

**UNIVERSIDADE DE COIMBRA**

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**PROPRIEDADES MESOMÓRFICAS DE  
TENSIOACTIVOS CATANIÓNICOS**

João Luís de Morais de Oliveira Belo

Coimbra, Abril de 2001



**Dedicada ao João Francisco**



Dissertação submetida para satisfação parcial dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química, na especialidade de Química Física, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.



Dissertação realizada sobre a orientação da Professora Doutora Maria da Graça Miguel, Professora Associada com Agregação do Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.





## AGRADECIMENTOS

Este trabalho experimental, do Mestrado em Química-Física, foi realizado no Grupo de Fotoquímica e Espectroscopia Molecular, do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

À Professora Doutora Maria da Graça Miguel e ao Professor Doutor Eduardo F. Marques desejo exprimir a minha sincera gratidão pelo apoio que sempre manifestaram, bem como pela orientação ao longo do trabalho, com valiosas discussões para a interpretação dos resultados.

Ao Professor Doutor Björn Lidman e ao Professor Doutor Ali Khan quero agradecer a oportunidade única de realizar algum trabalho experimental no Departamento de Química Física I do Centro de Química da Faculdade de Ciências da Universidade de Lund, na Suécia, o que se revelou de elevada importância para a conclusão desta tese.

A todos os meus amigos desejo agradecer todo o apoio e amizade sempre demonstrados, em especial ao Paulo, à Marta e ao Carlos com que pude sempre contar.

Um agradecimento muito especial à Elsa Margarida e ao João Francisco que me deram forças para continuar apesar das dificuldades e obstáculos ao longo do caminho. Foram as suas palavras e sorrisos de encorajamento que me permitiram a conclusão deste trabalho árduo mas compensador.



## OBJECTIVOS

Neste trabalho foram preparados vários compostos de uma nova classe de moléculas anfífilas, os tensoactivos cataniónicos, resultantes da formação de um par tensoactivo aniónico-catiónico com remoção dos respectivos contra-íões. Após a síntese dos compostos, foi efectuado um estudo do seu comportamento de fase térmico (termotrópico) e em meio aquoso (liotrópico).

Os tensoactivos preparados diferem quanto ao número total de caudas (2 ou 3 caudas), quanto ao número de carbonos nas caudas (de 8 até 18) e quanto à natureza química das cabeças hidrofílicas (amónio, sulfato e carboxilato). Dada a diversidade dos compostos preparados, pretendeu-se esclarecer a influência da geometria e natureza química dos compostos no comportamento de fase desta classe de tensoactivos.

A caracterização da fase sólida e a análise dos comportamentos termotrópicos e liotrópicos dos compostos foram realizadas com base nas técnicas de: microanálise elemental, absorção atómica, condutividade, microscopia óptica com luz polarizada, análise térmica diferencial (DTA), calorimetria diferencial de varrimento (DSC), difracção de raios-X de pequeno ângulo (SAXS), penetração de fase com varrimento e microscopia de transmissão electrónica com criogenia (Cryo-TEM).

Com base nos resultados experimentais pretende-se fazer um estudo de descrição e racionalização das propriedades dos tensoactivos cataniónicos, nomeadamente o estudo do efeito da assimetria estrutural das moléculas na natureza e sequência de mesofases formadas.



## ÍNDICE

<b>OBJECTIVOS .....</b>	<b>XI</b>
<b>I- INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
I.1- CRISTAIS LÍQUIDOS E TENSIOACTIVOS .....	17
I.1.1- <i>O estado líquido-cristalino da matéria</i> .....	17
I.1.2- <i>Isotropia e anisotropia óptica e estrutural</i> .....	20
I.1.2.1- <i>Birrefringência ou dupla refração</i> .....	21
I.1.3- <i>Tensioactivos: estrutura molecular</i> .....	23
I.2- MESOMORFISMO LIOTRÓPICO .....	25
I.2.1- <i>Auto-agregação de tensioactivos</i> .....	25
I.2.2- <i>Origem molecular da auto-agregação</i> .....	30
I.2.3- <i>Fases isotrópicas</i> .....	31
I.2.4- <i>Fases líquido-cristalinas</i> .....	33
I.2.5- <i>Estrutura molecular e geometria do agregado</i> .....	34
I.2.5.1- <i>Parâmetro Crítico de Empacotamento- PCE</i> .....	35
I.2.5.2- <i>Conceito de Curvatura Espontânea</i> .....	36
I.2.6- <i>Determinação de diagramas de fase</i> .....	38
I.3- MESOMORFISMO TERMOTRÓPICO .....	41
I.3.1- <i>Tipo de estruturas formadas</i> .....	41
I.3.2- <i>Mesomorfismo termotrópico em tensioactivos</i> .....	46
I.3.2.1- <i>Comportamento termotrópico dos sabões</i> .....	48
I.3.2.2- <i>Comportamento termotrópico dos lípidos</i> .....	48
I.3.3- <i>Técnicas de caracterização</i> .....	49
I.4- SISTEMAS CATANIÓNICOS .....	51
I.4.1- <i>Tensioactivos cataniónicos</i> .....	51
I.4.1.1- <i>Preparação dos tensioactivos cataniónicos</i> .....	51
I.4.1.2- <i>Comportamento liotrópico</i> .....	52
I.4.1.3- <i>Comportamento termotrópico</i> .....	54
I.4.2- <i>Misturas cataniónicas</i> .....	55
I.4.2.1- <i>Composição e preparação</i> .....	55
I.4.2.2- <i>Propriedades</i> .....	56
<b>II- PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>59</b>
II.1- MATERIAIS .....	59
II.2- SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAL.....	60
II.2.1- <i>Síntese dos tensioactivos cataniónicos</i> .....	60
II.2.2- <i>Caracterização dos tensioactivos cataniónicos</i> .....	62
II.3- COMPORTAMENTO DE FASE.....	64
II.3.1- <i>Microscopia de luz polarizada</i> .....	64
II.3.1.1- <i>Texturas ópticas de mesofases</i> .....	64
II.3.2- <i>Penetração de fase com varrimento</i> .....	68
II.3.3- <i>Calorimetria diferencial de varrimento</i> .....	70

II.3.4- Difraccção de raios-X de pequeno ângulo (SAXS) .....	72
II.3.5- Microscopia de transmissão electrónica com criogenia (Cryo-TEM) .....	74
<b>III- RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>77</b>
III.1- SÍNTESE DOS COMPOSTOS CATANIÓNICOS .....	77
III.1.1- Observações gerais sobre o processo de síntese .....	77
III.1.2- Determinação do grau de pureza.....	78
III.1.2.1- Microanálise elemental .....	78
III.1.2.2- Comentários à microanálise elemental .....	80
III.2- COMPORTAMENTO TERMOTRÓPICO.....	83
III.2.1- Estudos de calorimetria diferencial de varrimento.....	83
III.2.1.1- Resultados experimentais - Termogramas .....	83
III.2.1.2- Sumário dos resultados da calorimetria .....	93
III.2.1.3- Discussão dos resultados da calorimetria.....	95
III.2.2- Estudos de microscopia de luz polarizada.....	105
III.2.2.1- Resultados experimentais - Texturas observadas.....	106
III.2.2.2- Sumário dos resultados da microscopia.....	115
III.2.3- Estudos de difracção de raios-X de pequeno ângulo .....	117
III.2.3.1- Resultados experimentais - Difractogramas .....	118
III.2.3.2- Sumário dos resultados da difracção de raios-X.....	127
III.3- COMPORTAMENTO LIOTRÓPICO .....	131
III.3.1- Penetração de fase com varrimento.....	131
III.3.1.1- Resultados experimentais – Texturas observadas .....	131
III.3.1.2- Sumário dos resultados da Penetração de Fase com Varrimento.....	146
III.3.2- Diagrama de fase do sistema $C_{12}/C_{12}C_{12}$ - água.....	150
III.3.2.1- Comparação com sistemas semelhantes .....	152
III.4- VESÍCULOS DE TENSIOACTIVOS CATANIÓNICOS .....	155
III.4.1- Microscopia de Transmissão Electrónica com Criogenia (Cryo-TEM).....	155
<b>IV- CONCLUSÕES.....</b>	<b>159</b>
<b>V- BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>77</b>







## I- INTRODUÇÃO

### I.1- Cristais líquidos e tensioactivos

#### I.1.1- O estado líquido-cristalino da matéria

Existe um elevado número de compostos químicos que pode apresentar um arranjo estrutural entre o seu estado sólido (um arranjo quase perfeito a nível posicional e orientacional) e o estado líquido (sem ordem posicional ou orientacional). Este estado intermédio, no qual as partículas têm uma orientação uni-, bi-, ou tridimensional, é designado *crystal líquido* ou *fase mesomórfica* ou *mesofase*<sup>1-5</sup>.

Em qualquer cristal líquido, um dos eixos moleculares tende a apontar preferencialmente numa direcção enquanto as moléculas se difundem. Esta direcção preferencial é designada por *director* e é definida pelo versor  $\hat{n}$ . Pode obter-se uma função da distribuição orientacional ( $f(\theta)d\theta$ ), analisando-se para um determinado instante os ângulos ( $\theta$ ) formados pelas várias moléculas com o vector *director* (Figura I-1).

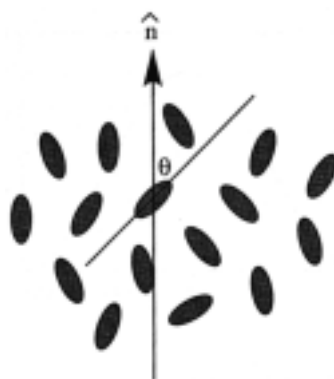


Figura I.1 Ordem molecular num cristal líquido nemático.

Um composto terá um ângulo  $\theta$  médio a tender para zero quanto maior for a ordem orientacional das suas moléculas. No caso de não haver qualquer ordem orientacional, o valor médio de  $\theta$  é superior a  $57^\circ$ .

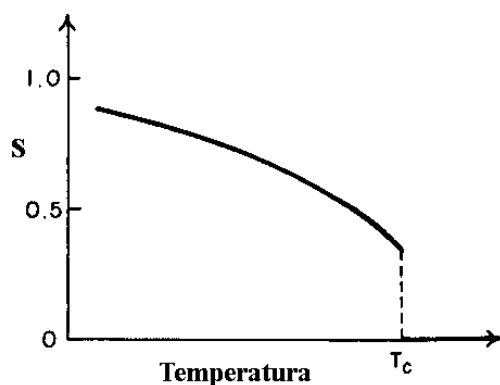
Para quantificação da ordem orientacional de uma mesofase de um modo mais eficiente do que através do uso da média dos valores de  $\theta$ , é definido um parâmetro de ordem ( $S$ ). Isto pode ser feito de várias formas, sendo a formulação mais prática a determinação da

média do segundo polinómio de Legendre <sup>a</sup>,

$$S = \langle P_2(\cos\theta) \rangle = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (\text{I.1})$$

onde o símbolo  $\langle \rangle$  (*bracket*) representa uma média sobre várias moléculas no mesmo instante ou a média ao longo do tempo para uma só molécula.

De acordo com a definição de  $S$ , este será zero se não houver qualquer ordem orientacional. Numa mesofase típica,  $S$  diminui com o aumento de temperatura, tomando valores entre 0,9 e 0,3 até ser atingida a temperatura de transição para a fase líquida ( $T_c$ ), em que  $S$  toma o valor zero (Figura I.2).



**Figura I.2-** Variação do parâmetro de ordem em função da temperatura, numa fase líquido cristalina.  $T_c$  representa a temperatura de transição para a fase líquida.

O parâmetro de ordem  $S$  pode ser medido de diversas formas, sendo geralmente analisadas propriedades macroscópicas do cristal líquido, tais como birrefringência óptica, ressonância magnética nuclear e espectroscopia de Raman, entre outras.

Havendo uma grande diversidade de moléculas que origina cristais líquidos, o que há de comum entre todas elas é o facto de apresentarem uma anisotropia estrutural. Assim, a forma destas moléculas é tal que um dos eixos moleculares é bastante diferente dos restantes, ou diferentes partes da molécula têm diferentes propriedades de solubilidade. Em ambos os casos, as interações entre estas moléculas anisotrópicas promovem uma ordem orientacional e, por vezes, posicional.

As moléculas que geralmente originam mesofases têm uma forma alongada (*i.e.* um dos eixos moleculares é muito maior que os outros dois, designando-se por moléculas

<sup>a</sup> Os polinómios de Legendre são soluções das equações diferenciais de Legendre, as quais têm a seguinte forma

*calamíticas* (Figura I.3- A) e apresentam na sua estrutura certas regiões de elevada rigidez (fundamentalmente anéis aromáticos). Certos polímeros, também possuindo secções rígidas, podem originar cristais líquidos à semelhança das moléculas calamíticas.

As moléculas em forma de disco (Figura I.3- B), nomeadamente aquelas em que um dos eixos moleculares é muito menor que os outros dois, podem também originar mesofases. Tal como para as moléculas alongadas, estas moléculas têm que ter alguma rigidez, em especial no seu centro.

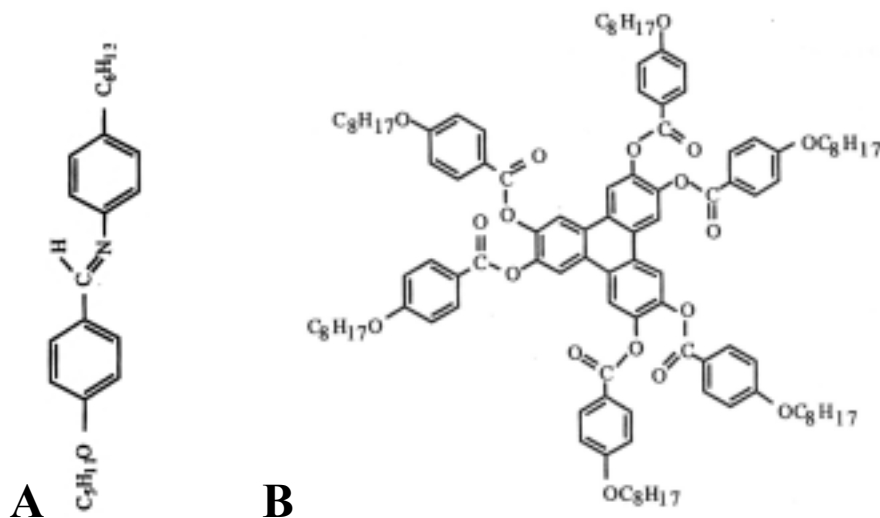


Figura I.3 Exemplos de moléculas que originam cristais líquidos: molécula tipicamente alongada (calamítica) (A) e em forma de disco (B).

