

Pedro Belchior da Silveira Junior

*Síntese e Estudo das Propriedades de
Surfactantes Catiônicos Diméricos
(Gemini) em Solução Aquosa*



1910000965





UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

INSTITUTO DE BIOCIÊNCIAS, LETRAS E CIÊNCIAS EXATAS

Campus de São José do Rio Preto

PEDRO BELCHIOR DA SILVEIRA JUNIOR

**SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE
SURFACTANTES CATIÔNICOS DIMÉRICOS
(GEMINI) EM SOLUÇÃO AQUOSA**



T965/01

Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista - UNESP - Campus de São José do Rio Preto - SP, para a obtenção do título de Mestre em Biofísica Molecular (Área de Concentração: Biofísica Molecular).

ORIENTADOR : Prof. Dr. Marcio José Tiera

São José do Rio Preto – SP

2000

AGRADECIMENTOS

Dedico este trabalho, especialmente, aos meus pais, Dr. Pedro e d. Silvia.

Prof. Dr. Laerte Miola.

Prof. Dr. Marcio José Tiera.

Prof. Dr. José Roberto Ruggiero.

Prof^ª. Dr^ª. Ieda A. Pastre Fertonani.

Prof. Dr. Elói S. Feitosa.

Prof^ª. Dr^ª. Lidia Maria de Almeida Plicas.

Prof. Dr. Roberto da Silva.

Prof^ª. Dr^ª. Vera A. Oliveira Tiera.

Prof. Dr. Gustavo O. B. Rodriguez.

E demais professores dos departamentos de Física e Química e Geociências.

Ao nosso "assessor" químico João Rodrigues dos Santos, Eliani, Rita B. de Seixas Mazzocato, Jesuíno, Ilva, Nilson, Márcio (Audiovisual), Paulinho Salinas e Barbosa.

Aos nossos companheiros e amigos de estrada:

Gérson R. dos Santos (e respectiva Janaína), Norma, Daniel, Fernanda, Neide, Dr. Benatti, A "turma da bioquímica" (Fábio, Hamilton e Rubens),...

Sílvia Helena S. Benedicto (IQ – UNESP – Araraquara – SP).

Prof^ª.Dr^ª. Carla C.S. Cavalheiro (IQSC -USP - São Carlos – SP).

Aos professores e amigos do DETA – UNESP – Rio Preto.

Aos amigos do Instituto Adolfo Lutz – Lab I de São José do Rio Preto.

Mariangela Alves.

CAPES, pelo apoio financeiro.

A TODOS MEUS SINCEROS AGRADECIMENTOS.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	I
RESUMO.....	II
ABSTRACT.....	IV
INTRODUÇÃO.....	1
1.1. PROBLEMATIZAÇÃO DE MODELOS DE ALTERNATIVAS.....	5
1.2. METODOLOGIA.....	10
1.3. OBJETIVOS E TEMA.....	11
1.4. METODOS DE PESQUISA.....	15
2. RESULTADOS.....	22
2.1. ANÁLISE DE RESULTADOS.....	23
2.2. CONCLUSÃO.....	24
2.2.1. SÍNTESE DE 12+12.....	24
2.2.2. SÍNTESE DE 12+12.....	24
2.2.3. SÍNTESE.....	25
2.2.4. DETERMINAÇÃO DA.....	25
2.2.5. ESTUDOS.....	25

"TODOS OS NOSSOS SONHOS PODEM TORNAR-SE REALIDADE _ SE TIVERMOS A CORAGEM DE PERSEGUI-LOS."

WALT DISNEY.

ÍNDICE

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	I
RESUMO.....	II
ABSTRACT.....	IV
1-INTRODUÇÃO.....	1
1.1-PROPRIEDADES DE MICELAS DE SURFACTANTES.....	8
1.2-APLICAÇÕES.....	10
1.3-SURFACTANTES GEMINI.....	11
1.4-MÉTODOS DE ESTUDO.....	15
2-OBJETIVOS.....	22
3-MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1-REAGENTES UTILIZADOS.....	23
3.2-SÍNTESES REALIZADAS.....	23
3.2.1-SÍNTESE DE 12-6-12.....	24
3.2.2-SÍNTESE DE 12-2-12.....	24
3.3-MÉTODOS.....	25
3.3.1-DETERMINAÇÃO DA CMC UTILIZANDO FLUORESCÊNCIA.....	25
3.3.2-ESTUDOS DA MICROPOLARIDADE DOS AGREGADOS.....	26
3.3.3-DETERMINAÇÃO DA CMC UTILIZANDO CONDUTIMETRIA.....	27
3.4-EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	28



4-RESULTADOS.....	29
4.1-ANÁLISE ELEMENTAR DOS SURFACTANTES	
SINTETIZADOS.....	29
4.2-RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DOS SURFACTANTES	
SINTETIZADOS.....	30
4.3-DETERMINAÇÃO DA CMC UTILIZANDO	
CONDUTIMETRIA.....	32
4.4-DETERMINAÇÃO DE CMC ATRAVÉS DE MEDIDAS DE	
FLUORESCÊNCIA.....	35
4.5-EFEITO DA FORÇA IÔNICA NO PROCESSO DE	
AGREGAÇÃO.....	42
4.6- MICROPOLARIDADE DOS AGREGADOS.....	47
5-DISCUSSÃO.....	50
6-CONCLUSÕES.....	61
7-BIBLIOGRAFIA.....	63
8-APÊNDICES.....	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática de uma micela de surfactante (ATKINS, 1998).

Figura 2 – Estruturas genéricas de surfactantes aniônicos, catiônicos e zwitteriônicos, respectivamente.

Figura 3 – Representação esquemática das regiões de interesse de uma micela de surfactante iônico (HARTLEY, 1936).

Figura 4 – Estrutura de surfactante gemini.

Figura 5 – Diagrama da transição eletrônica entre estados fundamental e excitado (ATKINS, 1998).

Figura 6 – Estrutura das sondas pireno e pirenocarboxialdeído, respectivamente.

Figura 7 – Espectros de emissão de fluorescência de pirenocarboxialdeído em função da concentração de DTAC (cloreto de dodeciltrimetilamônio) (TAMORI e col., 1992).

Figura 8 – Razão entre os picos vibrônicos I e III no espectro de emissão de fluorescência de pireno em diferentes solventes (KALYANASUNDARAM, 1987).

Figura 9 – Espectro de ressonância magnética nuclear obtido para surfactante 10-6-10.

Figura 10 – Estrutura do surfactante tipo n-2-n e localização dos sinais de prótons esperados.

Figura 11 – Estrutura do surfactante tipo n-6-n e localização dos sinais de prótons esperados.

Figura 12 – Condutividade em função da concentração para os surfactantes n-2-n.

Figura 13 – Condutividade em função da concentração para os surfactantes n-6-n.

Figura 14 - $\lambda_{\max}$ para o espectro de fluorescência de PCA em função da concentração para os surfactantes n-2-n.

Figura 15 - λ_{max} para o espectro de fluorescência de PCA em função da concentração para os surfactantes n-6-n.

Figura 16 – A) Espectros de fluorescência de PCA em função do comprimento de onda para surfactante 8-6-8 em várias concentrações; B) Ampliação do espectro mostrando um ponto isobéstico em 540nm.

Figura 17 – Intensidade de fluorescência de PCA em função da concentração para os surfactantes n-2-n.

Figura 18 – Intensidade de fluorescência de PCA em função da concentração para os surfactantes n-6-n.

Figura 19 – Condutividade em função da concentração para o surfactante 10-2-10 variando-se a força iônica da solução pela adição de NaBr.

Figura 20 - Condutividade em função da concentração para o surfactante 10-6-10 variando-se a força iônica da solução pela adição de NaBr.

Figura 21 - Condutividade em função da concentração para o surfactante 12-2-12 variando-se a força iônica da solução pela adição de NaBr.

Figura 22 - Condutividade em função da concentração para o surfactante 12-6-12 variando-se a força iônica da solução pela adição de NaBr.

Figura 23 – Razão I_1/I_3 do espectro de fluorescência de pireno para surfactantes 8-s-8, 10-s-10 e 12-s-12 em função da concentração de surfactante.

Figura 24 – Variação da energia livre em função do número de átomos de carbono da cadeia hidrocarbônica.

Figura 25 – Representação esquemática sugerida para alteração conformacional trans-cis em surfactantes diméricos (gemini).

Figura 26 – Desenho esquemático de possível conformação para surfactantes gemini com espaçador curto (DEVINSKY e col., 1991).

Figura 27 - Desenho esquemático de possível conformação para surfactantes gemini com espaçador longo (DEVINSKY e col., 1991).

Figura 28 – Supressão de fluorescência de PCA por NaBr.

Figura 29 – Representação esquemática sugerida para formação de pré-agregados envolvendo a sonda e moléculas do surfactante.

Figura 30 – Energia livre em função da concentração de sal para os surfactantes 10-s-10.

Figura 31 - Energia livre em função da concentração de sal para os surfactantes 12-s-12.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Variação na razão I_1/I_3 das intensidades de fluorescência de pireno em solventes homogêneos e em soluções aquosas micelares (KALYANASUNDARAM, 1987).

Tabela 2 – N° de moles de bis (dimetilaminas) (N° de moles 1), N° de moles de bromoalcanos (N° de moles 2) e solventes utilizados na recristalização dos surfactantes sintetizados.

Tabela 3 – Porcentagem em massa experimental e teórica de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

Tabela 4 - Concentração micelar crítica (CMC) dos surfactantes n-2-n e n-6-n obtida por condutimetria (1) e por fluorescência (2), e variação de energia livre (ΔG).

Tabela 5 - Concentração micelar crítica (CMC) obtida por condutividade na presença ou ausência de NaBr.

Tabela 6 – Razão I_1/I_3 de pireno, concentração micelar crítica (CMC), grau de ionização (α) e λ_{MAX} (nm) para PCA na presença dos surfactantes n-2-n e n-6-n.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CMC = Concentração micelar crítica.

α = Grau de ionização micelar.

N = Número de agregação.

λ = Comprimento de onda.

λ_{max} = Comprimento de onda máximo.

ϕ_f = Rendimento quântico de fluorescência.

PCA = Pirenocarboxialdeído (pireno-3-carboxialdeído).

ANS = 1-anilinaftaleno-8-sulfonato.

UV-VIS = Ultravioleta-visível.

ϵ = Coeficiente de extinção molar ou absorvidade molar.

RMN = Ressonância magnética nuclear.

ΔG = Variação de energia livre.

I_1/I_3 = Razão dos picos vibracionais 1 e 3 do espectro de fluorescência de pireno.

OcTAB = Brometo de octiltrimetilamônio.

DeTAB = Brometo de deciltrimetilamônio.

DTAB = Brometo de dodeciltrimetilamônio.

CTAB = Brometo de cetiltrimetilamônio.



RESUMO

Este trabalho descreve a síntese e o estudo das propriedades fundamentais de surfactantes catiônicos diméricos (gemini) em solução aquosa e sua dependência com o comprimento da cadeia hidrocarbônica e o espaçamento entre os grupos carregados.

Foram sintetizados surfactantes contendo dois grupos polares (derivados do amônio quaternário) e dois grupos alquil hidrofóbicos, denominados n-s-n, $2Br^-$, onde n refere-se ao comprimento da cadeia e s refere-se ao tamanho do espaçador (com $n = 6, 8, 10, 12$ e 16 para $s = 6$, e $n = 8, 10, 12$ e 16 para $s = 2$).

A caracterização dos surfactantes sintetizados foi feita através de análise elementar e ressonância magnética nuclear (RMN), comprovando a pureza dos produtos obtidos.

A espectroscopia de fluorescência e a condutimetria foram utilizadas para avaliar a concentração micelar crítica (CMC), o grau de ionização (α) e a micropolaridade dos agregados formados em solução, bem como o efeito de sal no processo de agregação. A primeira técnica foi aplicada fazendo-se uso das sondas fluorescentes pireno e pirenocarboxialdeído (PCA). PCA ($1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) foi utilizado especificamente na determinação da CMC, enquanto que o pireno na avaliação da micropolaridade no interior dos agregados, através da relação I_1/I_3 do seu espectro de fluorescência. A condutimetria foi usada na determinação da CMC e do grau de ionização.

A análise dos dados mostra que a CMC para os surfactantes gemini é menor que para os correspondentes monoméricos e que o mesmo comportamento se mantém em relação ao aumento do comprimento da cadeia hidrocarbônica, ou seja, a agregação ocorre a concentrações menores de surfactante, a medida que aumentamos o valor de n.



Em relação ao espaçamento entre os grupos polares, os resultados mostram que a CMC para o surfactante gemini com espaçador mais longo ($s = 6$) é maior que para os correspondentes $s = 2$.

Os resultados obtidos foram atribuídos a uma maior dificuldade de empacotamento do surfactante com espaçador maior, cuja flexibilidade influencia diretamente o processo de agregação.

Os resultados obtidos para a fluorescência de PCA indicam, de forma clara, a formação de pré-agregados, ou seja, a existência de microambientes contendo algumas moléculas de surfactante antes da formação da micela.

Além disso, a avaliação da micropolaridade das micelas formadas mostrou que há uma maior penetração de água (água intersticial) nos surfactantes com cadeia espaçadora igual a 6, devido a maior flexibilidade que este espaçador confere à molécula de surfactante.

O efeito da adição de sal às soluções não difere daquele observado para os surfactantes monoméricos, ou seja, o aumento da força iônica promove um decréscimo nos valores de CMC.

Assim, conclui-se que os surfactantes gemini sintetizados e estudados tem comportamento de agregação e características de empacotamento não usuais que são muito dependentes da flexibilidade e do comprimento da cadeia espaçadora.



ABSTRACT

This work describes the synthesis and the study of the fundamental properties of alkanediyl- α,ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants (dimeric surfactants) in aqueous solutions, and their dependence with the length of both the side of alkyl chain and the spacer group between charged head groups.

We have synthesized two series of n - s - n surfactants (where n and s are the carbon number of the side alkyl chain and the alkanediyl spacer) with $s = 2$ ($n = 8, 10, 12, 16$) and $s = 6$ ($n = 6, 8, 10, 12, 16$). The surfactants were characterized using elemental analysis and nuclear magnetic resonance (NMR) measurements.

The fluorescence spectroscopy and conductimetric measurements were employed to determine the critical micellar concentration (CMC), ionization degree (α), the micropolarity of aggregates and the effect of the ionic strength on the aggregation process. The first technique was applied to determine the CMC using pyrenecarboxaldehyde (PCA) as fluorescent probe. The ratio between the fluorescence intensities of peaks I (373 nm) and III (384 nm) of the emission spectrum of pyrene (1×10^{-6} mol.L $^{-1}$), (I_1/I_3), was used to evaluate the polarity of the local environment. The conductimetric measurements were used to determine the CMC and the ionization degree. The results obtained show that the CMC for the dimeric surfactants are substantially smaller than those determined for the corresponding "monomeric". Moreover, when the alkyl side chain (n) was increased the same pattern behaviour found for monomeric surfactant was also observed for the dimeric or an increase of n leads to smaller CMC values.

The CMC values obtained for $s = 6$ are higher than those for the serie $s = 2$, indicating that for $s = 6$ the packing of the surfactant molecules may be more difficult due to higher flexibility provided by this spacer group.

The results obtained using the PCA probe show that pre-aggregates may be formed before the formation of micelles. For the surfactants having the spacer $s = 6$ a higher degree of water penetration was detected for these micelles as indicated by the micropolarity studies (I_1/I_3 ratio). The effect of the ionic strength on the aggregation process was the same as that observed for the corresponding monomeric surfactant, or, the increase of ionic strength leads to the aggregation to occur at smaller surfactants concentrations.



1-INTRODUÇÃO

Surfactante é uma abreviação para agente ativo de superfície, o que, literalmente, significa ativo na superfície. Em outras palavras, um surfactante é caracterizado pela sua tendência em adsorver nas superfícies e interfaces (LINDMAN e JÖNSSON, 1998), sendo que o termo interface denota uma fronteira entre quaisquer duas fases imiscíveis e o termo superfície é utilizado quando uma das fases é um gás.

A força dirigente para que o surfactante adsorva na interface é abaixar a energia livre da fronteira de fase, ou seja, a energia livre interfacial por unidade de área, a qual representa a quantidade de trabalho necessário para expandir a interface.

O termo tensão interfacial (ou superficial) é freqüentemente utilizado ao invés de energia livre interfacial. Quando a fronteira é recoberta por moléculas de surfactante, a tensão superficial (quantidade de trabalho requerido para expandir a interface) é reduzida. Quanto mais denso o empacotamento do surfactante na interface, maior a redução na tensão superficial.

A tendência a acumular-se na interface é uma característica fundamental dos surfactantes. A princípio, quanto maior essa tendência melhor o surfactante, porém não há um surfactante que possa ser considerado universal, adequado a todos os usos, mas sim os mais adequados para cada aplicação.

Quando o surfactante adsorve em uma superfície água/ar, normalmente orienta seu grupo hidrofóbico na direção da superfície e seu grupo hidrofílico é direcionado para a água. Desse modo, a superfície torna-se hidrofílica e a tensão superficial entre a superfície e a água é reduzida. Há um limite para o abaixamento da tensão superficial pelo surfactante e, no caso normal, o limite é atingido quando as micelas começam a se formar no seio da solução (JUNGERMANN, 1980).



Se uma das características dos surfactantes é adsorver na interface, outra propriedade fundamental é que seus monômeros em solução tendem a formar agregados chamados micelas (Figura 1).

A micelização pode ser vista como um mecanismo alternativo à adsorção de surfactante na interface, pois remove grupos hidrofóbicos do contato com a água, reduzindo, desse modo, a energia livre do sistema.

Este é um fenômeno muito importante, já que moléculas do surfactante comportam-se de maneira diferente quando presentes como micelas ou como monômeros livres. Somente monômeros de surfactantes contribuem para o abaixamento da tensão superficial, e fenômenos dinâmicos, como “umedecimento” e “espumação”, são governados pela concentração de monômeros livres em solução. As micelas podem ser vistas como um reservatório de monômeros de surfactantes (LINDMAN e JÖNSSON, 1998).

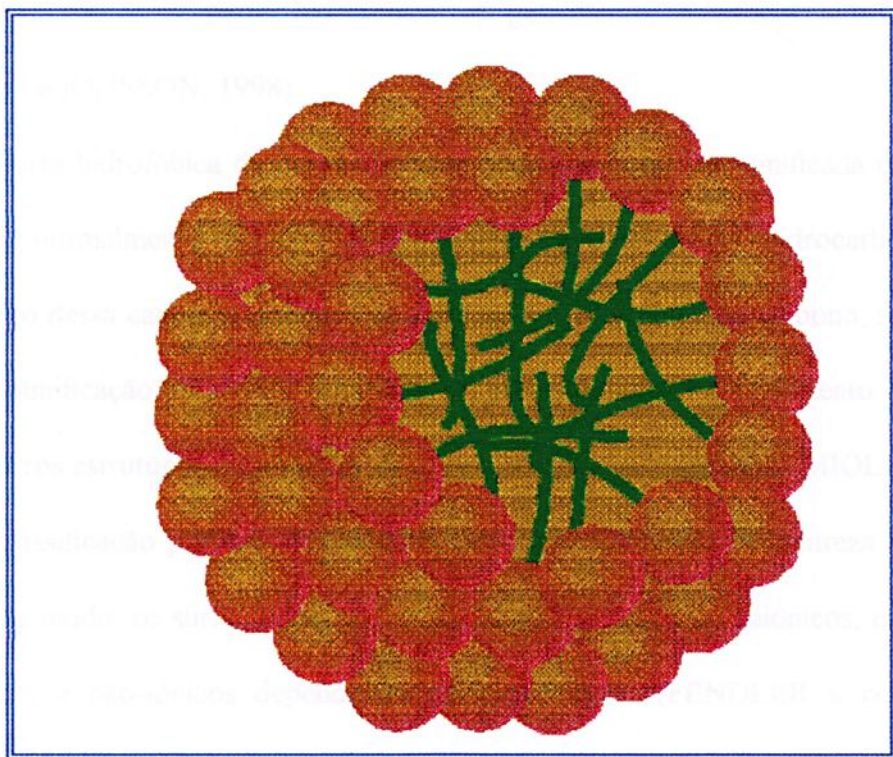


Figura 1 – Representação esquemática de uma micela de surfactante (ATKINS, 1998).

Micelas em água podem ser formadas a baixas concentrações e a concentração na qual isto ocorre é chamada concentração micelar crítica, ou CMC, sendo uma importante característica do surfactante. Uma CMC de 1 mM, para um surfactante iônico, significa que a concentração de monômeros livres tem seu limite neste valor (LINDMAN e JÖNSSON, 1998).

Em uma micela normal, o grupo hidrofóbico do surfactante é voltado para o interior da micela, enquanto o grupo hidrofílico está direcionado para o solvente. Desse modo, a micela é um agregado polar de alta solubilidade e sem muita atividade de superfície.

O termo anfifílico (gr. *amphi* = ambos) é muitas vezes usado como sinônimo para surfactante, pois toda molécula surfactante consiste de ao menos duas partes, uma das quais tem afinidade pelo solvente e a outra não. Quando o solvente é a água são utilizados os termos hidrofílico e hidrofóbico: a parte hidrofílica é um grupo polar ionizável ou não e a parte hidrofóbica é, geralmente, a cadeia hidrocarbônica (LINDMAN e JÖNSSON, 1998).

