figura 3.3B*) de surfatantes pode ser interpretada da seguinte maneira:

Região 1- Nesta região o surfatante agregado deixa a seringa e é transferido à cela contendo inicialmente o solvente e sua concentração final passa a ser menor do que a sua cmc; na cela, o surfatante desmiceliza totalmente. A variação de entalpia para estas injeções é a soma da energia de desmicelização e diluição do agregado presente na seringa.

$$\Delta H_1 = \Delta_{\text{desmic}}H + \Delta_{\text{dil}}H \quad (\text{Equação 3.2})$$



3.3A



3.3B

Figura 3.3A- Gráfico potência x tempo para um típico experimento de titulação calorimétrica no Microcal VP-ITC de surfatante em água. Cada pico neste gráfico é referente à diluição de uma alíquota da solução de tensoativo à cela contendo solvente. Figura 3.3B- Entalpograma típico para titulação calorimétrica de um surfatante.

Região 2- Nesta região a concentração do surfatante presente na cela passa a ser cada vez mais próxima da atividade da surfatante na micela presente na seringa (concentração micelar crítica) e, conseqüentemente, uma fração cada vez menor das micelas injetadas à cela desmiceliza. A variação de entalpia passa a ser a soma da energia de diluição da micela e da variação da energia gerada pela fração x de surfatante que desmiceliza.

$$\Delta H_2 = \Delta_{\text{dil}}H + x\Delta_{\text{desmic}}H \quad (\text{Equação 3.3})$$

Região 3- Nesta região o surfatante presente na seringa permanece em sua forma micelar mesmo depois de injetado à cela pois sua concentração passa ser maior do que a *cmc*. Agora, a variação de entalpia medida é apenas a energia de diluição da micela.

$$\Delta H_3 = \Delta_{\text{dil}}H \quad (\text{Equação 3.4})$$

Subtraindo-se a Equação 3.4 da Equação 3.2 obtêm-se a entalpia de micelização, $\Delta_{\text{mic}}H_{\text{obs}}$.

$$\Delta H_3 = \Delta_{\text{dil}}H \quad (\text{Equação 3.4})$$

$$-(\Delta H_1 = \Delta_{\text{desmic}}H + \Delta_{\text{dil}}H) \quad (\text{Equação 3.2})$$

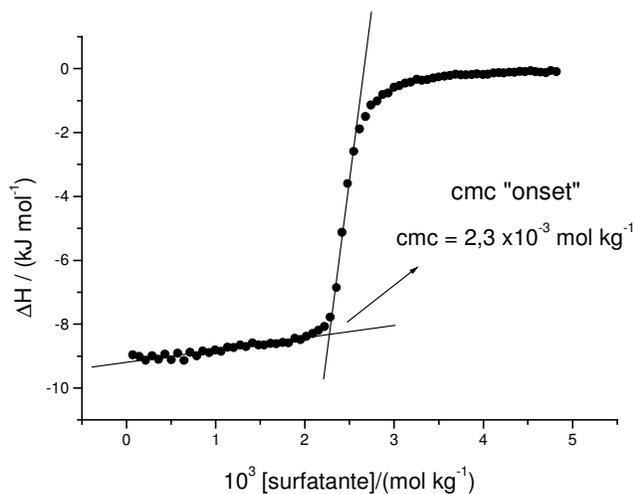
$$\Delta_{\text{mic}}H_{\text{obs}} = \Delta H_1 - \Delta H_3 \quad (\text{Equação 3.5})$$

Desta forma, a entalpia de micelização observada, $\Delta_{\text{mic}}H_{\text{obs}}$, é definida como a diferença entre a entalpia do surfatante em sua forma micelar e a entalpia do surfatante na forma monomérica. A Equação 3.5 é a representação aritmética da diferença geométrica de entalpia entre as regiões 1 e 3, no ponto de inflexão da curva, representadas na Figuras 3.3B.

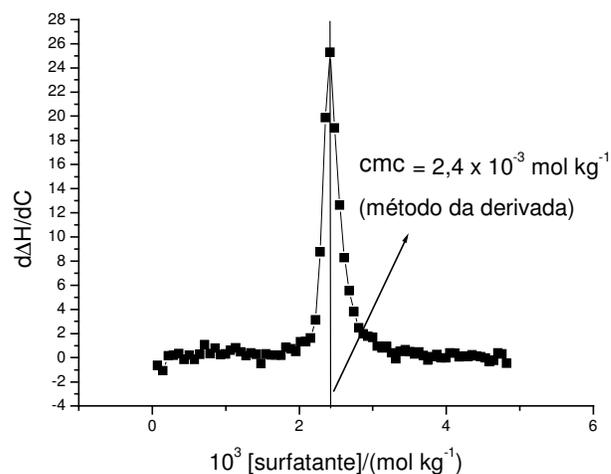
Para o cálculo exato da variação de entalpia de micelização é necessária uma correção matemática. Apesar da concentração do surfatante na seringa, C_1 , ser bem maior do que sua concentração micelar crítica, uma fração do tensoativo, *cmc*, está na forma monomérica e esta fração contribui apenas para a entalpia de diluição do surfatante. O valor real da variação de entalpia de micelização, $\Delta_{\text{mic}}H$, é resultado da divisão de $\Delta_{\text{mic}}H_{\text{obs}}$ pela fração do surfatante presente na seringa que está na forma micelar, $(C_1 - \text{cmc})/C_1$.

$$\Delta_{\text{mic}}H = \Delta_{\text{mic}}H_{\text{obs}} / [(C_1 - \text{cmc})/C_1] \quad (\text{Equação 3.6})$$

$\Delta_{\text{mic}}G$ está relacionado com a cmc (Equação 1.5), entretanto a concentração micelar crítica é uma região de concentração e não um ponto definido⁹ (região 2 das Figuras 3.3). Alguns autores definem a cmc como a concentração que é determinada o início de formação de micelas – “cmc onset”, outros a definem como o ponto de inflexão da curva da energia em função da concentração (método da derivada).



3.4A



3.4B

Figuras 3.4- Ilustrações das definições de cmc onset (3.4A) e de cmc pela derivada $d\Delta H/dC$ (3.4B).

Neste trabalho, para o cálculo do $\Delta_{\text{mic}}G$, foi empregado o método da derivada para a obtenção da cmc.

Todos os experimentos foram realizados, pelo menos, em duplicata.

3.4.1.1- Unidade de Concentração e Cálculos

Os valores numéricos de cmc e $\Delta_{mic}H$, e conseqüentemente $\Delta_{mic}G$ e $T\Delta_{mic}S$, obtidos através da Figura 3.3 podem sofrer alteração, dependendo da unidade de concentração utilizada.

Para evitar a interferência da variação da densidade do solvente em função da temperatura em cada uma das temperaturas estudadas, a unidade de concentração utilizada neste trabalho para graficar, e conseqüentemente calcular, cmc e $\Delta_{mic}H$ foi (mol surfatante/ massa de solvente).

Para construção da curva apresentada na Figura 3.3B foi considerada que a densidade da solução de AGs é igual à densidade da água. Esta mesma consideração foi admitida em todas as temperaturas para todos os AGs estudados, com exceção do C_7G_1 . Os valores de densidades da água em cada uma das temperaturas em que foram realizados os experimentos foram retirados do National Institute of Standards and Technologies (NIST).¹⁰

Devido ao seu pequeno número de átomos de carbono na cadeia alquílica, C_7G_1 apresenta alta cmc. Esta alta cmc do C_7G_1 implica num aumento mensurável da concentração utilizada, e conseqüentemente da densidade de sua solução titulante, presente na seringa do ITC. A Tabela 3.2 apresenta as densidades da solução de C_7G_1 utilizada neste trabalho.

Tabela 3.2- Densidade da solução de 0,6352 g de C_7G_1 em 2,2009 g de água em função da temperatura. Experimento realizado em um densímetro Anton Parr DMA 4500.

Temperatura / (°C)	15	25	35	45	55	65
Densidade / (g mL ⁻¹)	1,03550	1,03195	1,02773	1,02292	1,01758	1,01177

Os números apresentados na Tabela 4.2 foram utilizados no cálculo da quantidade de C₇G₁ injetada em cada alíquota e da concentração presente na cela do ITC. Estes cálculos foram realizados da seguinte maneira:

$$m_{\text{surf}} = v_{\text{inj}} \times \rho_{\text{sol}} \times \chi_{\text{surf}} \quad (\text{Equação 3.7})$$

$$n_{\text{surf}} = m_{\text{surf}} / M_{\text{surf}} \quad (\text{Equação 3.8})$$

$$C_{\text{surf}} = n_{\text{surf}} / (m_{\text{H}_2\text{O}_{\text{cel}}} + v_{\text{inj}} \times \rho_{\text{sol}} \times \chi_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (\text{Equação 3.9})$$

onde:

m_{surf} = massa de surfatante injetada

v_{inj} = volume de solução injetada

ρ_{sol} = densidade da solução titulante na temperatura do experimento

χ_{surf} = fração mássica do surfatante na solução titulante

n_{surf} = número de mols de surfatante

M_{surf} = massa molar do surfatante

C_{surf} = concentração do surfatante na cela

$m_{\text{H}_2\text{O}_{\text{cel}}}$ = massa inicial de água na cela

$\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ = fração mássica de água na solução

A solução titulante de C₇G₁ utilizada neste trabalho apresenta densidade aproximadamente 3,5% maior do que a densidade da água pura e este seria o erro em cada medida caso não fosse feita correção. Como as soluções dos demais AGs são menos concentradas, e conseqüentemente com densidades mais próximas do solvente (H₂O), que esta solução de C₇G₁, os erros associados aos cálculos de suas concentrações são bem menores que 3,5%.

3.4.2- CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA DE ALTA SENSIBILIDADE (HD-DSC)

A agregação de um surfatante é função de sua concentração e da temperatura (Figura 3.5). Através de um experimento de calorimetria titulação (ITC), o processo de agregação é induzido pelo aumento de concentração do surfatante (cmc) em temperatura constante. Em um experimento de calorimetria diferencial de varredura de alta sensibilidade (HS-DSC), o processo de agregação do surfatante é induzido pelo aumento da temperatura da solução com composição constante, ocorrendo a partir de uma temperatura denominada cmt.

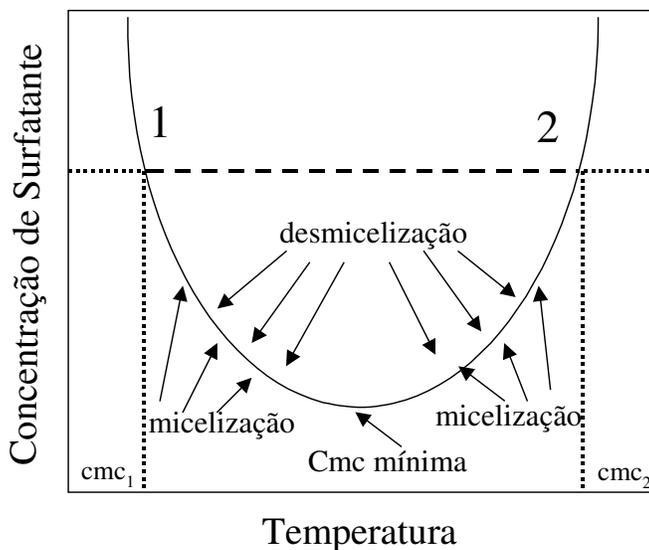


Figura 3.5- Representação esquemática da dependência da formação de agregados de surfatantes em água em função de sua concentração e da temperatura.

Na Figura 3.5, caminhando através de uma linha imaginária, da esquerda para a direita, paralela ao eixo da temperatura, de concentração acima da *cmc mínima*, são atravessados dois limites das regiões monômero/

micela + monômero - este procedimento é análogo ao realizado em um experimento de HS-DSC com taxa de aquecimento positiva. O primeiro limite de micelização, em menor temperatura (Ponto 1, por exemplo), como há uma inclinação negativa da curva nesse ponto o processo, segundo van't Hoff, é endotérmico (Equação 1.7). No segundo limite, de micelização em maior temperatura (conseqüentemente Ponto 2), a inclinação positiva da curva significa que o processo é exotérmico. Entretanto em um experimento de HS-DSC o surfatante entre Pontos 1 e 2, de acordo com a *Figura 3.3*, se apresenta em sua forma micelar e o processo induzido pelo aumento de temperatura ao cruzar o Ponto 2 é o de desmicelização, e não o de micelização, implicando num processo endotérmico. Logo, em um experimento de HS-DSC para determinação da cmt de tensoativos ao longo da linha indicada na *Figura 3.5* são observados 2 picos endotérmicos, o primeiro de micelização e o segundo de desmicelização.

Outra forma de interpretar este fenômeno é segundo o Princípio de Le Chatelier – implicação direta de Equação de van't Hoff. Processos induzidos pelo aumento de temperatura são endotérmicos, enquanto que processos induzidos pela diminuição de temperatura são exotérmicos. Em um experimento para determinação da cmt de um surfatante em HS-DSC, com taxa de aquecimento positiva, tanto o processo de micelização quanto de desmicelização são endotérmicos. Caso fossem realizados experimentos com taxa de aquecimento negativa, seriam novamente observados 2 picos, de micelização e desmicelização, respectivamente, entretanto agora estes 2 picos seriam exotérmicos.

A cmc e a cmt de um surfatante devem coincidir em toda concentração e temperatura, e é exatamente esta consistência dentre resultados que é buscada através dos experimentos realizados nos experimentos calorimétricos

de diluição (ITC) e varredura (HS-DSC). Assim como foi arbitrariamente definido neste trabalho que a cmc equivale ao ponto de inflexão da curva $\partial H/\partial C$, a cmt foi definida como o ponto de máximo, T_m , da curva C_p versus Temperatura, obtida nos experimentos de HS-DSC.

