

Determinação da Hidratação de Micelas de Dodecanoato de Sódio e Tetrabutilamônio por Ressonância Paramagnética Eletrônica.

Carolina Vautier-Giongo*¹ (PQ), Daniel Rettori² (PQ), Barney L. Bales³ (PQ)

¹UNIFESP-Diadema, Diadema-Brasil. ²Instituto de Ciências da Saúde, Universidade Bandeirante de São Paulo, SP-Brasil. ³California State University, Northridge, California-USA. cvtgiongo@unifesp.br.

Palavras Chave: micelas iônicas, hidratação, EPR, marcadores de spin.

Introdução

Micelas dos surfactantes dodecanoato de sódio (NaDN) e dodecanoato de tetrabutillamônio (TBADN) foram caracterizadas quanto à hidratação da camada de Stern por ressonância paramagnética eletrônica (EPR),¹ empregando um modelo que prediz que a quantidade de moléculas de água associada às micelas é determinada apenas pelo volume disponível para acomodá-las.¹ A técnica de EPR é baseada na variação linear do espaçamento hiperfino entre as linhas de ressonância de campo baixo e campo central do grupo nitróxido de marcadores de spin, A_n (Fig 1), com $H(25\text{ °C})$,² que representa a fração de volume da camada de Stern ocupada por dipolos OH a 25 °C, os quais se encontram nas vizinhanças do grupo nitróxido do marcador de spin.

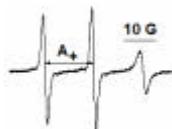


Figura 1. Espectro típico de EPR do marcador de spin 16DSE em micelas de NaDN e TBADN

Resultados e Discussão

Os espectros de EPR (banda X, Bruker ESP 300E) foram obtidos a 25 °C, para soluções aquosas com diferentes concentrações de NaDN ou TBADN e sal de contraíon comum (NaCl, para o NaDN e brometo de tetrabutillamônio, TBABr, para o TBADN), contendo o marcador de spin ácido 16-doxil esteárico metil éster (16DSE). As posições e larguras das linhas espectrais foram determinadas pelo programa LOWFIT.³ Tempos de correlação rotacionais do 16DSE (τ_C e τ_B) foram empregados para determinar as microviscosidades η da camada de Stern das micelas.⁴

A Figura 2 mostra que a hidratação das micelas de NaDN, i.e. $H(25\text{ °C})$,⁵ decresce de 66% a 50% com o aumento da concentração de Na^+ na fase aquosa, C_{aq} ,⁶ fato frequentemente observado em soluções de micelas iônicas. A hidratação de micelas de TBADN é consideravelmente menor (45%-35%, Fig 3). O aumento de C_{aq} promove um aumento da microviscosidade de micelas de NaDN (6,4 a 8,6 cP), enquanto praticamente não influencia a microviscosidade de micelas de TBADN (6,5 cP) (Fig 3). O aumento da microviscosidade das micelas de

NaDN está associado ao aumento do número de agregação, N , com aumento de C_{aq} .⁶

As micelas de TBADN não crescem apreciavelmente com o aumento de C_{aq} .

Contraíons TBA^+ são bem mais hidrofóbicos e volumosos que os Na^+ , o que justifica que micelas de TBADN sejam consideravelmente menores que micelas de NaDN ($N_{\text{TBADN}} = 35$ e $N_{\text{NaDN}} = 60$ para $C_{aq} = 0,08\text{ M}$)^{6,7} e que seu número de agregação e microviscosidade não sofram aumento significativo com o aumento da concentração de contraíons TBA^+ na fase aquosa. Micelas de NaDN, por outro lado, comportam-se como a grande maioria das micelas de surfactantes iônicos. A desidratação da camada de Stern promovida por contraíons TBA^+ em micelas de dodecanoato é significativamente maior que a promovida por íons Na^+ .

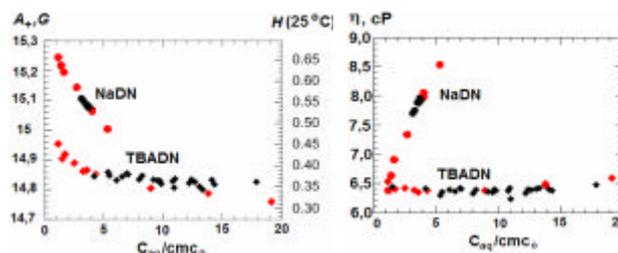


Figura 2. A_n e $H(25\text{ °C})$ em função de C_{aq}/cmc_0 para NaDN e TBADN em ausência (vermelho) e presença (preto) de sal de contraíon comum, NaCl ou TBABr. cmc_0 é a concentração micelar crítica do surfactante em ausência de sal.

Figura 3. Microviscosidade η em função de C_{aq}/cmc_0 para NaDN e TBADN em ausência (vermelho) e presença (preto) de sal de contraíon comum, NaCl ou TBABr. cmc_0 é a concentração micelar crítica do surfactante em ausência de sal.

Conclusões

A técnica de EPR e o modelo empregado para determinar a hidratação da camada de Stern de micelas aplicam-se bem ao estudo de micelas de dodecanoato, fornecendo resultados compatíveis com os esperados quando a hidrofobicidade e o tamanho de contraíons são alterados.

Agradecimentos

NIH/MBRS S06 GM48680-03 e CNRS.

¹ Bales, B. L. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6798.

² Mukerjee, P. *et al. J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3189.

³ Bales, B. L. *et al. J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10347.

⁴ $(\tau_C \tau_B)^{1/2} = 4\pi\eta R^3/3kT$. $R = 3.75\text{ Å}$,³ é o raio hidrodinâmico do 16DSE.

⁵ $H(25\text{ }^{\circ}\text{C})$ foi calculado pela relação $A_+(H) = 14.309 + 1.418 H(25\text{ }^{\circ}\text{C})$.

⁶ $C_{\text{aq}} = F(C_i) \{ \alpha C_i + (1 - \alpha) C_f + C_{\text{ad}} \}$. C_t , C_f e C_{ad} são, respectivamente, concentrações molares total de surfactante, de monômeros de surfactante e de contraíon comum, adicionado sob a forma de sal; α é o grau de dissociação das micelas e $F(C_i)$, fator de correção para volume excluído.

⁷ Caponetti, E. *et al. Langmuir* **1993**, 9, 1193.

⁸ Zana, R. *Langmuir* **2004**, 20, 5666.