A parte hidrofóbica de um surfactante pode ser linear ou ramificada e o grupo polar está, normalmente, ligado covalentemente a uma cadeia hidrocarbônica. O comprimento dessa cadeia está dentro da faixa de 8 a 18 átomos de carbono, sendo que o grau de ramificação da cadeia, a posição do grupo polar e o comprimento da cadeia são parâmetros estruturais importantes na caracterização físico-química (MIOLA, 1979).

A classificação primária dos surfactantes é feita com base na natureza do grupo polar. Desse modo, os surfactantes podem ser classificados como aniônicos, catiônicos, zwitteriônicos e não-iônicos dependendo do grupo polar (FENDLER e col., 1975; FISHER e col., 1977) (Figura 2).



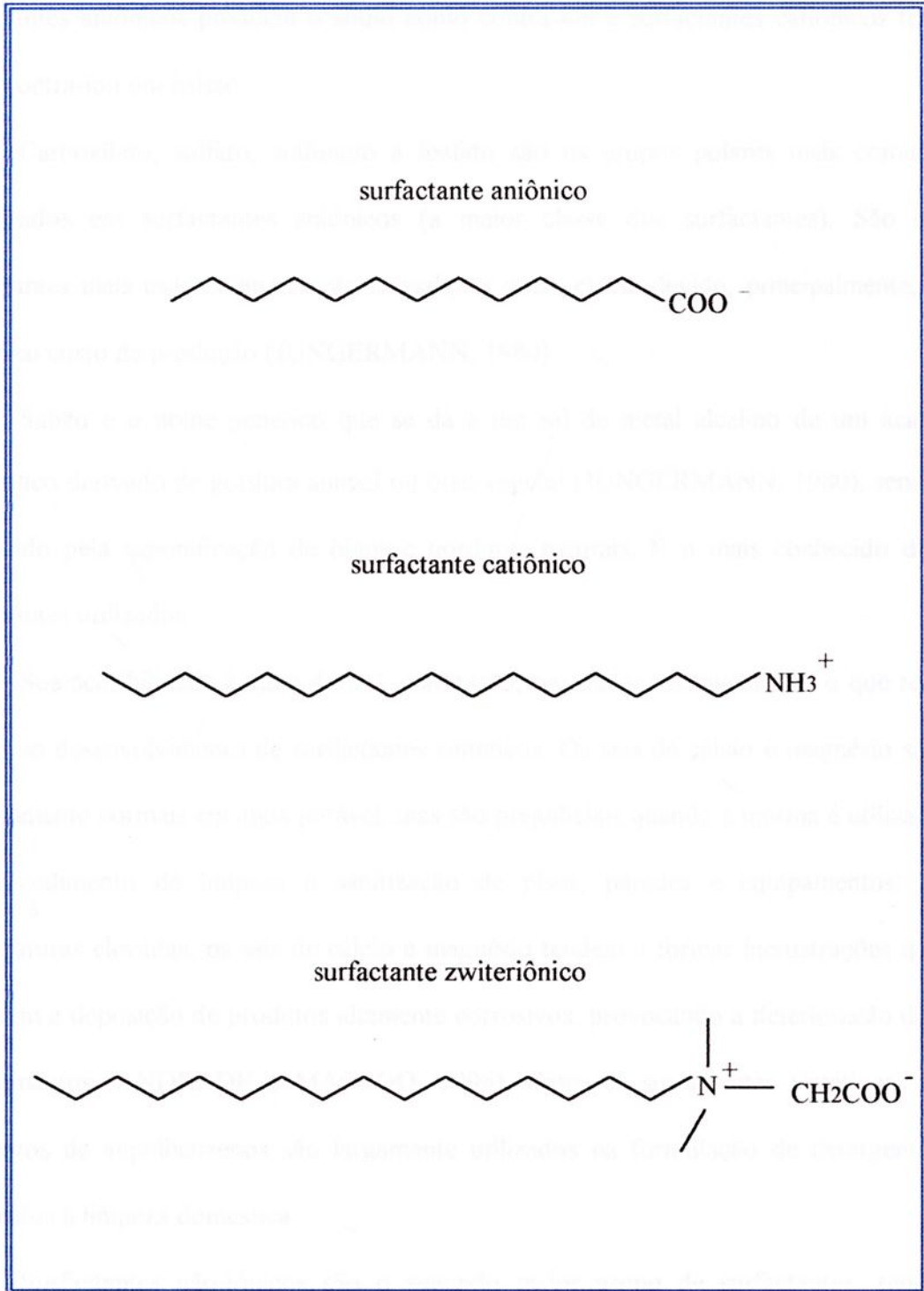


Figura 2 – Estruturas genéricas de surfactantes aniônicos, catiônicos e zwitteriônicos, respectivamente.

A maioria dos surfactantes iônicos é monovalente e o contra-íon desempenha um papel importante na definição das suas propriedades físico-químicas. Geralmente, surfactantes aniônicos possuem o sódio como contra-íon e surfactantes catiônicos tem como contra-íon um haleto.

Carboxilato, sulfato, sulfonato e fosfato são os grupos polares mais comuns encontrados em surfactantes aniônicos (a maior classe dos surfactantes). São os surfactantes mais usados em relação a qualquer outra classe devido, principalmente, a seu baixo custo de produção (JUNGERMANN, 1980).

Sabão é o nome genérico que se dá a um sal de metal alcalino de um ácido carboxílico derivado de gordura animal ou óleo vegetal (JUNGERMANN, 1980), sendo produzido pela saponificação de óleos e gorduras naturais. É o mais conhecido dos surfactantes utilizados.

Sua sensibilidade à água dura é, entretanto, seu maior inconveniente, o que tem levado ao desenvolvimento de surfactantes sintéticos. Os sais de cálcio e magnésio são perfeitamente normais em água potável, mas são prejudiciais quando a mesma é utilizada no procedimento de limpeza e sanitização de pisos, paredes e equipamentos. A temperaturas elevadas, os sais de cálcio e magnésio tendem a formar incrustações que permitem a deposição de produtos altamente corrosivos, provocando a deterioração dos equipamentos (ANDRADE e MACEDO, 1996). Entre os surfactantes sintéticos, os sulfonatos de alquilbenzenos são largamente utilizados na formulação de detergentes destinados à limpeza doméstica.

Surfactantes não-iônicos são o segundo maior grupo de surfactantes, sendo compatível com todos os outros tipos de surfactantes (LINDMAN e JÖNSSON, 1998). São pouco sensíveis à água dura, isto é, à presença de íons Ca^{++} e Mg^{++} (ao contrário dos



surfactantes iônicos) e suas propriedades físico-químicas não são marcadamente afetadas por eletrólitos em geral.

Na grande maioria dos surfactantes não-iônicos, o grupo polar é um poliéter consistindo de unidades oxietilênicas feitas por polimerização de óxido de etileno, sendo que suas propriedades físico-químicas são muito dependentes da temperatura (LINDMAN e JÖNSSON, 1998).

Surfactante catiônico é a terceira maior classe de surfactantes, cujas espécies anfífilas contêm um grupo iônico ou polar (parte hidrofílica) covalentemente ligado a uma cadeia de hidrocarbonetos ($C_n > 8$), a qual constitui a parte hidrofóbica da molécula (JUNGERMANN, 1980). A grande maioria dos surfactantes catiônicos contém um átomo de nitrogênio “carregando” a carga positiva, sendo que os mais comuns são os compostos de amônio quaternário.

As aminas só funcionam como surfactantes no estado protonado, e não podem ser usadas a altos valores de pH. Compostos de amônio quaternário, por outro lado, não são afetados pela variação de pH. As principais rotas de sínteses para surfactantes de amônio quaternário consistem de alquilações sucessivas de aminas graxas primárias e secundárias ou alquilação de uma amina terciária de baixa massa molecular com um haleto de alquila “graxo”(de cadeia hidrocarbônica longa) (JUNGERMANN, 1980).

A maioria das superfícies (metais, minerais, plásticos e fibras) são carregadas negativamente. Desse modo, o uso primário dos surfactantes catiônicos reside no fato de adsorver nestas superfícies, alterando-as (LINDMAN e JÖNSSON, 1998). São utilizados como bactericidas e, normalmente, aparecem em formulações de detergentes mas, devido ao seu menor poder de detergência, são associados com outros anfífilos.

O desenvolvimento e estudo desta classe de surfactantes têm aumentado bastante nos últimos anos e, a cada dia, surgem novos produtos como os surfactantes gemini, que



apresentam duas cabeças polares e duas cadeias hidrocarbônicas, e os esterquats (amônio quaternário ligado a grupo éster), que são produtos biodegradáveis usados como agentes amaciantes de roupas.

Surfactantes zwiteriônicos contêm dois grupos carregados de cargas opostas. Enquanto a carga positiva é quase sempre um grupo amônio, a carga negativa pode variar, embora a mais comum seja o carboxilato. Possuem alto custo de produção, sendo por isso o menor grupo de surfactantes. São compatíveis com todos os outros surfactantes e não são sensíveis à água dura, sendo estáveis tanto em ácidos como em bases (LINDMAN e JÖNSSON, 1998).

Zwiteriônicos são, às vezes incorretamente, chamados de anfotéricos, pois surfactante anfotérico é aquele onde a carga varia de positiva (catiônica) até negativa (aniônica) com o aumento do pH, sendo zwiteriônico somente em determinada faixa.

Tipos comuns de surfactantes zwiteriônicos são os derivados n-alquil de aminoácidos simples, como glicina e betaina. Outro tipo comum são aqueles chamados de imidazóis.

Os zwiteriônicos são um grupo caracterizado por ter excelentes propriedades dermatológicas, tendo também baixo índice de irritação aos olhos, sendo, portanto, muito utilizados em formulações de “shampoos” e outros cosméticos.

Pelo fato de não possuírem carga resultante, da mesma forma que os não-iônicos, são largamente utilizados em formulações altamente eletrolíticas, isto é, com alta concentração de eletrólitos.



1.1-Propriedades de micelas de surfactantes

As propriedades de soluções aquosas destas substâncias anfílicas freqüentemente apresentam mudanças bruscas em uma estreita faixa de concentração: abaixo da concentração micelar crítica (CMC) as moléculas anfílicas comportam-se como eletrólitos fortes e a partir da CMC ocorre a associação dinâmica das moléculas do surfactante (monômeros) formando agregados coloidais chamados micelas.

As micelas, na verdade, não são estruturas fixas, mas têm uma natureza transiente, com o mecanismo de agregação reversível. Assim, moléculas de surfactante rapidamente “entram” ou “deixam” as micelas de surfactantes iônicos.

O valor da CMC do surfactante em solução pode ser obtido através de medidas de tensão superficial, condutividade, espectrofotometria, espectrofluorimetria, etc...

O modelo mais simples de estrutura micelar formada para surfactantes iônicos foi proposto por Hartley (HARTLEY, 1936; TANFORD, 1974; WENNESTROM e LINDMAN, 1979) (Figura 3). Segundo Hartley, micelas iônicas são consideradas como agregados esféricos, com três regiões de interesse:

i) núcleo hidrocarbônico da micela, formado pela disposição das partes hidrofóbicas dos monômeros e cujo raio é aproximadamente o comprimento da cadeia hidrocarbônica estendida;

ii) a camada superficial, geralmente chamada camada de Stern, formada pelos grupos iônicos, isto é, cabeças polares e contra-íons ligados e também pelas moléculas de água de hidratação, cuja espessura depende do tamanho do grupo polar;

iii) a dupla camada de Gouy-Chapman na fase aquosa ao redor da micela, onde existe um gradiente de concentração de contra-íons que diminui a medida que aumenta a distância em relação à superfície da micela (STIGTER, 1974; STIGTER, 1975).



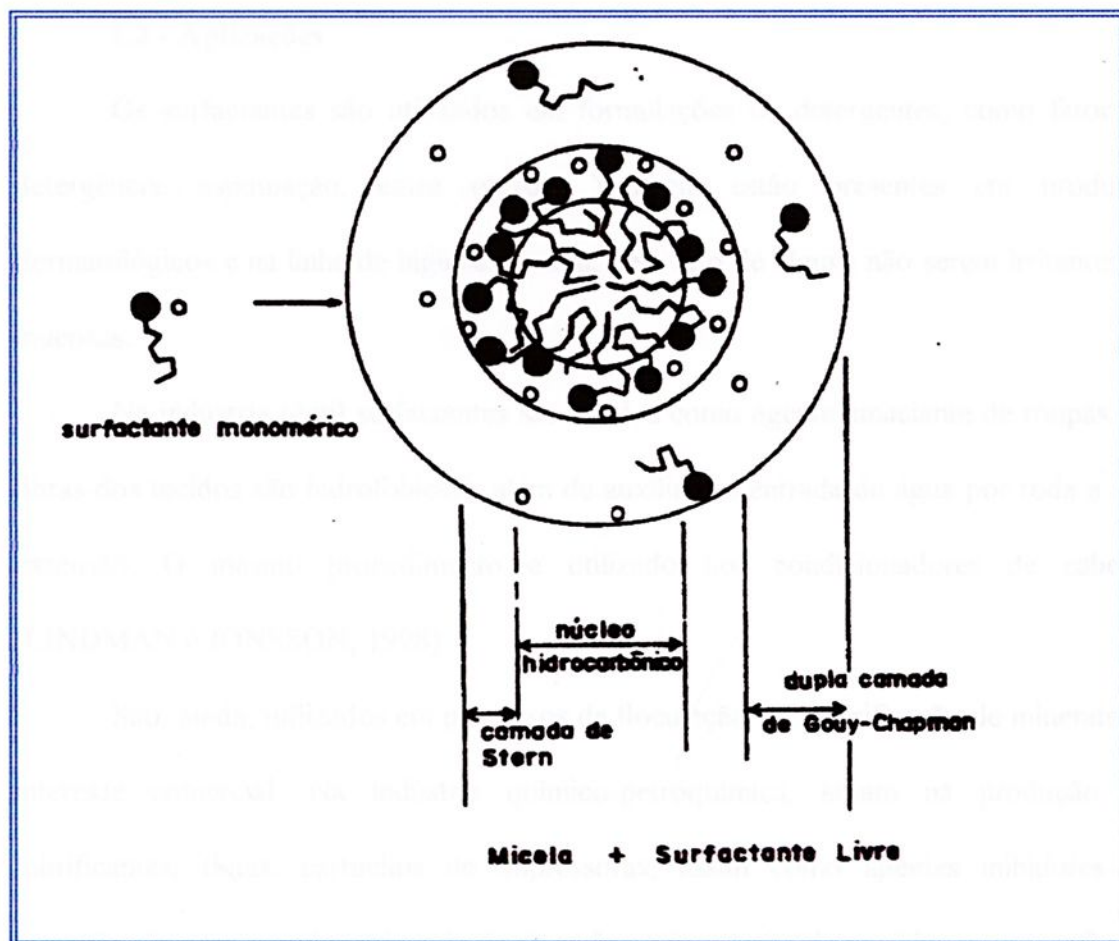


Figura 3 – Representação esquemática das regiões de interesse de uma micela de surfactante iônico (HARTLEY, 1936).

A fração de grupos cabeça polares neutralizados pelos contra-íons na camada de Stern é definida como $1 - \alpha$, onde α é o grau de ionização micelar (MIOLA, 1979). O grau de ionização pode ser determinado por condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$), pressão osmótica (Π) e tensão superficial (N/m) (JUNGERMANN, 1980).

Outro parâmetro de caracterização das micelas é o número de agregação (N), que corresponde ao número de monômeros que compõem o agregado micelar, podendo ser obtido através de medidas de supressão de fluorescência resolvida no tempo.

1.2 - Aplicações

Os surfactantes são utilizados em formulações de detergentes, como fator de detergência, espumação, entre outros. Também estão presentes em produtos dermatológicos e na linha de higiene pessoal, pelo fato de alguns não serem irritantes às mucosas.

Na indústria têxtil surfactantes são usados como agente amaciante de roupas (as fibras dos tecidos são hidrofóbicas), além de auxiliar na entrada de água por toda a sua extensão. O mesmo procedimento é utilizado nos condicionadores de cabelos (LINDMAN e JÖNSSON, 1998).

São, ainda, utilizados em processos de floculação para purificação de minerais de interesse comercial. Na indústria químico-petroquímica, atuam na produção de lubrificantes, tintas, cartuchos de impressoras, assim como agentes inibidores de corrosão em uma grande variedade de situações: prospecção de petróleo e prevenção de ferrugem em sistemas de vapor, entre outros (LINDMAN e JÖNSSON, 1998).

Surfactantes estão presentes na pavimentação de rodovias, promovendo uma melhor ligação do asfalto ao betume, além dos grandes pólos e indústrias, onde aparecem nas câmaras de pintura eletrostática para automóveis e eletrodomésticos (LINDMAN e JÖNSSON, 1998).

No setor de higienização (industrial e doméstica), surfactantes têm importância vital na remoção de compostos e resíduos orgânicos (principalmente em indústrias de alimentos), além de promover o controle da carga microbiana, pois cerca de 200 doenças podem ser provocadas pelos alimentos, sendo as bactérias responsáveis pela maioria dos casos (ANDRADE e MACEDO, 1996).

Os surfactantes catiônicos são amplamente utilizados como bactericidas atuando principalmente sobre as bactérias gram-positivas, além de fungos/leveduras. No setor de



Saúde Pública, aparecem como grandes aliados, sendo importantes como agentes desinfetantes ou anti-sépticos por exibirem um amplo espectro de atividade antimicrobiana em uma grande faixa de pH.

Os compostos de amônio quaternário são usados na sanitização de ambientes (pisos, paredes, ...), equipamentos, utensílios e também manipuladores de alimentos. Sua vantagem reside no fato de serem estáveis ao armazenamento e à mudança de temperatura, terem vida de prateleira longa, atuarem de forma efetiva em condições alcalinas, possuírem efeito bacteriostático residual e não corrosivo, serem inodoros (controla odores desagradáveis), pouco afetados por matéria orgânica e não irritantes à pele (não tóxico).

Suas desvantagens residem no fato de provocarem a necessidade de rinsagem nos equipamentos, serem caros e pouco efetivos contra esporos bacterianos, coliformes e psicrotróficos.

1.3-Surfactantes gemini

Como resultado do crescimento e importância de surfactantes catiônicos desde o começo da década de 30, o desenvolvimento de novos sistemas focalizando a melhoria de propriedades acentuou os estudos dessa classe de compostos nos últimos anos.

A alta adaptabilidade dos microrganismos ao meio ambiente, ligada à resistência adquirida aos compostos antimicrobianos resultam, também, em uma busca constante por novos agentes desinfetantes mais efetivos.

Os clássicos sais de monoamônio quaternário não perderam, ainda, sua importância no processo de desinfecção e sanitização, mas, gradualmente, vêm sendo substituídos pelos compostos que contenham maiores vantagens e efetividade na atuação.



As novas gerações de sais orgânicos de amônio ativos na superfície com efeito antimicrobiano são chamadas bisQUATS, as quais são compostos com dois grupos polares de amônio quaternário e duas cadeias hidrocarbônicas ligadas por um espaçador rígido ou não (DEVINSKY e col., 1986).

Em comparação com os monoQUATS, estes compostos revelam aumento na atividade antimicrobiana para as mais resistentes bactérias gram-negativas, lembrando sempre que os surfactantes catiônicos são, normalmente, efetivos contra bactérias gram-positivas e fungos/leveduras (DEVINSKY e col., 1986).

Em 1991, o termo surfactante gemini foi designado para um grupo de anfifílicos possuindo, em sequência, uma longa cadeia hidrocarbônica, um grupo iônico, um espaçador rígido, um segundo grupo iônico e uma cauda hidrofóbica (MENDER e LITTAU, 1991). Este surfactante também é chamado dimérico (ZANA e col., 1991) (Figura 4).

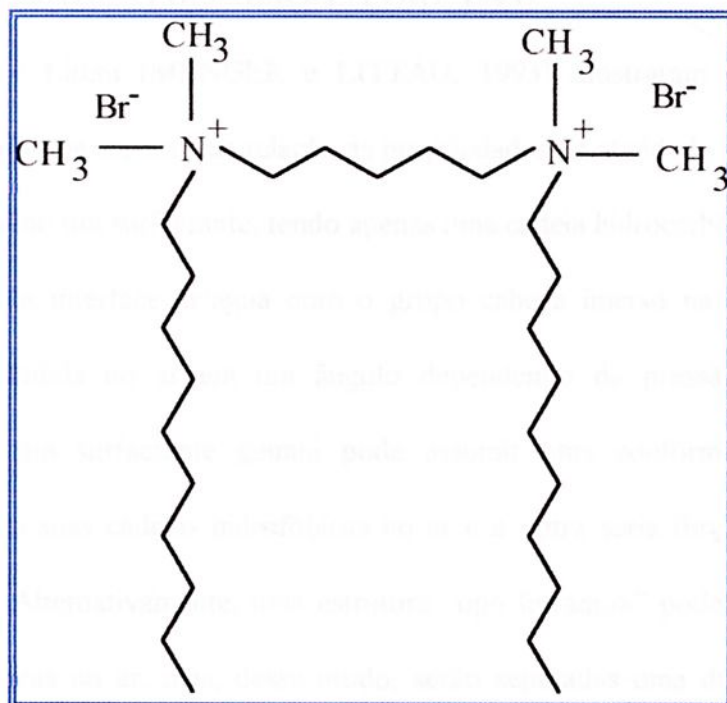


Figura 4 – Estrutura de surfactante gemini.