Para determinação da cmt de um tensoativo através de um experimento de HS-DSC deve-se transferir à cela de amostra do equipamento uma solução de surfatante, de concentração cerca de 2 a 0,9 vezes a sua concentração micelar crítica mínima e, na cela de referência do equipamento, água padrão Milli-Q. As celas sofrem aquecimento, ou resfriamento, de 5 a 90 °C a uma taxa definida, variando de 30 a 90 graus por hora. O equipamento fornece um gráfico de diferença de variação de capacidade calorífica entre as celas, construído a partir da diferença de potência aplicada entre as celas durante o processo de aquecimento (Figura 3.6).

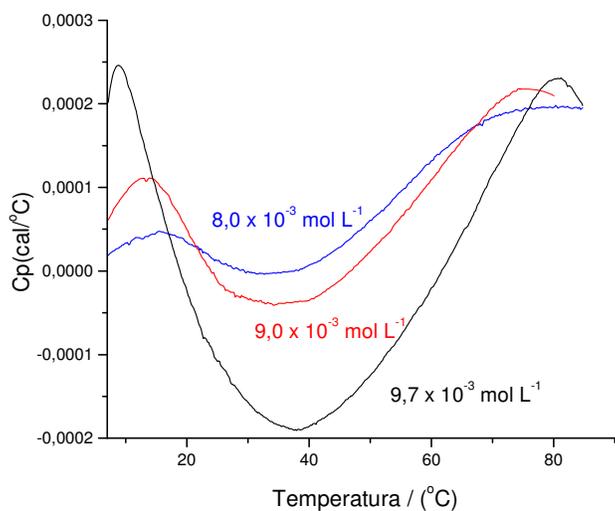


Figura 3.6- Experimentos de HS-DSC realizados para o C_9G_1 em três concentrações diferentes.

A Figura 3.6 traz os resultados obtidos para o experimento de calorimetria diferencial de varredura para o surfatante C_9G_1 em três

concentrações distintas. Os pontos de máximo à esquerda são referentes ao processo de micelização, enquanto os pontos de máximo à direita são referentes ao processo de desmicelização. Cada temperatura, em cada ponto de máximo, equivale à cmt para o surfatante na concentração em questão.

3.5- Bibliografia

- 1- <http://www.anatrace.com>, acessado em julho 2007
- 2- Calorímetro VP-ITC, Microcal, *Manual do usuário*: Northhampton, MA, 2001, 2
- 3- Olofsson, G; Berling, D; Markova, N; Molund, M; *Thermochim. Acta* **2000**, 347, 31
- 4- *Instruction Manual 2277 Thermal Activity Monitor*: Sweden **1996**, 45
- 5- VP-DSC Calorímetro, Microcal, *Manual do usuário*: Northhampton, MA, 2001, 2
- 6- L.-J. Chen; S.-Y. Lin; C.-C. Huang; E.-M. Chen; *Colloids Surf., A* **1998**, 135, 175
- 7- Majhi, P. R.; Blume A.; *Langmuir* **2001**, 17, 3844.
- 8- Beezer, A. E.; Miles, R. J.; Perry, B.F.; *Thermal and Energetic Studies of Cellular Biological Systems*, James, A. M. (Ed.), Wright: London, 1987, 167
- 9- Mukerjee, P.; Mysels, K. J.; *Pure Appl. Chem.* **1979**, 51, 1085
- 10- <http://webbook.nist.gov/>, acessado em julho 2007

IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Propriedades Termodinâmicas de Micelização dos AGs

A Figura 4.1 é um exemplo de resultado obtido pelos experimentos de titulação calorimétrica de AGs (Microcal VP-ITC) em várias temperaturas.

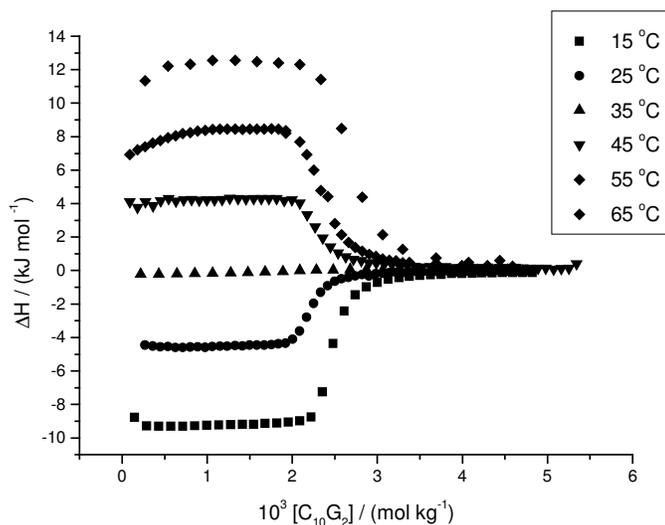


Figura 4.1- Titulação calorimétrica (Microcal VP-ITC) em várias temperaturas para o $C_{10}G_2$ em H_2O .

A Figura 4.1 exemplifica qualitativamente o comportamento de todos os AGs até agora estudados. O Apêndice traz todos os resultados de ITC de AGs em H_2O e em D_2O .

Como definido anteriormente, a cmc é o ponto de inflexão de cada uma das curvas $\partial\Delta H/\partial T$ (Figura 3.4B). A Tabela 4.1 compara os valores de cmcs dos AGs obtidos neste trabalho com valores apresentados pelo fornecedor, Anatrace¹.

Na Tabela 4.1 é interessante observar que não há significativa diferença nos valores de cmcs entre os surfatantes C_mG_1 e C_mG_2 para tensoativos de mesmo número de átomos de carbono na cadeia alquílica. Era imaginado

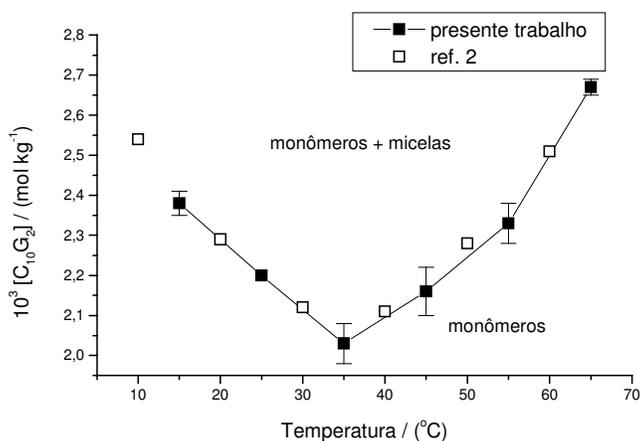
que, para um mesmo número de unidades metileno na parte hidrofóbica, as cmcs dos C_mG_2 fossem maiores do que as do C_mG_1 , assim como ocorre para os surfatantes etoxilados com a adição de unidades de óxido de etileno. Esta observação será discutida posteriormente.

Tabela 4.1- Valores de cmc expressa em $10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ a 25°C de AGs.

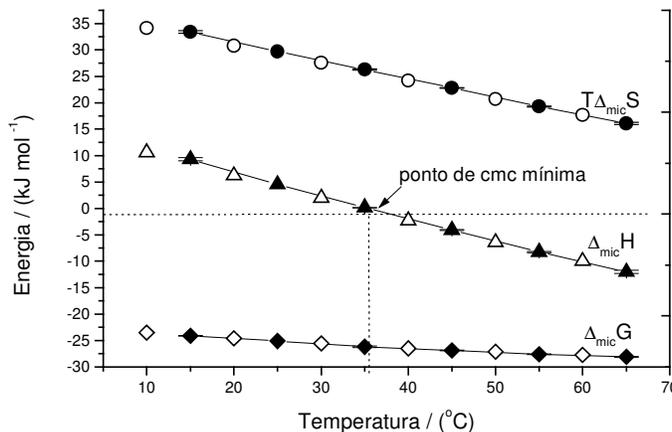
Surfatante	C_7G_1	C_8G_1	C_9G_1	$C_{10}G_1$	$C_{12}G_1$	C_8G_2	C_9G_2	$C_{10}G_2$	$C_{11}G_2$	$C_{12}G_2$
Presente trabalho	82	27,2	7,4	x	x	27,3	7,1	2,2	0,62	*
Anatraxe	70	19	6,5	2,2	0,19	-	6	1,8	0,59	0,17

*Legenda: x= não pôde ser obtido através de ITC pelo fato do surfatante apresentar segregação de fases em concentrações logo acima de sua cmc; *= não pôde ser obtido pelo fato do $\Delta_{dil}H \approx 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 25°C .*

Ainda na Tabela 4.1 consta que todos os resultados de cmc apresentados por este trabalho são maiores dos que os apresentados pelo fornecedor dos surfatantes. Acredita-se que as discrepâncias entre esses valores é resultado da diferença entre as técnicas utilizadas para medir a cmc dos AGs, embora a Anatraxe não tenha identificado qual técnica foi utilizada. Para eliminar qualquer tipo de dúvida quanto à parte experimental as Figuras 4.2 comparam os resultados obtidos pelo presente trabalho com os resultados apresentados por Blume e colaboradores² para o $C_{10}G_2$ - a técnica de ITC foi utilizada em ambos os trabalhos. Os resultados aqui obtidos também concordam com os resultados obtidos por Perez-Casas e colaboradores³, mas discordam parcialmente dos valores apresentados por La Mesa e colaboradores⁴ – conforme discutido a seguir. A concordância entre os valores obtidos por este trabalho e pela referência 2 se mantém para os surfatantes C_8G_1 e C_9G_1 (Anexo).



4.2A



4.2B

Figura 4.2A – Valores de cmc do $C_{10}G_2$ em função da temperatura. Figura 4.2B- Variação das funções termodinâmicas com a temperatura para o $C_{10}G_2$. Resultados deste trabalho (\bullet), (\blacktriangle) e (\blacklozenge) comparados com os da referência 2 (\circ), (Δ) e (\diamond).

A micelização é um processo dependente da concentração do surfatante (cmc) e da temperatura (cmt) e a Figura 4.2A ilustra esta dependência. O ponto de mínimo na Figura 4.2A, confirmando o prescrito pela equação de van't Hof (Equação 1.7), é o seu ponto de micelização atérmico. Na Figura 4.2B é mostrado o valor de $\Delta_{mic}G$, $\Delta_{mic}H$ e $T\Delta_{mic}S$ para o $C_{10}G_2$ em várias temperaturas.

Para o $C_{10}G_2$ o ponto mínimo de cmc é aproximadamente 35 °C e corresponde à temperatura onde $\Delta_{mic}H$ é nulo. As três funções termodinâmicas, $\Delta_{mic}G$, $\Delta_{mic}H$ e $T\Delta_{mic}S$, têm variação linear com a temperatura para a faixa de temperatura estudada. Este comportamento geral é observado para todos os outros AGs, e também para outros surfatantes⁵ e indica que não há mudanças significativas na estrutura e no tamanho da micela dos surfatantes estudados nesta faixa de temperatura.

No gráfico 4.2B pode-se observar que em temperaturas abaixo de 35 °C $\Delta_{mic}H$ é positivo e o que dirige o processo de micelização é o termo entrópico. Em temperaturas superiores a 35°C $T\Delta_{mic}S$ perde intensidade e o termo entálpico passa a favorecer a micelização – este comportamento é conhecido da literatura como Efeito de Compensação Entropia x Entalpia^{5,6}. Assim como o comportamento da cmc com a temperatura, este fenômeno de compensação também é uma consequência da diminuição da contribuição do efeito hidrofóbico com a elevação da temperatura. O aumento da temperatura implica numa diminuição do número de ligações de hidrogênio da água, as preferências orientacionais do solvente são mais fracas e o efeito hidrofóbico é desfavorecido. Apesar de haver um efeito de compensação entalpia x entropia, $\Delta_{mic}G$ se torna mais negativo com o aumento da temperatura, o que implica num efeito de compensação apenas parcial. Caso $\Delta_{mic}G$ fosse independente da temperatura, a mudança de $\Delta_{mic}H$ seria exatamente igual à mudança de $T\Delta_{mic}S$ com a temperatura e o efeito de compensação entropia x entalpia seria total.⁶

Uma ressalva que deve ser feita neste ponto é a relação entre $\Delta_{mic}G$ e cmc e como o processo de micelização é interpretado. Segundo o gráfico 4.2A, após atravessar um mínimo, a cmc do surfatante aumenta com a temperatura, entretanto a Figura 4.2B demonstra que $\Delta_{mic}G$ é continuamente favorecido com o aumento da temperatura. Isto é atribuído à contribuição da temperatura no cálculo de $\Delta_{mic}G$ (Equação 5').

4.2- Efeito do Número de Carbonos Alquílicos e de Unidades Glicosídicas

As Figuras 4.3 mostram como $\Delta_{mic}G$, $\Delta_{mic}H$ e $T\Delta_{mic}S$ variam em função do número de carbonos da cadeia alquílica para as séries C_mG_1 e C_mG_2 estudadas.