Os compostos *mesogénicos*, acima referidos, formam mesofases para uma determinada gama de temperatura, designando-se então estas por mesofases *termotrópicas*. Entre outras propriedades, as estruturas termotrópicas podem funcionar como matrizes para incorporação de quantidades consideráveis de compostos orgânicos <sup>4</sup>.

Existem, contudo, outras moléculas que formam mesofases somente quando misturadas com um determinado solvente. Para estes compostos, a concentração da solução e a temperatura são factores determinantes na estabilidade das mesofases formadas. Estas mesofases são assim denominadas por *liotrópicas*, uma vez que o seu aparecimento é induzido pelo solvente. Os cristais líquidos liotrópicos são originados por moléculas anfífilas (tensoactivos). São as propriedades intrínsecas destas moléculas que lhes permitem auto-agregarem-se quando dissolvidas em solventes polares ou apolares, originando estruturas com uma ordem uni-, bi- ou tridimensional.

genérica:  $(1-x^2)y''-2xy'+n(n+1)y=0$ , sendo neste caso um polinómio em termos de  $\theta$  onde  $x=\cos\theta$ .

Certos compostos mesogénicos, em especial certas moléculas anfífilas, são simultaneamente liotrópicos e termotrópicos <sup>6-12</sup>, sendo a classe mais estudada a dos carboxilatos metálicos de cadeia longa, vulgarmente conhecidos por sabões. Estes formam, assim, mesofases quer em sistemas unitários somente por acção da temperatura, quer quando dissolvidos em solventes apropriados.

Os tensoactivos cataniónicos são também uma nova classe de compostos deste tipo. A descoberta de que estes compostos, para além de fases liotrópicas investigadas já há cerca de uma década <sup>13</sup>, originam também mesofases termotrópicas é bastante recente <sup>14,15</sup>, não existindo como tal estudos sistemáticos e aprofundados. O presente trabalho tem, portanto, como objectivo central a síntese de uma série de novos compostos cataniónicos (de composição e geometria variável) e investigação das suas propriedades mesomórficas.

### I.1.2- Isotropia e anisotropia óptica e estrutural

Por se tratarem de propriedades importantes dos cristais líquidos, é necessário conhecer os significados que estes dois termos têm.

O termo *isotrópico* pode definir uma substância cuja estrutura é idêntica ao longo de qualquer direcção no espaço tridimensional ou pode indicar que o índice de refacção (*n*) <sup>a</sup> da substância é independente da direcção de um raio de luz que a atravessa. O termo *anisotrópico* representa o oposto de isotrópico.

Deste modo, é necessária uma particular atenção quando se mencionam estes termos, uma vez que as fases estruturalmente isotrópicas são sempre opticamente isotrópicas, enquanto que fases estruturalmente anisotrópicas podem ser opticamente isotrópicas quando observadas sob determinadas direcções.

Para analisar uma substância quanto à sua isotropia ou anisotropia óptica, torna-se necessário recorrer a técnicas baseadas no fenómeno de birrefringência, que ocorre quando a substância é atravessada por luz polarizada.

---

<sup>a</sup>  $n = \frac{c}{v}$ , onde *c* é a velocidade de propagação da luz no vácuo e *v* é a velocidade de propagação da luz no composto.

### I.1.2.1- Birrefringência ou dupla refração

Devido à orientação uni- ou bidimensional das moléculas nas mesofases de compostos anisotrópicos, estas estruturas têm diferentes índices de refração segundo diferentes direcções, isto é, são *birrefringentes*.

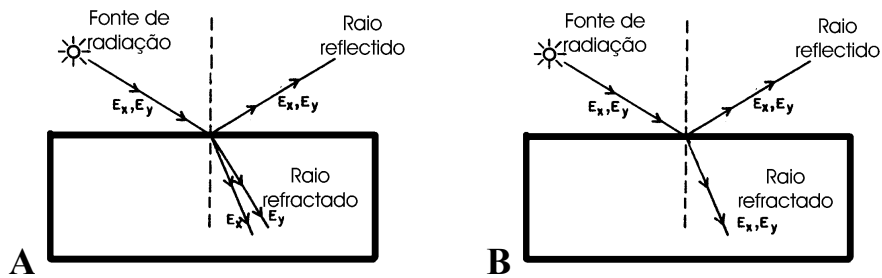


Figura I.4- Reflexão e refração de luz na superfície de um material (A) anisotrópico e (B) isotrópico.

Este facto constata-se quando se faz incidir um feixe de luz polarizada segundo dois eixos perpendiculares ( $x$  e  $y$ ) sobre a superfície de um material anisotrópico. Verifica-se que o feixe de luz polarizada segundo um eixo propaga-se a uma velocidade diferente da do outro, bem como noutra direcção. Ao ser repetida a mesma experiência com um material isotrópico, o índice de refração é idêntico para ambos os feixes. Por este facto, o fenómeno da birrefringência é também designado por dupla refração ou anisotropia óptica.

A luz é uma perturbação electromagnética com um comportamento dual, no sentido em que apresenta características simultaneamente corpusculares e ondulatórias. Uma vez que o campo electromagnético da luz pode vibrar simultaneamente em todos os planos, designa-se, por isso, a luz normal como *luz não polarizada*. Contudo, se for colocado um filtro com fendas verticais no trajecto da luz, apenas as ondas que vibram no plano vertical o atravessam, sendo todas as restantes bloqueadas. Este filtro é conhecido como *polarizador* e a luz que dele sai é *luz polarizada*. Assim sendo, a luz polarizada é uma luz que apenas vibra segundo uma direcção.

Se no trajecto da luz polarizada for colocado um segundo filtro, *analizador*, cujas fendas tenham a mesma orientação que as do polarizador, a luz passará sem dificuldade. Caso o analisador seja rodado de  $90^\circ$ , a luz não passará, conhecendo-se este fenómeno por *extinção* (Figura I.5). Quando o analisador é colocado numa posição intermédia, entre  $90^\circ$  e  $0^\circ$ , haverá passagem de luz polarizada com intensidade reduzida.

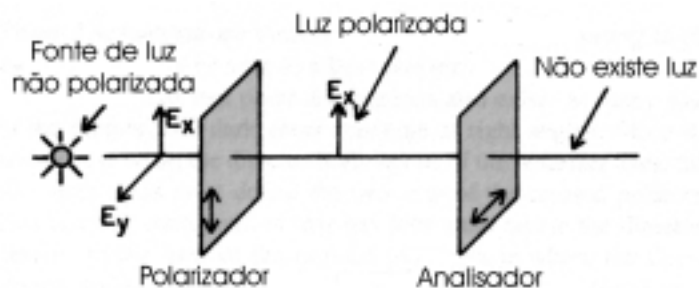
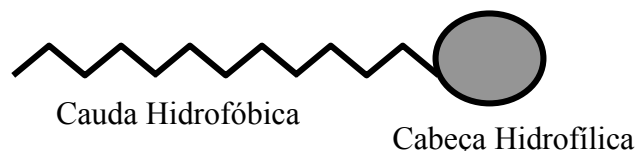


Figura I.5- Efeito de um polarizador e analisador no percurso de um raio de luz.

A luz polarizada passa através da maior parte dos materiais transparentes sem apresentar mudanças no seu plano de vibração ou polarização. Contudo, os materiais *birrefringentes* são capazes de rodar o plano da luz polarizada, quando esta os atravessa. Assim, quando colocados entre um polarizador e um analisador mutuamente perpendiculares, haverá passagem de luz, ainda que com uma intensidade reduzida, não ocorrendo a extinção. Deste modo, as mesofases anisotrópicas, colocadas entre dois polarizadores cruzados, permitem a passagem de luz e originam diversas texturas ópticas (ver parte experimental).

### I.1.3- Tensioactivos: estrutura molecular

Os compostos químicos conhecidos por *tensioactivos* ou *surfactantes* são moléculas anfífilas de grande dimensão. Estas moléculas apresentam, assim, uma parte polar, a cabeça hidrofílica, ligada a uma parte apolar, a cauda hidrofóbica. Esquemáticamente poder-se-á representar um tensoactivo da seguinte forma <sup>16-22</sup>:



**Figura I.6** Representação esquemática de um tensoactivo.

A designação tensoactivo provém do facto de estas moléculas terem capacidade de fazer baixar a tensão superficial ou interfacial das soluções onde se encontram dissolvidas, mesmo quando em pequenas quantidades. Isto ocorre, pois o carácter anfífilico confere-lhes uma elevada capacidade para ficarem absorvidas nas interfaces polar-apolar dos diferentes sistemas, por ex., interface líquido-gás de uma solução aquosa ou interface água-óleo de uma emulsão.

Estas moléculas podem ser classificadas de acordo com diferentes critérios:

- i) Segundo a carga da cabeça polar — os tensoactivos podem ser iónicos ou não-iónicos. Os iónicos podem ainda ser classificados em catiónicos, aniónicos, anfotéricos ou zwitteriónicos (caso tenham simultaneamente cargas positiva e negativa), e cataniónicos (caso sejam uma mistura equimolar de um tensoactivo aniónico com um catiónico, sem os contra-íões).
- ii) Segundo o tipo de cauda — cadeia simples ou dupla, cadeia linear ou ramificada, etc.
- iii) Pelo seu comportamento em solução aquosa — tensoactivos solúveis em água (micelares) ou insolúveis em água (mas que formam fases que incorporam água, tipo fases lamelares), etc.
- iv) Pela sua aplicação tecnológica — detergentes, emulsificadores, dispersantes, molhantes, espumantes, etc.

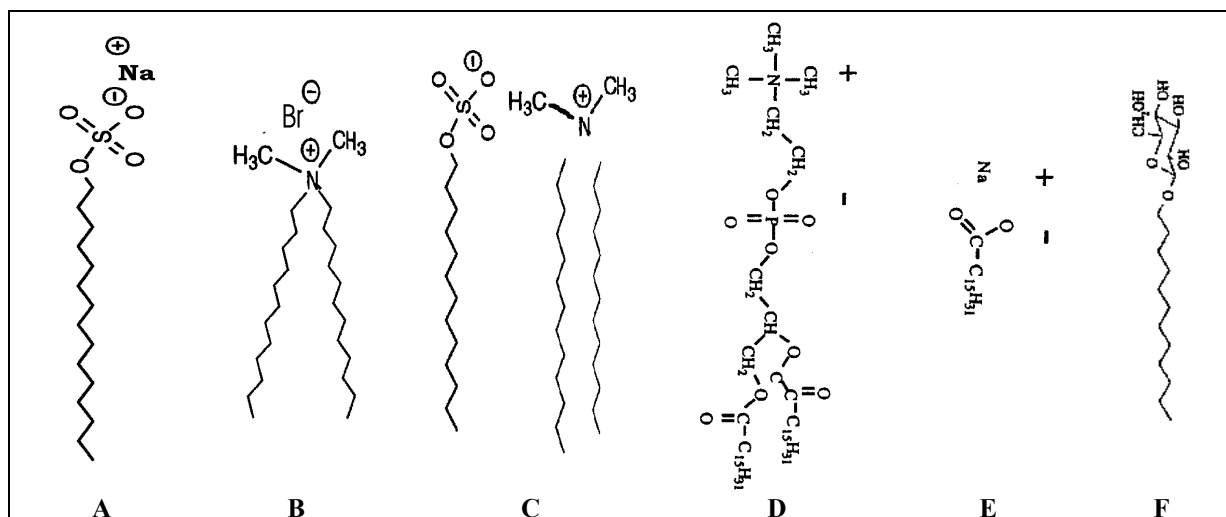


Figura I.7- Exemplos de tensoativos: A- tensoativo aniônico de cadeia simples- alquilsulfato de sódio; B- tensoativo catiônico de cadeia dupla - brometo de dialquildimetilamônio; C- tensoativo cataniônico de cadeia tripla - alquilsulfato de dialquildimetilamônio;D- fosfolípido - dialquilsulfatidilcolina; E- carboxilato metálico (sabão de sódio); F- tensoativo não iônico- alquilglucosídeo. Da classe A foi usado, neste trabalho, o dodecilsulfato de sódio (SDS), da classe B, o brometo de didodecildimetilamônio, e da classe C, foi sintetizado o dodecilsulfato de didodecildimetilamônio.

Os tensoativos têm um elevado interesse científico fundamental, uma vez que originam sistemas auto-agregados em solvente (geralmente água) de grande diversidade e variável complexidade<sup>16-25</sup>. Isto é válido quer para sistemas que apenas possuam um tipo de tensoativo, quer para outros que contenham uma mistura de vários tensoativos, onde o comportamento de fase poderá ser ainda mais rico e complexo. Por outro lado, os tensoativos incluem a importante classe dos fosfolípidos, que são os principais componentes estruturais das membranas biológicas<sup>21</sup>. A importância tecnológica e comercial dos tensoativos é também elevadíssima, dado o seu uso em inúmeras aplicações práticas e quotidianas (Tabela I.1) — nas indústrias cosmética<sup>26</sup>, farmacêutica, alimentar, petrolífera e química em geral (tintas, colas, vernizes, cerâmicas, têxteis, lubrificantes)<sup>21,22</sup>.

Tabela I.1- Alguns tensoativos comuns e a sua aplicação

Nome	Estrutura	Aplicação
Dodecilsulfato de sódio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$	Detergente e emulsificador
Dodecanoato de sódio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{Na}$	Sabão em barra
1-octadecanol-sn-glicerol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	Emulsificador alimentar
Éter monododecil hexa-etileno glicol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6\text{OH}$	Detergente e emulsificador
Cloreto de hexadeciltrimetil amônio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$	Acondicionador de cabelo



## I.2- Mesomorfismo liotrópico

### I.2.1- Auto-agregação de tensoactivos

Os tensoactivos caracterizam-se fundamentalmente pela sua elevada tendência a ficarem absorvidos em interfaces e pelas propriedades de agregação dos monómeros em estruturas supra-moleculares. Ambos os mecanismos evitam o contacto dos grupos hidrofóbicos com a água e, como tal, reduzem a energia livre do sistema, constituindo assim manifestações do mesmo fenómeno<sup>21,22,27,28</sup>.

A adsorção dos tensoactivos nas interfaces acarreta a diminuição da energia livre da interface por unidade de área, representando isto a quantidade de trabalho necessária para expandir a mesma interface (tensão interfacial). A tensão superficial resulta das forças intermoleculares: uma molécula no interior de um líquido experimenta interacções com as outras moléculas igualmente de todos os lados, enquanto uma molécula na superfície só é afectada pelas moléculas abaixo dela no líquido. Esta propriedade pode também ser definida como a força que actua sobre a superfície por unidade de comprimento da superfície perpendicular à força.