O termo espaçador rígido foi inicialmente utilizado para compostos aromáticos, por exemplo estilbeno, pois a dupla ligação impede a livre movimentação inibindo a associação cadeia-cadeia dentro de uma única molécula.

Se o espaçador fosse pequeno e flexível, por exemplo um grupo etileno, teríamos então um "grampo" formado, permitindo alinhamento de duas cadeias em uma molécula e, desse modo, levando à formação de uma micela convencional (ZANA e col., 1991).

O espaçador em surfactantes gemini é normalmente hidrofóbico, mas surfactantes gemini com espaçadores hidrofílicos têm sido sintetizados (MENGER e LITTAU, 1993).

Uma revisão restringindo-se aos surfactantes gemini flexíveis indica que os mesmos são, aproximadamente, três ordens de magnitude mais eficientes em reduzir a tensão superficial e mais de duas ordens de magnitude mais eficientes para formar micelas que os surfactantes iônicos convencionais (ROSEN, 1993). Estas propriedades são atribuídas, de forma vaga, à distorção da estrutura da água pelas duas cadeias hidrofóbicas nas moléculas (MENGER e LITTAU, 1993).

Menger e Littau (MENGER e LITTAU, 1993) mostraram que temos uma pequena noção do que esperar em relação às propriedades de atividade na superfície dos surfactantes gemini: um surfactante, tendo apenas uma cadeia hidrocarbônica e um grupo polar alinha-se na interface ar/água com o grupo cabeça imerso na água e a cauda hidrofóbica estendida no ar em um ângulo dependendo da pressão da superfície. Enquanto isso, um surfactante gemini pode assumir uma conformação linear que colocaria uma de suas cadeias hidrofóbicas no ar e a outra seria forçada a mergulhar dentro da água. Alternativamente, uma estrutura "tipo ferradura" pode colocar as duas caudas hidrofóbicas no ar, mas, desse modo, serão separadas uma da outra por uma distância igual ao comprimento do espaçador.



Recentemente, inúmeros artigos vêm sendo publicados sobre a micelização dos surfactantes bis(haleto de amônio quaternário), pois estes têm se mostrado mais potentes bactericidas do que os correspondentes surfactantes monoquaternários.

Sua estrutura pode ser consideravelmente modificada agindo-se no comprimento e natureza de ambos, cadeias R e grupo espaçador $\text{CH}_2\ldots\text{Y}\ldots\text{CH}_2$ (ZANA e col., 1991).

Desse modo, é interessante checar como cada mudança afeta as propriedades micelares destes surfactantes, como CMC, α e N, além de como pode haver comicelização com o correspondente surfactante de amônio quaternário de cadeia única, tentando-se relacionar sua atividade biológica com sua estrutura.

Os trabalhos publicados recentemente têm explorado, principalmente, a relação entre a estrutura do surfactante e a CMC, usando a natureza química do espaçador e o comprimento da cadeia lateral como parâmetros.

Zana (ZANA e col., 1991) reportou o efeito do espaçador, ou seja, o efeito do comprimento da cadeia espaçadora sobre a CMC e o α em solução aquosa. As mudanças nestes dois parâmetros, em relação ao número de carbonos da cadeia hidrocarbônica, são similares às aquelas encontradas para monoquaternários de amônio. Entretanto, observou-se que a variação da CMC com relação ao número de carbonos da cadeia espaçadora é muito mais complexa, variando não-monotonicamente com o espaçador.

Estudos feitos por Maiti e Chowdhury (MAITI e CHOWDHURY, 1998), com modelos microscópicos para espaçadores hidrofóbicos, indicam que as micelas não são esféricas, isto é, são do tipo cilíndrico para espaçadores longos. Quanto à CMC, a mesma varia não-monotonicamente com o aumento do comprimento do espaçador e aumenta com o aumento da rigidez do dobramento das cadeias hidrofóbicas e espaçadores. Conclui-se que a conformação dos agregados formados e a variação da

CMC com o espaçador dependem do fato de o espaçador ser ou não hidrofóbico, além de ser fortemente influenciada pela carga iônica.

1.4-Métodos de estudo

O estudo de determinadas propriedades dos surfactantes indica como o anfílico se comporta no meio ambiente ao qual está inserido. O estudo de surfactantes em meio aquoso tem sido feito utilizando-se uma grande variedade de técnicas e a escolha de uma ou outra depende muito da propriedade ou parâmetro que se quer determinar.

A concentração micelar crítica (CMC) pode ser determinada através de uma variedade de técnicas, como condutividade, espectrofluorimetria, espalhamento de luz, espectrofotometria e tensão superficial.

A condutividade de uma solução eletrolítica, a qualquer temperatura, depende somente dos íons presentes e da sua concentração. Quando uma solução de um eletrólito é diluída a condutividade decresce, pois um número menor de íons responsáveis pela corrente estará presente por cm^3 da solução (BASSET e col., 1981).

Nas medidas condutimétricas, o início da micelização é indicado por uma mudança clara na inclinação em gráficos de condutividade da solução em função da concentração do surfactante. Utiliza-se o método dos mínimos quadrados para formar retas e cujo ponto de intersecção é o valor da CMC.

A contribuição para a condutância antes da CMC se deve somente a presença dos monômeros dos surfactantes e aos contra-íons dissociados na solução. A partir da concentração micelar crítica, “acrescentamos” ao sistema os agregados formados (micelas), que diminuem a porcentagem de contra-íons livres em solução, conseqüentemente reduzindo o valor da condutância observado.



O grau de ionização micelar (α) pode ser definido como a razão entre a concentração de contra-íons dissociados em relação à concentração total de surfactante micelizado e a fração de grupos cabeça polar neutralizada pelos contra-íons na camada de Stern é dada por $(1 - \alpha)$, onde α é o grau de ionização. O grau de ionização é uma importante propriedade de associação de surfactantes iônicos e o conhecimento dele é necessário para explicar o efeito de agregação do surfactante como um todo.

Muitas técnicas têm sido usadas para estimar α de micelas iônicas. A determinação condutimétrica de α tem sido baseada em dois métodos gerais: o método de Evans, onde a determinação do grau de ionização (α) é dada por $\alpha = (n - m) / n$, (n é o número de agregação e m o número de contra-íons ligados (SEPÚLVEDA e CORTÉS, 1985)) e o mais simples, o "método das inclinações", no qual α é a razão das inclinações da condutividade vs. [surfactante] de regiões lineares acima e abaixo da CMC (ZANETTE e col., 1996). Os valores de α calculados por este último método são ligeiramente maiores que os obtidos pelo primeiro, mas esta metodologia segue sendo amplamente utilizada.

Luminescência é a emissão de fótons de estados eletronicamente excitados. É dividida em dois tipos dependendo da natureza dos estados fundamental e excitado. No estado excitado singlete os elétrons estão emparelhados, ou seja, os spins estão orientados opostamente, enquanto que no estado excitado triplete os spins têm a mesma orientação (desemparelhados).

Fluorescência é a emissão que resulta do retorno do elétron emparelhado para o estado fundamental, transição esta permitida e cuja taxa de emissão é da ordem de 10^{-8} fótons / segundo (LAKOWICZ, 1983). Na fluorescência, a relação de fótons emitidos pelos absorvidos é chamada rendimento quântico de fluorescência (ϕ_f). Se todas as moléculas excitadas fluorescerem, o ϕ_f será igual a um.



A figura 5 mostra um diagrama, onde observamos o caráter instantâneo da absorção (princípio de Franck-Condon) e posterior emissão de fluorescência.

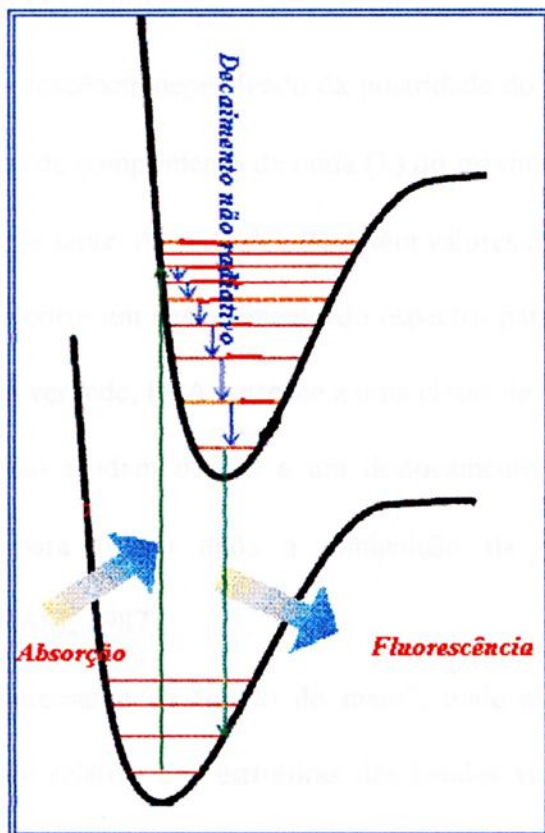


Figura 5 - Diagrama da transição eletrônica entre estados fundamental e excitado (ATKINS, 1998).

Nas medidas espectrofluorimétricas, os valores da CMC podem ser determinados utilizando-se sondas fotofísicas que apresentem deslocamentos espectrais ou variações temporais dependendo do meio em que estão colocadas. Deslocamentos deste tipo se devem à alterações na interação soluto-solvente, as quais podem afetar a população relativa em vários níveis vibracionais do estado excitado, sendo manifestada por variação na intensidade das bandas e deslocamentos espectrais para azul ou vermelho freqüentemente acompanhados por mudanças no ϕ_f .

Várias sondas hidrofóbicas têm sido utilizadas com este propósito, entre as quais pode-se citar naftaleno, ANS, corantes catiônicos, pireno e pirenocarboxialdeído (PCA) (KALYANASUNDARAM, 1987) (Figura 6). Esta última sonda apresenta deslocamentos em seu espectro de fluorescência dependendo da polaridade do meio e a CMC pode ser determinada de gráficos de comprimento de onda (λ) do máximo do espectro em função da concentração do surfactante. Até a CMC, PCA tem valores de $\lambda_{\text{máx}}$ por volta de 472 nm, e acima da CMC ocorre um deslocamento do espectro para comprimentos de onda menores (Figura 7). Na verdade, PCA pertence a uma classe de sondas moleculares cujas propriedades de emissão mudam devido a um deslocamento na natureza do estado emissor de (π, π^*) para (n, π^*) após a diminuição da polaridade do solvente (KALYANASUNDARAM, 1987).

Outro caso interessante de “efeito do meio”, onde as interações do solvente perturbam a intensidade relativa das estruturas das bandas vibrônicas do espectro de fluorescência, é o efeito Ham. Em moléculas aromáticas, como pireno (Figura 6), a absorção do primeiro estado singlete é muito fraca, embora não proibida por simetria. No efeito Ham (Figura 8), as bandas vibrônicas proibidas cujas transições eletrônicas são fracas mostram aumento de intensidade marcante sob a influência da polaridade do solvente.

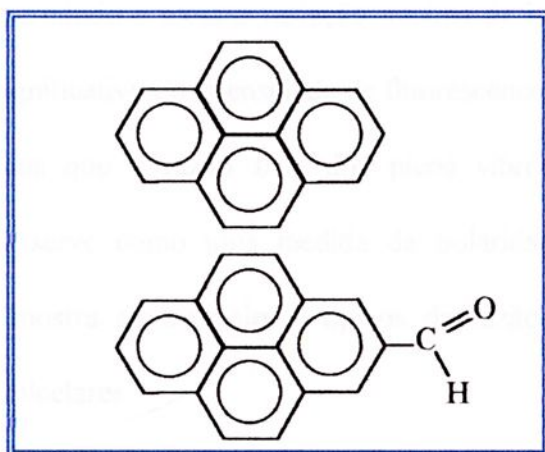


Figura 6 - Estrutura das sondas pireno e pirenocarboxialdeído, respectivamente.

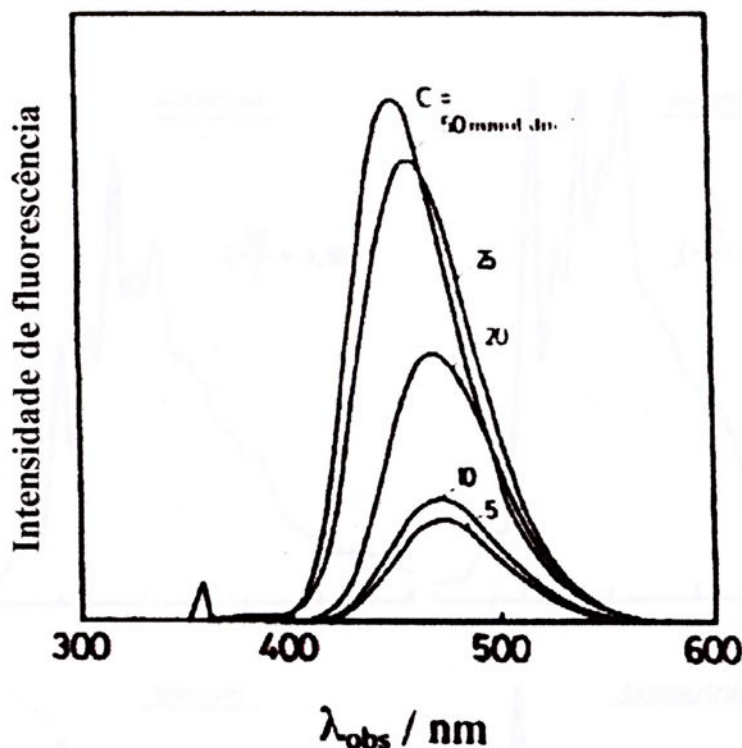


Figura 7 – Espectros de emissão de fluorescência de pirenocarboxialdeído em função da concentração de DTAC (cloreto de dodeciltrimetilamônio) (TAMORI e col., 1992).

Se numerarmos as bandas vibrônicas principais da sonda pireno de I-V, a primeira banda (I) estará localizada a 373 nm e a banda III a 384 nm, aproximadamente. O pico vibrônico III é permitido e mostra variação mínima de intensidade, enquanto o pico I mostra aumento significativo de intensidade de fluorescência em solventes polares. Dessa forma, percebemos que a razão I/III dos picos vibrônicos do espectro de fluorescência do pireno serve como uma medida da polaridade do meio ambiente envolvido. A tabela 1 mostra alguns valores típicos da razão I/III para pireno em solventes e em sistemas micelares.

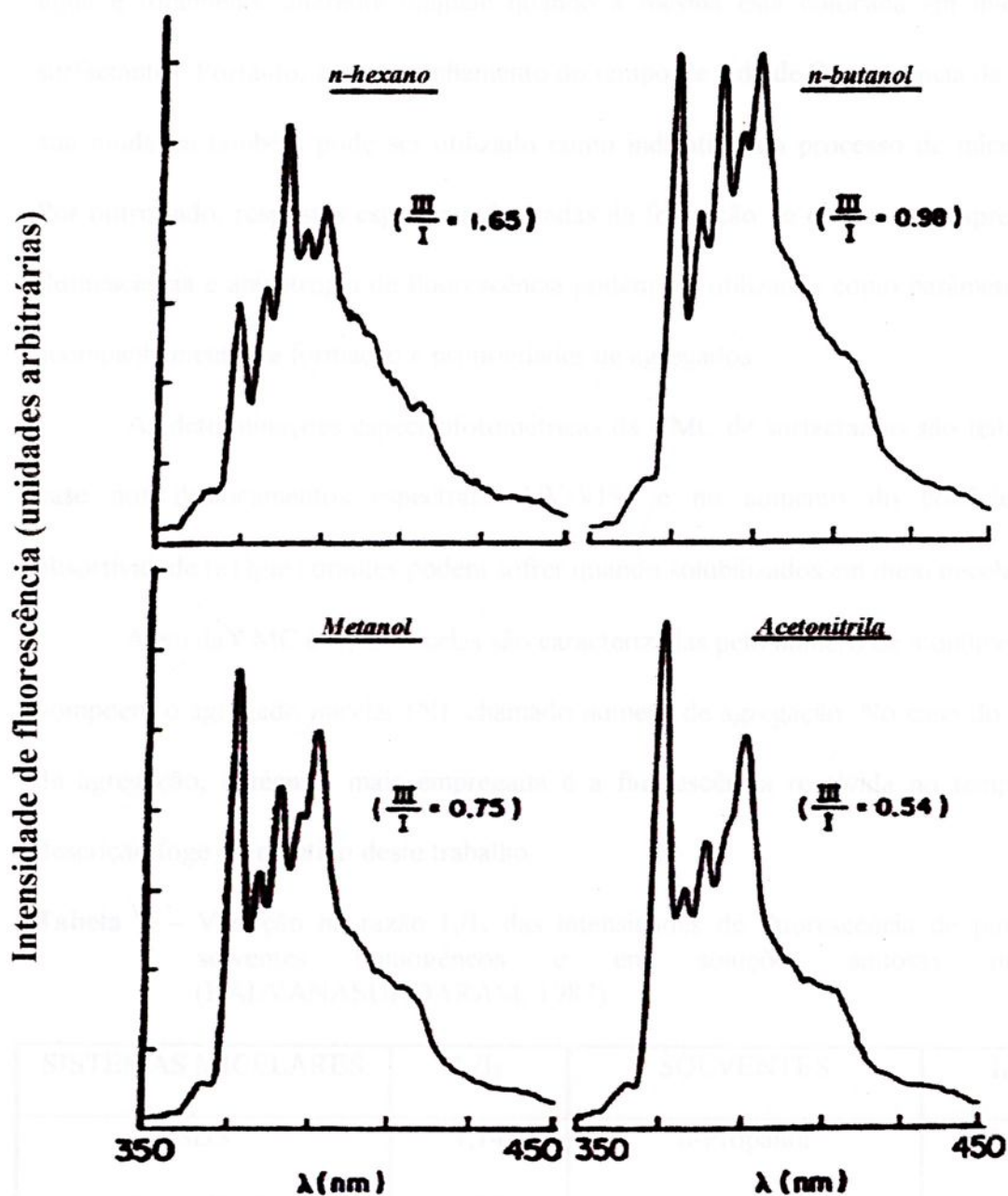


Figura 8 – Razão entre os picos vibrônicos I e III no espectro de emissão de fluorescência de pireno em diferentes solventes (KALYANASUNDARAM, 1987).

A baixas concentrações, a maioria das sondas hidrofóbicas, como pireno, exibem decaimento de fluorescência mono-exponencial cujo tempo de vida de fluorescência em água é totalmente diferente daquele quando a mesma está colocada em micelas de surfactantes. Portanto, o acompanhamento do tempo de vida de fluorescência da sonda e sua mudança também pode ser utilizado como indicativo do processo de micelização. Por outro lado, respostas espectrais derivadas da formação de excímeros, supressão de fluorescência e anisotropia de fluorescência podem ser utilizados como parâmetros para acompanhamento da formação e propriedades de agregados.

As determinações espectrofotométricas da CMC de surfactantes são feitas com base nos deslocamentos espectrais (UV-VIS) e no aumento do coeficiente de absortividade (ϵ) que corantes podem sofrer quando solubilizados em meio micelar.

Além da CMC e α , as micelas são caracterizadas pelo número de monômeros que compõem o agregado micelar (N), chamado número de agregação. No caso do número de agregação, a técnica mais empregada é a fluorescência resolvida no tempo, cuja descrição foge do objetivo deste trabalho.

Tabela 1 – Variação na razão I_1/I_3 das intensidades de fluorescência de pireno em solventes homogêneos e em soluções aquosas micelares (KALYANASUNDARAM, 1987).

SISTEMAS MICELARES	I_1/I_3	SOLVENTES	I_1/I_3
SDS	1,14	n-Propanol	1,09
Triton X-100	1,32	Hexano	0,61
Igepal Co-630	1,30	Ciclohexano	0,57
DeTAB	1,28	Dodecano	0,60
CTAB	1,30	Etanol	1,10
CTAC	1,35	Água	1,87

2-OBJETIVOS

O objetivo principal deste projeto foi a síntese e o estudo de surfactantes catiônicos diméricos (gemini) do tipo brometo de di-alquildimetilamônio, com ênfase nos efeitos da modificação estrutural nas propriedades dos agregados.

Pretendeu-se, a partir da modificação planejada da estrutura, estabelecer os efeitos da cadeia hidrocarbônica, bem como do espaçamento entre os grupos carregados nas propriedades dos agregados.

Os efeitos foram avaliados nas propriedades mais importantes de surfactantes como: concentração micelar crítica (CMC), micropolaridade dos agregados e grau de ionização (α).

3- MATERIAIS E MÉTODOS

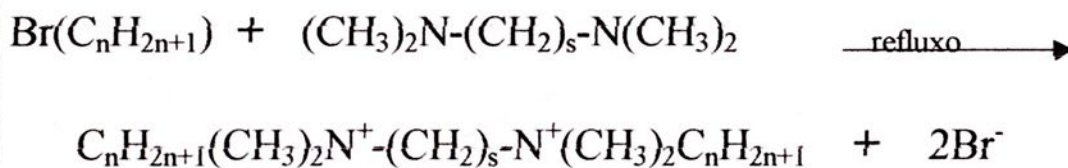
3.1 – Reagentes utilizados

- N,N,N',N'- Tetrametil-1,6-hexanodiamina, 99% (Aldrich);
- N,N,N',N'- Tetrametiletenodiamina, 99,5%, redestilado (Aldrich);
- Alcool metílico (Metanol) , 99% (Merck);
- Alcool etílico (Etanol) , (Quimis);
- N-hexano (Merck);
- Bromoexadecano (Merck);
- Bromododecano (Merck);
- Bromodecano (Merck);
- Bromoctano (Merck);
- Bromoexano (Merck);
- Acetato de Etila (Merck);
- Pentóxido de fósforo (Merck).