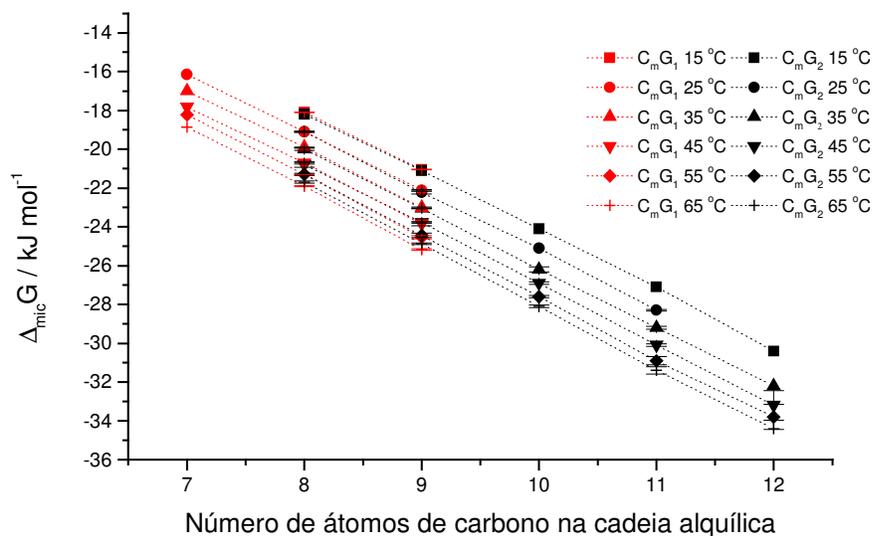


Figura 4.3A- Variação de $\Delta_{mic}G$ em função do número de carbonos na cadeia alquílica e da temperatura em H_2O .

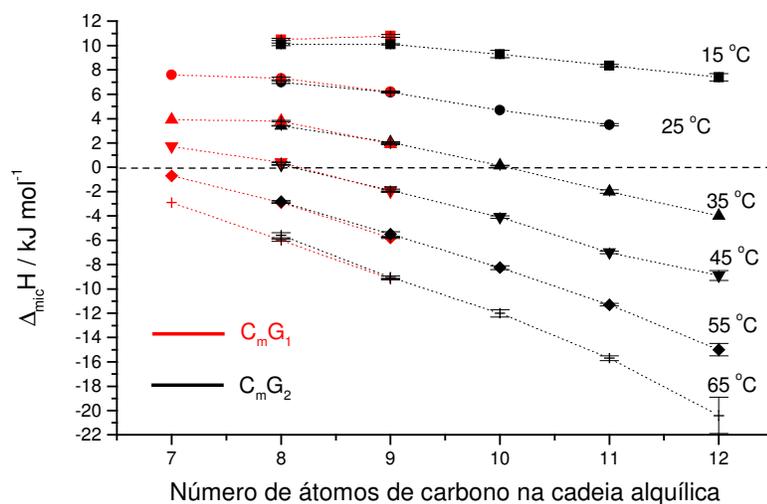


Figura 4.3B- Variação de $\Delta_{mic}H$ em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica e da temperatura em H_2O .

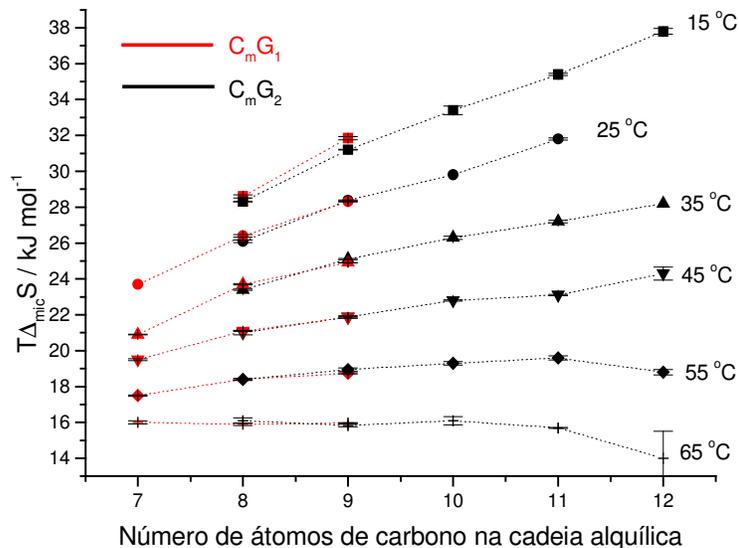


Figura 4.3C- Variação de $T\Delta_{mic}S$ em função do número de átomos de carbono na cadeia alquílica e da temperatura em H_2O .

As Figuras 4.3 ilustram uma propriedade extra-termodinâmica conhecida por “Princípio da Aditividade”, a qual assume que as contribuições de diferentes grupos da molécula às funções termodinâmicas são independentes e aditivas⁷. Assim, cada uma das retas da Figura 4.3 pode ser decomposta da seguinte forma:

$$\Delta_{mic}X = C_G + m \Delta_{mic}X_{CH_2} \quad (\text{Equação 4.1})$$

onde: $\Delta_{mic}X$ é a grandeza medida; C_G é a contribuição da(s) unidade(s) glicosídica(s), $\Delta_{mic}X_{CH_2}$ é a contribuição de cada grupo metileno na grandeza e m é o número de carbonos alquílicos do surfatante.

Através do Princípio da Aditividade é possível calcular a contribuição distinta das partes polar e apolar para a termodinâmica de micelização em cada uma das temperaturas estudadas (Tabela 4.2).

Tabela 4.2- Contribuição de cada unidade metileno da cadeia alquílica e de cada unidade glicosídica para a energia livre de Gibbs, para entalpia e para entropia de micelização de surfatantes AGs em H₂O, assim como a estimativa do seu erro. Os valores encontrados para o C₇G₁ não foram considerados nos cálculos.

C_mG₁						
T / (°C)	$\Delta\Delta_{mic}G_{CH_2}$ / kJ mol _{CH₂} ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta\Delta_{mic}H_{CH_2}$ / kJ mol _{CH₂} ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta T\Delta_{mic}S_{CH_2}$ / kJ mol _{CH₂} ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta\Delta_{mic}G_G$ / kJ mol _G ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta\Delta_{mic}H_G$ / kJ mol _G ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta T\Delta_{mic}S_G$ / kJ mol _G ⁻¹ K ⁻¹
15	-2,9	0,3	3,2	5,5	8,1	2,6
25	-3,0	-1,1	1,9	5,0	16,1	11,1
35	-3,1	-1,9	1,2	4,9	19,0	14,0
45	-3,1	-2,4	0,7	4,6	19,6	15,0
55	-3,2	-2,9	0,3	4,5	20,3	15,6
65	-3,3	-3,2	0,1	4,3	19,6	15,3
C_mG₂						
T / (°C)	$\Delta\Delta G_{CH_2}$ / kJ mol _{CH₂} ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta\Delta H_{CH_2}$ / kJ mol _{CH₂} ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta T\Delta S_{CH_2}$ / kJ mol _{CH₂} ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta\Delta_{mic}G_G$ / kJ mol _G ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta\Delta_{mic}H_G$ / kJ mol _G ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta T\Delta_{mic}S_G$ / kJ mol _G ⁻¹ K ⁻¹
15	-3,0 ± 0,1	-0,7 ± 0,1	2,3 ± 0,1	3,1 ± 0,1	8,1 ± 0,6	5,0 ± 0,2
25	-3,0 ± 0,1	-1,2 ± 0,1	1,8 ± 0,1	2,6 ± 0,2	8,4 ± 0,3	5,7 ± 0,2
35	-3,1 ± 0,1	-1,8 ± 0,1	1,2 ± 0,1	2,2 ± 0,1	9,3 ± 0,4	7,2 ± 0,4
45	-3,1 ± 0,1	-2,3 ± 0,1	0,8 ± 0,1	2,1 ± 0,1	9,5 ± 0,4	7,3 ± 0,3
55	-3,1 ± 0,1	-3,0 ± 0,1	0,1 ± 0,1	1,9 ± 0,2	10,7 ± 0,6	8,7 ± 0,7
65	-3,2 ± 0,1	-3,6 ± 0,2	-0,4 ± 0,2	1,9 ± 0,1	11,7 ± 0,9	9,9 ± 1,0

As incertezas apresentadas na Tabela 4.2 foram obtidas por regressão linear de cada uma das retas da Figura 4.3, calculada pelo software Origin 5.0. A parte da Tabela 4.2 que corresponde aos monoglicosídeos não apresenta estimativa da incerteza associada pois foram utilizados apenas 2 pontos, C₈G₁ e C₉G₁, para calcular as regressões lineares.

Alguns autores⁸ diferem a contribuição das unidades -CH₂- da unidade terminal -CH₃ da cadeia alquílica do surfatante em suas propriedades termodinâmicas, adicionando esta última à contribuição da parte hidrofílica do

surfatante. Apesar de realmente haver diferença entre as contribuições das unidades $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$ às suas propriedades termodinâmicas de micelização, neste trabalho foi considerado que as contribuições são de igual intensidade para isolar a contribuição de sua(s) unidade(s) glicosídica(s).

O termo $\Delta\Delta_{\text{mic}}G_{\text{CH}_2}$ da Tabela 4.2, que é a Energia Gibbs de transferência de um metileno do meio aquoso para o meio hidrofóbico no interior da micela, é bem conhecido da literatura e a contribuição de aproximadamente -3 kJ mol^{-1} de $-\text{CH}_2-$ alquílico concorda com os resultados apresentados em outros trabalhos para surfatantes⁸ e também para transferência de solutos apolares da água para hidrocarbonetos.⁹ Também é possível observar que a contribuição de cada $-\text{CH}_2-$ passa a favorecer cada vez mais intensamente a micelização com o aumento da temperatura.

Como esperado,^{5,6} com o aumento da temperatura a contribuição entrópica de cada unidade metileno da cadeia hidrofóbica do surfatante passa a diminuir de intensidade, enquanto que sua contribuição entálpica para a micelização aumenta – Compensação Entalpia x Entropia, já discutida.

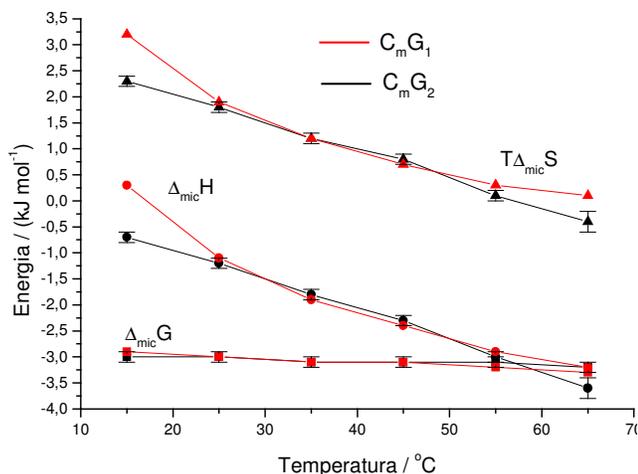
Na figura 4.3B a linha pontilhada indica a reta onde $\Delta_{\text{mic}}H=0$ e como já discutido anteriormente, esta linha coincide com o ponto de cmc mínima para cada surfatante. É possível observar que quanto maior o comprimento da cadeia alquílica do tensoativo, menor a temperatura de cmc mínima, passando de aproximadamente $55 \text{ }^\circ\text{C}$ quando o número de carbonos da cadeia alquílica é sete (7) para aproximadamente $35 \text{ }^\circ\text{C}$ quando é dez (10). Segundo alguns autores,¹⁰ a temperatura de cmc mínima diminui com o aumento da hidrofobicidade para surfatantes de uma mesma série, e os resultados apresentados por este trabalho confirmam isso. A variação da cmc com a temperatura é um balanço entre o grau de hidratação de sua parte polar e o efeito hidrofóbico. Quanto mais hidrofílico for o grupo polar, menor será sua

perda de hidratação com o aumento da temperatura. Por outro lado, quanto maior for o número de carbonos da cadeia hidrofóbica do surfatante, maior será a perda de estruturação da água ao seu redor com o aumento da temperatura e maior será o efeito hidrofóbico.

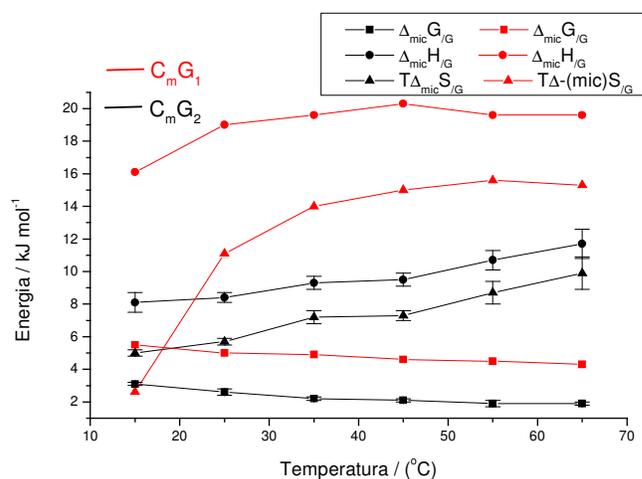
Como dito anteriormente, os resultados apresentados por La Mesa e colaboradores,⁴ obtidos em um outro calorímetro de titulação, concordam apenas parcialmente com os resultados apresentados por este trabalho. Enquanto que os valores de $\Delta_{\text{mic}}H$ para o C_8G_1 concordam, dentro da margem de erro, para estes dois trabalhos, os resultados apresentados para o $C_{10}G_2$ ($\Delta_{\text{mic}}H = 7,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ contra $6,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ obtido por este trabalho) e para o $C_{12}G_2$ ($10,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ contra aproximadamente 0 kJ mol^{-1} obtido pelo presente trabalho) discordam substancialmente. Além disso, segundo La Mesa e colaboradores⁴, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, o aumento da cadeia alquílica torna o termo $\Delta_{\text{mic}}H$ ainda mais positivo, comportamento contrário daquele aqui apresentado, onde o maior número de átomos de carbono na cadeia alquílica dos surfatantes AGs implica em um valor de $\Delta_{\text{mic}}H$ cada vez mais favorável à micelização, como demonstrado na Figura 4.3B.