A auto-agregação provoca grandes alterações no seio da solução e na sua superfície. São afectadas uma série de propriedades, tais como a pressão osmótica, a tensão superficial, a turbidez e a condutividade equivalente. Tais alterações das propriedades podem ser medidas experimentalmente e estão ilustradas genericamente na Figura I.8:

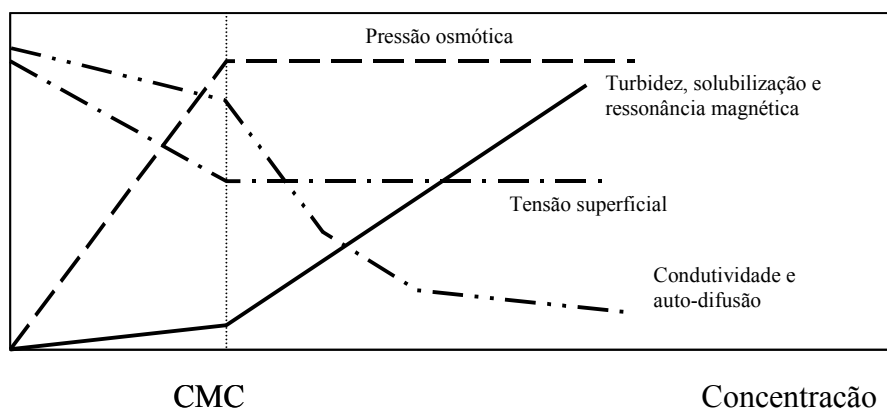


Figura I.8- Representação esquemática da variação das propriedades nas soluções, em função da concentração de tensoactivo.

A maioria dos tensoactivos, ao serem dissolvidos em água, tendem a agregar-se em diferentes estruturas quando a sua concentração atinge um determinado valor. O que se verifica é que, para uma gama muito estreita de concentração, ocorre uma transição do tensoactivo livre, comportando-se como um soluto normal, para um estado agregado, acarretando uma alteração brusca das propriedades da solução<sup>16,19</sup>. Em geral, o primeiro agregado a formar-se para tensoactivos solúveis em água consiste em micelas, pelo que se designa **Concentração Micelar Crítica (CMC)** o valor da concentração de tensoactivo a partir da qual se formam micelas. Este valor varia consoante o tipo de tensoactivo, dependendo em especial dos seguintes factores:

- i. Natureza química do tensoactivo.
- ii. Número e comprimento de cadeias hidrofóbicas.
- iii. Natureza do solvente.

Com o aumento da concentração e em função de outras variáveis, tais como a temperatura, a concentração de sal na solução ou a adição de um terceiro componente (tal como um hidrocarboneto, um álcool, um co-tensoactivo), outro tipo de estruturas agregadas poder-se-ão formar. Estas estruturas incluem fases líquidas isotrópicas (como soluções micelas, vesiculares e microemulsões) e fases líquido-cristalinas (tais como fases cúbicas, fases hexagonais e lamelares).

### **Temperatura de Krafft**

A temperatura desempenha um importante papel no comportamento das moléculas anfifílicas. Embora a solubilidade dos tensoactivos aumente com o aumento da temperatura, verifica-se que para temperaturas inferiores à temperatura de Krafft ( $T_{Krafft}$ ) estas moléculas são muito pouco solúveis ou mesmo insolúveis. A  $T_{Krafft}$  corresponde à temperatura para a qual a solubilidade do tensoactivo é igual à CMC<sup>21</sup>.

A micelização depende da concentração de tensoactivo na solução (CMC), mas também da temperatura. Somente quando a temperatura é superior à  $T_{Krafft}$  e a concentração é superior à CMC é que ocorre a agregação dos tensoactivos (Figura I.9).

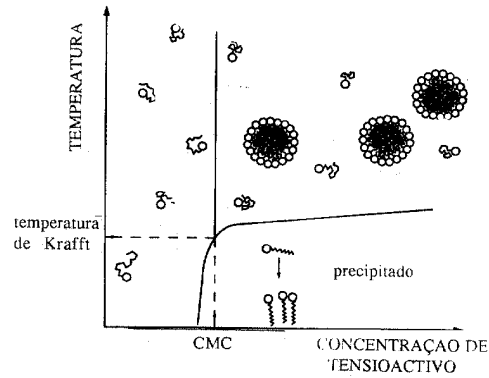


Figura I.9- Relação entre a solubilidade do tensoativo, a CMC e a  $T_{Krafft}$ .

A  $T_{Krafft}$  pode variar significativamente com pequenas alterações na estrutura química do tensoativo; contudo, algumas considerações genéricas podem ser feitas para tensoativos de cadeia alquílica:

- i. O ponto de Krafft aumenta com o aumento do comprimento da cadeia alquílica.
- ii. A  $T_{Krafft}$  tem uma forte dependência com a natureza da cabeça iônica e do contra-íon.

A adição de um sal geralmente aumenta o ponto de Krafft, sem que porém exista qualquer regra óbvia para o efeito dos contra-íões.

### Modelos termodinâmicos explicativos da CMC

Existem vários modelos termodinâmicos que tentam explicar o processo de agregação dos tensoativos, com variáveis graus de simplificação e sem que qualquer deles descreva completamente o processo. De entre os modelos que melhor descrevem o processo de agregação de tensoativos, encontram-se os seguintes:

#### *Modelo da pseudo-separação de fases*

Segundo este modelo, após atingida a CMC, o sistema entra numa região com duas pseudo-fases: a fase micelar e a fase aquosa. Para concentrações superiores à CMC, a concentração de tensoativos não associados mantém-se constante, uma vez que todo o tensoativo adicionado servirá para a formação de agregado molecular:



Este modelo considera que há um domínio do agregado com maior número de agregação sobre as restantes espécies, pelo que existe uma forte cooperatividade. Assim, uma vez iniciada a agregação, esta tem tendência a continuar até se atingir um elevado número de agregação. Considera-se, neste modelo, que os tensoactivos dos agregados possuem um determinado potencial químico ( $\mu^{\theta}_{micela}$ ):

$$\mu^{\theta}_{micela} = \mu^{\theta}_{solvente} + RT \ln [A] \quad (I.3)$$

Os monómeros (A) e os agregados ( $A_n$ ) coexistem em equilíbrio, desprezando os dímeros e os oligómeros, sendo a concentração do tensoactivo não agregado igual à CMC. Deste modo, a energia livre de micelização ( $\Delta G^{\theta}_{mic}$ ) é dada pela diferença entre o potencial químico de um tensoactivo do agregado ( $\mu^{\theta}_{micela}$ ) e o potencial químico de um tensoactivo na solução diluída ( $\mu^{\theta}_{solução}$ ).

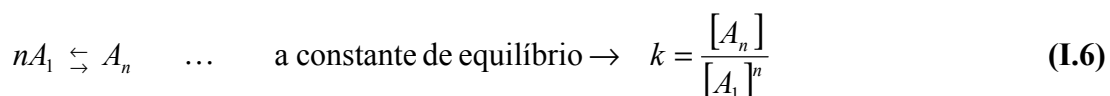
$$[A] = CMC \quad (I.4)$$

$$\Delta G^{\theta}_{mic} = \mu^{\theta}_{micela} - \mu^{\theta}_{solução} = RT \ln CMC \quad (I.5)$$

Este modelo apresenta algumas limitações, dado que considera o processo como uma verdadeira transição de fase. Como não se trata de uma verdadeira separação de fases, as alterações das propriedades da solução que ocorrem à volta da CMC podem ser suaves e não abruptas como prevê o modelo. Do ponto de vista termodinâmico, este modelo não explica como termina o processo de agregação. Segundo as equações deduzidas, o processo de agregação seria sempre favorável ao crescimento do agregado, sem qualquer limitação quanto ao tamanho do mesmo. A realidade é diferente, dado que, quando o agregado já contém um determinado número de monómeros, a velocidade de agregação tende a diminuir.

### *Modelo da lei de acção de massa*

Neste modelo admite-se que, para concentrações superiores à CMC, domina uma espécie micelar, com número de agregação ( $n$ ) e que está em equilíbrio com os monómeros.



$$CMC \cong \sqrt[n]{k} \quad (I.7)$$

Com base neste modelo, admite-se que quando a concentração total de tensioactivo é inferior à CMC, ao adicionar-se alguma molécula de tensioactivo, esta ficará dispersa na solução, enquanto que, para valores de concentração superiores à CMC, a mesma molécula de tensioactivo será incorporada nos agregados já existentes.

Deste modo, a fracção do tensioactivo adicionado que foi incorporado num agregado

$$\frac{\partial(n \times [A_N])}{\partial([A]_{Total})} \quad (I.8)$$

tem uma variação com a concentração total de tensioactivo que é dependente do número de agregação. Quanto menor for  $n$ , mais gradual é a passagem do tensioactivo do seio da solução para o agregado (Figura I.10). A variação mais abrupta verifica-se no caso de um número de agregação infinito, o que se aproxima do previsto pelo *modelo de pseudo-separação de fases*.

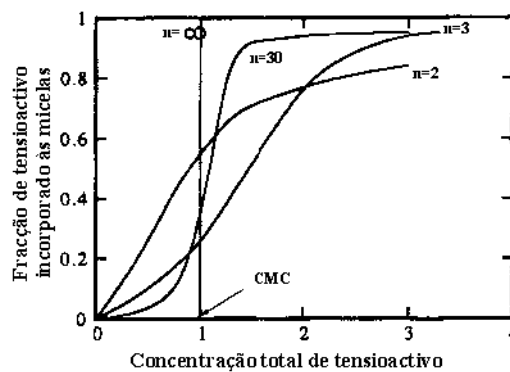


Figura I.10- Fracção de tensioactivo incorporado às micelas, em função da concentração total de tensioactivo para diferentes números de agregação ( $n$ ), redesenhado de <sup>27</sup>.

Este modelo não tem em conta a polidispersividade, uma vez que as micelas formam-se num processo de etapas e existe uma função de distribuição do número de agregação. Outra deficiência do modelo é não tomar em conta o facto de  $n$  variar ligeiramente com a concentração de tensioactivo na solução e com a temperatura.

### I.2.2- Origem molecular da auto-agregação

O fenómeno de auto-agregação dos tensioactivos é complexo, sendo determinado por factores geométricos, electrostáticos e, fundamentalmente, pelo balanço hidrofílico-hidrofóbico das moléculas, na minimização da energia dos agregados moleculares formados<sup>17,18,21,22,27-31</sup>.

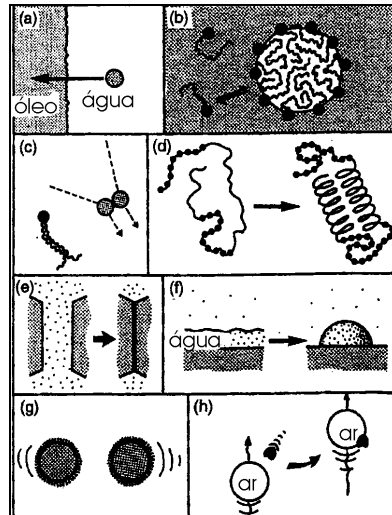
Os factores que contribuem para o processo de agregação dos tensioactivos são:

- i. A interacção entre as cadeias hidrocarbonadas agregadas. Esta interacção é mais favorável que a interacção entre a água e a cadeia hidrocarbonada, que ocorre para as moléculas de tensioactivo livres, devido às interacções de van der Waals entre as cadeias.
- ii. O efeito hidrofóbico, que é de natureza entrópica. Os tensioactivos livres perturbam a normal estrutura da água, diminuindo a entropia do sistema, pelo que é mais favorável entropicamente as cadeias estarem sequestradas da água<sup>29</sup>.

Os factores que se opõem à agregação são:

- i. A agitação térmica dos tensioactivos.
- ii. A repulsão entre as cabeças polares, que podem ser de natureza estérica ou electrostática (no caso de tensioactivos iónicos).

A água não interage favoravelmente com os grupos hidrofóbicos, havendo uma força motriz que os afasta do meio aquoso. Isto pode ser feito através de uma separação de fase macroscópica ou evitando o contacto da água com os grupos hidrofóbicos de algum outro modo. Existem numerosos exemplos do efeito hidrofóbico e das interacções hidrofóbicas, como se ilustra na figura seguinte (Figura I.11):



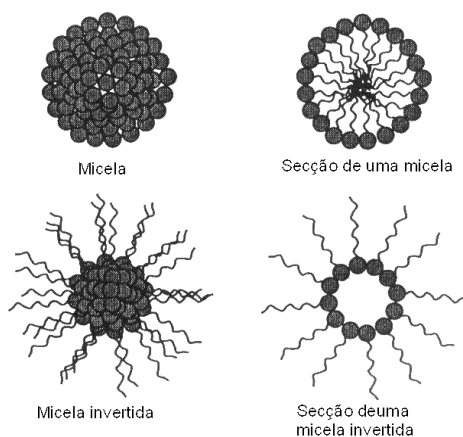
**Figura I.11- Ilustração de resultados das interações hidrofóbicas, i.e., a tendência para reduzir o contacto entre a água e moléculas apolares ou superfícies<sup>27</sup>.**

- a) A água e o óleo são imiscíveis, havendo uma força motriz que afasta da água as moléculas hidrocarbonadas.
- b) Auto-agregação de moléculas de tensoativos.
- c) Outros tipos de associação de cadeias hidrocarbonadas.
- d) Uma proteína a adquirir a sua estrutura secundária e terciária.
- e) Forte adesão entre superfícies apolares na água.
- f) Formação de gotículas de água sobre uma superfície hidrofóbica.
- g) Rápida coagulação de partículas hidrofóbicas na água.
- h) Partículas hidrofóbicas ficam agarradas a bolhas de ar.