Todos os reagentes foram utilizados como recebidos.

3.2 – Sínteses realizadas

A reação ocorre através de refluxo em metanol por 48 horas. Abaixo apresentamos o esquema de síntese para o segundo método :



3.2.1- Síntese de 12-6-12

1,612g (0,0093 mol) de N,N,N',N' Tetrametil-1,6-hexanodiamina, 5,592g (0,0224 mol) de bromododecano, excesso 20% do bromoalcano e 10 ml de álcool metílico são refluxados por 48 horas. Formou-se uma solução levemente amarelada (cor palha) que foi colocada no rotoevaporador para a eliminação do solvente. Um produto branco foi obtido, sendo desidratado com auxílio de pentóxido de fósforo em dessecador fechado a vácuo. Após 24 horas, o produto, já seco, foi lavado por três vezes com n-hexano. O produto foi filtrado e recristalizado por duas vezes em acetato de etila / álcool etílico, obtendo-se um sólido branco. O rendimento foi quantitativo.

3.2.2 – Síntese de 12-2-12

1,540g (0,0132 mol) de N,N,N',N' Tetrametiletilenodiamina, 7,926g (0,0318 mol) de bromododecano, excesso 20% do bromoalcano e 10 ml de álcool metílico são refluxados por 48 horas. Formou-se uma solução opaca que foi colocada no rotoevaporador para a eliminação do solvente. Um produto branco foi obtido, sendo desidratado com auxílio de pentóxido de fósforo em dessecador fechado a vácuo. Após 24 horas, o produto, já seco, foi lavado por três vezes com n-hexano. O produto foi filtrado e recristalizado por duas vezes em acetato de etila / álcool etílico, obtendo-se um sólido branco.

As demais sínteses (Tabela 2) foram realizadas seguindo-se os mesmos procedimentos.



Tabela 2 – N° de moles de bis(dimetilaminas) (N° de moles 1), N° de moles de bromoalcanos (N° de moles 2) e solventes utilizados na rescristalização dos surfactantes sintetizados.

SURFACTANTE	N° de moles 1* (moles)	N° de moles 2 (moles)	Recristalização (para todos)
8-2-8	0,0132	0,0318	Acetato de etila / Etanol
10-2-10	0,0132	0,0318	
12-2-12	0,0132	0,0318	
16-2-16	0,0132	0,0318	
6-6-6	0,0093	0,0224	
8-6-8	0,0093	0,0224	
10-6-10	0,0093	0,0224	
12-6-12	0,0093	0,0224	
16-6-16	0,0093	0,0224	

* N° de moles de tetrametiletilenodiamina e tetrametil-1,6-hexanodiamina, respectivamente.

3.3- Métodos

3.3.1 – Determinação da CMC utilizando fluorescência

As determinações de CMC, através de fluorescência foram feitas utilizando-se como sonda fluorescente o pirenocarboxialdeído ($\lambda_{exc} = 356 \text{ nm}$; $fenda_{exc} = 2,5$; $fenda_{em} = 2,5$; varredura 380-600 nm) . A concentração de sonda utilizada foi de $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, a partir de solução de estoque $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ em metanol, à exceção dos surfactantes com $n = 16$, onde a concentração de trabalho foi de $5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, devido aos baixos valores de CMC destes surfactantes.

A concentração do surfactante foi variada pela adição de alíquotas de 2-40 μL de soluções estoque dos surfactantes, com auxílio de micro-seringa, em 2ml de água. Os espectros foram registrados após cada adição. Abaixo, são apresentadas as concentrações das soluções estoque e as alíquotas adicionadas:

868 – solução estoque $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ / 25 μL por adição.

10610- solução estoque $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ / 10 μL por adição.

12612- solução estoque $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ / 2 μL por adição.

16616- solução estoque $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ / 5 μL por adição.

828- solução estoque $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ / 40 μL por adição.

10210- solução estoque $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ / 30 μL por adição.

12212- solução estoque $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ / 5 μL por adição.

16216- solução estoque $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ / 5 μL por adição.

A concentração da sonda foi mantida constante (presença da mesma nas soluções estoque dos surfactantes) em todos os experimentos e todas as soluções foram preparadas com água purificada em um sistema Milli-Q (água ultra-pura). Tal procedimento é necessário para que não haja a interferência de compostos orgânicos dissolvidos, íons inorgânicos e demais partículas na solução de trabalho.

3.3.2- Estudos da micropolaridade dos agregados

As avaliações de micropolaridade, através de fluorescência, foram feitas utilizando-se a sonda fluorescente pireno ($\lambda_{\text{exc}}=310\text{nm}$; fenda_{exc}= 5,0 ; fenda_{em}= 1,0 ; varredura 350-450 nm). A concentração de trabalho da sonda foi de $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e feita a partir de solução estoque $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em metanol. Todas as soluções foram preparadas com água purificada em um sistema Milli-Q (água ultra-pura).



3.3.3 – Determinação da CMC utilizando a condutimetria

As determinações de CMC, através de condutimetria, foram feitas a temperatura de 25 °C (ambiente climatizado), utilizando-se condutivímetro com eletrodos de platina, mergulhados em cela de vidro.

À 10 ml de água foram adicionadas alíquotas de 10-100 µl das soluções estoque dos surfactantes, com auxílio de micropipeta, variando-se assim a concentração da solução de surfactantes. Após cada adição, procedeu-se à leitura da condutância. Abaixo, são apresentadas as concentrações das soluções estoque e as alíquotas adicionadas:

868 – solução estoque 0,5 mol.L⁻¹ / 25 µL por adição.

10610- solução estoque 0,1 mol.L⁻¹ / 25µL por adição.

12612- solução estoque 0,05 mol.L⁻¹ / 10 µL por adição.

16616- solução estoque 0,002 mol.L⁻¹ / 10µL por adição.

828- solução estoque 0,2 mol.L⁻¹ / 100 µL por adição.

10210- solução estoque 0,07 mol.L⁻¹ / 40µL por adição.

12212- solução estoque 0,05 mol.L⁻¹ / 10µL por adição.

16216- solução estoque 0,002 mol.L⁻¹ / 10µL por adição.

As soluções foram todas preparadas utilizando-se água purificada em sistema Milli-Q (água ultra-pura).



3.4- Equipamentos utilizados

- Espectrofluorímetro Hitachi-F4500 equipado com compartimento de amostra termostatizado (banho Fisher mod. 9001).
- Sonicador tipo banho Thorton (modelo 17).
- Purificador de água Millipore (Milli-Q-Plus System - 0,22 μ m).
- Condutivímetro Digimed (modelo DM 31).
- Célula de condutividade Digimed (modelo DMC 010M).

Concentração (mg/L)	Condutividade (S/cm)	Condutividade (S/cm)	Condutividade (S/cm)	Condutividade (S/cm)	Condutividade (S/cm)	Condutividade (S/cm)
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50

4- RESULTADOS

4.1 – Análise elementar dos surfactantes sintetizados

Os surfactantes sintetizados foram analisados através da determinação da porcentagem em massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio. A Tabela 3 mostra, comparativamente, os resultados teóricos e aqueles obtidos experimentalmente da análise elementar. Os resultados obtidos mostram uma boa concordância para a porcentagem em massa dos elementos.

De uma forma geral, o rendimento para as sínteses é quantitativo e duas recristalizações sucessivas são necessárias para a obtenção de um produto com boa pureza, conforme observado no item 3.2.

Tabela 3 – Porcentagem em massa experimental e teórica de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

SURFACTANTE	%DETERMINADA			%TEÓRICA		
	%C	%H	%N	%C	%H	%N
8-6-8	54,61	9,83	5,00	55,91	10,47	5,01
10-6-10	57,68	10,40	4,58	58,62	10,82	4,56
12-6-12	60,89	10,97	4,25	60,88	11,12	4,18
16-6-16	64,39	11,20	3,64	64,43	11,59	3,58
8-2-8	50,31	9,56	5,57	52,59	10,03	5,57
10-2-10	54,35	9,61	5,16	55,91	10,47	5,01
12-2-12	56,59	10,35	4,64	58,62	10,82	4,56
16-2-16	62,35	11,45	3,85	62,79	11,37	3,85

Figura 3 – Espectro de massa obtido para surfactante 16-6-16.

4.2- Ressonância magnética nuclear dos surfactantes sintetizados

A caracterização dos surfactantes sintetizados também foi feita por ressonância magnética nuclear (RMN), como pode ser visualizado pela figura 9, onde os prótons encontrados para o surfactante 10-6-10 são mostrados. As amostras resultaram em espectros com alta definição dos prótons esperados (Figuras 10 e 11). Demais RMNs são apresentados no apêndice 1.

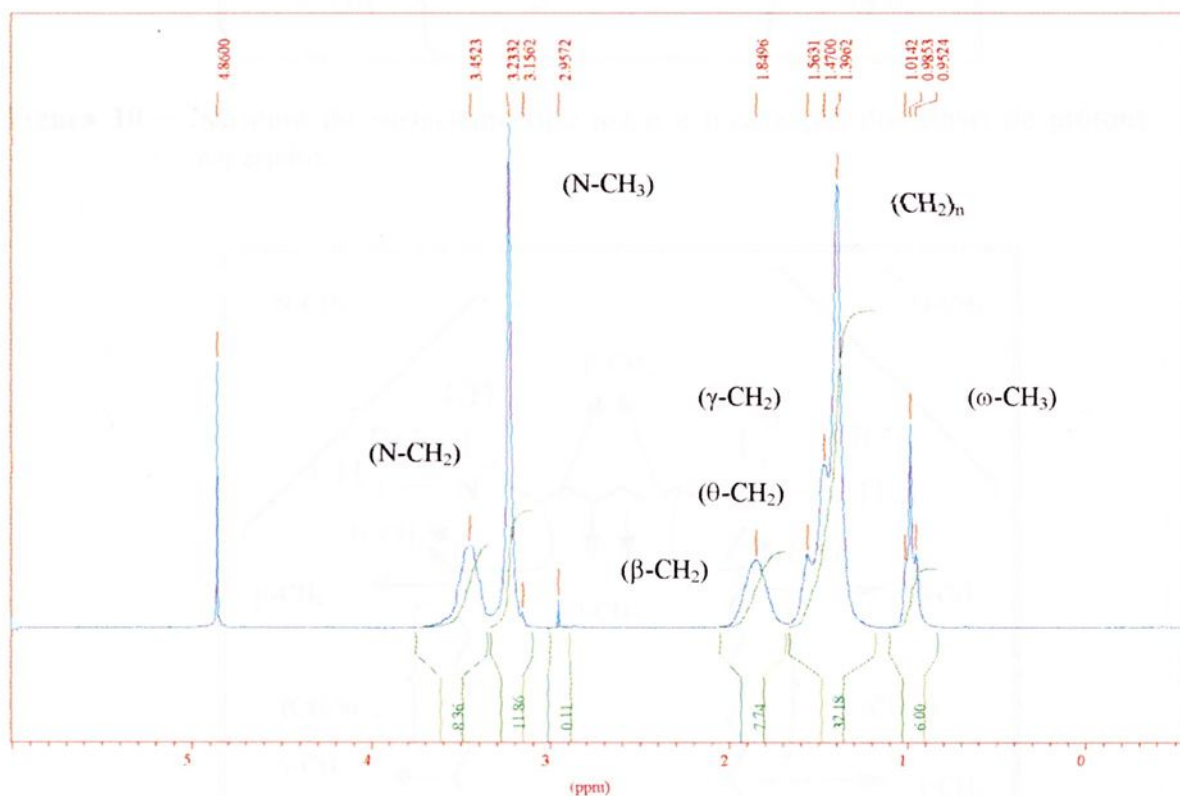


Figura 9 - Espectro de ressonância magnética nuclear obtido para surfactante 10-6-10.

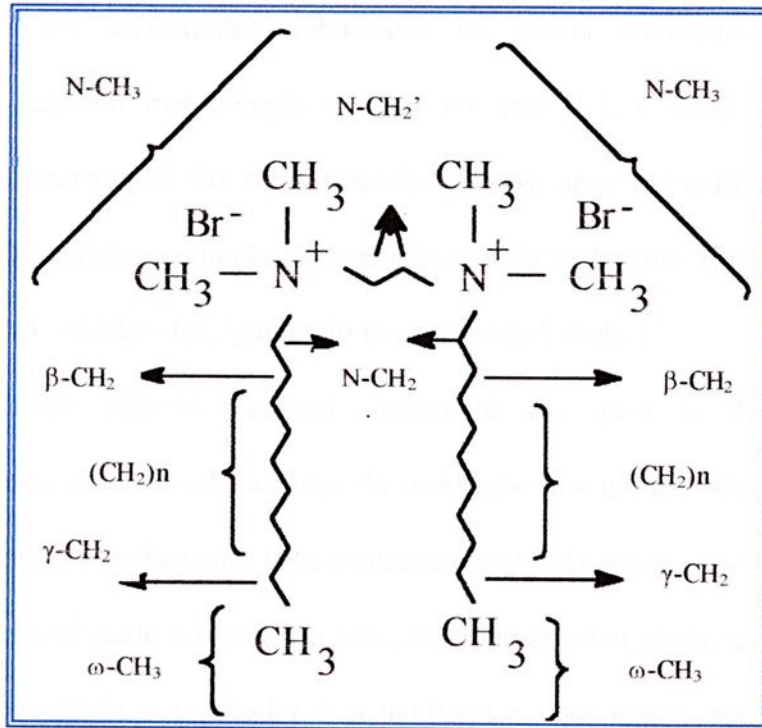


Figura 10 – Estrutura do surfactante tipo n-2-n e localização dos sinais de prótons esperados.

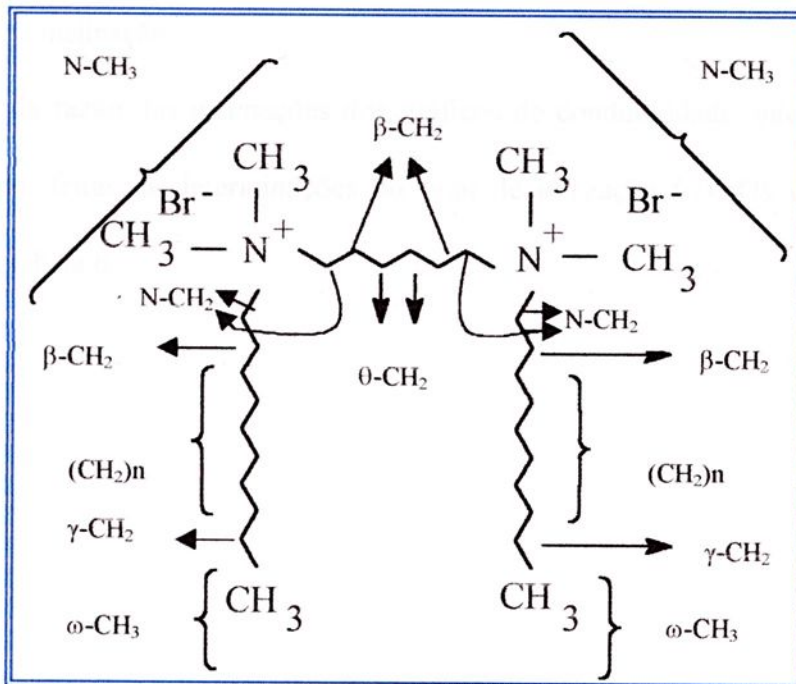


Figura 11 – Estrutura do surfactante tipo n-6-n e localização dos sinais de prótons esperados.

4.3- Determinação da CMC utilizando condutimetria

A CMC dos surfactantes sintetizados foi obtida utilizando-se o método condutimétrico, segundo metodologia exposta no item 3.3, e pode ser facilmente visualizada pela intersecção das retas traçadas antes e após a mudança brusca nos gráficos de condutividade em função da concentração de surfactante (Figuras 12 e 13). Os valores de CMC obtidos das figuras são mostrados na Tabela 4.

Os resultados obtidos mostram claramente que, para as duas séries de surfactantes, ocorre uma visível mudança da inclinação nos gráficos de condutividade versus concentração de surfactante. Essa mudança é atribuída ao processo de agregação, o qual diminui a mobilidade dos íons em solução. Pode-se notar ainda, que para a série de surfactantes contendo o espaçador 6 a mudança é mais suave, mas segue sendo bastante evidente. Tal comportamento é uma indicação de um maior grau de ionização para esta série (6) à exceção do surfactante 16-2-16, onde nota-se da mesma forma uma mudança suave na inclinação.

A partir da razão das inclinações dos gráficos de condutividade antes e após a micelização foram feitas as determinações do grau de ionização (α). Os valores são apresentados na tabela 6.



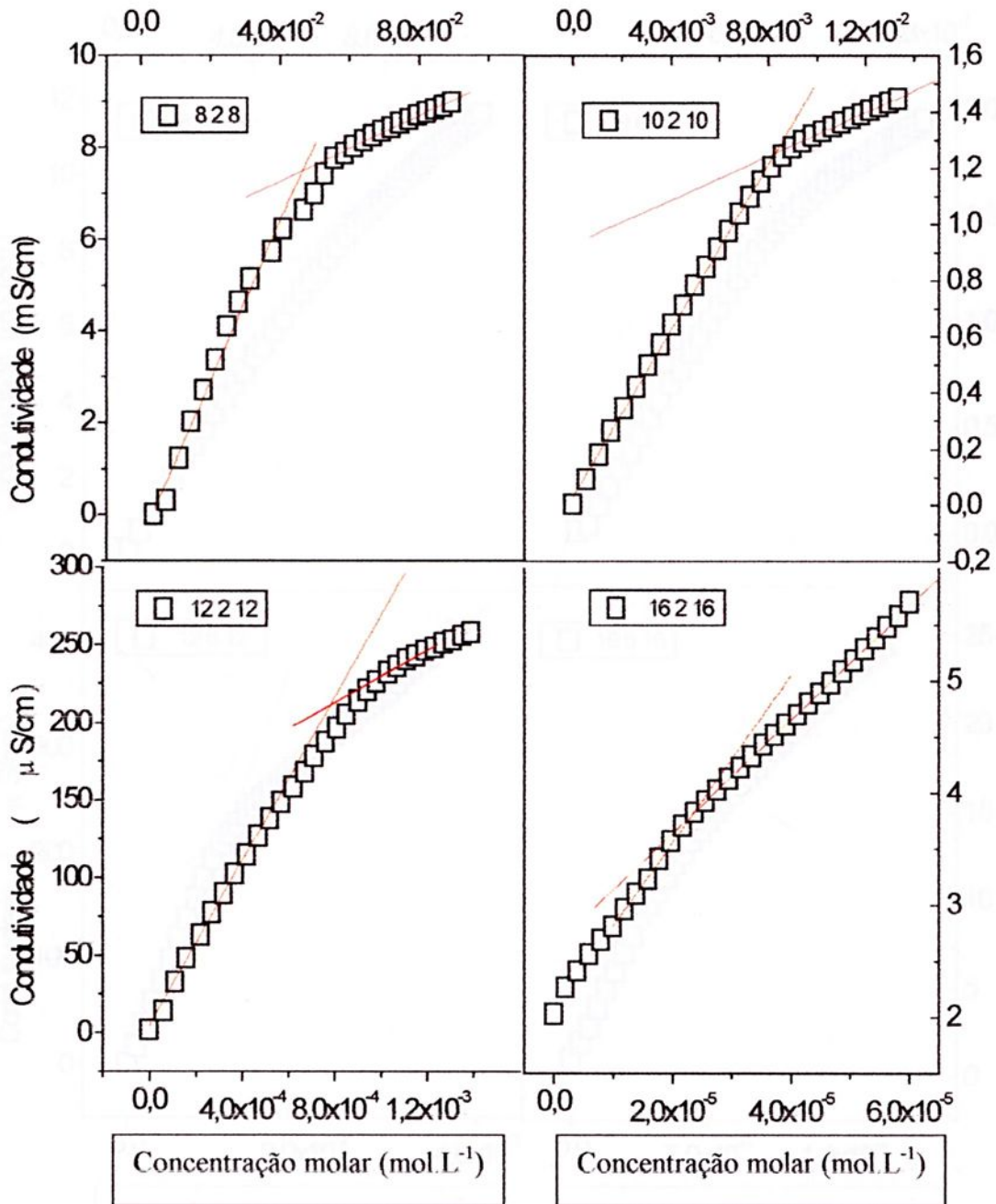


Figura 12- Condutividade em função da concentração para os surfactantes n-2-n.