Na Figura 4.3C e na Tabela 4.2 é possível observar que em temperaturas superiores a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ a contribuição de cada $-\text{CH}_2-$ alquílico no $T\Delta_{\text{mic}}S$ para os surfatantes AGs é praticamente nula, ou seja, não ocorre ganho de entropia através do efeito hidrofóbico acima desta temperatura.

Para ilustrar as variações das três propriedades termodinâmicas nas contribuições das partes polar e apolar dos AGs foram construídas as Figuras 4.4.



4.4A



4.4B

Figura 4.4A- Contribuição de cada unidade metileno da parte hidrofóbica nas funções termodinâmicas de micelização dos AGs. Figura 4.4B- Contribuição de cada unidade glicosídica da parte hidrofílica nas propriedades termodinâmicas de micelização dos AGs.

A principal contribuição deste trabalho é comparar as funções termodinâmicas de micelização de surfatantes mono e diglicosídeos. A primeira observação que pode ser feita através das Figuras 4.3 e do resultado da multiplicação das colunas $\Delta\Delta_{mic}G_G$, $\Delta\Delta_{mic}H_G$ e $\Delta T\Delta_{mic}S_G$ da Tabela 4.1 pelo número de unidades glicosídicas de cada surfatante, é que o comportamento dos AGs independe do número de unidades glicosídicas que o tensoativo apresenta e é uma função apenas do número de carbonos presentes em sua cadeia alquílica, assim como ocorre para a cmc (Tabela 4.1). Como já mencionado, este comportamento é muito interessante, pois era imaginado que a presença da unidade glicosídica adicional nos C_mG_2 aumentasse a hidrofilicidade do surfatante, implicando no aumento da cmc e que alterasse o $\Delta_{mic}H$ do alquilglicosídeo, assim como ocorre para os surfatantes alquilpolietoxilados.^{11, 12}

Apesar de este trabalho apresentar que C_mG_1 são surfatantes tão hidrofílicos quanto C_mG_2 , Soderman e Kocherbitov¹³ chegaram a uma conclusão distinta. Através do uso das técnicas de DSC (calorimetria de varredura) e SC (calorimetria de sorção) estes autores demonstraram que, na região lamelar dos diagramas de fases dos surfatantes C_8G_1 e C_8G_2 (aproximadamente 50% de surfatante em peso), o potencial químico do tensoativo diglicosídeo é significativamente menor, interagindo mais fortemente com a água, e sendo mais hidrofílico, que o C_8G_1 . Provavelmente a maior parte hidrofílica do surfatante C_8G_2 apresenta mais locais de ligação de hidrogênio para as moléculas de água. Estes mesmos autores especulam um provável resultado que Nilsson¹⁴ e colaboradores obteriam em seu estudo de diagramas de fases caso tivessem estudado também C_8G_2 , além do C_8G_1 .

Partindo-se da consideração dos dois possíveis modelos de incorporação de água à lamela:

Modelo 1-) Incorporação unidimensional- todas as moléculas de água incorporadas ao sistema permanecem entre as bicamadas da parte polar do surfatante. A estrutura da lamela permanece intacta, apesar de distanciá-las, e a área da estrutura por unidade surfatante durante a incorporação de água entre as camadas é constante.

Modelo 2-) Incorporação dentro da bicamada: as moléculas de água além de serem dispostas na região entre as camadas, podem também ser incorporadas no interior da estrutura, implicando na mudança da relação área/surfatante.

A incorporação de água pela estrutura lamelar do C_8G_1 não altera sua relação área/surfatante¹⁴, indicando hidratação unidimensional (Figura 4.5A). A incorporação de água na estrutura lamelar do C_8G_2 seria também feita entre

as partes hidrofílicas de moléculas surfatantes vizinhas lateralmente (Figura 4.5B), assim como indicado pelo Modelo 2 acima.

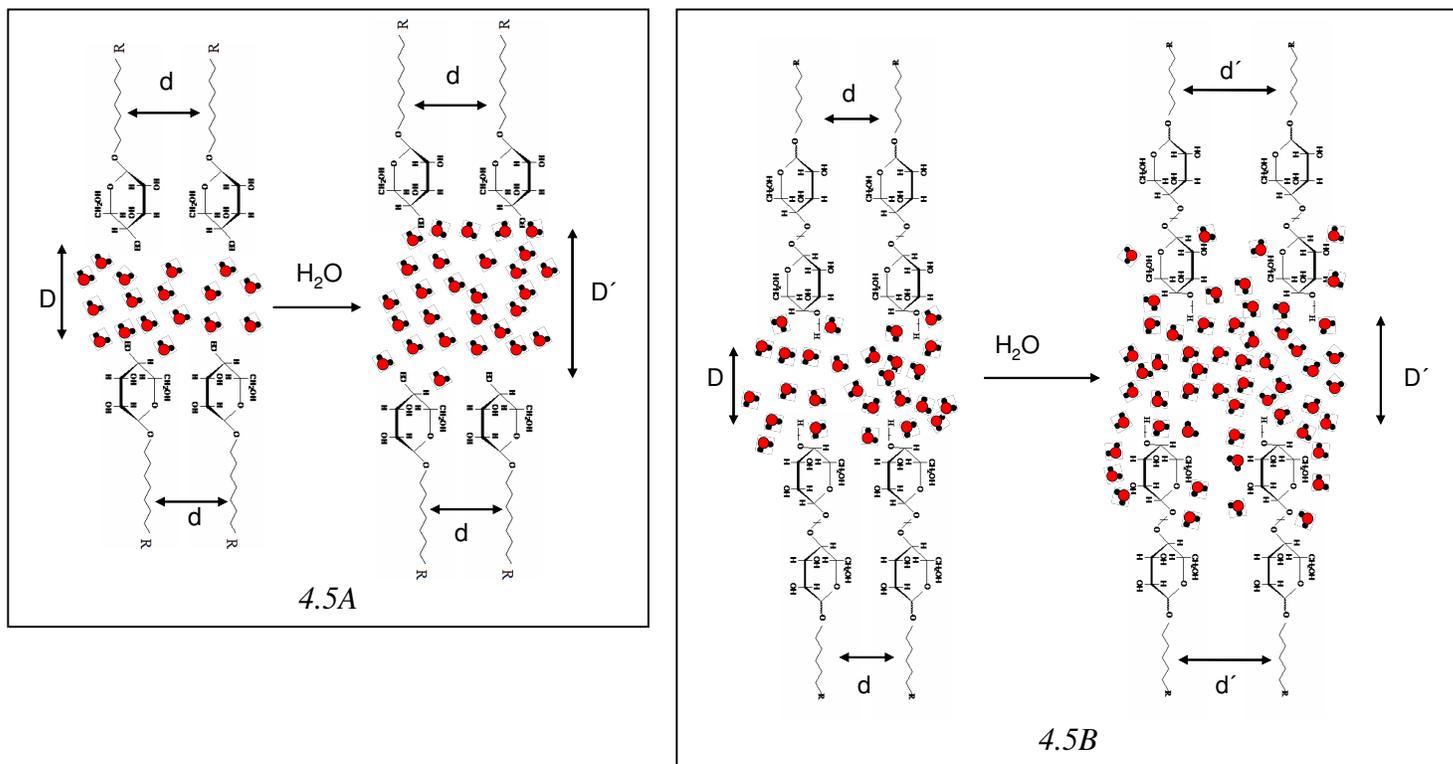


Figura 4.5A- Ilustração do modelo de incorporação de água na lamela de C_8G_1 . Com a incorporação de água a distancia D entre lamelas aumenta ($D < D'$), enquanto que a distancia d entre cadeias permanece constante ($d = d$). Figura 4.5B- Ilustração da provável incorporação de água na lamela de C_8G_2 . Tanto a distância D , quanto d aumentam com a incorporação de água ($D < D'$; $d < d'$).

A propriedade termodinâmica que é o reflexo mais direto do efeito hidrofóbico¹⁵, $\Delta(\Delta_{mic}C_{pCH_2})$, também pode ser determinada pelos experimentos realizados neste trabalho através da regressão linear de $\Delta_{mic}C_p$ em função do número de unidades metileno do surfatante.

A contribuição de cada metileno da cadeia alquílica do surfatante no $\Delta_{\text{mic}}C_p$, $\Delta(\Delta_{\text{mic}}C_{p\text{CH}_2})$, é responsável pela similaridade no comportamento de todos processos de micelização, em outras palavras, o número de moléculas de água estruturadas ao redor da parte hidrofóbica do surfatante é uma função do número átomos de carbonos alquílicos. O valor de $\Delta(\Delta_{\text{mic}}C_{p\text{CH}_2})$ pode ser interpretado como a quantidade de energia por temperatura necessária para desestruturar a água ao redor de uma unidade $-\text{CH}_2-$ do soluto não polar.

A Figura 4.6 ilustra a dependência do $\Delta_{\text{mic}}C_p$ com o número de átomos de carbono presentes na cadeia alquílica dos AGs.

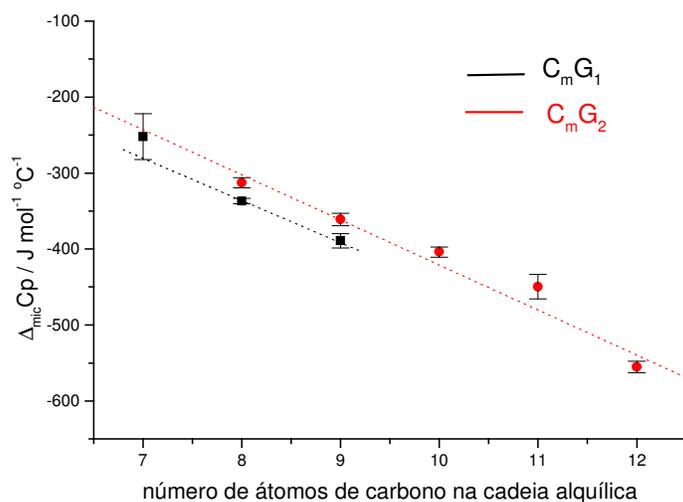


Figura 4.6- $\Delta_{\text{mic}}C_{p\text{CH}_2}$ para surfatantes C_mG_1 e C_mG_2 na faixa de temperatura de 15 a 65 °C.

Na literatura⁹ consta que a contribuição de cada grupo $-\text{CH}_2-$ para a dissolução de alcanos em H_2O no $\Delta(\Delta_{\text{sol}}C_{p\text{CH}_2})$ é de $-66 \text{ J mol}_{\text{CH}_2}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e que esta mesma contribuição no $\Delta(\Delta_{\text{mic}}C_{p\text{CH}_2})$ para a maioria dos surfatantes estudados pela literatura¹⁶ é aproximadamente $-50 \text{ J mol}_{\text{CH}_2}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Surfatantes diglicosídeos apresentam $\Delta(\Delta_{\text{mic}}C_{p\text{CH}_2})$ igual a $-59 (\pm 5) \text{ J mol}_{\text{CH}_2}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$,

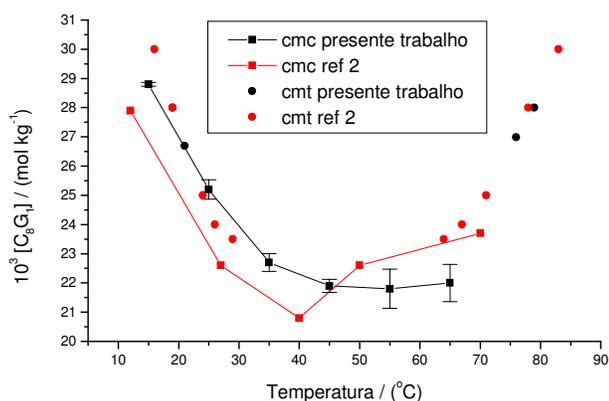
enquanto que monoglicosídeos apresentam $\Delta(\Delta_{\text{mic}}C_{p_{\text{CH}_2}})$ igual a $-55 (\pm 9,5) \text{ J mol}_{\text{CH}_2}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

A proximidade dos resultados de $\Delta(\Delta_{\text{mic}}C_{p_{\text{CH}_2}})$ para todos surfatantes estudados confirma que o efeito hidrofóbico é praticamente independente do grupo polar presente no tensoativo e é apenas função do número de átomos carbonos presente na cadeia apolar do surfatante.

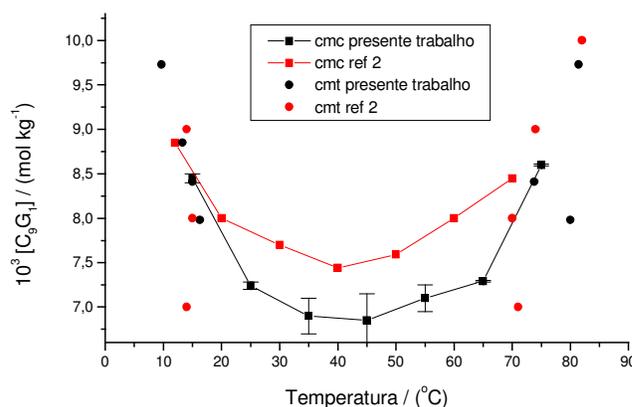
Os coeficientes lineares das retas da Figura 4.6 proporcionam obter a variação de capacidade calorífica de micelização da parte hidrofílica do surfatante por unidade glicosídica, $\Delta(\Delta_{\text{mic}}C_{p_{\text{G}}})$. Enquanto monoglicosídeos apresentaram $\Delta(\Delta_{\text{mic}}C_{p_{\text{G}}}) = 108 (\pm 77) \text{ J mol}_{\text{G}_1}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, diglicosídeos apresentaram $\Delta(\Delta_{\text{mic}}C_{p_{\text{G}}}) = 172 (\pm 56) \text{ J mol}_{\text{G}_2}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, ou $86 (\pm 28) \text{ J mol}_{\text{G}}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

4.3- ITC x HS-DSC

As Figuras 4.7 comparam os resultados de cmc, obtidos por ITC, e cmt, obtidos por HS-DSC. A Figura 4.7A também compara os resultados de cmc e cmt obtidos nesse trabalho àqueles da referência 2.