### I.2.3- Fases isotrópicas

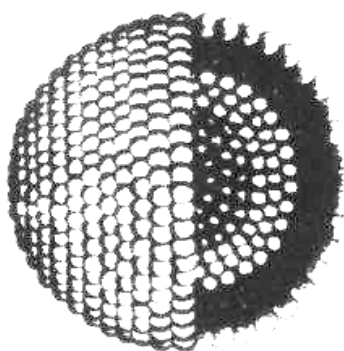
A dissolução de tensoativos em meio aquoso pode originar a formação de fases líquidas isotrópicas, que incluem fases micelares, vesiculares e microemulsões<sup>32-36</sup>:

- i. *Micelas normais*- aparecem em solução aquosa e são estruturas aproximadamente esféricas nas quais as cabeças hidrofílicas estão viradas para a água, enquanto que as caudas hidrofóbicas se auto-sequestram dentro da micela (Figura I.12).
- ii. *Micelas invertidas*- estes agregados aparecem em solventes apolares com as caudas em contacto com o solvente e as cabeças a localizarem-se no interior do agregado, na presença de água (Figura I.12). Podem formar-se em sistemas ternários tensoactivo-óleo-água.



**Figura I.12- Representação esquemática de micelas normais e invertidas e as respectivas vistas de um corte transversal.**

- iii. *Vesículos*- este tipo de agregado é aproximadamente esférico, de dimensão superior à da micela, em que os tensoactivos formam uma bicamada que se fecha sobre si própria. Possui, como tal, um interior aquoso no qual podem ser solubilizadas moléculas polares. A camada externa tem as cabeças direccionadas para o meio aquoso e as caudas estão viradas para o interior do vesículo e em contacto com as caudas dos tensoactivos da camada interna, os quais têm as suas cabeças dirigidas para o interior do agregado. Deste modo, a zona apolar do vesículo situa-se entre as cadeias das duas camadas (Figura I.13).



**Figura I.13- Representação esquemática de um vesículo parcialmente cortado.**

- iv. *Microemulsões*- é a denominação que têm as soluções, de baixa viscosidade e termodinamicamente estáveis, resultantes da mistura de água, hidrocarboneto e tensoactivo. Podem ser agregados de água em óleo (A/O), semelhantes às micelas invertidas (Figura I.14) ou de óleo em água (O/A), se o óleo for a fase dispersa. Há casos em que é também



necessário um co-tensioactivo (álcool de cadeia curta, por exemplo) ou de um electrólito para se formarem microemulsões:

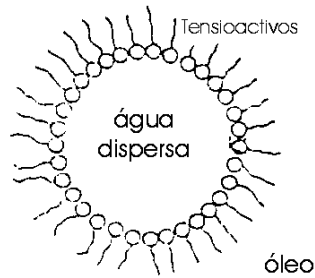


Figura I.14- Estrutura auto-organizada de microemulsão água em óleo.

#### I.2.4- Fases líquido-cristalinas

Como também foi referido, os tensioactivos podem originar fases líquido-cristalinas, como as fases lamelares, cúbicas e hexagonais<sup>2,3,22,37-43</sup>.

- i. *Fase lamelar*- em que as moléculas estão dispostas numa bicamada, separadas por uma camada de água. Esta camada de água varia de espessura consoante a quantidade de água na solução (Figura I.15).

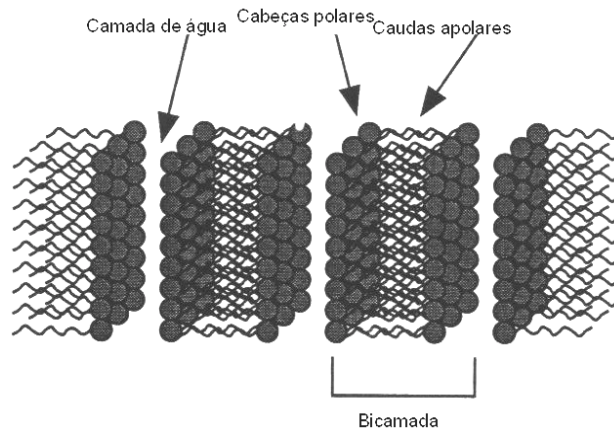


Figura I.15- Representação esquemática de uma fase lamelar, redenhado de<sup>2</sup>.

- ii. *Fase hexagonal*- trata-se de um arranjo de tipo hexagonal de agregados cilíndricos (micelas), de comprimento indefinido. Numa fase hexagonal normal, as cadeias hidrocarbonadas estão no interior do agregado (Figura I.16- A), enquanto que numa fase inversa no interior dos cilindros estão as cabeças hidrofílicas (Figura I.16- B).

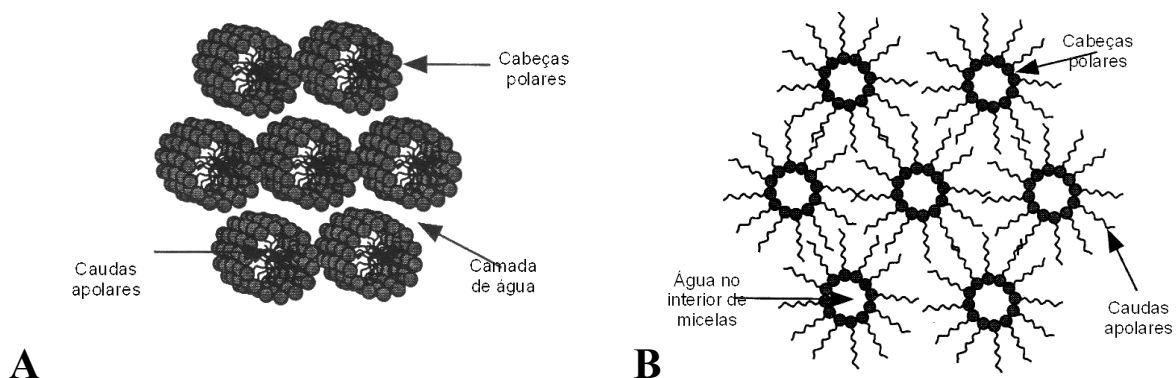


Figura I.16- Representação esquemática de uma fase hexagonal com as micelas normais com a forma de bastonetes (A) e uma vista do corte transversal de uma fase hexagonal invertida (B), redenhado de <sup>2</sup>.

iii. *Fase cúbica*- fase composta por um arranjo cúbico de agregados micelares (estrutura discreta) (Figura I.17- A) ou estruturada em monocamadas ou bicamadas de tensoactivos com uma topologia altamente conectada (estrutura bicontínua) (Figura I.17- B). Trata-se de uma fase isotrópica ao contrário das fases lamelares e hexagonais que são anisotrópicas.

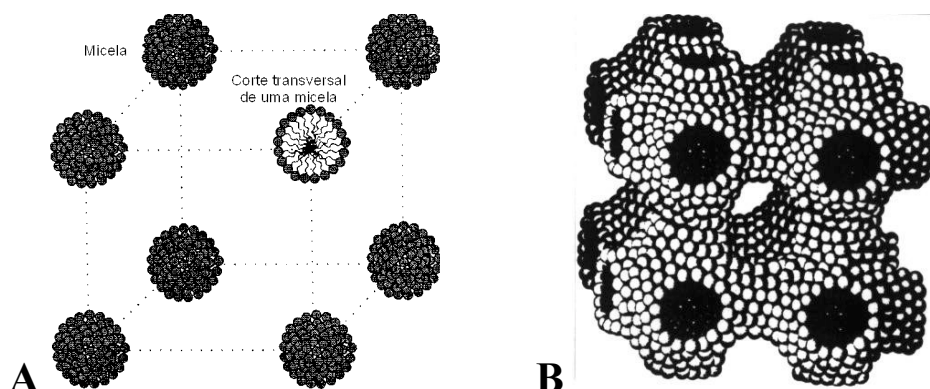


Figura I.17- Representação esquemática de (A) uma fase cúbica normal, redenhado de <sup>2</sup> e de (B) uma estrutura bicontínua <sup>21</sup>.

### I.2.5- Estrutura molecular e geometria do agregado

De um modo geral os tensoactivos de cauda simples tendem a formar micelas ou outras estruturas “simples”, enquanto que os de dupla cauda formam preferencialmente fases lamelares ou estruturas invertidas. Este facto pode ser facilmente compreendido com base na forma geométrica das moléculas de tensoactivos.

Para prever as possíveis estruturas que um tensioactivo irá originar, recorre-se ao **Parâmetro Crítico de Empacotamento (PCE)** ou ao **Conceito de Curvatura Espontânea ( $H_0$ )** que quantificam o factor geométrico e o relacionam com as possíveis estruturas existentes<sup>21,22,27</sup>.

### ***1.2.5.1- Parâmetro Crítico de Empacotamento- PCE***

O tipo de estruturas formadas depende da geometria das moléculas de tensioactivo, dado que estas ocupam um determinado volume e têm uma forma geométrica característica, tal como um cone ou um cilindro. Tendo em atenção que para um estado de agregação a cadeia hidrocarbonada não está completamente distendida (conformação all-trans), mas sim bastante contorcida e em desordem conformacional, o volume ocupado pela cauda será maior do que um estreito cilindro à sua volta<sup>21,27,32</sup>.

Assim, para cada tensioactivo pode definir-se uma forma geométrica particular :

- i. *Cone* – cadeia simples e elevada área da cabeça.
- ii. *Cone truncado* (com grande inclinação) – cadeia simples e uma pequena área da cabeça.
- iii. *Cone truncado* (com pequena inclinação) – dupla cadeia e elevada área da cabeça;
- iv. *Cilindro* – dupla cadeia e uma pequena área da cabeça.
- v. *Cone truncado invertido* (com pequena inclinação) – dupla cadeia e uma área da cabeça muito pequena.

Para uma definição mais quantitativa da forma geométrica, pode definir-se um **Parâmetro Crítico de Empacotamento (PCE)** do tensioactivo:

$$PCE = \frac{V}{A \cdot l} \quad (1.9)$$

$V$  = volume da cadeia hidrofóbica

$A$  = área óptima da cabeça polar

$l$  = comprimento da cauda do tensioactivo

Pode estabelecer-se uma relação entre o valor de PCE e a concentração de tensioactivo com o tipo de agregado formado. O aparecimento das diferentes fases está idealizado segundo uma sequência, o esquema de Fontell (Figura I.18):

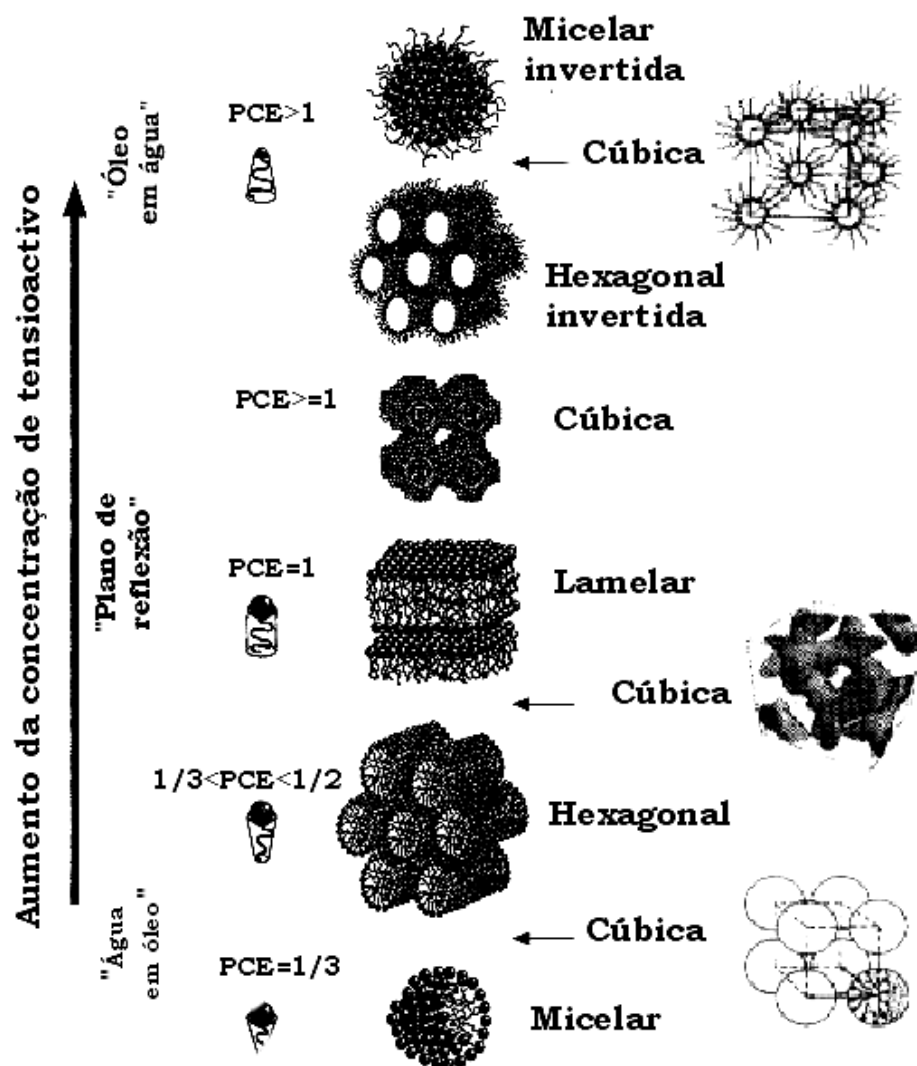


Figura I.18- Esquema de Fontell, que relaciona o tipo de estruturas formadas pelos tensoativos com a sua forma característica e concentração, redesenhado de <sup>27</sup>.

### I.2.5.2- Conceito de Curvatura Espontânea

Uma análise quantitativa das estruturas agregadas usa explicitamente o conceito de curvatura de uma superfície. Nesta abordagem, o parâmetro crucial não é o valor do *PCE* do tensoativo, mas sim a curvatura média de um filme de tensoativo. A curvatura média num ponto da superfície pode ser definida como:

$$H = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (\text{I.10})$$

onde  $R_1$  e  $R_2$  são os raios de curvatura em duas direcções perpendiculares, tal como se ilustra na Figura I.19.

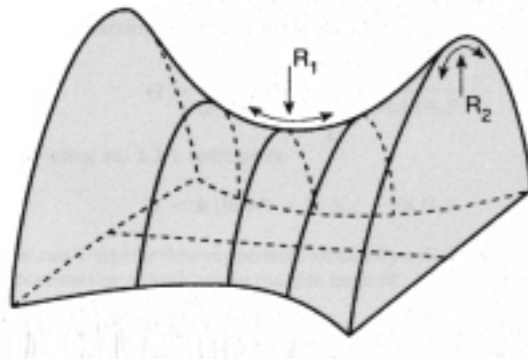


Figura I.19- Superfície com a forma de sela, com os seus raios de curvatura perpendiculares entre si <sup>21</sup>.

Por convenção, o valor do raio de curvatura é positivo se o filme de tensioactivo estiver curvado sobre a parte hidrofóbica. Deste modo, uma micela normal terá um raio positivo enquanto que uma micela invertida terá um raio de curvatura negativo.