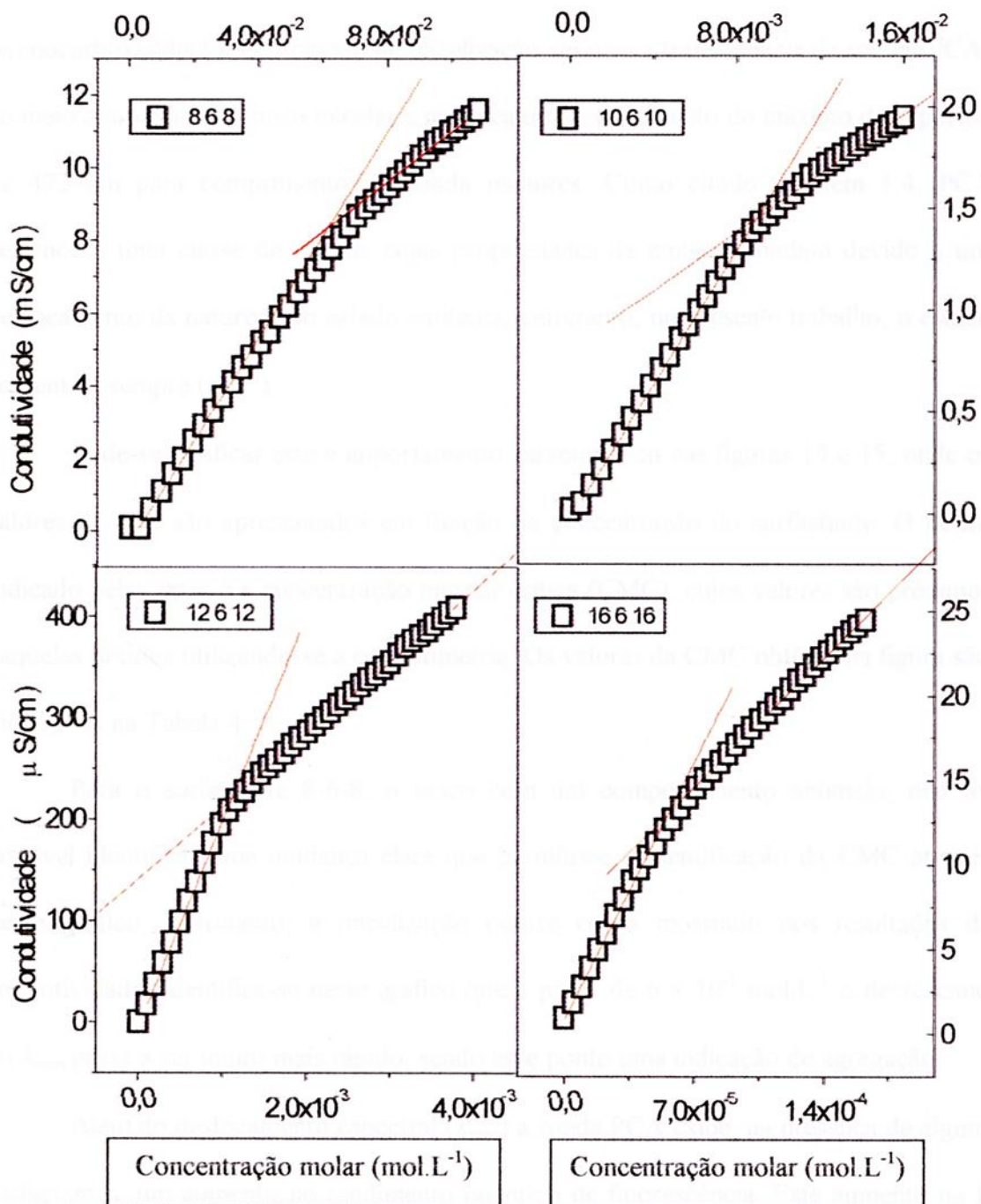


Figura 13- Condutividade em função da concentração para os surfactantes n-6-n.

4.4- Determinação da CMC através de medidas de fluorescência

A CMC dos surfactantes foi também obtida utilizando-se a fluorescência do pirenocarboxialdeído. O processo de micelização envolve a transferência da sonda (PCA) do meio aquoso para o meio micelar e provoca um deslocamento do máximo do espectro de 472 nm para comprimentos de onda menores. Como citado no item 1.4, PCA pertence a uma classe de sondas cujas propriedades de emissão mudam devido a um deslocamento da natureza do estado emitente, entretanto, no presente trabalho, o estado emitente é sempre (π, π^*) .

Pode-se verificar este comportamento característico nas figuras 14 e 15, onde os valores de $\lambda_{\max}$ são apresentados em função da concentração do surfactante. O ponto indicado pelas setas é a concentração micelar crítica (CMC), cujos valores são próximos daqueles obtidos utilizando-se a condutimetria. Os valores da CMC obtidos na figura são mostrados na Tabela 4.

Para o surfactante 8-6-8, o único com um comportamento anômalo, não foi possível identificar uma mudança clara que permitisse a identificação da CMC através deste gráfico. Entretanto, a micelização ocorre como mostrado nos resultados da condutividade. Identifica-se neste gráfico que a partir de $6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ o decréscimo do $\lambda_{\max}$ passa a ser muito mais rápido, sendo esse ponto uma indicação de agregação.

Além do deslocamento espectral ($\lambda_{\max}$) a sonda PCA exhibe, na presença de alguns surfactantes, um aumento no rendimento quântico de fluorescência. Este aumento na I_f ocorre antes da CMC, sem deslocamento aparente no espectro de fluorescência (Figura 16). Após a CMC ocorre um decréscimo rápido na I_f o que se deve, provavelmente, à maior eficiência na supressão pelo contra-íon brometo (Br^-) do surfactante. Este comportamento pode ser visualizado nas figuras 17 e 18.



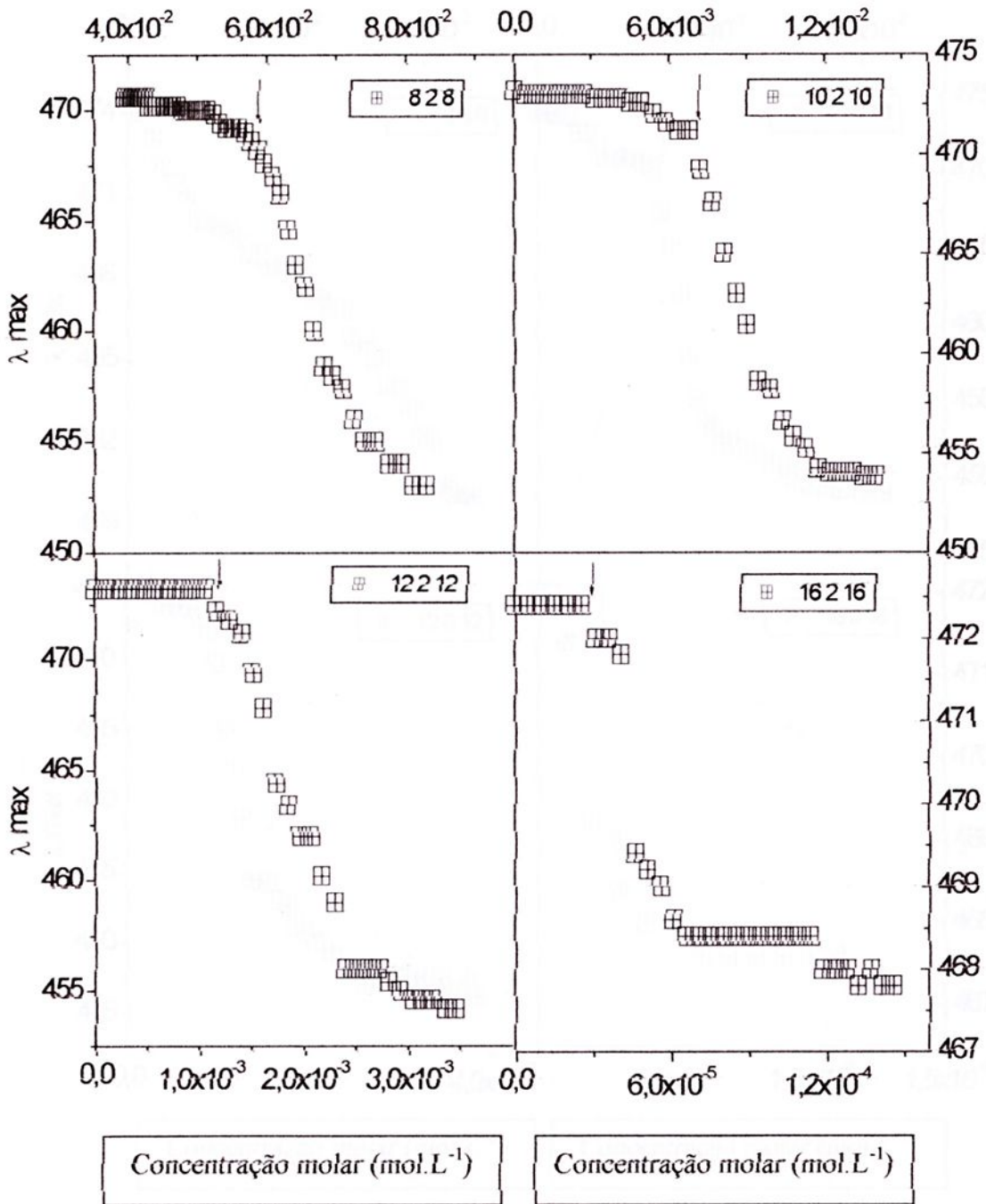


Figura 14- $\lambda_{\max}$ para o espectro de fluorescência de PCA em função da concentração para os surfactantes n-2-n.

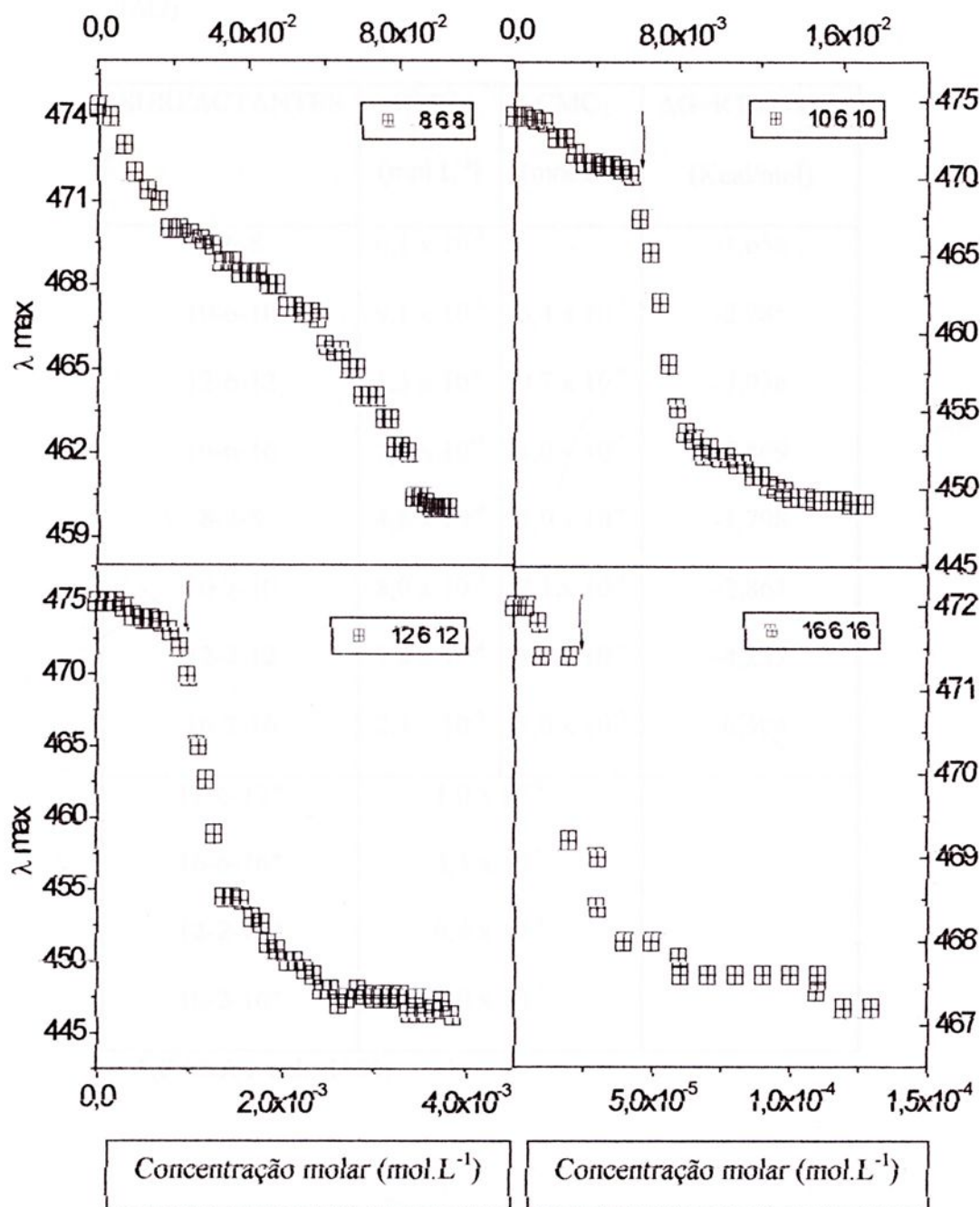


Figura 15- $\lambda_{\max}$ para o espectro de fluorescência de PCA em função da concentração para os surfactantes n-6-n.

Tabela 4 – Concentração micelar crítica (CMC) dos surfactantes n-2-n e n-6-n obtida por condutimetria (1) e por fluorescência (2), e variação de energia livre (ΔG).

SURFACTANTES	CMC ₁ (mol.L ⁻¹)	CMC ₂ (mol.L ⁻¹)	$\Delta G=RT\ln CMC_1$ (Kcal/mol)
8-6-8	$6,1 \times 10^{-2}$	-	-1,656
10-6-10	$9,1 \times 10^{-3}$	$6,4 \times 10^{-3}$	-2,785
12-6-12	$1,3 \times 10^{-3}$	$9,7 \times 10^{-4}$	-3,938
16-6-16	$5,0 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-5}$	-5,869
8-2-8	$4,8 \times 10^{-2}$	$5,9 \times 10^{-2}$	-1,798
10-2-10	$8,0 \times 10^{-3}$	$7,1 \times 10^{-3}$	-2,861
12-2-12	$7,8 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-3}$	-4,237
16-2-16	$2,4 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-5}$	-6,304
12-6-12*	$1,0 \times 10^{-3}$		—
16-6-16*	$4,3 \times 10^{-5}$		—
12-2-12*	$8,4 \times 10^{-4}$		—
16-2-16*	$2,0 \times 10^{-5}$		—

*(ZANA e col., 1991)

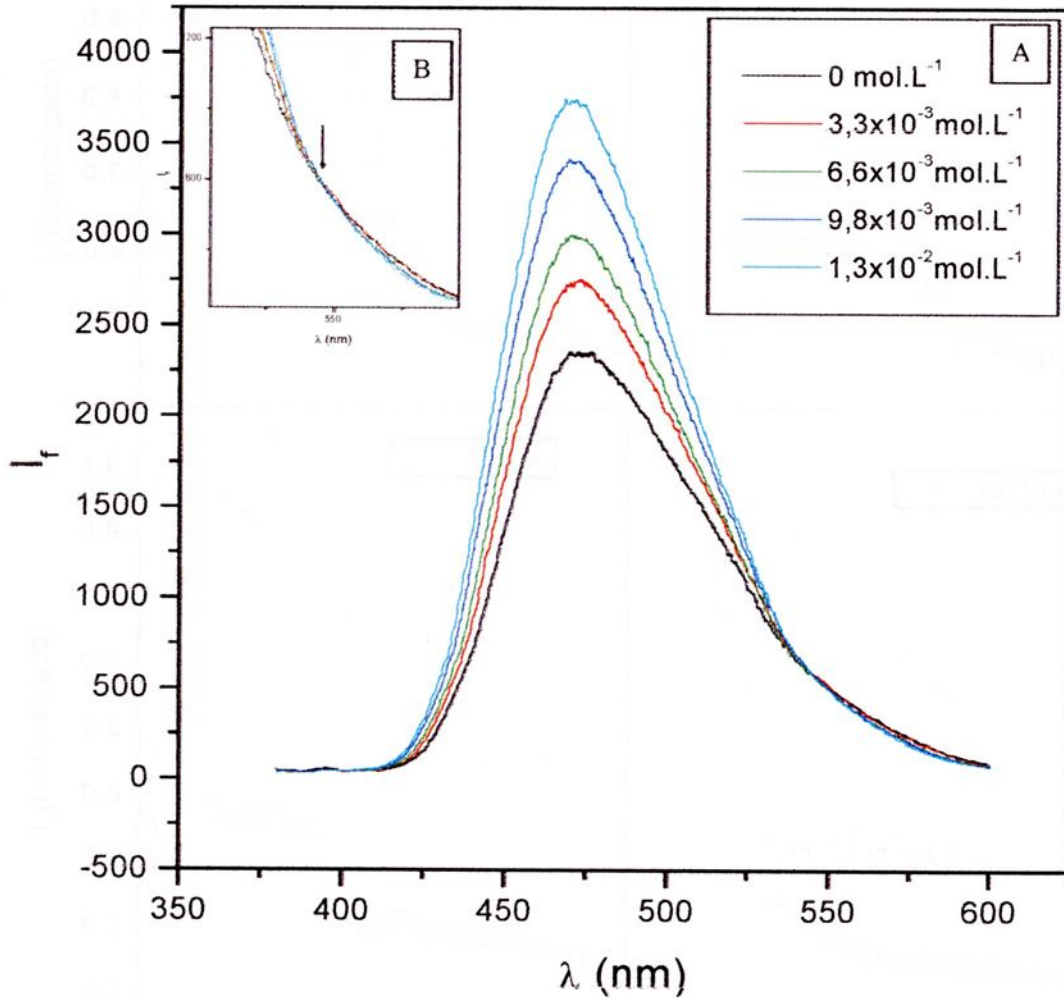


Figura 16 – A) Espectros de fluorescência de PCA em função do comprimento de onda para surfactante 8-6-8 em várias concentrações; B) Ampliação do espectro mostrando um ponto isobéstico em 540nm.

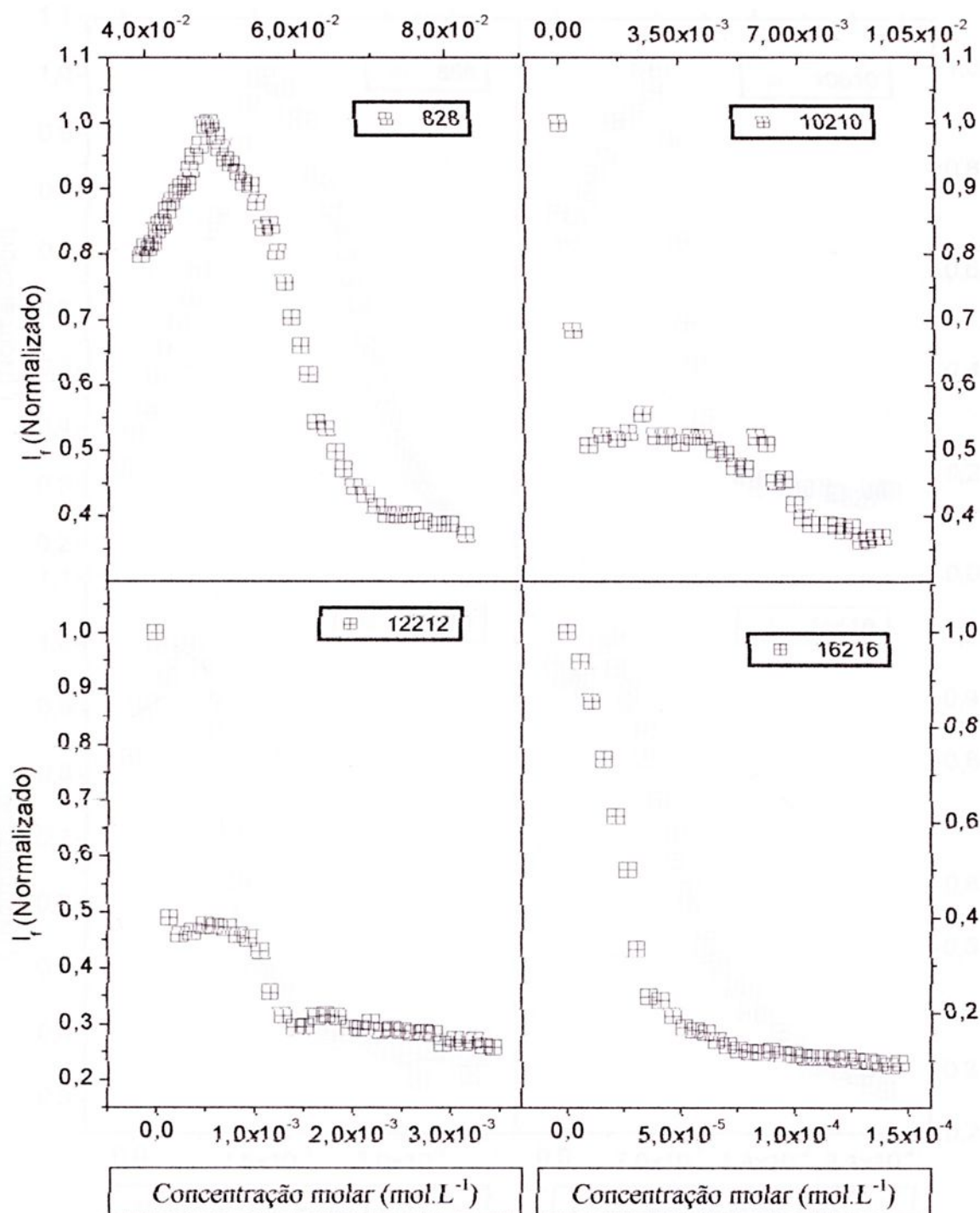


Figura 17- Intensidade de fluorescência de PCA em função da concentração para os surfactantes n-2-n.