4.7A

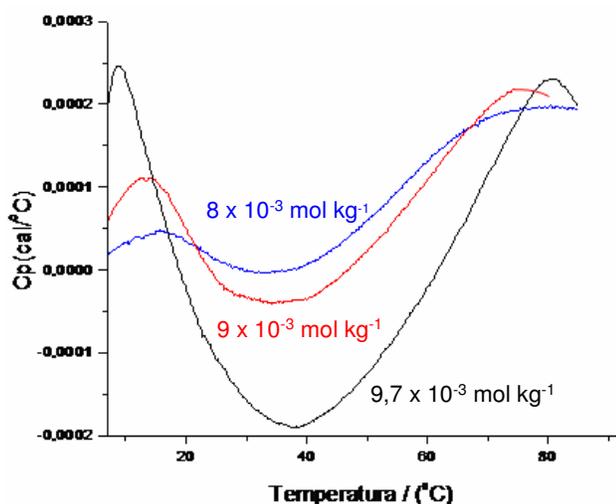


4.7B

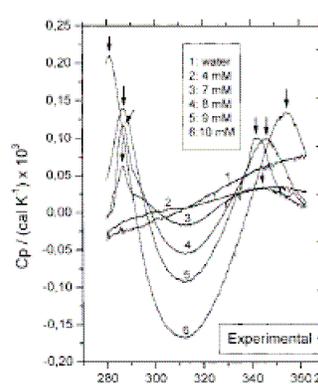
Figura 4.7A- Resultados de cmc e cmt para o C_8G_1 . Figura 4.7B- Resultados de cmc e cmt para o C_9G_2 .

Os resultados de cmc e cmt obtidos para C_8G_1 concordam extremamente bem entre si, como demonstrado na Figura 4.7A, assim como ocorre para $C_{10}G_2$ – Apêndice. Entretanto, os valores de cmc e cmt para C_9G_1 são discrepantes entre si quando o processo de micelização se aproxima de seu ponto de mínimo ($\Delta_{mic}H=0$). Como já discutido anteriormente cmc e cmt são regiões de micelização, e não pontos discretos. Essas diferenças entre cmc e cmt para o C_9G_1 podem ser resultado do modo como são definidos cmc, $\partial^2H/\partial T^2=0$, e cmt, T_m .

A interpretação que Majhi e colaboradores² fizeram deste fato é que a micelização deste surfatante ocorre em dois passos. Estes autores chegaram nesta conclusão após observar um ombro nas curvas de DSC para C_9G_1 nos experimentos onde a concentração de surfatante é próxima da cmc mínima. Os resultados do presente trabalho não permitem concordar com esta interpretação por não apresentarem esses ombros nas curvas de DSC. Nem quando observadas as curvas de ITC (anexo) para este surfatante é possível chegar à interpretação de Majhi e colaboradores.²



4.8A



4.8B

Figura 4.8A- Curvas de DSC obtidas para o C_9G_1 . Figura 4.8B- Curvas de HS-DSC obtidas para o C_9G_1 , reproduzido da referência 2.

4.4- Surfatantes Alquilglicosídeos x Etoxilados

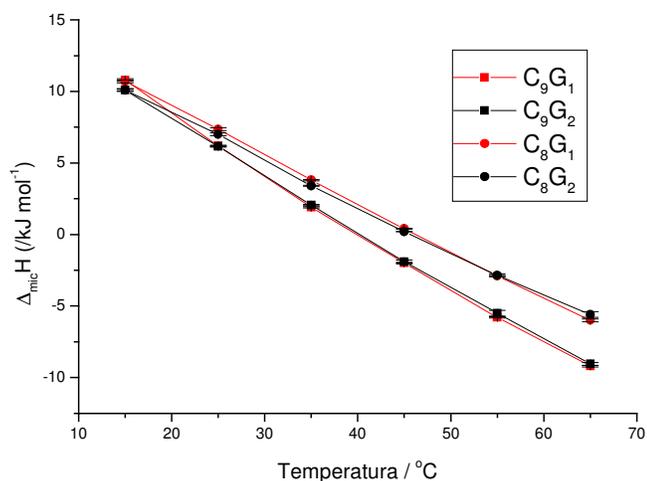
Na Tabela 4.3, para um mesmo número de átomos de carbono na cadeia alquílica, os valores de cmcs apresentados pelos surfatantes AGs são sempre maiores do que os apresentados para os tensoativos etoxilados, mesmo quando o surfatante etoxilado apresenta um alto número de unidades de óxido de etileno, como é o caso do C₁₂E₈. Esta discrepância nos valores de cmc dentre estes tensoativos deve ser reflexo da diferença no grau de hidratação de suas partes hidrofílicas. Em 1955, Taylor e colaboradores¹⁷ afirmaram que a ligação de hidrogênio entre a glicose e a água é ainda mais intensa do que a água consigo mesma e que o arranjo espacial das hidroxilas da glicose se encaixa perfeitamente na estrutura dinâmica da água líquida, influenciando fortemente sua interação com o solvente.

Assim como ocorre para a cmc, e conseqüentemente para $\Delta_{mic}G$, o comportamento das demais propriedades termodinâmicas de micelização dos surfatantes AGs é significativamente diferente de tensoativos etoxilados. As Figuras 4.9 permitem comparar $\Delta_{mic}H$ destas classes de surfatantes.

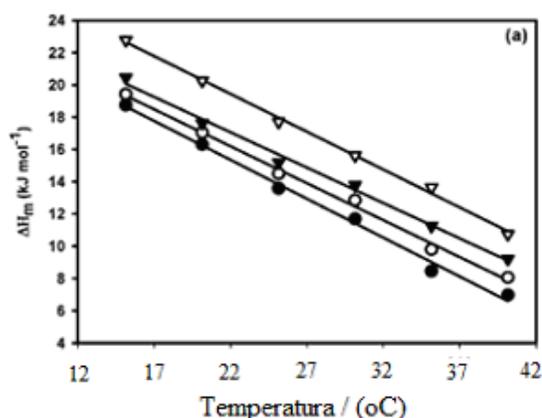
Tabela 4.3- Valores de cmc, em mol kg⁻¹, a 25 °C de surfatantes AGs e etoxilados.

Surfatante	C ₁₀ E ₄	C ₁₀ E ₆	C ₁₀ E ₈	C ₁₀ E ₉	C ₁₂ E ₅	C ₁₂ E ₆	C ₁₂ E ₈	C ₁₀ G ₁	C ₁₀ G ₂	C ₁₂ G ₂
Referência 11	-	-	-	-	0,058	-	0,090	-	-	-
Referência 3	0,67	-	1,1	-	-	0,065	0,084	-	-	-
Anatrace	-	0,9	-	1,3	-	-	-	2,2	1,8	0,17

Assim como a cmc , $\Delta_{mic}H$ dos AGs é independente do número de unidades de glicose presentes em sua estrutura, para mono e diglicosídeos. Surfatantes etoxilados apresentam o comportamento que também seria esperado para AGs, onde o maior número de unidades de óxido de etileno em sua parte hidrofílica aumenta a hidrofilicidade do tensoativo, intensificando sua afinidade pela água. Isso também implica no aumento de sua cmc , em um valor menos negativo para $\Delta_{mic}G$ e numa menor contribuição de $\Delta_{mic}H$ para o processo de agregação. Não conseguimos encontrar na literatura outras evidências que permitiram discutir mais sobre a causa de existir esta diferença de comportamento.



4.9A



4.9B

Figura 4.9- $\Delta_{mic}H$ versus temperatura para surfatantes AGs. Figura 4.9B- $\Delta_{mic}H$ versus temperatura para surfatantes etoxilados – reproduzido de ref. 12

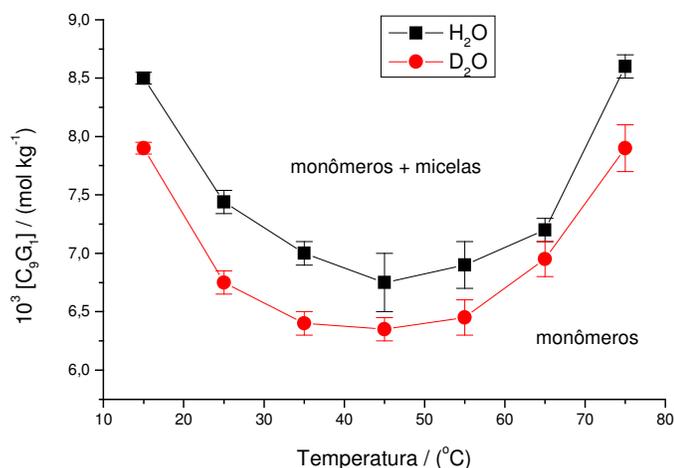
4.5- Efeito Isotópico: H₂O x D₂O

As Figuras 4.10 a seguir comparam o comportamento dos valores de cmc e das funções termodinâmicas, $\Delta_{mic}G$, $\Delta_{mic}H$ e $T\Delta_{mic}S$ em H₂O e em D₂O.

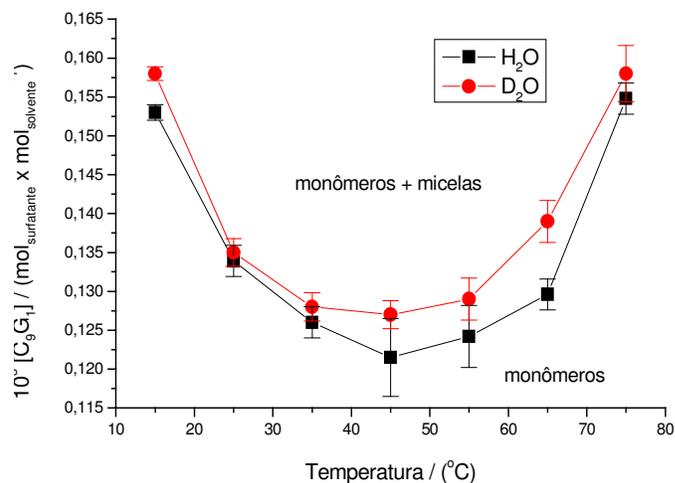
Como se vê nas Figuras 4.10A e 4.10B o favorecimento da micelização em H₂O e em D₂O do C₉G₁ depende da unidade de concentração que o valor é apresentado. Esta diferença é resultado, além da maior energia coesiva do D₂O, da massa molar do solvente deuterado. Para os cálculos das concentrações e de $\Delta_{mic}H$, e conseqüentemente $\Delta_{mic}G$ e $T\Delta_{mic}S$, foi considerado que as soluções de C₉G₁ em H₂O e em D₂O apresentavam densidades iguais a seus solventes puros na temperatura em que foi realizado o experimento. Os valores de densidades para ambos os solventes, em cada temperatura, foram retirados do National Institute of Standards and Technology¹⁸ (NIST). Enquanto o C₉G₁ apresenta menores valores de cmc em D₂O quando a unidade utilizada é mol x kg_{solvente}⁻¹, ocorre uma inversão quando a unidade utilizada passa ser fração molar.

Em seu trabalho sobre micelização de alquioxifosfinas, Kresheck¹⁹, realiza todos seus cálculos utilizando mol_{surfatante} x kg_{solvente}⁻¹ como unidade de concentração. Utilizando esta extensão de unidade para concentração, os comportamentos encontrados por Kresheck para alquifosfinas em H₂O e em D₂O concordam tanto para os resultados de cmc quanto para as três propriedades termodinâmicas de micelização de AGs apresentadas neste trabalho.

Transformando os resultados de cmc apresentados por Kresheck¹⁹ para unidade de concentração em fração molar, a concentração micelar crítica permanece menor no solvente deuterado – comportamento distinto daquele obtido por este trabalho (Figura 4.10B). Apesar da cmc apresentada por Kresheck permanecer menor em D₂O, mesmo quando a unidade de concentração é fração molar, a diferença nos valores de concentração micelar crítica diminui substancialmente entre os dois solventes, se aproximando do erro experimental calculado pelo autor.



4.10A



4.10B

Figura 4.10A- Comparação entre os valores de cmc em mol kg^{-1} para o C_9G_1 em H_2O e em D_2O . Figura 4.10 B- Comparação entre os valores de cmc em fração molar para o C_9G_1 em H_2O e em D_2O .

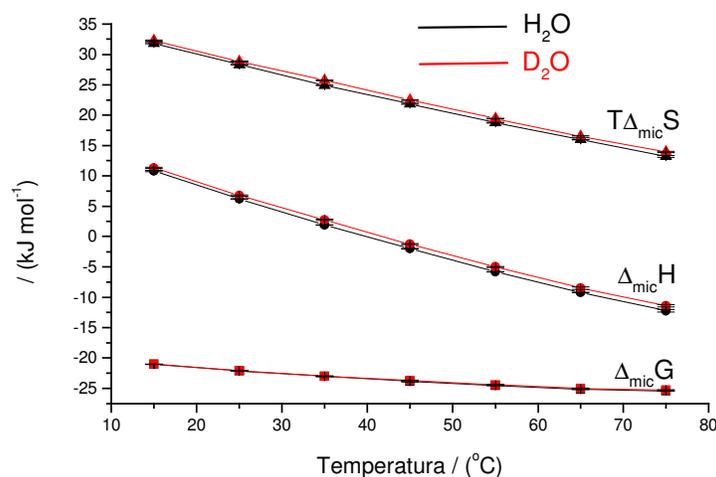


Figura 4.10C – Valores de $\Delta_{mic}G$, $\Delta_{mic}H$ e $T\Delta_{mic}S$ em H_2O e em D_2O obtidos para o C_9G_1 .