Os valores da curvatura espontânea dependem da forma geométrica da estrutura formada:

- i. Para uma esfera,  $R_1 = R_2 = R$ , pelo que  $H = 1/R$
- ii. Para um cilindro,  $R_1 = R$  e  $R_2 = \infty$ , pelo que  $H = 0.5R$
- iii. Para um bicamada plana,  $H = 0$

As estruturas bicontínuas, caracterizadas por geometria complexa do tipo sela, podem ter valores de  $H \approx 0$ , dado que um dos raios é positivo e o outro é negativo.

A curvatura espontânea diminui com a adição de uma cauda a um tensioactivo, bem como com a diminuição da repulsão das cabeças polares, *e.g.*, adicionando um electrólito a um tensioactivo iónico.

### I.2.6- Determinação de diagramas de fase

A construção de diagramas de fase referentes a tensoactivos é de grande interesse, dado que a identificação de todas as fases e dos seus limites fornecem informações importantes, quer no que respeita a interações moleculares (para estudos científicos), quer em aplicações tecnológicas destes sistemas.

Consoante o número de componentes em estudo, e em concordância com a regra das fases, assim as representações utilizadas serão de diferente tipo e serão constituídas por zonas onde coexistem duas ou mais fases simultaneamente. De acordo com a regra das fases, tem-se que:

$$F = C - P + 2$$

(I.11)

$F$  = nº de graus de liberdade do sistema  
 $C$  = nº de componentes  
 $P$  = nº de fases distintas

Deste modo, no caso mais simples, o de um diagrama binário, a pressão e temperatura constantes, apenas poderão existir zonas de uma fase ou zonas onde coexistam duas fases em equilíbrio. O diagrama de fase do dodecilsulfato de sódio (Figura I.20) é um excelente exemplo de um diagrama binário com um comportamento de fase bastante rico.

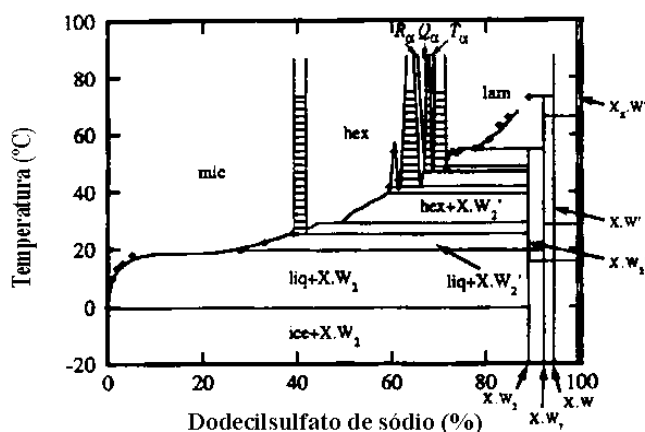


Figura I.20- Diagrama binário do dodecilsulfato de sódio (X) em água <sup>27</sup>.

Caso haja a adição de outros componentes, como um outro tensoactivo, um álcool (em especial os que possuem cadeias hidrocarbonadas longas), um óleo, uma proteína, etc., passamos de um sistema binário para sistemas ternários, quaternários, etc. Deste modo, é

necessário alterar o tipo de gráfico a utilizar, para poder representar todos os componentes envolvidos e a sua variação com outros factores, como a temperatura ou a pressão, tal como se exemplifica em seguida:

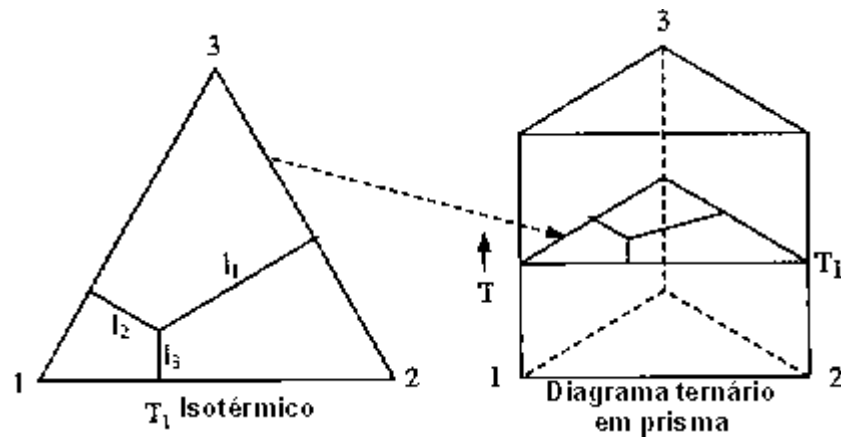


Figura I.21- Representação de um diagrama ternário em prisma do qual se podem retirar outros diagramas, para uma temperatura constante.

Existem poucos sistemas ternários estudados extensivamente, dada a dificuldade na construção dos respectivos diagramas, sendo um deles o do sistema SDS/DDAB/água. Pode apreciar-se na Figura I.22 a existência das zonas de uma fase só e as zonas onde coexistem duas e três fases, tal como é previsto pela regra das fases.

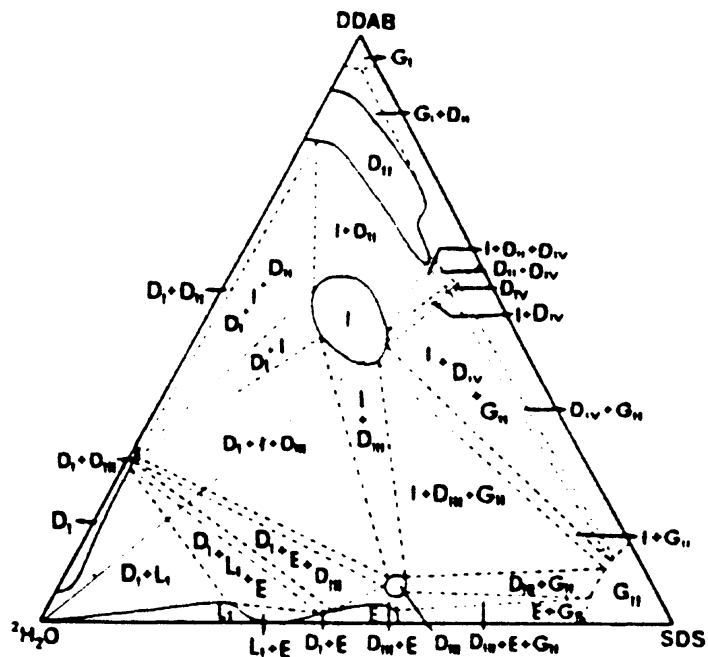


Figura I.22- Diagrama pseudo-ternário do sistema SDS/ DDAB/ água, a 313K Marques *et al.*

A adição de um componente a um sistema já conhecido, ou a modificação das características desse sistema (tais como o tipo de contra ião, o tamanho do tensoactivo, do grau de hidratação, etc.), conduzem muitas vezes a alterações muito importantes, como o aparecimento ou alteração dos limites de uma determinada fase <sup>44</sup>.

Dada a possibilidade de existência de um elevado número de fases estruturais nos diagramas de fases, recorre-se a uma nomenclatura padrão, a qual nos permite escrever o mínimo possível e obter o máximo de informação. Foi Ekwall que, em 1975, compilou as várias nomenclaturas existentes, como a de Luzzati e a notação de Winsor, e propôs uma notação que se mantém até à actualidade como uma das mais utilizadas. Não havendo apenas uma única notação geral, torna-se necessário a apresentação de todas elas (Tabela I.2) <sup>21,27</sup>:

**Tabela I.2– Diferentes notações para as fases líquido-cristalinas mais comuns e outras fases** <sup>27</sup>

Estrutura de fase	Notações
Lamelar	lam, $L_{\alpha}$ , D, G, “neat”
Hexagonal	hex, $H_1$ , E, $M_1$ , “middle”
Hexagonal invertida	rev hex, $H_2$ , F, $M_2$
Cúbica (micelas normais)	cub ( $cub_m$ ), $I_1$ , $S_{1c}$
Cúbica (micelas invertidas)	cub ( $cub_m$ ), $I_2$
Cúbica (estrutura bicontínua)	cub ( $cub_b$ ), $I_1$ , $V_1$
Cúbica (bicontínua invertida)	cub ( $cub_b$ ), $I_2$ , $V_2$
Gel	gel, $L_{\beta}$
Micelar	mic, $L_1$ , S
Micelar invertida	rev mic, $L_2$ , S
“Sponge” (invertida)	Spo, $L_3$ (normal), $L_4$
Microemulsões	$\mu em$ , L, S, $\mu E$
Vesicular	ves



### ***I.3- Mesomorfismo termotrópico***

#### **I.3.1- Tipo de estruturas formadas**

Como já foi referido, existem moléculas que por acção da temperatura formam estruturas líquido-cristalinas entre o seu estado sólido cristalino e o líquido isotrópico. As mesofases termotrópicas são originadas por moléculas com determinadas características estruturais e químicas<sup>2-4,22,27,45-48</sup>.

- i. Moléculas calamíticas (moléculas alongadas, com secções rígidas).
- ii. Moléculas discóides.
- iii. Polímeros contendo regiões rígidas.
- iv. Algumas moléculas anfifílicas.

O esquema de classificação de Friedel para as mesofases termotrópicas<sup>1-4</sup>, considera três tipos diferentes de mesofases: **esméticas**, **nemáticas** e **colestéricas**.

Numa fase esmética, as moléculas encontram-se estratificadas e dentro de cada camada pode haver diversas disposições (arranjo bidimensional). O tipo de arranjo das moléculas nesta mesofase leva a que se trate de uma fase birrefringente e a mais viscosa das mesofases. Devido a possíveis correlações dentro e entre as camadas, existem cinco verdadeiras fases esméticas e seis mesofases cristalinas desordenadas, ***quasi-esméticas***.

As estruturas esméticas cristalinas caracterizam-se por não terem fluidez e por as suas moléculas possuírem uma ordem posicional tridimensional de longo alcance (são cristais); contudo, existe uma considerável desordem molecular orientacional. As verdadeiras fases esméticas são consideravelmente menos ordenadas e são líquidas. Dentro destas duas classes de fases esméticas podem criar-se novas classes, tendo como base a orientação das moléculas em relação ao plano definido pela camada, tal como se pode apreciar na Figura I.23.

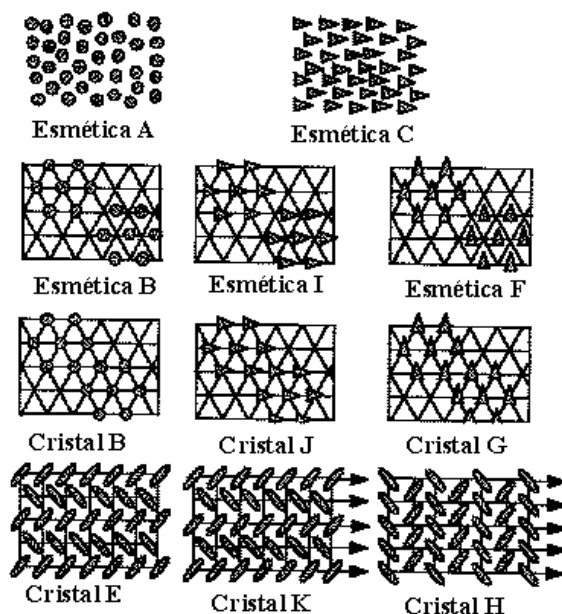


Figura I.23- Estrutura de mesofases esméticas, redesenhado de <sup>2</sup>.

Tabela I.3- Mesofases esméticas com as respectivas siglas e características estruturais

Mesofase		Características
<b>Esmética A</b>	$S_A$	Estrutura com orientação média dos eixos moleculares normal ao plano da bicamada e sem ordem posicional.
<b>Esmética C</b>	$S_C$	Estrutura semelhante à de $S_A$ , mas com os eixos moleculares inclinados.
<b>Esmética B</b>	$S_B$	Arranjo hexagonal das moléculas na bicamada com orientação normal ao plano lamelar e com ordem posicional.
<b>Esmética I</b>	$S_I$	Estrutura semelhante à de $S_B$ , mas com os eixos moleculares inclinados.
<b>Esmética F</b>	$S_F$	Estrutura semelhante à de $S_B$ , mas com os eixos moleculares inclinados.
<b>Cristal B</b>	B	Arranjo hexagonal das moléculas na bicamada com orientação normal ao plano lamelar e com ordem tridimensional posicional de longo alcance.
<b>Cristal J</b>	J	Estrutura semelhante à de B, mas com os eixos moleculares inclinados.
<b>Cristal G</b>	G	Estrutura semelhante à de B, mas com os eixos moleculares inclinados.
<b>Cristal E</b>	E	Desenvolve-se de uma contracção da fase hexagonal, originando uma estrutura tipo “espinha” com rotação restrita.
<b>Cristal K</b>	K	Estrutura semelhante à do cristal E, mas com os eixos moleculares inclinados.
<b>Cristal H</b>	H	Estrutura semelhante à do cristal E, mas com os eixos moleculares inclinados.

Numa fase nemática as moléculas têm apenas uma ordem orientacional (arranjo unidimensional- Figura I.24). Esta mesofase é opticamente muito activa, mas a sua viscosidade não é elevada. A sua elevada birrefringência faz com que seja largamente utilizada em ecrãs baseados em cristais líquidos, os chamados **LCDs** (*Liquid Crystal Display*), ou em janelas de transparência regulável, conjuntamente com polímeros, os **PDLC** (*Polymer Dispersed Liquid Crystal*) <sup>5</sup>.



Figura I.24- Distribuição molecular numa fase nemática.

O arranjo colestérico (Figura I.25) é semelhante ao nemático; no entanto, as moléculas são opticamente activas, pelo que tem propriedades ópticas únicas: (i) reflexão selectiva de luz polarizada circular e (ii) poder rotatório milhares de vezes superior à de uma substância opticamente activa normal. Estas características, peculiares a nível óptico, permitem a sua utilização em várias aplicações práticas, tais como LCDs, sistemas de projecção de imagens baseados em moduladores espaciais de luz com cristais líquidos **LCSLMs** (*Liquid Crystal Spatial Light Modulators*), sensores de temperatura baseados na reflexão selectiva da luz por parte destes cristais líquidos, etc.