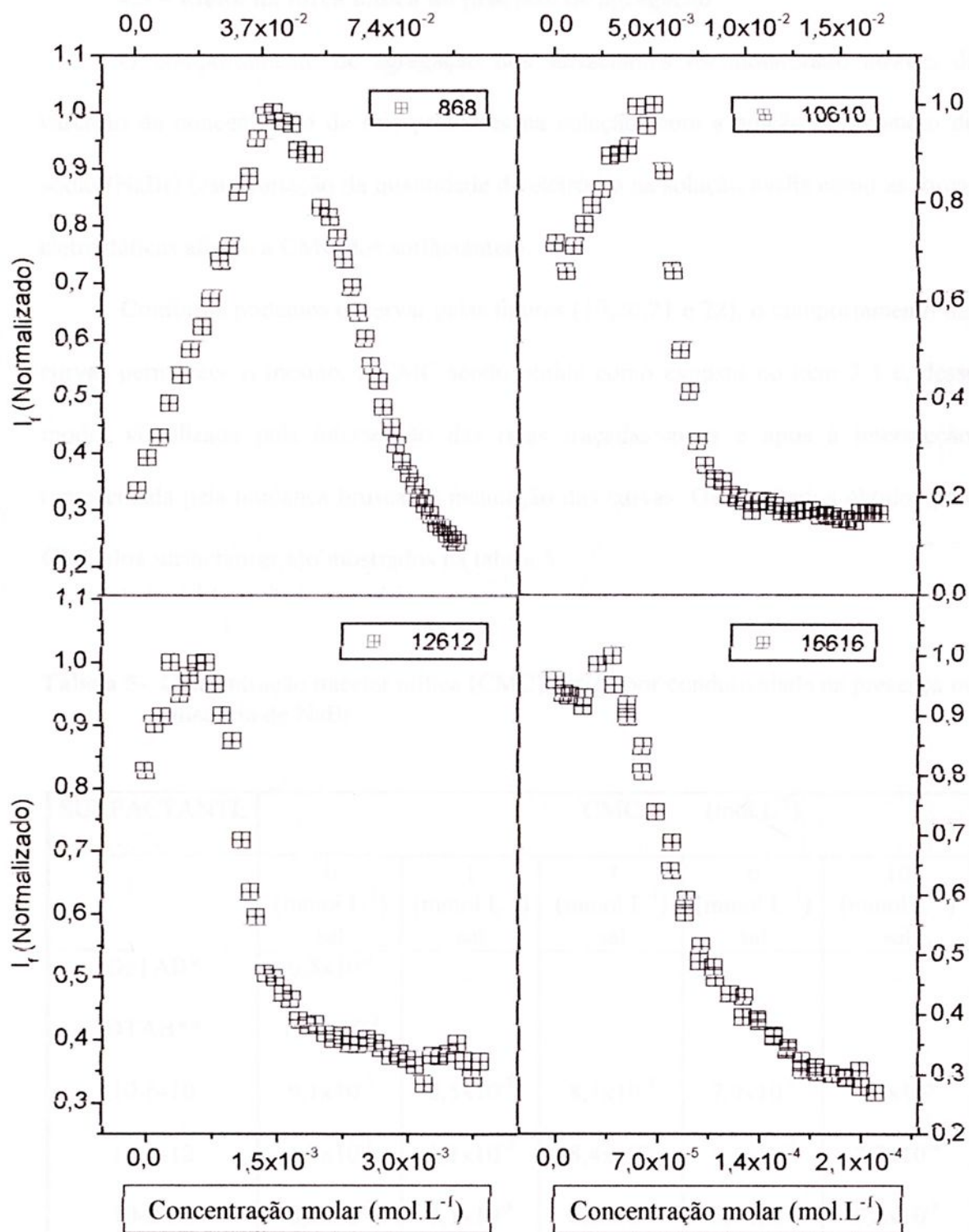


Figura 18- Intensidade de fluorescência de PCA em função da concentração para os surfactantes n-6-n.

4.5 – Efeito da força iônica no processo de agregação

O comportamento de agregação dos surfactantes foi monitorado através da variação da concentração de sais presentes na solução, com a adição de brometo de sódio (NaBr) (esta variação da quantidade de eletrólito na solução avalia como as forças eletrostáticas afetam a CMC dos surfactantes).

Conforme podemos observar pelas figuras (19,20,21 e 22), o comportamento das curvas permanece o mesmo, a CMC sendo obtida como exposto no item 3.3 e, desse modo, visualizada pela intersecção das retas traçadas antes e após a intersecção, representada pela mudança brusca na inclinação das curvas. Os resultados obtidos para CMC dos surfactantes são mostrados na tabela 5.

Tabela 5- Concentração micelar crítica (CMC) obtida por condutividade na presença ou ausência de NaBr.

SURFACTANTE	CMC (mol.L ⁻¹)				
	0 (mmol.L ⁻¹) sal	1 (mmol.L ⁻¹) sal	3 (mmol.L ⁻¹) sal	6 (mmol.L ⁻¹) sal	10 (mmol.L ⁻¹) sal
DeTAB*	6,5x10 ⁻²	—	—	—	—
DTAB**	1,56x10 ⁻²	—	—	—	—
10-6-10	9,1x10 ⁻³	8,5x10 ⁻³	8,1x10 ⁻³	7,9x10 ⁻³	7,3x10 ⁻³
12-6-12	1,3x10 ⁻³	1,1x10 ⁻³	8,4x10 ⁻⁴	4,4x10 ⁻⁴	2,7x10 ⁻⁴
10-2-10	8,0x10 ⁻³	7,1x10 ⁻³	6,8x10 ⁻³	6,4x10 ⁻³	5,4x10 ⁻³
12-2-12	7,8x10 ⁻⁴	7,7x10 ⁻⁴	4,5x10 ⁻⁴	3,6x10 ⁻⁴	9,0x10 ⁻⁵

*(KALYANASUNDARAM, 1987); **(ZANA e col., 1995)

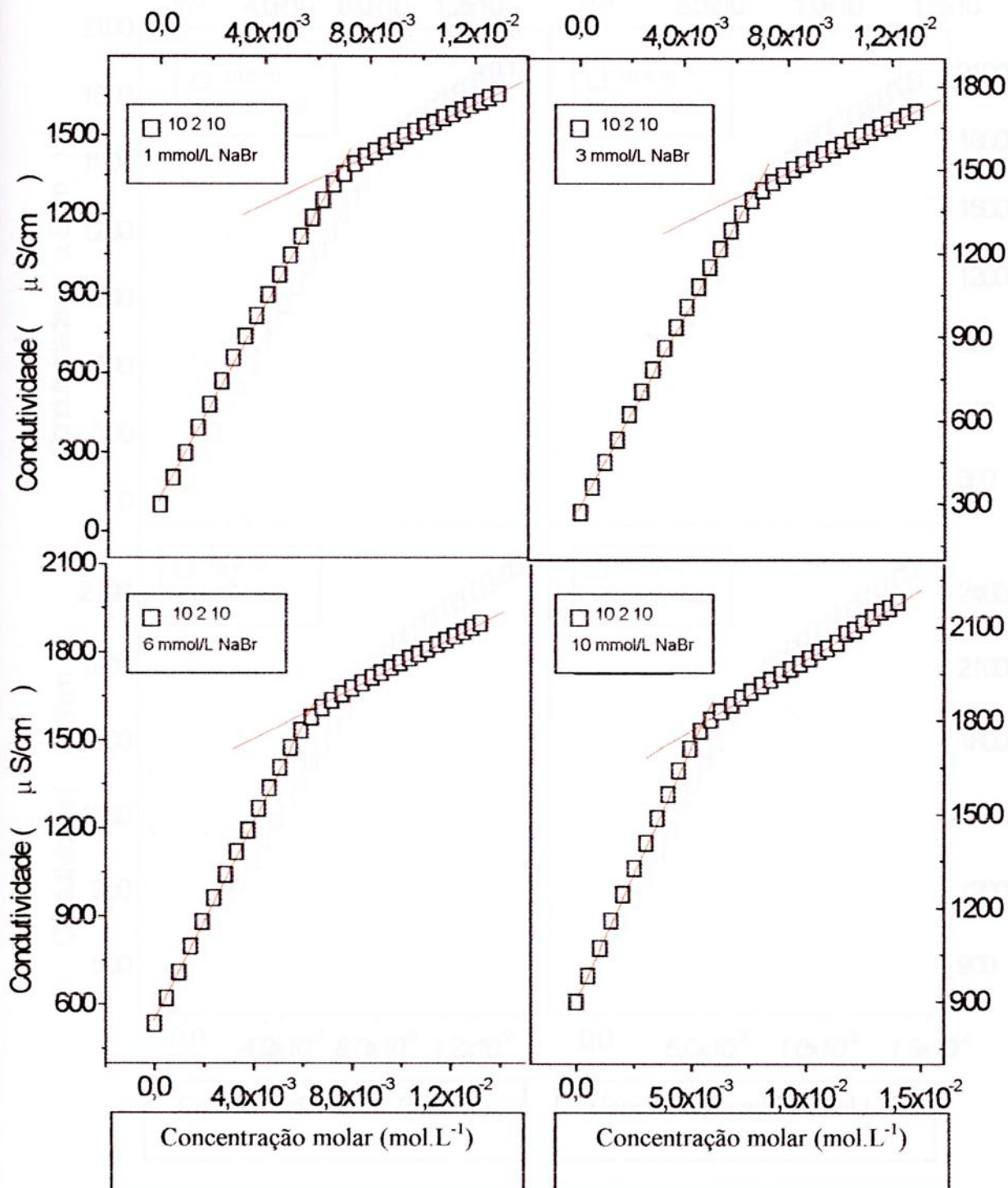


Figura 19 – Condutividade em função da concentração para o surfactante 10-2-10 variando-se a força iônica da solução pela adição de NaBr.

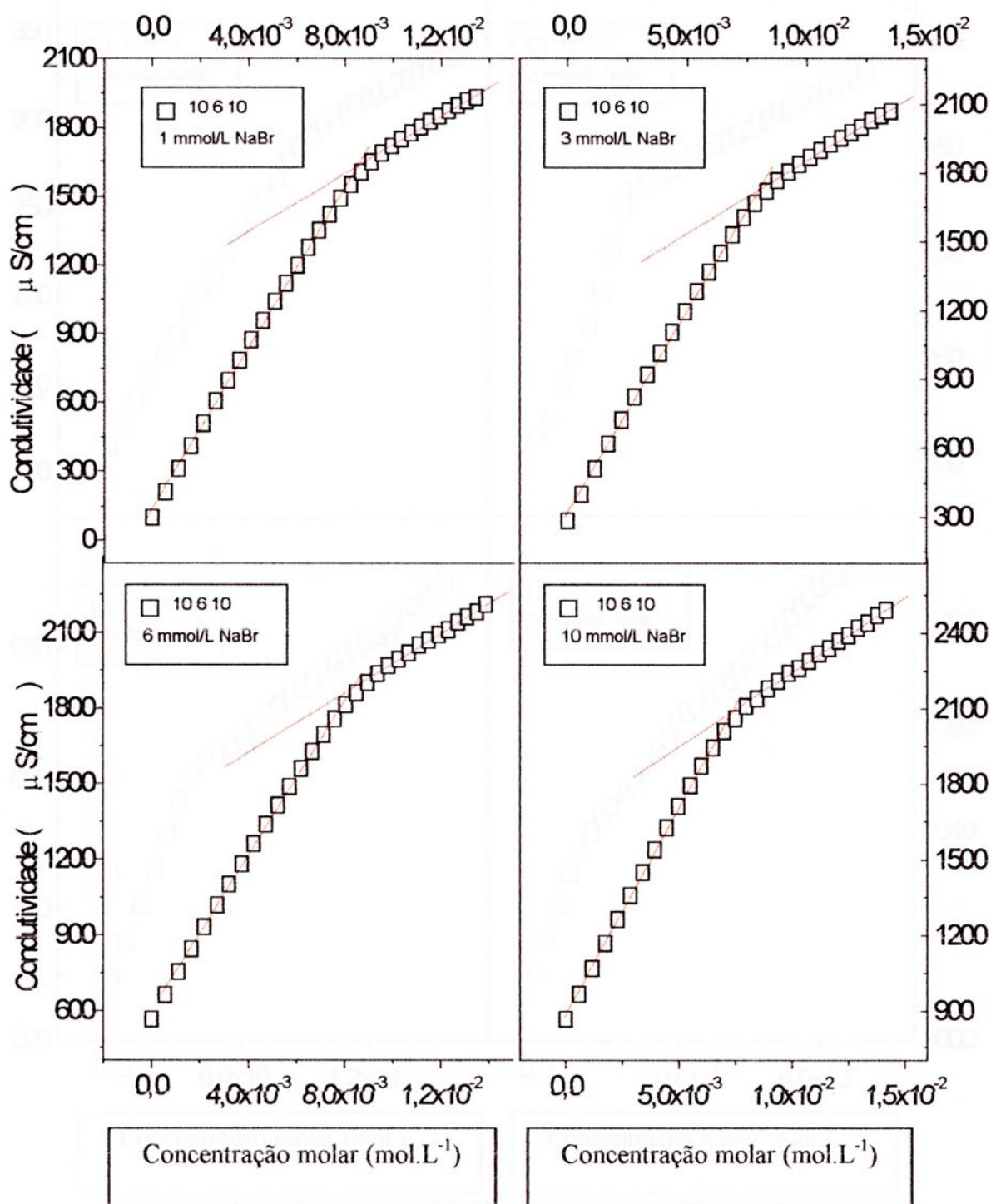


Figura 20 - Condutividade em função da concentração para o surfactante 10-6-10 variando-se a força iônica da solução pela adição de NaBr.

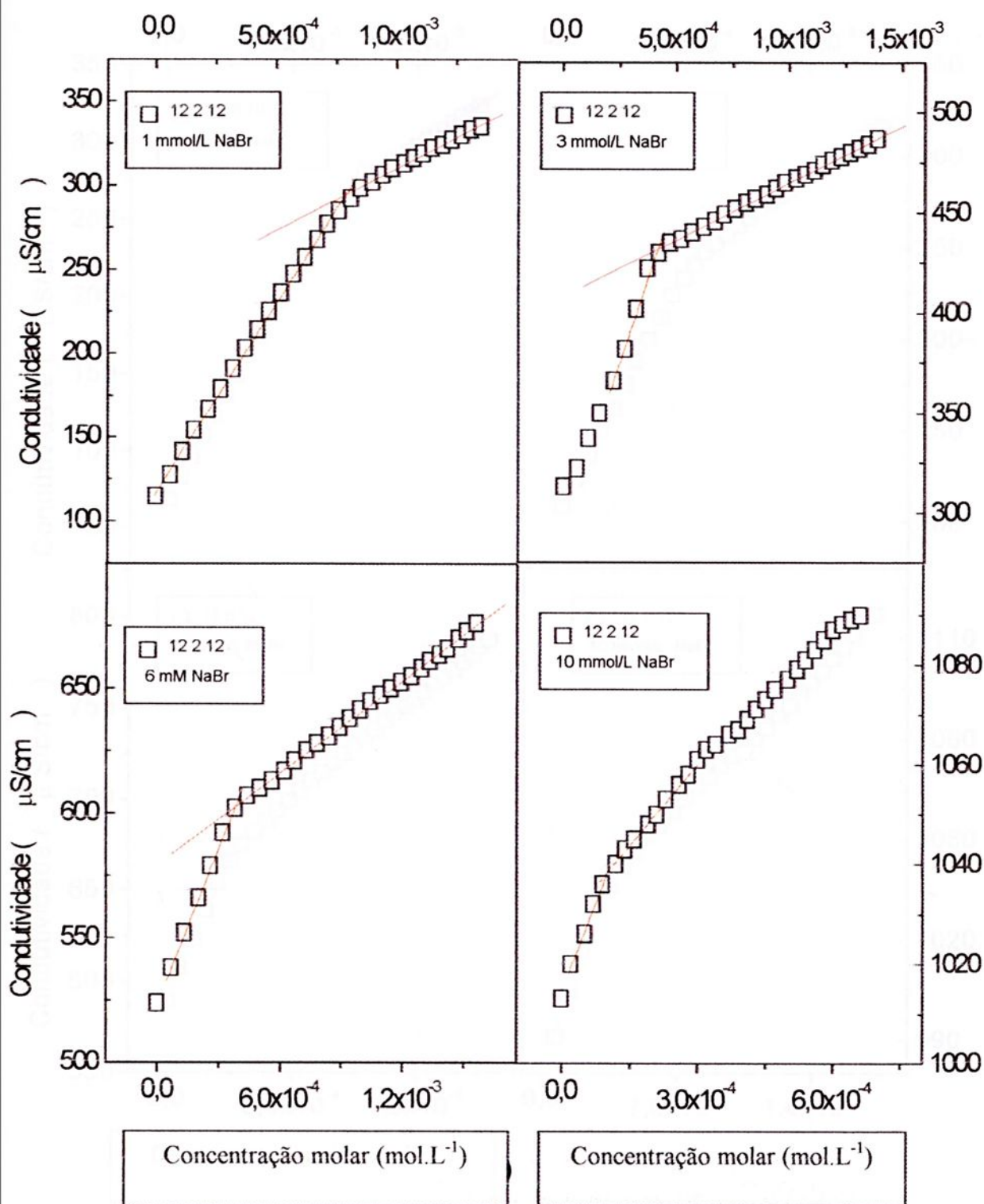


Figura 21 - Condutividade em função da concentração para o surfactante 12-2-12 variando-se a força iônica da solução pela adição de NaBr.

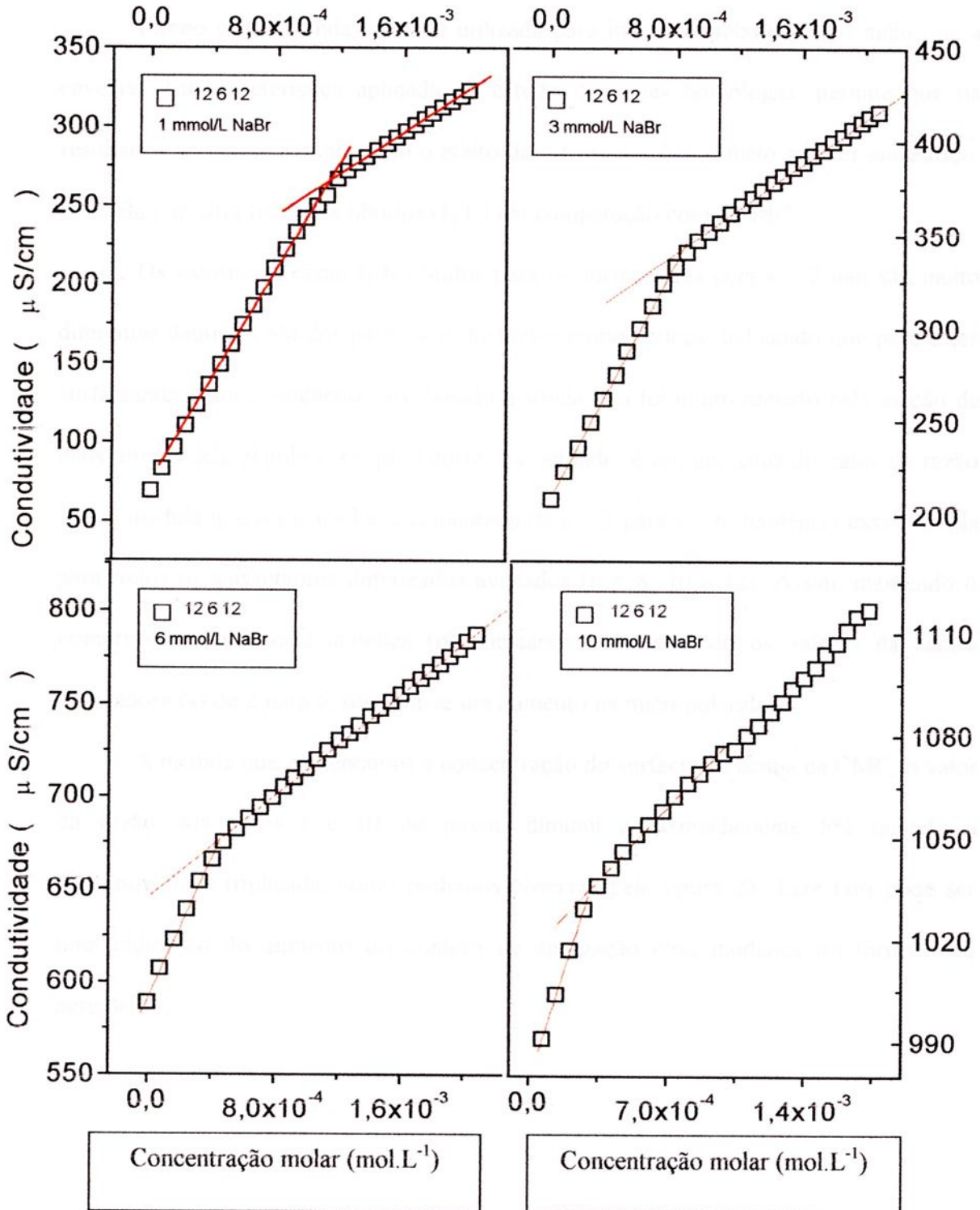


Figura 22 - Condutividade em função da concentração para o surfactante 12-6-12 variando-se a força iônica da solução pela adição de NaBr.