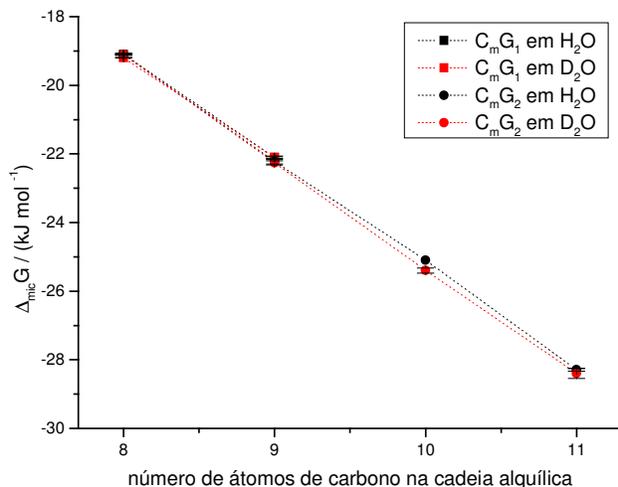
Embora as diferenças de cmc do C_9G_1 sejam significativas mudando do solvente hidrogenado para o solvente deuterado, o termo logaritmo faz com

que os valores de $\Delta_{\text{mic}}G$ nos dois solventes fiquem praticamente sobrepostos na Figura 4.11B, lembrando que $\Delta_{\text{mic}}G$ no presente trabalho foi sempre calculado para concentração em $\text{mol}_{\text{surfatante}} \times \text{mol}_{\text{solvente}}^{-1}$. Pode-se observar também que o efeito entrópico é mais pronunciado em D_2O e que $\Delta_{\text{mic}}H$ é menos favorável à micelização no solvente deuterado. Como já afirmado neste trabalho, a energia coesiva em D_2O é maior do que em H_2O , implicando em um maior efeito hidrofóbico para o solvente deuterado. Justamente este efeito hidrofóbico mais intenso faz com que $T\Delta_{\text{mic}}S$ seja mais favorável à micelização, enquanto que $\Delta_{\text{mic}}H$ é deslocado no sentido contrário à micelização - esta observação também é reflexo do Efeito de Compensação Entropia x Entalpia, mas agora em D_2O . O aumento da intensidade do efeito hidrofóbico, mudando do solvente hidrogenado para o solvente deuterado, também é responsável pelo paralelismo entre os pares de retas $\Delta_{\text{mic}}H$ e $T\Delta_{\text{mic}}S$ apresentadas na Figura 4.10C, implicando numa contribuição entropia x entalpia de igual intensidade nos dois solventes.

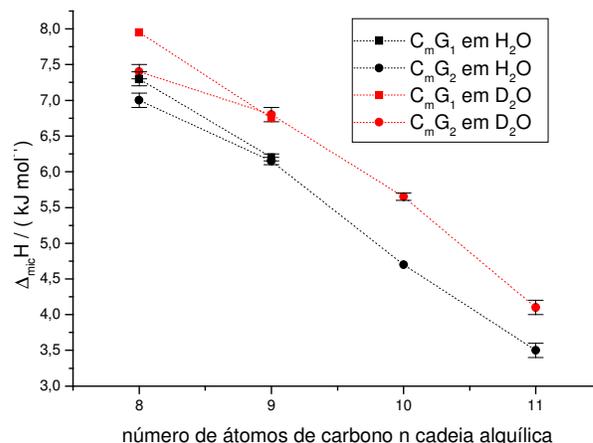
As semelhanças entre propriedades de micelização em H_2O e em D_2O persistem mesmo quando todas as séries de mono e diglicosídeos são estudadas, como demonstrado nas Figuras 4.11.

A literatura^{20,21} afirma que apesar da micela do C_9G_1 ser ligeiramente maior em água deuterada do que em H_2O , a sua forma não se altera. A Figura 4.11 confirma os resultados reportados da literatura pois os comportamentos de $\Delta_{\text{mic}}G$, $\Delta_{\text{mic}}H$ e $T\Delta_{\text{mic}}S$ em D_2O são paralelos aos seus respectivos comportamentos em H_2O . Caso a micela do surfatante alterasse sua forma com a mudança de solvente, seria esperada uma significativa variação das inclinações/formas destas funções termodinâmicas com a temperatura. A Figura 4.11 possibilita estender esta afirmação de que,

independentemente do solvente ser H₂O ou D₂O, a estrutura da micela não deve ser significativamente alterada para todos os AGs estudados.



4.11A



4.11B

Figura 4.11A- Comparação do $\Delta_{mic}G$ em H₂O e em D₂O em função do número de carbonos da cadeia alquílica do surfatante. Figura 4.11B- Comparação do $\Delta_{mic}G$ em H₂O e em D₂O em função do número de carbonos da cadeia alquílica do surfatante. As medidas foram realizadas em 25° C.

4.6- Bibliografia

- 1- <http://www.anatrace.com>, acessado em julho 2007
- 2- Majhi, P. R.; Blume A.; *Langmuir*, **2001**, *17*, 3844
- 3- Piñero, A.; Pérez-Casas, S.; comunicação pessoal, 2006
- 4- Capalbi, A.; Gente, G.; La Mesa, C.; *Colloids Surf., A* **2004**, *246*, 99
- 5- L.-J. Chen; S.-Y. Lin; C.-C. Huang; E.-M. Chen; *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 4350
- 6- Liu, L.; Guo, Q. X.; *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 673.
- 7- Beezer, A. E.; Volpe, P. L. O; Hunter, W. H.; *J. Chem. Soc. Faraday* **1986**, *82*, 2863
- 8- Shimizu, S.; Pires P. A. R.; Loh W.; El Seoud O. A.; *Colloid Polym. Sci.* **2004**, *282*, 1026

- 9- Gill, S. J.; Wadsö, I.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1976**, *73*, 2955.
- 10- L.-J. Chen; S.-Y. Lin; C.-C. Huang; E.-M. Chen; *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 4350
- 11- Andersson, B.; Olofsson, G.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1988**, *84*, 4087
- 12- L.-J. Chen, Y. Sheu, P. Li, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19096.
- 13- Kocherbitov, V.; Söderman, O.; *Langmuir* , **2004**, *20*, 3056
- 14- Nilsson, F.; Söderman, O.; Johansson, I.; *Langmuir*, **1996**, *12*, 902
- 15- Blokzijl, W.; Engberts, J. B. F. N.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, 1545
- 16- Jolecoeur, C.; Philip, P. R.; *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1834
- 17- Taylor, J. B., Rowlinson, J. S., *Trans. Faraday Soc.* **1955**, *51*, 1183
- 18- <http://webbook.nist.gov/>, acessado em julho 2007
- 19- Kresheck, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10964
- 20- Ericsson, C.A.; Söderman, O.; Garamus, V. M.; Bergström, M.; Ulvenlund, S.; *Langmuir*, **2004**, *20*, 1401
- 21- Kocherbitov, V.; Söderman, O.; Wadsö, L.; *J. Phys. Chem.* **2002**, *106*, 2910

V- CONCLUSÃO

5- Conclusão

-Para um mesmo AG, o aumento de temperatura implica numa energia de Gibbs, $\Delta_{mic}G$, mais favorável à micelização. O efeito de compensação entropia x entalpia foi observado neste trabalho, enquanto a entalpia, $\Delta_{mic}H$, passa de endo para exotérmica, o termo entrópico, $T\Delta_{mic}S$, perde sua intensidade para o processo de micelização com o aumento de temperatura.

-A presença da unidade glicosídica adicional nos C_mG_2s não implica no aumento da hidrofilicidade do surfatante. Os resultados de $\Delta_{mic}G$, $\Delta_{mic}H$ e $T\Delta_{mic}S$ indicam que as propriedades termodinâmicas de micelização dos AGs independem do número de unidades glicosídicas que apresentam. Esta característica é bem diferente dos surfatantes etoxilados, onde a presença de unidades adicionais de óxido de etileno aumenta o caráter hidrofílico da molécula.

-A maior energia coesiva do D_2O , comparada ao H_2O , implica numa maior contribuição entrópica ao processo de micelização, mas não altera significativamente $\Delta_{mic}G$.

-As técnicas de calorimetria ITC e DSC permitiram estudar a termodinâmica de micelização dos AGs. Além de serem técnicas de simples manuseio, os dados ITC e DSC proporcionam informações cujas interpretações levam à compreensão de sistemas em seu nível molecular, como é o caso de surfatante livre e de seus agregados e das energias motrizes envolvidas neste fenômeno.

VI- APÊNDICE

6- Apêndice

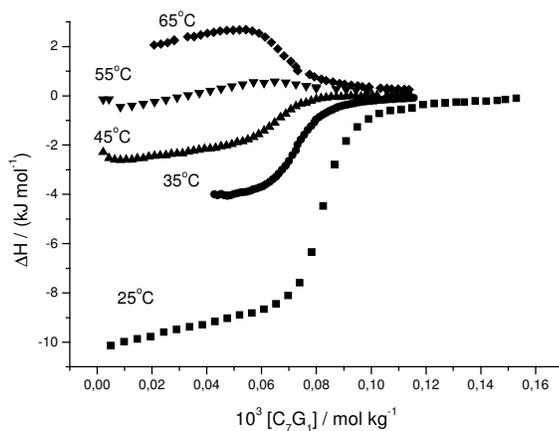


Figura 6.1- Titulação calorimétrica, em H_2O , para o C_7G_1 em várias temperaturas.

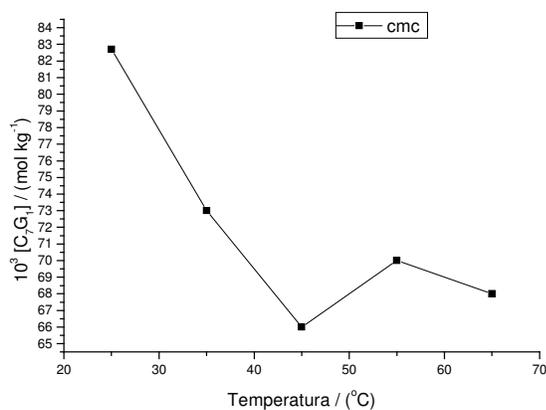


Figura 6.2- Variação da cmc para o C_7G_1 , em H_2O , em função da temperatura.

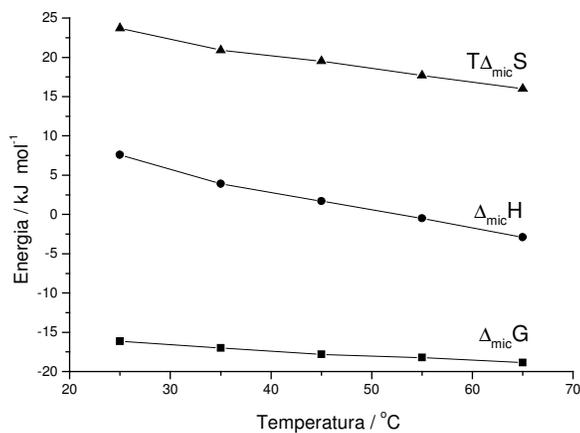


Figura 6.3- Comportamento de $\Delta_{mic}G$, $\Delta_{mic}H$ e $T\Delta_{mic}S$, em H_2O , para o C_7G_1 em função da temperatura.

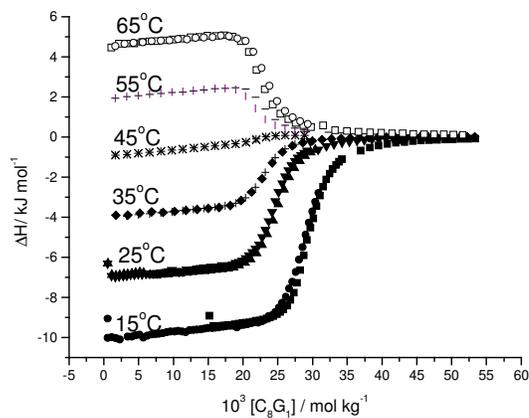


Figura 6.4- Titulação calorimétrica, em H_2O para o C_8G_1 em várias temperaturas.

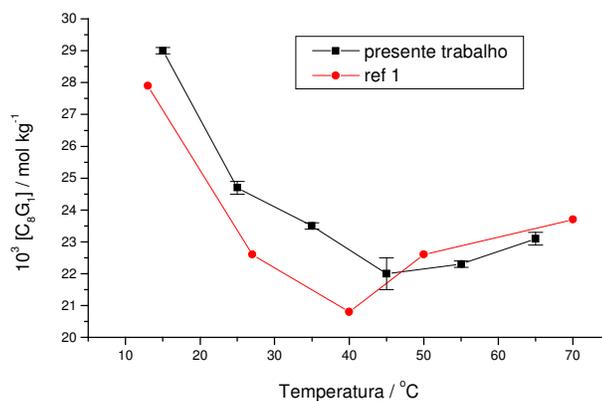


Figura 6.5- Variação da cmc para o C_8G_1 , em H_2O , em função da temperatura.