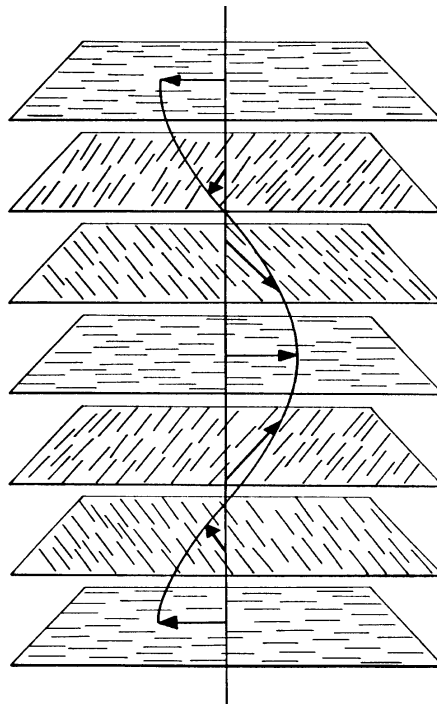


Figura I.25 Um cristal líquido colestérico: representação esquemática da estrutural helicoidal <sup>3</sup>.

De uma forma geral, é muito pouco provável que um único composto mesogénico apresente todos os tipos de fases líquido-cristalinas, havendo, no entanto, muitos compostos que apresentem por acção térmica diferentes tipos de mesofases termotrópicas. O processo de fusão altera, em apenas uma etapa, a estrutura perfeitamente ordenada de um composto para um estado de total desorganização (T1, Figura I.26) podendo por isso ser bastante destrutivo. Os compostos mesogénicos passam do seu estado sólido para o líquido isotrópico através de várias etapas intermédias, por aumento da temperatura, o que torna este processo menos destrutivo e mais gradual. As substâncias termotrópicas podem transitar do seu estado sólido cristalino quer para uma fase esmética (T2, Figura I.26), quer para uma fase nemática (T3, Figura I.26), podendo seguidamente evoluir para outras mesofases, até atingir o seu estado líquido isotrópico. As possíveis sequências de fusão de um composto mesogénico encontram-se ilustradas na Figura I.26.

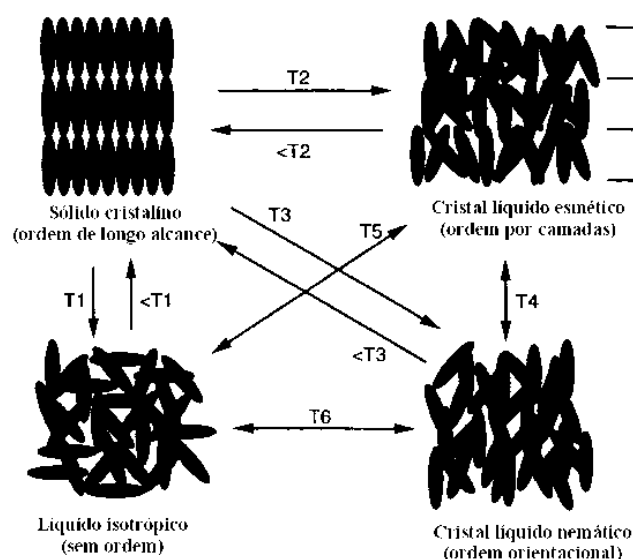


Figura I.26 Possíveis sequências de fusão para compostos líquido-cristalinos, redenhado de <sup>2</sup>.

As moléculas com a forma de disco originam cristais líquidos termotrópicos do tipo colunar e nemático (Figura I.27). Numa fase colunar, as moléculas sobrepõem-se formando colunas, as quais se juntam formando uma estrutura hexagonal, rectangular, etc.

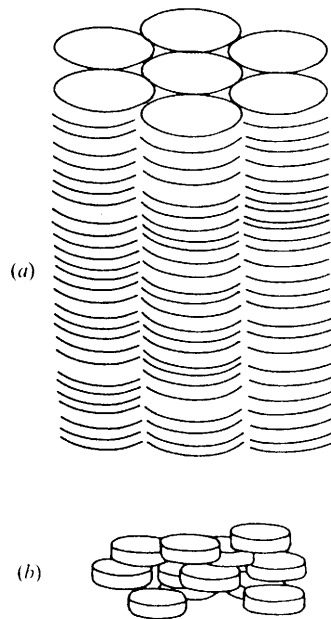


Figura I.27- Estrutura de (a) uma fase colunar e de (b) uma fase nemática, de moléculas com forma de disco<sup>3</sup>.

No caso das mesofases termotrópicas de polímeros (Figura I.28), as fases possíveis dependem do tipo da secção rígida da molécula. As secções em causa podem ter a forma alongada ou de disco e podem estar interligadas por outras secções menos rígidas, ou, ainda, estar ligadas a uma molécula de polímero, como se se tratassem de pendentos.

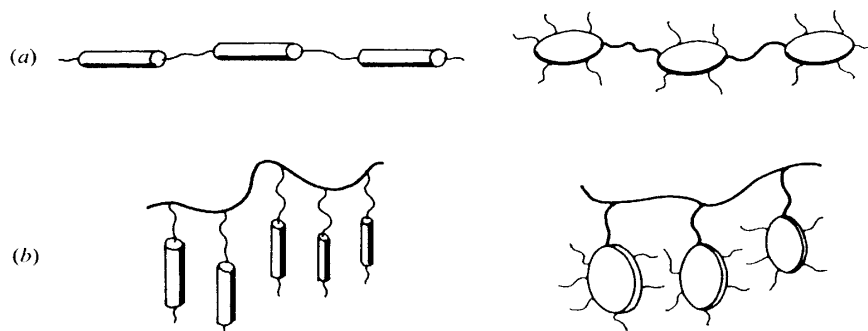


Figura I.28- Tipos de polímeros que originam fases líquido-cristalinas, com secções rígidas do tipo calamítica ou discóide, interligadas (a) e pendentos (b)<sup>3</sup>.

As mesofases termotrópicas, originadas por polímeros, dependem do tipo de secção rígida, originando-se estruturas semelhantes às mesofases das moléculas de forma alongada ou das de forma discoidal, respectivamente (Figura I.29).

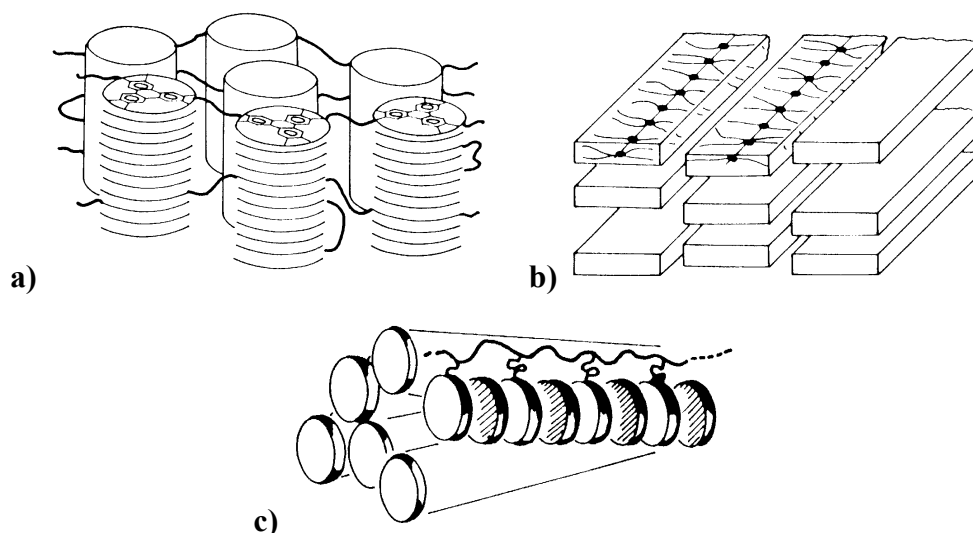


Figura I.29- Mesofases de polímeros com discos: (a) fase colunar hexagonal; (b) fase nemática; (c) fase colunar nemática<sup>3</sup>.

### I.3.2- Mesomorfismo termotrópico em tensoactivos

A maioria dos tensoactivos existe sob a forma cristalina, tendo geralmente uma estrutura em bicamadas. Os tensoactivos, regra geral, fundem como a maioria dos restantes compostos cristalinos, excepto para alguns casos onde ocorre o aparecimento de fases líquido cristalinas termotrópicas antes de se atingir a fase líquida isotrópica<sup>22</sup>.

As fases termotrópicas formadas por tensoactivos são estruturalmente semelhantes às formadas por outros compostos mesogénicos termotrópicos. No entanto, diferem na miscibilidade com a água (*e.g.*, fases colestéricas formadas por moléculas alongadas dipolares semi-rígidas)<sup>22</sup>.

O mesomorfismo termotrópico em tensoactivos foi extensamente estudado<sup>10,45-47</sup>, havendo apenas alguns estudos referentes a tensoactivos catiónicos<sup>8,15,49,50</sup>, que podem ser comparados com os resultados dos estudos termotrópicos realizados para carboxilatos metálicos (sabões)<sup>6,7,12,51</sup> e para lípidos<sup>4,9,52,53</sup>.

O elevado número de estudos realizados para sabões e lípidos, quer fosfolípicos quer glicolípidos, radica na importância destes últimos (e dos primeiros, como sistema miméticos) em vários processos biológicos, nomeadamente na organização e dinâmica de membranas das células biológicas.

As diferentes mesofases podem ser identificadas por estudos calorimétricos (informação de capacidade calorífica) ou por análises de difracção de raios-X, difracção de neutrões ou técnicas espectroscópicas (RMN, Raman, IV), com temperaturas programadas (informação estrutural).

Ao analisar-se o comportamento termotrópico dos diversos tipos de tensoactivos, através da calorimetria, verifica-se frequentemente a ocorrência de *histerese* no comportamento apresentado. A histerese é um fenómeno que ocorre para certos compostos em que a resposta obtida por aumento de uma variável é diferente daquela obtida por diminuição da mesma variável. Neste caso, os compostos termotrópicos denotam histerese quando, ao serem aquecidos, apresentam um determinado número de transições de fase que não é reproduzido no arrefecimento. Por esta razão, os estudos termodinâmicos destas substâncias são realizados tendo em conta apenas os valores obtidos durante o primeiro aquecimento.

As transições entre as diferentes fases termotrópicas (Figura I.30) são geralmente de primeira ordem (transições calorimétricas descontínuas), embora ocorram também transições de segunda ordem (transições contínuas) <sup>a</sup>.

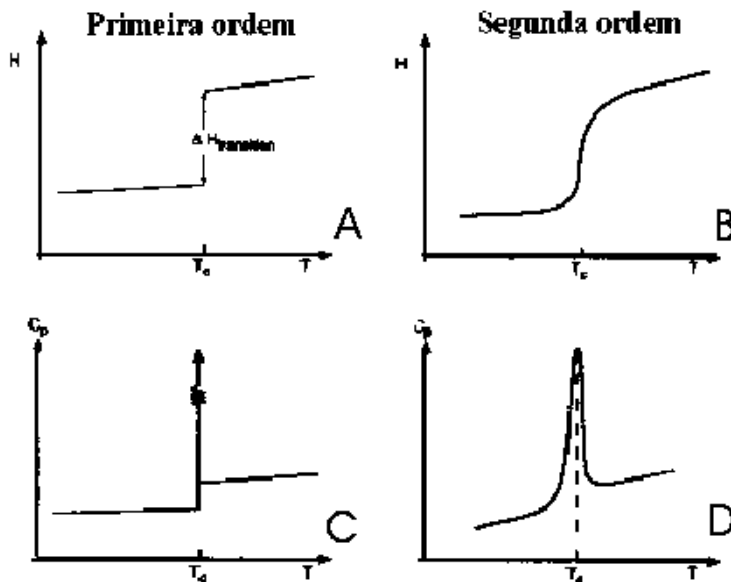


Figura I.30- Comparação esquemática de uma transição de primeira ordem (A e C) e uma de segunda ordem (B e D) <sup>21</sup>.

<sup>a</sup> Para uma transição de primeira ordem ocorre uma descontinuidade nas primeiras derivadas da energia livre em ordem à temperatura e à pressão. As transições de segunda ordem apenas apresentam uma descontinuidade nas segundas derivadas da energia livre, i.e. na capacidade calorífica ( $C_p$ ), expansão térmica e compressibilidade <sup>54</sup>.

### 1.3.2.1- Comportamento termotrópico dos sabões

O comportamento térmico dos sabões (carboxilatos) metálicos di-, tri- e tetravalentes foi largamente estudado e caracterizada a sua estrutura por técnicas, como RMN, espectroscopia vibracional e difracção de raios-X. As propriedades gerais destes sistemas dependem de factores como a natureza do ião metálico e a ramificação das cadeias.

Os sabões de iões metálicos do grupo II, para os quais a interacção metal-carboxilato é predominantemente iónica, exibem mesofases para uma gama extensa de temperaturas (Figura I.31). As estruturas propostas incluem fases lamelares e fases compostas por discos, cilindros e fitas, em vários arranjos uni-, bi-, ou tridimensionais <sup>7</sup>. Para os sabões de iões divalentes de metais de transição, nos quais a ligação metal-carboxilato tem um carácter mais covalente, há uma gama mais limitada de mesofases, quer em número, quer no espectro de temperaturas <sup>54</sup>.

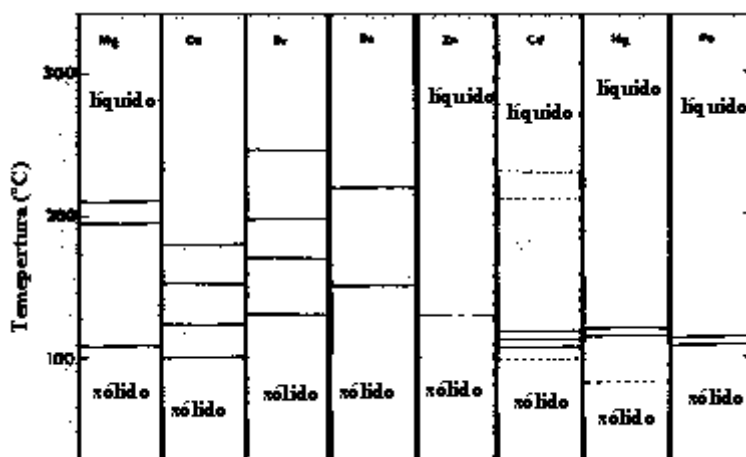


Figura I.31- Transições de fase com a temperatura, para os octanoatos de Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) e Pb(II) <sup>54</sup>.