4.6 – Micropolaridade dos agregados

Pireno é uma sonda bastante utilizada para indicar a polaridade do meio que a envolve. Tal característica aplicada ao estudo de séries homólogas, permite que os resultados apresentados indiquem o efeito da estrutura sobre o meio micelar em estudo. A tabela 6 mostra os dados obtidos (I_1/I_3) em comparação com a CMC.

Os valores da razão I_1/I_3 obtidos para os surfactantes com $s = 2$ não são muito diferentes daqueles obtidos para os surfactantes monoméricos, indicando que para estes surfactantes o microambiente envolvendo a sonda não foi muito afetado pela adição de mais uma cadeia alquílica. O que ocorre, na verdade, é um aumento do valor da razão I_1/I_3 à medida que o espaçador é aumentado de $s = 2$ para $s = 6$, tendência essa mantida para todos os surfactantes sintetizados avaliados ($n = 8, 10$ e 12). Assim, mantendo o comprimento da cadeia alquílica (n) constante e aumentando os valores da cadeia espaçadora (s) de 2 para 6, observa-se um aumento na micropolaridade.

À medida que aumentamos a concentração do surfactante acima da CMC, o valor da razão dos picos I e III de pireno diminui aproximadamente 5% quando a concentração é triplicada, como podemos observar pela figura 23. Este fato pode ser uma indicação do aumento do número de agregação e/ou mudança no formato do agregado.



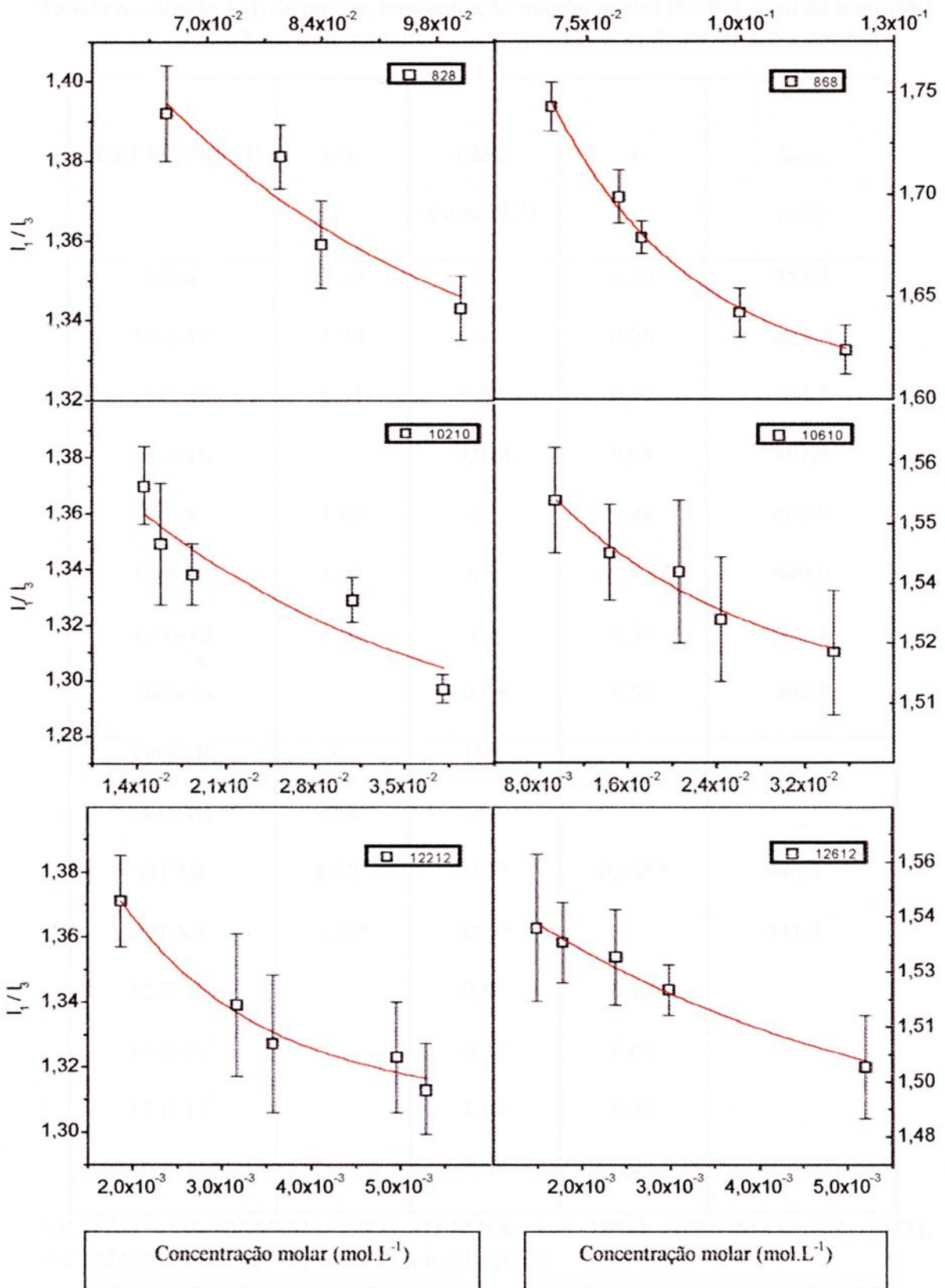


Figura 23- Razão I_1/I_3 do espectro de fluorescência de pireno para surfactantes 8-s-8, 10-s-10 e 12-s-12 em função da concentração de surfactante.

Tabela 6 – Razão I_1/I_3 de pireno, concentração micelar crítica (CMC), grau de ionização (α) e λ_{MAX} (nm) para PCA na presença dos surfactantes n-2-n e n-6-n.

SURFACTANTE	I_1/I_3	CMC (mmol.L ⁻¹)	α	λ_{MAX} (nm)
8-2-8	1,34	48	0,20	453,2
10-2-10	1,29	8	0,26	453,9
12-2-12	1,31	0,78	0,30	454,5
16-2-16	—	0,024	0,68	467,8
8-6-8	1,62	61	0,48	460,0
10-6-10	1,52	9,1	0,43	449,0
12-6-12	1,50	1,3	0,35	446,7
16-6-16	—	0,05	0,50	467,2
OcTAB	—	150 ⁺	—	—
DeTAB	1,28*	65*	—	—
DTAB	1,42*	15**	0,26**	446,1 ⁺⁺
CTAB	1,30*	0,92*	—	441,8 ⁺⁺
12-2-12 [#]	—	0,84	0,22	—
16-2-16 [#]	—	0,02	0,60	—
12-6-12 [#]	—	1,03	0,33	—
16-6-16 [#]	—	0,04	0,43	—

*(KALYANASUNDARAM, 1987); **(ZANA e col., 1995); +(THOMAS e col., 1977); ++(TAMORI e col., 1992); # (ZANA e col., 1991).

5-DISCUSSÃO

Diferentes métodos tem sido utilizados para a síntese dos surfactantes diméricos. Quimicamente, a formação de bis (brometo de amônio quaternário) envolve a reação de dibromoalcanos com dimetilaminas. Segundo Zana (ZANA e col., 1991), este método mostrou-se conveniente apenas para s maior ou igual a 3.

Outro método apontado seria a alquilação das bis (dimetilaminas) com bromoalcanos. Como exposto no item 3.2, seguimos em nossas sínteses esta última rota, a qual funcionou bem, como apontado pela literatura (ZANA e col., 1991; ZANA e col., 1995) e confirmado pelos resultados obtidos através da análise elementar para a maioria dos surfactantes sintetizados.

Os resultados de RMN apresentados no item 4.2 também indicaram a presença dos prótons esperados, nas proporções desejadas, mostrando um bom grau de pureza dos produtos obtidos.

Com a pureza dos compostos confirmada, nosso próximo passo foi obter a CMC dos surfactantes sintetizados utilizando-se dos métodos descritos no item 3.3.

Os resultados apresentados pela avaliação condutimétrica mostram uma clara mudança na inclinação das curvas nos gráficos de condutividade versus concentração do surfactante, como apontado no item 4.3.

Assim, o aumento da cadeia hidrocarbônica provoca um decréscimo no valor da CMC, efeito esse similar àquele observado nos surfactantes com uma única cadeia hidrocarbônica, ou seja, o aumento do conteúdo hidrofóbico favorece a sua agregação.

O mesmo comportamento foi observado para as duas séries. Entretanto, a comparação dos valores de CMC obtidos por medidas da condutividade para as duas séries mostra que para os surfactantes contendo o espaçador 6 o fenômeno de agregação iniciou-se para concentrações maiores. Esse comportamento está relacionado a maior



mobilidade das cadeias hidrocarbônicas nestes surfactantes, o que deve tornar mais difícil a associação das cadeias para a formação do agregado, mudando inclusive a forma do mesmo (MAITI e CHOWDHURY, 1998; MENDER e LITTAU, 1993). A tabela 4 mostra a variação de energia livre (ΔG) para os surfactantes sintetizados, indicando que à medida que aumentamos o número de carbonos na cadeia hidrofóbica, ou diminuimos a distância entre os grupos polares a tendência dos surfactantes gemini em formar micelas é refletida em valores muito mais negativos da energia de Gibbs de formação das micelas. Uma primeira comparação que pode ser feita é a do efeito do aumento da cadeia hidrocarbônica na agregação das séries monomérica e dimérica. Os valores de ΔG da série homóloga monomérica revelam que o aumento da cadeia hidrocarbônica resulta em um decréscimo em ΔG de 420 cal/mol por grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) “adicionado”. Por outro lado, para as séries diméricas esse valor é de, aproximadamente, 550 cal/mol por grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) “adicionado”. Essa diferença (130 cal/mol), ainda que pequena, indica que o efeito do aumento da hidrofobicidade é mais efetivo para os surfactantes diméricos do que para a série monomérica, como pode ser visualizado pela figura 24.

Outro ponto que merece destaque é o fato dos surfactantes da série n-2-n terem apresentado valores menores de ΔG (menores valores de CMC) do que aqueles da série n-6-n. Tal fato pode ser explicado pela maior facilidade de agregação (empacotamento) da cadeia com o menor espaçador. Os surfactantes com espaçador 6 devem permitir uma maior mobilidade da cadeia hidrocarbônica. Assim, para os surfactantes da série $s = 2$ a proximidade das cadeias hidrocarbônicas deve favorecer a interação mútua facilitando a organização e/ou compactação das cadeias para formação dos agregados. No caso da série $s = 6$ a interação intramolecular entre as cadeias hidrocarbônicas pode ser dificultada pelo próprio tamanho do espaçador. Além disso, tais surfactantes devem apresentar um número maior de conformações espaciais.

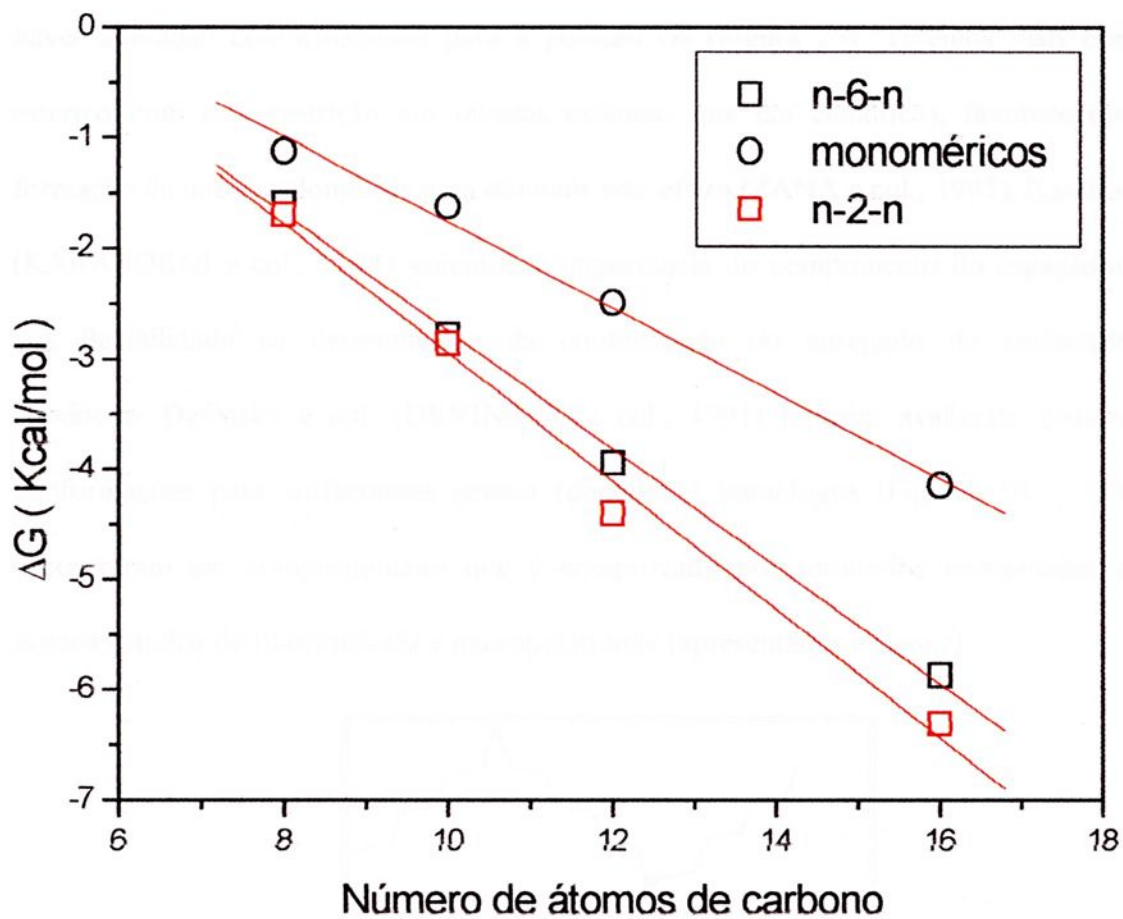


Figura 24 – Variação da energia livre em função do número de átomos de carbono da cadeia hidrocarbônica.

A diferença de energia livre pode ser devida a várias contribuições, como eletrostática, hidrofóbica e estérica. Esta última deve ser a que mais afeta o processo de agregação em função do aumento da cadeia espaçadora.

Assim, quando o surfactante dimérico não está micelizado, suas cadeias alquílicas podem estar na posição trans uma em relação a outra, mas a partir da micelização as cadeias devem estar voltadas para o interior da micela (miolo hidrofóbico), logo deve haver alteração conformacional para a posição cis (Figura 25). Teremos mais efeito estérico com esta restrição em micelas esféricas que em cilíndricas, favorecendo a formação de micelas alongadas para diminuir este efeito (ZANA e col., 1995). Karaborni (KARABORNI e col., 1994) salientou a importância do comprimento do espaçador e sua flexibilidade na determinação da conformação do agregado de surfactantes diméricos. Devinsky e col. (DEVINSKY e col., 1991) também avaliaram possíveis conformações para surfactantes gemini (diméricos) homólogos (Figuras 26 e 27) e encontraram um comportamento que é comprovado por resultados encontrados em nossos estudos de fluorescência e micropolaridade (apresentados a seguir).

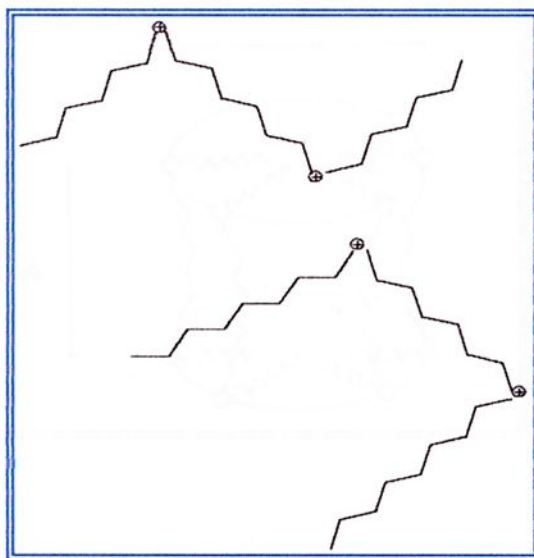


Figura 25 – Representação esquemática sugerida para alteração conformacional trans-cis em surfactantes diméricos (gemini).

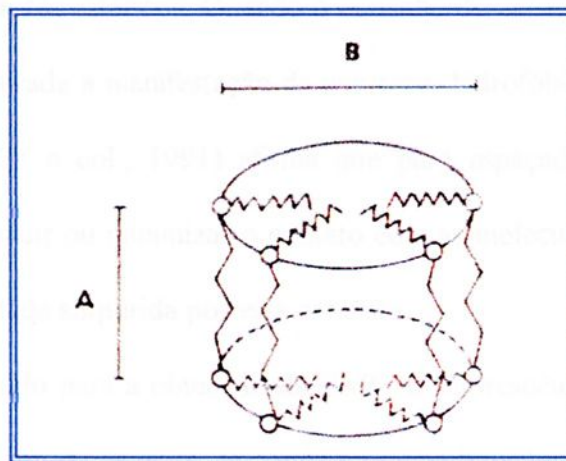


Figura 26- Desenho esquemático de possível conformação para surfactante gemini com espaçador curto (DEVINSKY e col., 1991).

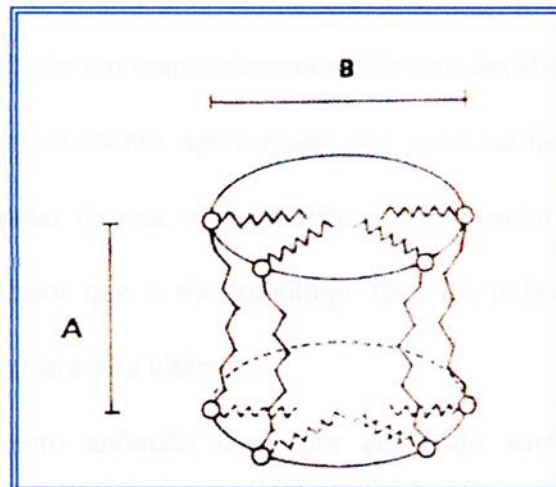


Figura 27- Desenho esquemático de possível conformação para surfactante gemini com espaçador longo (DEVINSKY e col., 1991).

Salienta-se que o aumento no comprimento da cadeia espaçadora ou de conexão é acompanhado por aumento da hidrofobicidade, a qual permanece suprimida, possivelmente, por fatores estéricos. Quando o tamanho do espaçador é aumentado para s acima de 6 foi observada a manifestação da natureza hidrofóbica da cadeia ligante. A literatura (DEVINSKY e col., 1991) afirma que para espaçadores maiores a cadeia espaçadora tenta diminuir ou minimizar o contato com as moléculas de água, o que só é possível pela flexibilidade adquirida por esta conexão.

No outro método para a obtenção da CMC, a fluorescência, os resultados (4.4) mostram o deslocamento da emissão da sonda pirenocarboxialdeído para comprimentos de onda menores (vide tabela 6), à medida que a concentração de surfactante é aumentada, com queda acentuada na CMC (Figuras 14 e 15). O que ocorre é a agregação do anfifílico, criando o meio hidrofóbico propício para a sonda.

Observa-se que para os surfactantes com o espaçador $s = 2$, o deslocamento para o azul (UV) é menor do que para os correspondentes $s = 6$. Os surfactantes gemini com cadeia hidrofóbica igual a 16 carbonos (tanto $s = 2$ como $s = 6$) deslocam-se muito menos, talvez em razão de um empacotamento diferente devido ao efeito estérico, fato evidenciado pelo comportamento apresentado por estes surfactantes nos gráficos de condutividade em função da sua concentração (valor absoluto da condutividade do surfactante 16-6-16 maior que o do homólogo 16-2-16, indicando menor número de contra-íons disponíveis para este último).

O comportamento anômalo ficou por conta do surfactante 8-6-8, onde o deslocamento do $\lambda_{\text{máx}}$ de fluorescência de PCA não foi claro, mas com um decréscimo mais acentuado do $\lambda_{\text{máx}}$ a partir de $6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, sendo esse ponto uma indicação de agregação. Também para ele, o deslocamento para comprimentos de onda foi menor do que para os demais surfactantes gemini de espaçador 6.



Os valores de CMC encontrados são próximos dos obtidos através da condutimetria, indicando que realmente houve a formação de micelas. Além do deslocamento de banda de emissão, observamos mudanças no rendimento quântico de fluorescência (através da variação da I_f) no processo de agregação. Entretanto, os valores de CMC obtidos por este método são ligeiramente diferentes daqueles obtidos por condutimetria. Para a série n-6-n, os valores da CMC são um pouco menores que aqueles da série n-2-n. Acreditamos que este comportamento se deve à formação de pré-agregados cuja existência passamos a justificar.

Agregação implica na mudança de localização da sonda e sua fluorescência pode ser afetada por interações específicas no novo meio. Devido a presença do contra-íon brometo é também esperado que a micelização, quando iniciada, leve a supressão de fluorescência da sonda, devido a proximidade desta com os contra-íons condensados na interface. Entretanto, no estado não agregado, os contra-íons contribuem pouco para a supressão. Antes da micelização dos surfactantes a supressão de PCA por NaBr em meio homogêneo atinge 30% para concentrações da ordem de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (Figura 28).