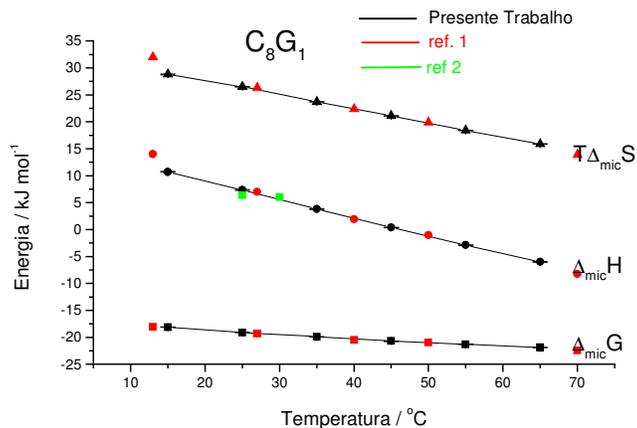


Figura 6.6- Comportamento de $\Delta_{mic}G$, $\Delta_{mic}H$ e $T\Delta_{mic}S$, em H_2O , para o C_8G_1 em função da temperatura.

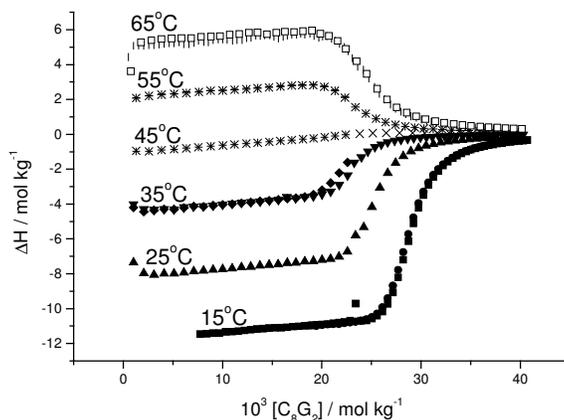


Figura 6.7- Titulação calorimétrica, em H_2O , para o C_8G_2 em várias temperaturas.

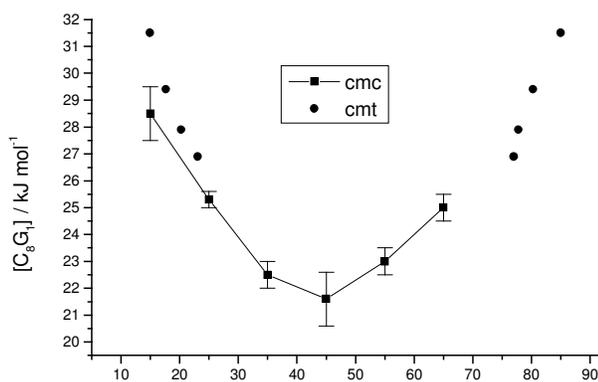


Figura 6.8- Variação da cmc para o C_8G_2 , em H_2O , em função da temperatura.

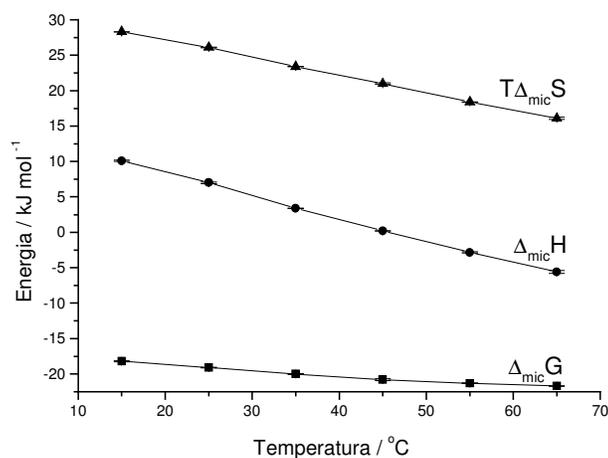


Figura 6.9- Comportamento de $\Delta_{mic}G$, $\Delta_{mic}H$ e $T\Delta_{mic}S$, em H_2O , para o C_8G_2 em função da temperatura.

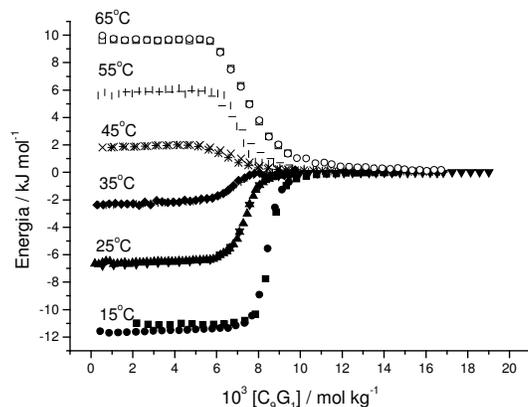


Figura 6.10- Titulação calorimétrica, em H_2O , para o C_9G_1 em várias temperaturas.

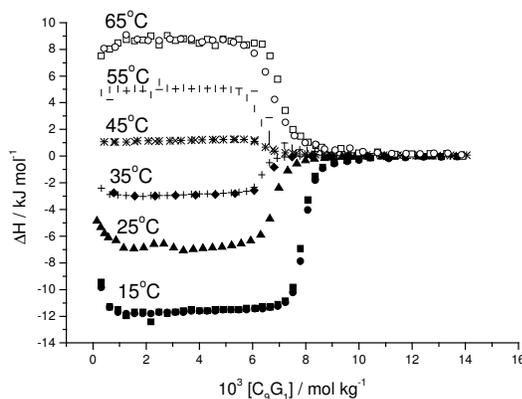


Figura 6.11- Titulação calorimétrica, em D_2O , para o C_9G_1 em várias temperaturas.

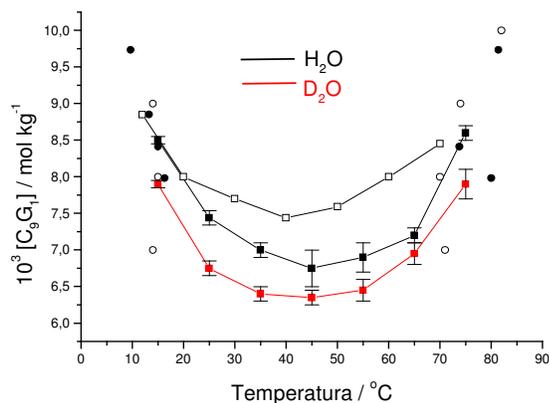


Figura 6.12- Variação da cmc e da cmt para o C_9G_1 , em H_2O e em D_2O , em função da temperatura. Pontos sólidos são resultados do presente trabalho, enquanto que pontos vazados foram retirados da referência 1.

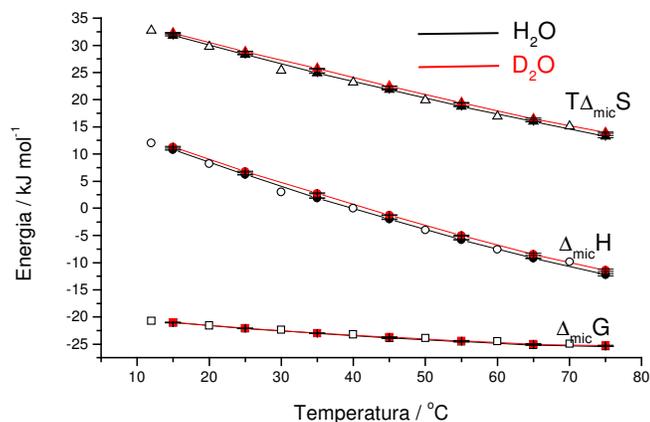


Figura 6.13- Comportamento de $\Delta_{mic}G$, $\Delta_{mic}H$ e $T\Delta_{mic}S$, em H_2O e em D_2O , para o C_9G_1 em função da temperatura. Pontos sólidos são resultados do presente trabalho, enquanto que pontos vazados foram retirados da referência 1.

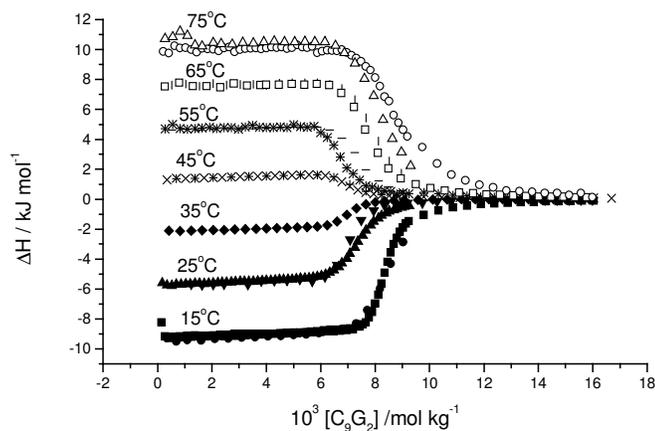


Figura 6.14- Titulação calorimétrica, em H_2O , para o C_9G_2 em várias temperaturas.

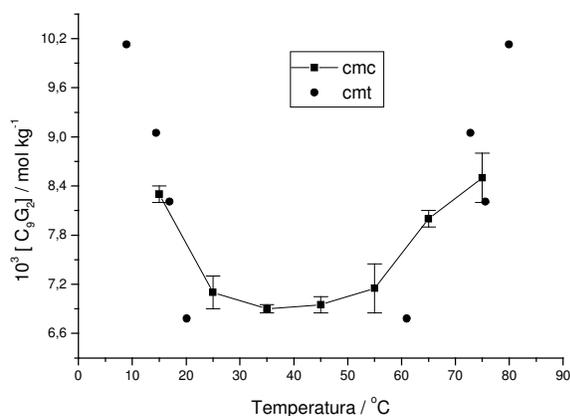


Figura 6.15- Variação da cmc e da cmt para o C_9G_2 , em H_2O , em função da temperatura.

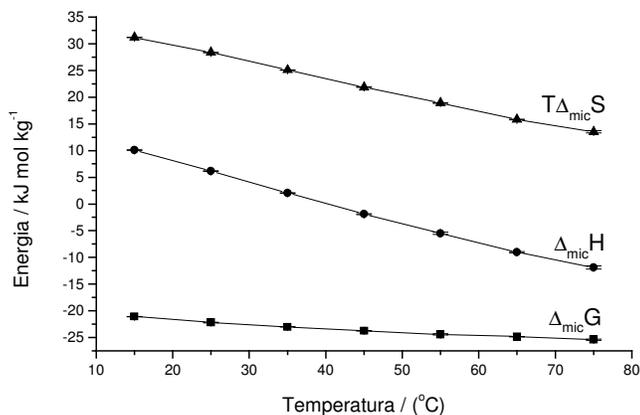


Figura 6.16- Comportamento de $\Delta_{mic}G$, $\Delta_{mic}H$ e $T\Delta_{mic}S$, em H_2O , para o C_9G_2 em função da temperatura.

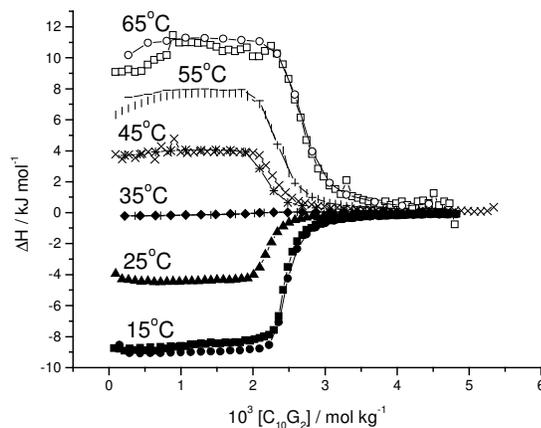


Figura 6.17- Titulação calorimétrica, em H_2O , para o $C_{10}G_2$ em várias temperaturas.

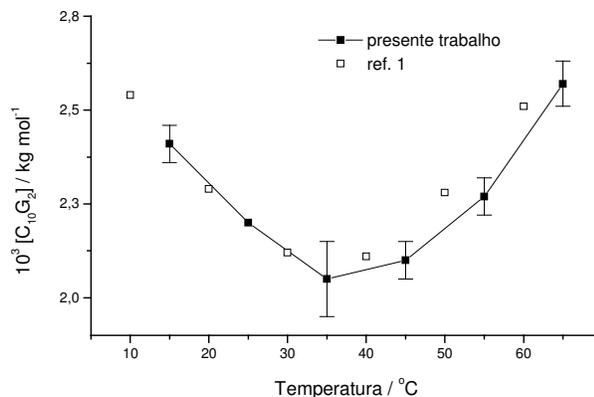


Figura 6.18- Variação da cmc para o $C_{10}G_2$, em H_2O , em função da temperatura.

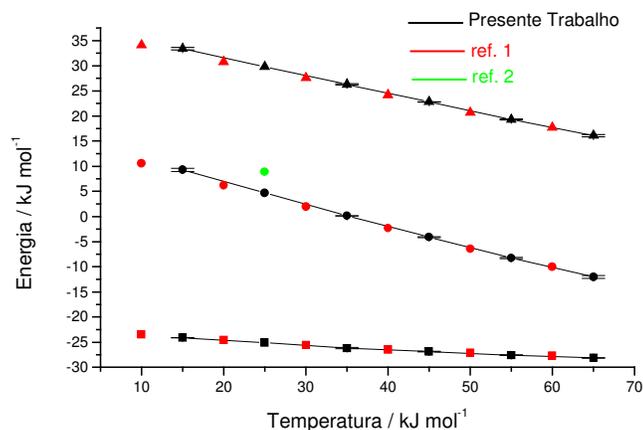


Figura 6.19- Comportamento de $\Delta_{mic}G$, $\Delta_{mic}H$ e $T\Delta_{mic}S$, em H_2O , para o $C_{10}G_2$ em função da temperatura.