### 1.3.2.2- Comportamento termotrópico dos lípidos

Os lípidos são geralmente classificados em duas categorias:

- i. Lípidos complexos- são ésteres de longas cadeias de ácidos gordos e incluem os glicerídeos (que constituem as gorduras e óleos de animais e plantas) e os glicolípidos, fosfolípidos e ceras.
- ii. Lípidos simples- não contêm ácidos gordos e incluem os esteróides e os terpenos.



A temperatura de fusão (passagem para uma fase líquida isotrópica) fornece uma indicação da organização dos grupos polares dos fosfolípidos. Verifica-se experimentalmente que esta temperatura é bastante elevada, sendo para as diacilfosfatidiletanolaminas cerca de 200°C e para as diacilfosfatidilcolinas cerca de 230°C. É importante salientar que estes valores são independentes quer do tamanho das cadeias quer do grau de insaturação dos resíduos de ácidos gordos associados aos fosfolípidos<sup>4</sup>.

Estas temperaturas podem ser comparadas com as de outros compostos contendo cadeias hidrocarbonadas com o mesmo comprimento; é o caso do ácido esteárico que funde a 69,7°C e do estereato de sódio, com a fusão apenas a ocorrer cerca dos 300°C. As elevadas temperaturas de fusão dos fosfolípidos estão concordantes com o facto de existirem interacções iónicas entre os grupos polares destas moléculas. A superior temperatura de fusão dos sabões de sódio, comparativamente à dos fosfolípidos, sugere que possivelmente exista um maior carácter iónico nos grupos polares dos sabões<sup>4</sup>.

### I.3.3- Técnicas de caracterização

As diferentes fases líquido-cristalinas são classificadas de acordo com a ordenação molecular na estrutura da mesofase. Uma vez que as diferenças entre as diferentes estruturas são mínimas, para uma correcta caracterização das mesofases é geralmente necessário o uso combinado de diversas técnicas experimentais e uma grande experiência.

As principais técnicas experimentais usadas na identificação das mesofases de um composto são: microscopia de luz polarizada, calorimetria diferencial de varrimento, difracção de raios-X<sup>9,52,53</sup>, difracção de neutrões<sup>55,56</sup> e espectroscopia molecular (RMN, IV, Raman)<sup>11,36,57,58</sup>.

A difracção de raios-X e os diferentes tipos de espectroscopia fornecem basicamente informações estruturais com as quais é possível identificar o tipo de mesofase existente, no entanto trata-se de técnicas que envolvem equipamento dispendioso e sofisticado.

A identificação e caracterização das mesofases inicia-se geralmente recorrendo à microscopia de luz polarizada e à calorimetria, por se tratarem de técnicas mais simples, de rápida execução e menos dispendiosas que as anteriores. Quando utilizadas em conjunto permitem, num grande número de situações, realizar a identificação das fases líquido-cristalinas. A observação directa de texturas ópticas, por uso de microscopia de luz

polarizada ou de campos brilhantes (*bright fields*), é geralmente um processo conclusivo para identificação das diferentes mesofases, excepto em caso em que as transições estruturais não são acompanhadas por descontinuidades na textura óptica. A calorimetria é geralmente utilizada em combinação com outras técnicas, uma vez que não fornece qualquer informação sobre a estrutura existente, identificando apenas as transições. No entanto, os valores de variação de entalpia ( $\Delta H_{\text{transição}}$ ) dão alguma informação acerca do grau de ordenação na mesofase, existindo valores médios para determinadas transições (Tabela I.4).

Todas as técnicas experimentais envolvidas neste trabalho encontram-se descritas em maior pormenor no capítulo experimental.

**Tabela I.4- Valores médios de  $\Delta H_{\text{transição}}$  para algumas transições <sup>2</sup>**

<b>Tipo de transição</b>	<b><math>\Delta H_{\text{transição}}</math> (kJ/mol)</b>
Sólido → Esmética A <sup>a</sup>	30– 60
Esmética A → Líquido isotrópico	4 – 6
Nemática → Líquido isotrópico	1 – 2
Esmética C → Esmética A <sup>b</sup>	< 0.3
Esmética A → Nemática	~ 1
Esmética C → Nemática	< 1

<sup>a</sup> Valores típicos para sabões de chumbo divalentes.

<sup>b</sup> Para alguns casos esta transição é de segunda ordem, pelo que não envolve variação de entropia ou entalpia.

## ***I.4- Sistemas cataniónicos***

### **I.4.1- Tensioactivos cataniónicos**

Um tensioactivo cataniónico resulta da formação de um par entre um tensioactivo aniónico e um catiónico, sem os respectivos contra-íões. Estes tensioactivos têm características diferentes das misturas cataniónicas, onde estão presentes os contra-íões, apesar de haver determinados autores que, ao referirem-se às misturas, as apresentam como tensioactivos cataniónicos <sup>13,27,59-61</sup>.

Esta classe de tensioactivos foi preparada pela primeira vez, em 1943, por Scott, Tartar e Lingafelter, revelando desde o início, interessantes características que os distinguem dos tensioactivos individuais que os originam <sup>13,15,49,50,59,62-65</sup>.

#### ***I.4.1.1- Preparação dos tensioactivos cataniónicos***

Dado que estes tensioactivos são bastante recentes, ainda não são comercializados, sendo a sua preparação feita pelos próprios investigadores. Torna-se, então, necessário avaliar a composição e grau de pureza dos compostos antes de se realizar qualquer trabalho de investigação. As impurezas poderão consistir nos contra-íões ou nos tensioactivos iónicos que tenham sido arrastados durante o processo de síntese.

Para se prepararem estes compostos existem 4 métodos experimentais <sup>59</sup>:

##### **a) Remoção de íões**

Os tensioactivos aniónicos e catiónicos são dissolvidos num solvente apropriado e os contra-íões são removidos, fazendo passar essas soluções por colunas de resina de troca iónica. O tensioactivo cataniónico forma-se por precipitação, ao misturar quantidades adequadas das soluções dos tensioactivos sem os contra-íões. A pureza do composto pode ser melhorada através de várias recristalizações num solvente adequado.

##### **b) Precipitação com um sal de prata**

É preparado um sal de prata com o tensioactivo aniónico, substituindo-lhe o seu contra-íão, pelo íão  $\text{Ag}^+$ . Em seguida, faz-se uma titulação desta solução usando uma solução de tensioactivo catiónico. Forma-se um precipitado de prata, que é removido, ficando assim

em solução apenas os tensoactivos sem os seus contra-íões. À medida que os tensoactivos se unem, obtém-se o tensoactivo cataniónico que poderá ser purificado.

### c) Precipitação do cataniónico

São misturadas quantidades equimolares de soluções de tensoactivos aniónicos e de tensoactivos catiónicos, de modo que, ao atingir-se uma determinada concentração de tensoactivo, ocorre a precipitação do tensoactivo cataniónico. Esta precipitação pode ser ajudada diminuindo a temperatura. Os cristais são removidos e lavados com um solvente adequado, de modo a remover os restos de contra íões e tensoactivos iónicos que possam estar adsorvidos ao cataniónico.

### d) Extracção por solvente

São preparadas separadamente as soluções aquosas dos tensoactivos aniónico e catiónico, que são misturadas em proporções equimolares, após o qual é adicionada à mistura um solvente orgânico apropriado. Ocorre, assim, uma separação de fases de tal forma que o tensoactivo cataniónico fica solubilizado na fase orgânica, enquanto que os contra íões e tensoactivos iónicos ficam retidos na fase aquosa. Separam-se as fases, obtendo-se os cristais de tensoactivo, quer por cristalização quer por evaporação do solvente a pressão reduzida.

### ***1.4.1.2- Comportamento liotrópico***

Os tensoactivos cataniónicos não foram, até à actualidade, objecto de estudos aprofundados, em especial no âmbito do seu comportamento liotrópico. De entre os poucos trabalhos sobre o comportamento liotrópico destes tensoactivos, há a destacar os trabalhos de Jokela *et al* <sup>66</sup> que sintetizaram vários tensoactivos cataniónicos e realizaram os respectivos diagramas binários (Figura I.32). Os tensoactivos cataniónicos preparados por Jokela *et al* foram, segundo designação dos autores: AD (dodecanoato de dodecilamónio), AS (dodecilsulfato de dodecilamónio), TAS (dodecilsulfato de dodeciltrimetilamónio), EDAS (dodecilsulfato de dodeciletildimetilamónio).

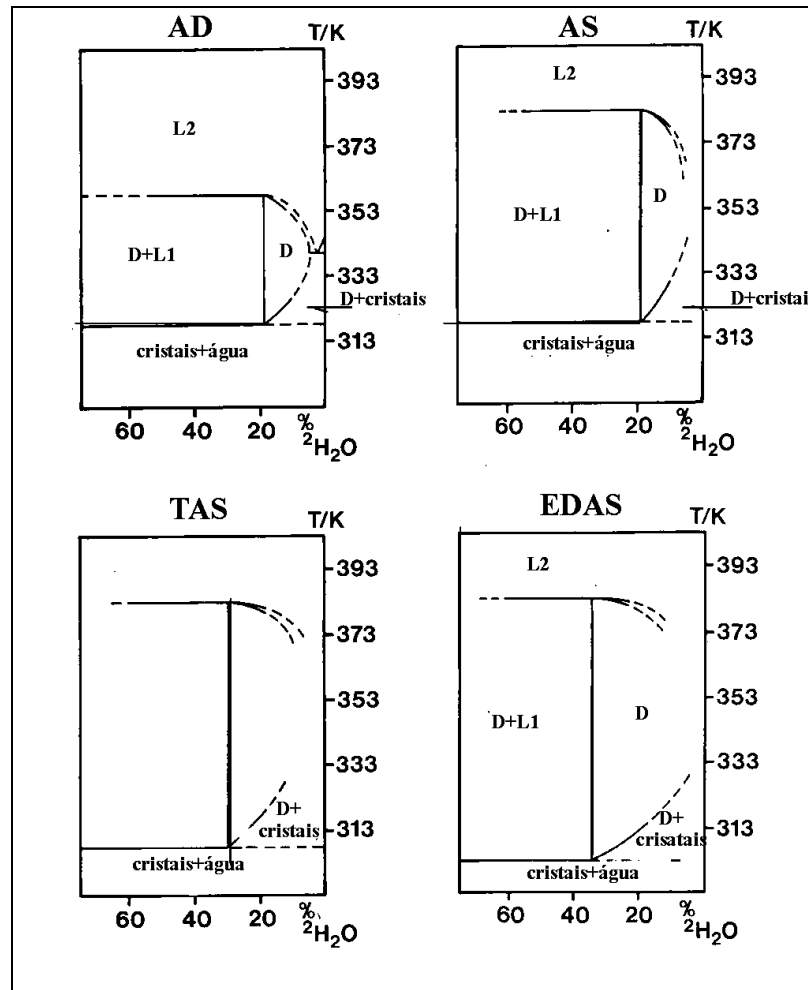


Figura I.32- Diagramas de fase experimentais dos sistemas binários água-tensioactivo cataniónico. A notação das fases é: L1 e L2 , soluções micelares normais e invertidas; D, fase líquido cristalina lamelar, redenhado de <sup>66</sup>.

O comportamento liotrópico dos tensioactivos cataniónicos é muito semelhante ao apresentado pelas misturas cataniónicas equimolares dos tensioactivos iónicos a partir dos quais foi preparado o tensioactivo cataniónico. Este facto foi constatado por Khan *et al* <sup>59</sup> e pode observar-se também ao comparar a Figura I.32- TAS (relativo ao sistema binário água-dodecilsulfato dodeciltrimetilamónio) com o diagrama de fase da mistura equimolar SDS-DTAB (Figura I.33), existindo as mesmas fases em ambos os sistemas.

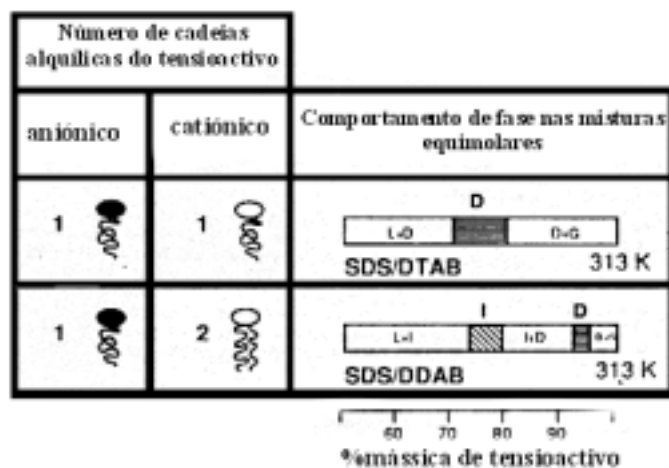


Figura I.33- Comportamento de fase de misturas catiónicas equimolares de dodecilsulfato de sódio (SDS) com brometo de dodeciltrimetilamónio (DTAB) e da mistura de SDS com brometo de didodecildimetilamónio (DDAB). A notação das fases é: L, solução isotrópica; D, fase lamelar; G, cristais de tensoactivo hidratatos; I, fase cúbica invertida, redenhado de <sup>59</sup>.

A diferença fundamental entre a mistura catiónica e o tensoactivo catiónico é a presença do sal na mistura, o que atenua as interacções electrostáticas entre as cabeças dos tensoactivos iónicos, carregadas com cargas opostas <sup>13, 67</sup>.

A não existência de contra-íões no tensoactivo catiónico determina que nestes tensoactivos apenas dois factores opostos condicionem as estruturas formadas: as interacções electrostáticas entre as cabeças carregadas e as interacções estéreas entre as caudas. Estes factores implicam um aumento do valor de *PCE* e um valor de curvatura espontânea ( $H_o$ ) mais negativo, comparativamente aos da mistura catiónica correspondente.

Deste modo se justifica a existência das mesmas fases quer nas misturas quer nos tensoactivos catiónicos, apenas havendo diferenças na extensão das fases formadas. No caso específico do sistema água/dodecilsulfato de dodeciltrimetilamónio, verifica-se um aumento da extensão da fase lamelar relativamente ao sistema SDS/ DTAB/ água (Figura I.22 e Figura I.33).