Na presença de surfactante, PCA exibiu um aumento de ϕ_f , o que indica a ocorrência de pré-agregados antes da formação da micela normal. Este comportamento é confirmado pelos gráficos apresentados no item 4.4. Como nesta faixa de concentração o λ_{max} não sofre um grande deslocamento (Figura 16) não há a indicação de que tal efeito seja devido à formação da micela, fato acentuado pela presença de um ponto isobéstico, o qual indica a existência de duas populações. Isto mostra que, assim como observado para surfactantes monoméricos (NIU e col., 1992), os surfactantes diméricos podem formar pré-agregados que, em parte, podem ser induzidos pela presença da sonda.

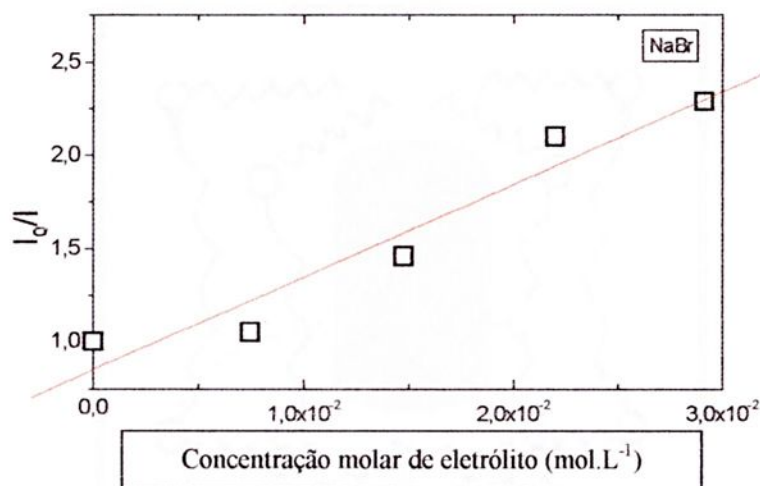


Figura 28 – Supressão de fluorescência de PCA por NaBr.

Embora a literatura (NIU e col., 1992; SONG e ROSEN, 1996) indique que somente há a formação de pré-agregados com cadeias alquil hidrofóbicas maiores que 14 átomos de carbono (para espaçadores rígidos hidrofóbicos ou flexíveis hidrofílicos) nossos resultados indicam que isto é possível para cadeias hidrocarbônicas menores.

Acredita-se que o fato dos surfactantes sintetizados possuírem espaçadores hidrofóbicos flexíveis contribuiu para que houvesse um arranjo que permitisse a acomodação da sonda. Portanto, os surfactantes com espaçador $s = 6$ apresentam condições mais favoráveis para acomodar a sonda em um ambiente com algumas moléculas de surfactante, como sugerido pela figura 29. Esse comportamento pode induzir o deslocamento espectral antes da real formação da micela.

Além da obtenção da CMC, tivemos como objetivo avaliar como os eletrólitos poderiam influenciar o processo de agregação. Os resultados apresentados no item 4.5 mostram que o comportamento de agregação se mantém para as duas séries.

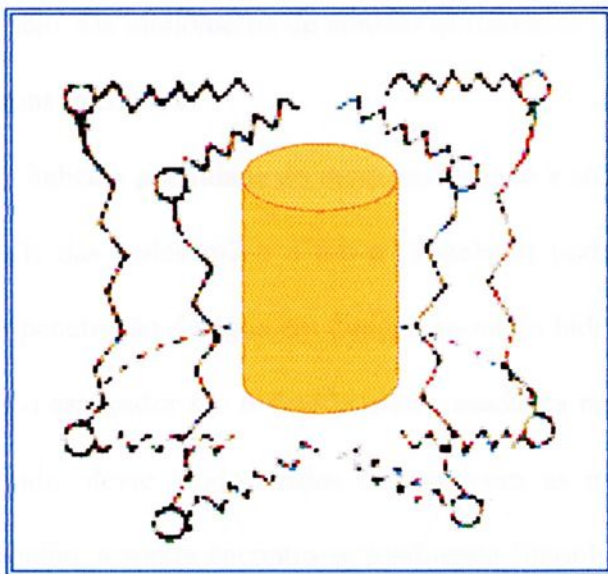


Figura 29 – Representação esquemática sugerida para formação de pré-agregados envolvendo a sonda e moléculas do surfactante.

Desses resultados pode-se concluir que o processo de micelização está ocorrendo para menores concentrações de surfactante para ambas as séries, o que está de acordo com a idéia inicial de que a adição de eletrólitos diminui a densidade de cargas na superfície, atuando diretamente na diminuição da repulsão eletrostática dos grupos cabeça carregados. Visualiza-se através da figura 30 que a variação de energia livre para os surfactantes diméricos 10-2-10 e 10-6-10 é linear à medida que adicionamos eletrólitos (NaBr) e que o valor absoluto da energia livre é ligeiramente menor para o espaçador $s = 2$, o que está de acordo com o observado para a agregação dos mesmos homólogos sem a adição de sais de brometo. A figura 31 mostra o mesmo comportamento para os surfactantes 12-2-12 e 12-6-12.

Outro estudo de relevância é a micropolaridade do agregado formado (4.6), avaliação esta feita com o uso da sonda pireno. Como citado por Fendler (FENDLER e

FENDLER, 1975), aparentemente, algumas micelas possuem alto valor da razão I_1/I_3 pela grande quantidade de moléculas de água envolvendo o anfifílico e, efetivamente, penetrando em seu seio. Os monômeros de amônio quaternário com cadeia alquil iguais a 10, 12 e 16 são alguns exemplos.

A razão I_1/I_3 indica a polaridade do meio envolvendo a sonda, logo comparando-se os valores de I_1/I_3 das séries n-2-n e n-6-n (Tabela 6) pode-se concluir que está havendo uma maior penetração de água em direção ao miolo hidrofóbico da micela para os surfactantes com o espaçador $s = 6$ devido a uma mudança no “empacotamento” do surfactante, permitindo, desse modo, maior contato com as moléculas de água. Na concentração de trabalho, a sonda encontra-se totalmente “dissolvida” nas micelas. Para a série n-6-n é ainda possível observar que os graus de ionização são maiores (Tabela 6) que aqueles da série n-2-n, o que vai de encontro aos valores da razão I_1/I_3 dos picos vibrônicos de pireno medidos.

Entretanto, um “empacotamento” mais efetivo pode ter o efeito de trazer o pireno para mais próximo da superfície da micela. A forte densidade local de carga de superfície da micela pode também contribuir para esta mudança na localização de pireno, com o mesmo interagindo com as cabeças de amônio quaternário (ZANA e col., 1997). Esta mudança do sítio de solubilização de pireno na direção da superfície da micela traria um aumento na micropolaridade.

Na figura 23, observa-se um comportamento interessante, ou seja, a diminuição da razão dos picos I e III do pireno à medida que aumentamos a concentração do surfactante acima da CMC. Tal comportamento pode ser devido a um aumento no número de agregação, provocando a expulsão de moléculas de água da interface do agregado.



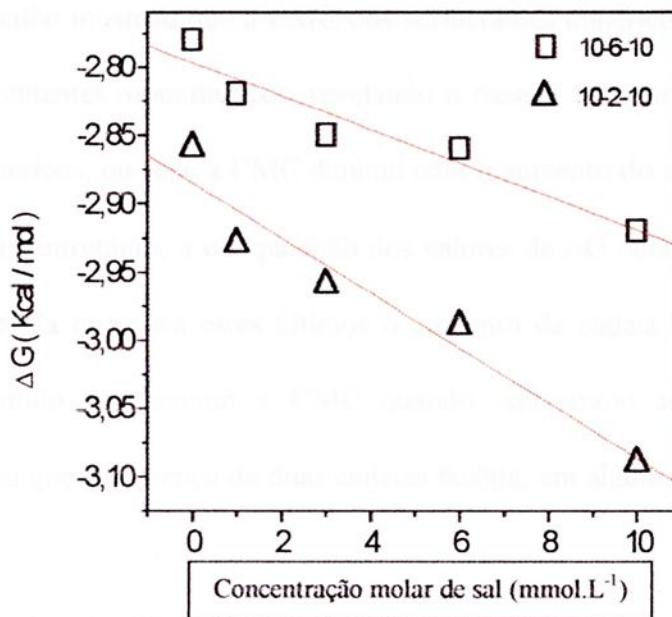


Figura 30 - Energia livre em função da concentração de sal para os surfactantes 10-s-10.

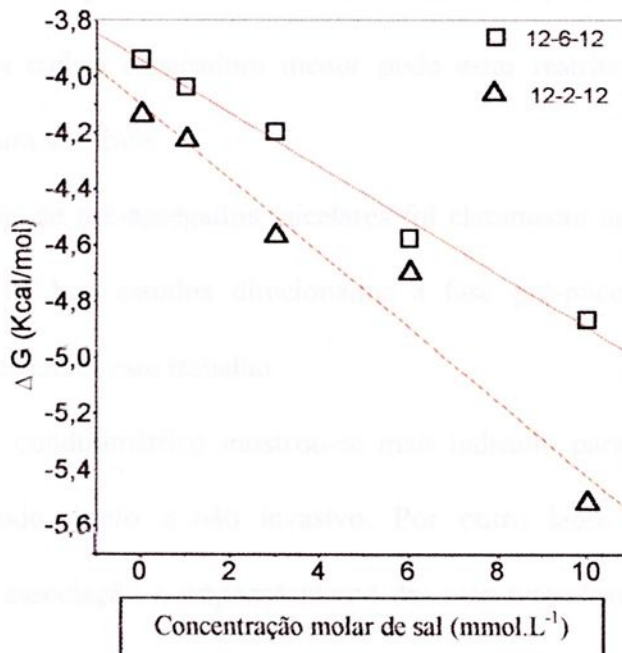


Figura 31- Energia livre em função da concentração de sal para os surfactantes 12-s-12.

6-CONCLUSÕES

O trabalho mostrou que a CMC dos surfactantes diméricos é sempre menor que a dos correspondentes monoméricos, revelando o mesmo comportamento de agregação que os monoméricos, ou seja, a CMC diminui com o aumento do comprimento da cadeia hidrocarbônica. Entretanto, a comparação dos valores de ΔG obtidos para monoméricos e diméricos revela que para estes últimos o aumento da cadeia hidrocarbônica é mais efetivo no sentido de diminuir a CMC quando comparado aos monoméricos. Tal resultado indica que a presença de duas cadeias facilita, em alguma extensão, a formação do agregado.

O fato de encontrar-se valores de CMC maiores para a série com o maior espaçador se deve, possivelmente, a uma maior mobilidade da molécula surfactante para esta série. A série $s = 6$ pode assumir um número maior de conformações, enquanto que a molécula com a cadeia espaçadora menor pode estar restrita a conformações tipo grampo ou ferradura somente.

A formação de pré-agregados micelares foi claramente indicada nos estudos de fluorescência de PCA e estudos direcionados à fase pré-micelar seriam um ponto interessante para estender este trabalho.

O método condutimétrico mostrou-se mais indicado para a obtenção da CMC por ser um método direto e não invasivo. Por outro lado, a fluorimetria indica características de associação e empacotamento das estruturas formadas que não podem ser observadas por um método mais simples e direto, vide exemplo dos pré-agregados, o que nos leva a afirmar que ambos os métodos são importantes e se complementam no trabalho.

Os estudos utilizando o pireno como sonda avaliaram, com sucesso, a micropolaridade dos agregados formados pelos surfactantes gemini sintetizados. Os

resultados obtidos mostram que o aumento do comprimento da cadeia espaçadora aumenta o grau de polaridade sentido pela sonda, indicando que seu sítio de ligação está, possivelmente, mais suscetível a contatos com as moléculas de água, pelo menos para o espaçador $s = 6$ aqui estudado. Estes resultados são subsídios favoráveis à suposição de maior mobilidade para os surfactantes da série $s = 6$, uma vez que a dificuldade no empacotamento pode resultar em agregados mais “abertos” e, portanto, mais suscetíveis à presença de água intersticial.

Conclui-se, assim, que os surfactantes catiônicos diméricos (gemini) possuem características muito interessantes de agregação, com uma ampla gama de conformações possíveis e cujo estudo merece ser ampliado tanto em relação à formação de diferentes estruturas micelares como no estudo da formação de pré-agregados micelares.

Salienta-se, ainda, que do ponto de vista tecnológico o fato do surfactante agregar a concentrações menores e ser mais viscoso (pela possível alteração da conformação) já é, por si só, um grande indicativo da necessidade de se continuar a expandir o estudo com diferentes espaçadores e suas interações com outros anfifílicos e polímeros diversos.

7-BIBLIOGRAFIA

- Alami, E., Lévy, H., Zana, R. *Langmuir*, v.9, 940, 1993.
- Allinger, N.L., Cava, M.P., De Jongh, D.C., Johnson, C.R., Lebel, N.A., Stevens, C.L. *Química Orgânica*. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.
- Almgren, M., Grieser, F., Thomas, J.K. *Journal of The American Chemical Society*, v.101, 2, 1979.
- Andrade, N.J. e Macedo, J.A.B. *Higienização na Indústria de Alimentos*. São Paulo: Livraria Varela, 1996.
- Atkins, P.W. *Physical Chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- Bassett, J., Denney, R.C., Jeffery, G.H., Mendham, J. *VOGEL - Química Inorgânica Quantitativa*. 4.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.
- Dam, Th., Engberts, J.B.F.N., Karthäuser, J., Karaborni, S., van Os, N.M. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.118, 41, 1996.
- Devinsky, F., Lacko, I., Bittererova, F., Tomeckova, L. *Journal of Colloids and Interface Science*, v.114, 314, 1986.
- Devinsky, F., Lacko, I., Imam, T. *Journal of Colloids and Interface Science*, v.143, 336, 1991.
- Devinsky, F., Masarová, I., Lacko, I. *Journal of Colloids and Interface Science*, v.105, 235, 1985.
- Diamant, H. and Andelman, D. *Langmuir*, v.10, 2910, 1994.
- Fendler, J.H., Fendler, E.J. *Catalysis in micellar and macromolecular systems*. New York: Academic Press, 1975.
- Fisher, L.R., Oakenfull, D.G. *Chem. Soc. Rev.*, v.6, 25, 1977.
- Gao, Z., Kwak, J.C.T., Wasylishen, R.E. *Journal of Colloids and Interface Science*, v.126, 1, 1988.



- Hartley, G.S. *Aqueous solutions of parafilm chain salts*. Paris:Humann and ie, 1936.
- Jungermann, E. *Cationic surfactants*. New York:Marcel Dekker, 1980.
- Kalyanasundaram, K. *Photochemistry in Microheterogeneous Systems*. New York:Academic Press, 1987.
- Karaborni, S., Esselink, K., Hilbers, P.A.J., Smit, B., Karthäuser, J., van Os, N.M., Zana, R. *Science* , v.266, 254, 1994.
- Lakowicz, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. New York:Plenum Press, 1983.
- Lianos, P., Lang, J., Zana, R. *Journal of Colloids and Interface Science*, v.91, 276, 1983.
- Lindman, B., Jönsson, B. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. England: John Wiley & Sons, 1998.
- Maiti, P.K., Chowdhury, D. *J.Chem. Phys.*, v.109, 12, 5126, 1998.
- Menger, F.M. *Acc.Chem.Res.*, v.12, 111, 1979.
- Menger, F.M., Littau, C.A. *Journal of The American Chemical Society*, v.113, 1451, 1991.
- Menger, F.M., Littau, C.A. *Journal of The American Chemical Society*, v.115, 10083, 1993.
- Miola, L. “ *Supressão de fluorescência de derivados anfifílicos do antraceno em soluções micelares de detergentes piridínicos*” – Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP), São Paulo-SP, 1979.
- Mittal, K.L., Bothorel, P. *Surfactants in solution*, v.4, New York:Plenum Press, 1986.
- Moore, J.W. *Físico-Química*. 4.ed. Rio de Janeiro:Edgard Blucher, 1976.



- Niu, S., Gopidas, K.R., Turro, N.J. *Langmuir* , v.8, 1271, 1992.
- Okano, L.T., El Seoud, O.A., Halstead, T.K. *Colloid Polym. Sci.*, v.275, 2, 1997.
- Ren, X.Z., Zuoli, G., Wang, H.L., Xu, X.H. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.100, 165, 1995.
- Rosen, M.J. *Chemtech*, 30, 1993.
- Rozycka-Roszak, B., Witek, S., Przestalsky, S. *Journal of Colloids and Interface Science*, v.131, 181, 1989.
- Sepúlveda, L. and Cortés, J. *J.Phys.Chem.*, v.89, 5322, 1985.
- Song, L.D. and Rosen, M.J. *Langmuir* , v.12, 1149, 1996.
- Stigter, D. *J.Phys.Chem.*, v.78, 2480, 1974.
- Stigter, D. *Journal of Colloids and Interface Science*, v.47, 473, 1974.
- Stigter, D. *J.Phys.Chem.*, v.79, 1008, 1975.
- Tamori, K., Watanabe, Y., Esumi, K. *Langmuir*, v.8, 2344, 1992.
- Tanford, C. *The Hidrofobic Effect*. New York: Wiley & Sons, 1973.
- Tanford, C. *J.Phys. Chem.*, v.78, 2469, 1974.
- Thomas, J.K. and Kalyanasundaram, K. *Journal of Physical Chemistry*, v.81, 2176, 1977.
- Wennestrom, H., Lindman, B. *J.Phys.Chem.*, v.83, 2931, 1979.
- Zana, R. *Journal of Colloids and Interface Science* , v.78, 330, 1980.
- Zana, R., Benrraou, M., Rueff, R. *Langmuir*, v.7, 1072, 1991.
- Zana, R., In, M. and Lévy, H. *Langmuir* , v.13, 5552, 1997.
- Zana, R., Lévy, H. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.127, 229, 1997.
- Zana, R., Levy, H., Papoutsis, D., and Beinert, G. *Langmuir*, v.11, 3694, 1995.

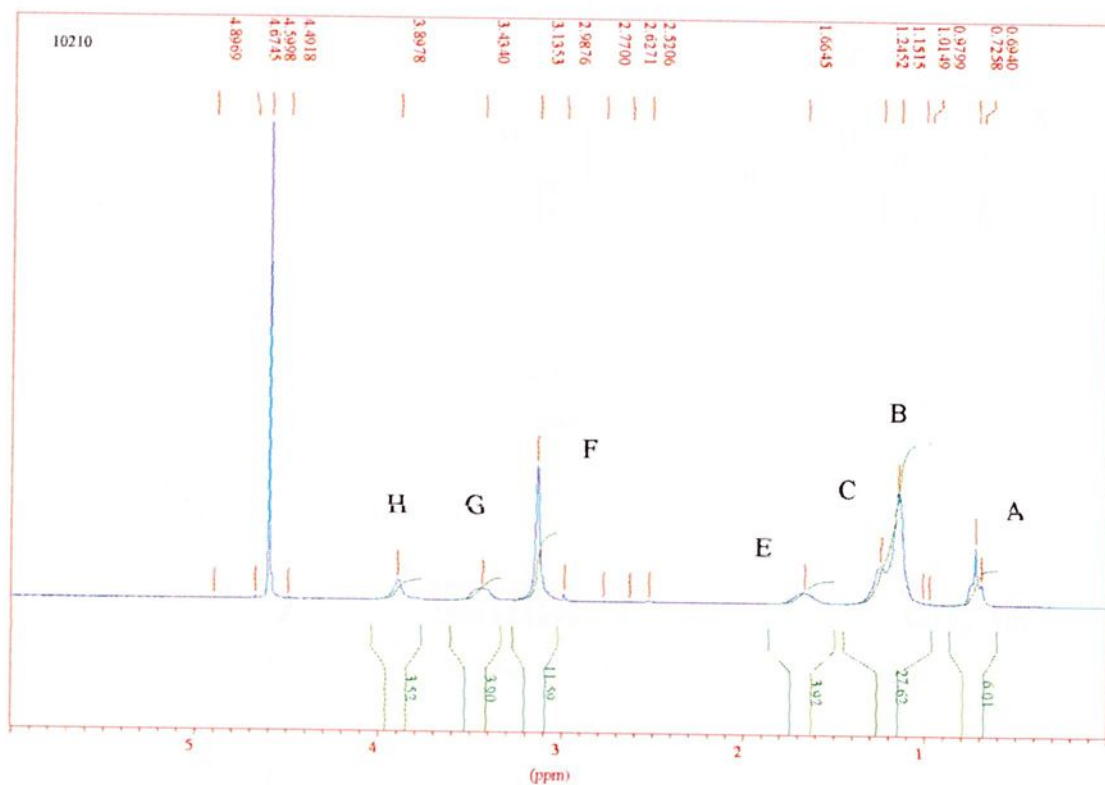


-Zanette, D., Ruzza, A.A., Froehner, S.J., Minatti, E. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.108, 91, 1996.



8-APÊNDICES

APÊNDICE 1



- Legenda:**
- A= ω -CH₃
 - B= (CH₂)_n
 - C= γ -CH₂
 - D= θ -CH₂
 - E= β -CH₂
 - F= N-CH₃
 - G= N-CH₂
 - H= N-CH₂'