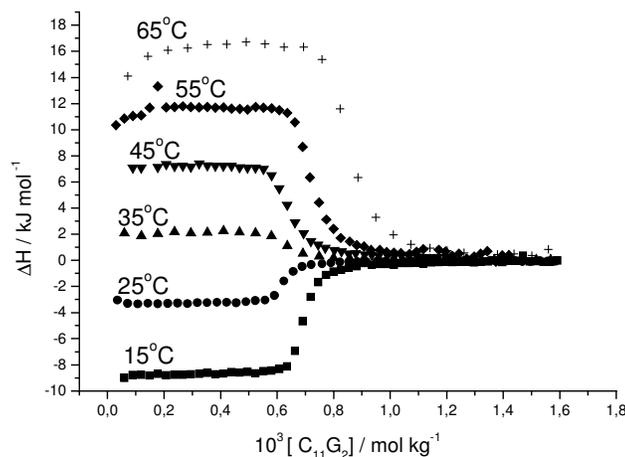


Figura 6.20- Titulação calorimétrica, em H_2O , para o $C_{11}G_2$ em várias temperaturas.

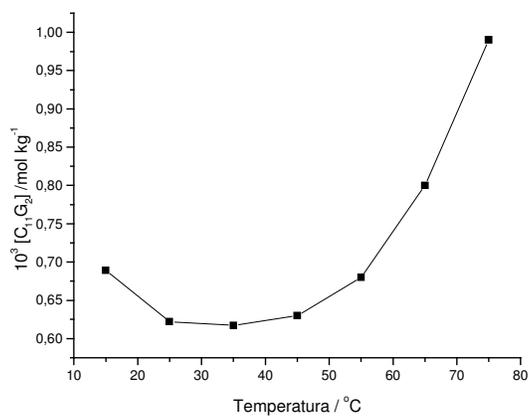


Figura 6.21- Variação da cmc para o $C_{11}G_2$, em H_2O , em função da temperatura.

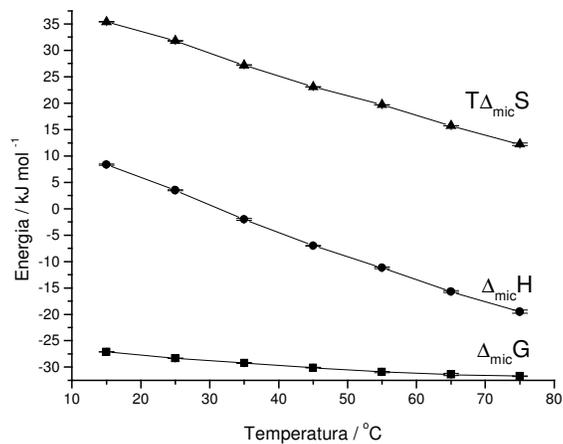


Figura 6.22- Comportamento de $\Delta_{mic}G$, $\Delta_{mic}H$ e $T\Delta_{mic}S$, em H_2O , para o $C_{11}G_2$ em função da temperatura.

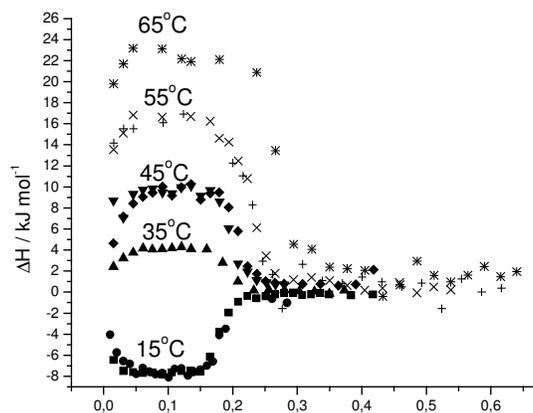


Figura 6.23- Titulação calorimétrica, em H_2O , para o $C_{11}G_2$ em várias temperaturas.

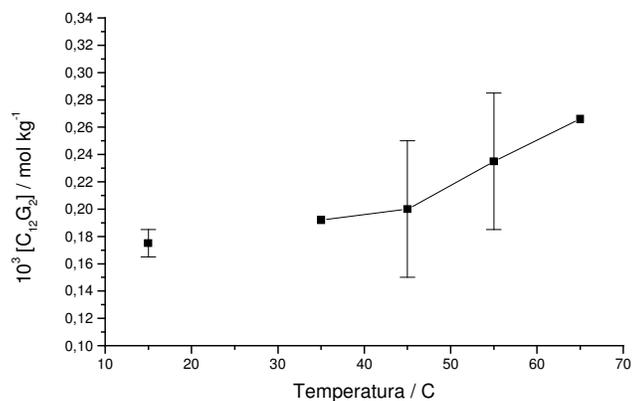


Figura 6.24- Variação da cmc para o $C_{12}G_2$, em H_2O , em função da temperatura.

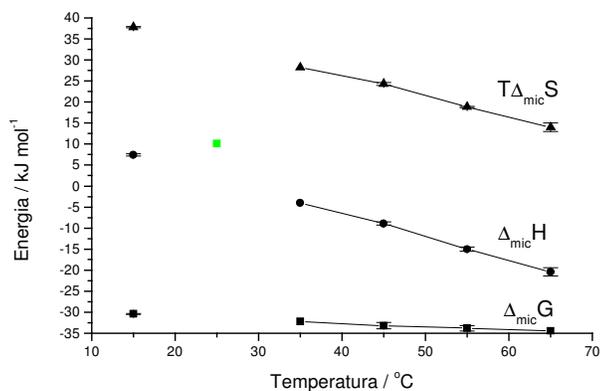


Figura 6.25- Comportamento de $\Delta_{mic}G$, $\Delta_{mic}H$ e $T\Delta_{mic}S$, em H_2O , para o $C_{12}G_2$ em função da temperatura. Valores em pretos obtidos através do presente trabalho, enquanto que valores em verde retirados da ref. 2.

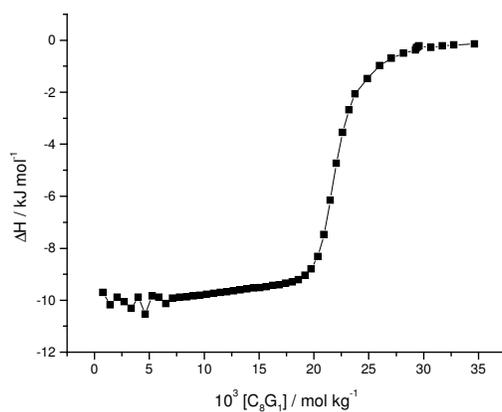


Figura 6.26- Titulação calorimétrica, em D_2O , para o C_8G_1 a 25 °C.

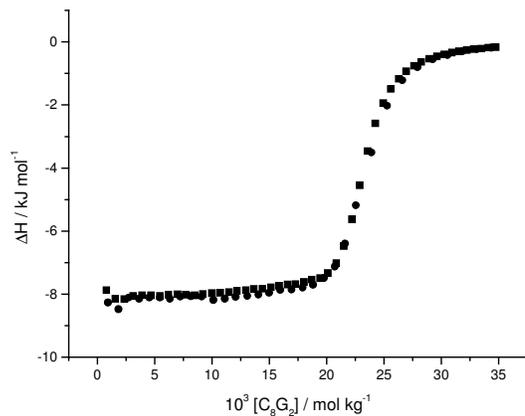


Figura 6.27- Titulação calorimétrica, em D_2O , para o C_8G_2 a 25 °C.

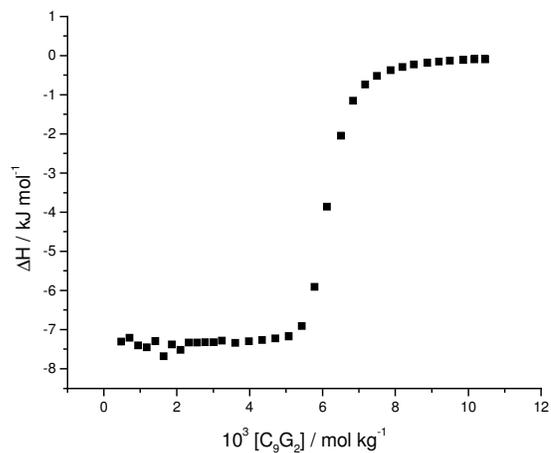


Figura 6.28- Titulação calorimétrica, em D_2O , para o C_9G_2 a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

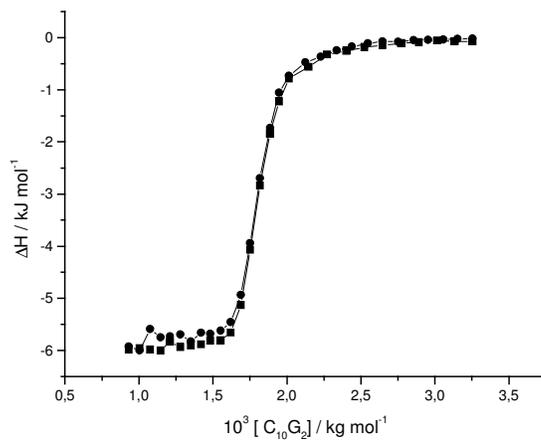


Figura 6.29- Titulação calorimétrica, em D_2O , para o $C_{10}G_2$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

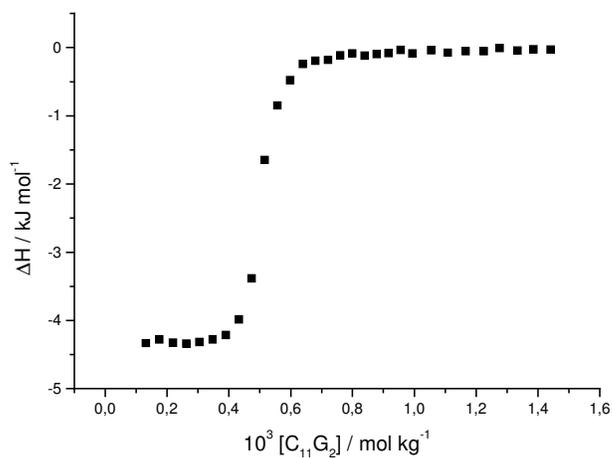


Figura 6.30- Titulação calorimétrica, em D_2O , para o $C_{11}G_2$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

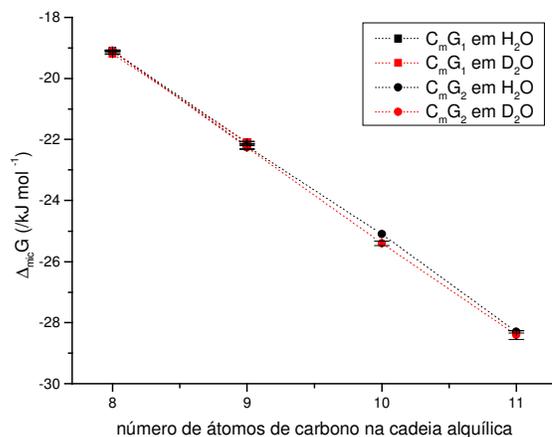


Figura 6.31- Comparação, a 25 ° C, do $\Delta_{mic}G$ em H_2O e em D_2O em função do número de carbonos da cadeia alquílica do surfatante.

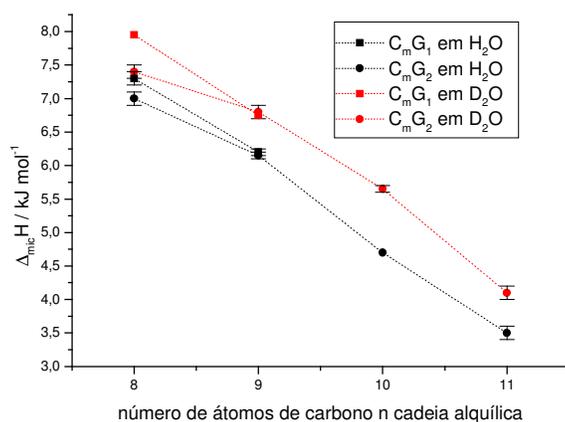


Figura 6.32- Comparação, a 25 ° C, do $\Delta_{mic}G$ em H_2O e em D_2O em função do número de carbonos da cadeia alquílica do surfatante.

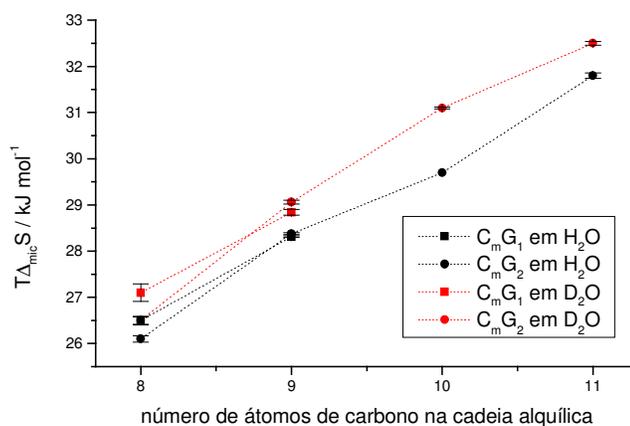


Figura 6.33- Comparação, a 25 ° C, do $\Delta_{mic}G$ em H_2O e em D_2O em função do número de carbonos da cadeia alquílica do surfatante

1-Majhi, P. R.; Blume A.; *Langmuir*, **2001**, *17*, 3844

2- Capalbi, A.; Gente, G.; La Mesa, C.; *Colloids and Surf., A* **2004**, *246*, 99