#### ***1.4.1.3- Comportamento termotrópico***

O número de tensoactivos iónicos com comportamento termotrópico é relativamente reduzido. No entanto, a partir deles é possível sintetizar tensoactivos catiónicos, os quais apresentam um comportamento térmico bastante rico e interessante, como se irá demonstrar neste trabalho. Estes compostos, ao originarem diversas mesofases termotrópicas, têm um elevado interesse quer a nível fundamental, quer em potenciais aplicações práticas. Os poucos

trabalhos existentes sobre o comportamento termotrópico de tensioactivos cataniónicos <sup>14,15,49,50,62</sup> não permitem ainda uma análise global deste fenómeno. Este trabalho constitui, como tal, uma contribuição relevante para um estudo mais sistemático das propriedades dos tensioactivos cataniónicos a nível termotrópico. Deste estudo, conclui-se que o comportamento termotrópico dos compostos cataniónicos relativamente a :

- i. número de transições mesomórficas;
- ii. intervalo de temperatura entre a fase sólida e a fase líquida;
- iii. tipo de mesofases formadas;
- iv. variações de entalpia e entropia associadas às transições de fase;

depende de factores, tais como:

- i. simetria do tensioactivo cataniónico;
- ii. natureza das cabeças dos tensioactivos;
- iii. número de caudas;
- iv. comprimento das caudas.

#### **I.4.2- Misturas cataniónicas**

Mistura cataniónica é uma mistura, equimolar ou não, de dois tensioactivos de carga oposta, com os respectivos contra-íões <sup>22,27,55,59,68-80</sup>.

##### ***I.4.2.1- Composição e preparação***

A preparação de misturas cataniónicas é feita por mistura de volumes apropriados de soluções-mãe dos tensioactivos aniónico e catiónico. Uma vez que a mistura pode ter diferentes proporções de tensioactivos aniónicos e catiónicos, torna-se necessário definir uma grandeza que reflecta essa proporcionalidade e que permita calcular os volumes exactos de soluções-mãe a utilizar em função da proporção desejada, tendo em consideração a concentração dessas soluções-mãe:

$$R = \frac{\text{Número de moles de tensioactivo aniónico}}{\text{Número de moles de tensioactivo catiónico}} = \frac{n^-}{n^+} \quad (\text{I.12})$$

A fracção molar de um dos tensioactivos na mistura cataniónica define-se como:

$$X_{\text{cati3nico}} = \frac{\text{moles de tensioactivo cati3nico}}{\text{moles de tensioactivo ani3nico} + \text{moles de tensioactivo cati3nico}}$$

$$X_{\text{cati3nico}} = \frac{n^+}{n^- + n^+} = \frac{1}{1 + R} \quad (\text{I.13})$$

#### ***1.4.2.2- Propriedades***

As misturas catani3nicas t3m propriedades espec3ficas e, simultaneamente, mais complexas e vers3teis do que as dos tensioactivos isolados, no que respeita a <sup>59,67-70,81-86</sup>.

- i) Propriedades de auto-agrega33o - d3-se o aparecimento de novos tipos de agregados, tais como micelas alongadas, ves3culos est3veis e cristais l3quidos.
- ii) Propriedades de actividade interfacial - as misturas t3m uma maior actividade interfacial que se manifesta pela redu33o da tens3o superficial m3nima e pela diminu33o da CMC, relativamente 3 dos tensioactivos quando isolados.
- iii) Forma33o de precipitados e ocorr3ncia de adsor33o incrementada relativamente aos compostos de origem.

Estes sistemas s3o compostos por 5 esp3cies qu3micas (os dois tensioactivos i3nicos, o composto catani3nico, o sal inorg3nico e a 3gua) e 4 componentes (devido 3 rela33o de electroneutralidade), de acordo com a lei das fases. A representa33o gr3fica dum sistema deste g3nero 3 bastante complexa exigindo uma diagrama tri-dimensional. Contudo, na pr3tica, para simplifica33o do estudo do comportamento de fase (quando baseada em evid3ncias experimentais), tratam-se estes sistemas como pseudo-tern3rios, usando-se assim o vulgar diagrama triangular.

Algumas das propriedades mais interessantes, observadas para v3rias misturas deste tipo, incluem a forma33o de um precipitado na zona de equimolaridade, o qual desaparece ao variar ligeiramente a propor33o entre os dois tensioactivos, e a forma33o espont3nea de ves3culos na regi3o do diagrama de fases rica em 3gua (i.e. para grandes dilu333es). A forma33o destes ves3culos est3 dependente da concentra33o total de tensioactivo e da raz3o de mistura, verificando-se, em geral, numa zona muito delimitada para estes factores<sup>14,69,81,82,85,87</sup>.

Na verdade, o comportamento de fase destes sistemas nesta regi3o dilu3da 3 bastante rico, verificando-se que h3 competi33o de v3rias fases para o equil3brio termodin3mico:



micelas, vesículos<sup>88,89</sup>, sólido cataniónico (precipitado) e cristais líquidos (em geral, fases lamelares). Esta complexidade do comportamento de fase está ilustrada no seguinte diagrama:

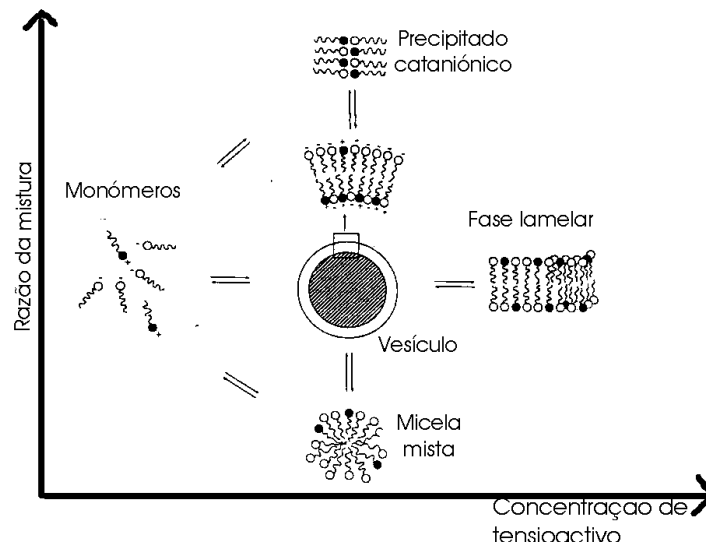


Figura I.34- Representação dos vários tipos de equilíbrio entre os agregados<sup>59</sup>.



## II- PARTE EXPERIMENTAL

### II.1- Materiais

Neste trabalho foram sintetizados diversos tensoactivos cataniónicos. Na sua preparação, foram utilizados diversos tensoactivos iónicos como reagentes (Tabela II.1).

**Tabela II.1- Nome, sigla e origem dos tensoactivos iónicos utilizados na preparação dos tensoactivos cataniónicos**

Tensoactivos		Sigla	Origem
<b>Catiónicos</b>	Brometo de dioctadecildimetilamónio	DODAB	Eastman
	Brometo de didodecildimetilamónio	DDAB	TCI-GR (lot.FIBO1)
	Brometo de octadeciltrimetilamónio	OTAB	Lab- Kemi
	Brometo de dodeciltrimetilamónio	DTAB	TCI-GR (lot.FICO1)
<b>Aniónicos</b>	Dodecilsulfato de sódio	SDS	BDH
	Decilcarboxilato de sódio	SDeC	BDH
	Octilsulfato de sódio	SOS	Merck

Com base nos tensoactivos mencionados, foram preparados os seguintes tensoactivos cataniónicos. Para simplificação da referência aos compostos, usou-se a seguinte notação (siglas):

**Tabela II.2- Nomenclatura e siglas dos tensoactivos cataniónicos preparados**

Nome completo	Nomenclatura	Sigla
Dodecilsulfato de didodecildimetilamónio	DSDDA	C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>
Dodecilsulfato de dodeciltrimetilamónio	DSDA	C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub>
Decilcarboxilato de dioctadecildimetilamónio	DeCDOA	C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>
Decilcarboxilato de didodecildimetilamónio	DeCDDA	C <sub>10</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>
Decilcarboxilato de octadeciltrimetilamónio	DeCOA	C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub>
Decilcarboxilato de dodeciltrimetilamónio	DeCDA	C <sub>10</sub> /C <sub>12</sub>
Octilsulfato de dioctadecildimetilamónio	OSDOA	C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>
Octilsulfato de didodecildimetilamónio	OSDDA	C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>
Octilsulfato de octadeciltrimetilamónio	OSOA	C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub>
Octilsulfato de dodeciltrimetilamónio	OSDA	C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub>

Pretende-se, neste trabalho, caracterizar o comportamento de fase dos tensoactivos cataniónicos sintetizados e avaliar os efeitos da variação do tipo de cabeça polar, do número e comprimento de cadeias hidrofóbicas. Desta forma, foram usados tensoactivos com diferentes grupos hidrofílicos (sulfato e carboxilato), diferentes comprimentos de cadeia (desde 8 até 18 carbonos) e de cadeia simples ou dupla.

### II.2- Síntese e caracterização elemental

#### II.2.1- Síntese dos tensoactivos cataniónicos

Tal como descrito anteriormente, a preparação dos tensoactivos cataniónicos pode ser feita através de diversos métodos <sup>59</sup>. Neste trabalho, os compostos foram preparados através de métodos de precipitação ou de extracção com solventes, havendo casos onde se utilizou a combinação dos dois métodos. Estes casos prendem-se com a dificuldade na separação física do tensoactivo cataniónico e do líquido, quer por filtração, centrifugação ou filtração centrífuga.

Para a técnica de filtração centrífuga, é necessária uma centrifugadora de alta velocidade e um recipiente especial, com duas cavidades separadas por uma placa de cerâmica porosa a separá-las. A solução é colocada na cavidade superior e, devido à força centrífuga, será empurrada para a cavidade inferior, ficando o tensoactivo retido no filtro, tal como se ilustra na seguinte figura:

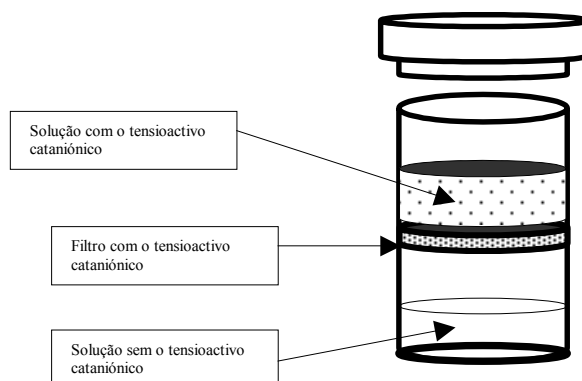


Figura II.1- Esquema de um frasco especialmente concebido para realizar a filtração centrífuga.

As misturas de tensoactivos iónicos para a obtenção do cataniónico encontram-se descritas na tabela seguinte (Tabela II.3). Para facilitar a interpretação de todas as tabelas deste trabalho, os compostos estão ordenados com base no tensoactivo aniónico usado na preparação do tensoactivo cataniónico, como se exemplifica seguidamente:

Tabela II.3- Tensioactivos iónicos utilizados nas preparação dos tensioactivos cataniónicos

Tensioactivos cataniónicos		C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>12</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub>
Tensio.	Aniónico	SDS	SDS	SDeC	SDeC	SDeC	SDeC	SOS	SOS	SOS	SOS
	Catiónico	DDAB	DTAB	DODAB	DDAB	OTAB	DTAB	DODAB	DDAB	OTAB	DTAB

Para a preparação das várias soluções de tensioactivos iónicos seguiram-se determinados procedimentos, de acordo com a natureza do composto. As soluções dos tensioactivos aniónicos foram preparadas do seguinte modo:

- i. Dissolveu-se em água *Millipore* a quantidade de tensioactivo aniónico calculada e aqueceu-se a mistura, durante alguns minutos, a uma temperatura inferior a 40°C, com uma forte agitação magnética.
- ii. Ao fim deste tempo, a solução foi colocada no sonificador durante 15 minutos.

Os tensioactivos catiónicos têm em geral uma solubilidade menor que os aniónicos, pelo que foi necessário fazer a sua preparação do seguinte modo:

- i. Dissolveu-se em água *Millipore* a quantidade de tensioactivo catiónico calculada e aqueceu-se a mistura, durante 2 a 3 horas, a uma temperatura entre 50°C e 60°C, com uma forte agitação magnética.
- ii. Ao fim deste tempo, a solução foi colocada no ultra sonificador com pulsos de 15 a 20 minutos, na potência máxima, e usando porções de 10 ml, até desaparecer a turbidez.

A preparação e recuperação dos cataniónicos realizou-se com base nos métodos já referidos. A descrição dos métodos é genérica, havendo compostos para os quais é necessário utilizar condições especiais de temperatura e pressão.

#### a) Método de precipitação

- i. Prepararam-se soluções aquosas dos tensioactivos aniónicos.
- ii. Prepararam-se das soluções aquosas dos tensioactivos catiónicos.
- iii. Prepararam-se as misturas das soluções, com um ligeiro excesso de tensioactivo aniónico, uma vez que é, em geral, o mais solúvel e assim garante-se a não existência de resíduos do tensioactivo catiónico. Esta mistura é feita juntando volumes adequados das soluções de tensioactivos iónicos.

- iv. Deixou-se ocorrer a precipitação do cataniónico e retirou-se por filtração (normal ou centrífuga), procedendo-se à lavagem dos cristais com água gelada para remover os contaminantes.
- v. Os cristais obtidos foram colocados numa estufa a baixa pressão, para ser removido o solvente, e posteriormente guardados num excicador.

### **b) Método de extracção por solvente**

Os compostos para os quais é necessário recorrer directamente à extracção por solvente, têm um procedimento comum com o anteriormente descrito até ao ponto iii), a partir do qual a sua preparação se processou do seguinte modo:

- iv. Fez-se uma extracção com éter etílico à solução aquosa que contém o cataniónico, o qual fica retido na fase orgânica.
- v. Evaporou-se parte do éter num evaporador rotativo a baixa pressão.
- vi. Cristalizou-se o cataniónico a baixas temperaturas e posterior filtração.
- vii. Os cristais obtidos foram colocados numa estufa a baixa pressão, para ser removido o solvente, e posteriormente guardados num excicador.

### **c) Método conjunto**

Nos casos em que se recorre a uma combinação dos dois métodos, realiza-se o procedimento da precipitação até ao ponto iv) seguido de:

- v. Uma extracção com éter etílico à solução aquosa resultante da filtração e que contém o cataniónico, o qual fica retido na fase orgânica.
- vi. *Procedimento igual ao realizado para a extracção com solvente simples.*

## **II.2.2- Caracterização dos tensioactivos cataniónicos**

Tal como já havia sido referido, uma vez que os tensioactivos cataniónicos não são comercializados, é necessário proceder-se à sua preparação e posterior caracterização, de modo a avaliar-se o grau de pureza obtido.

Assim sendo, não basta verificar que os elementos (carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto) estão presentes nas proporções correctas, mas é também necessário investigar a possível presença de contra-íões e tensioactivos iónicos que tenham sido arrastados conjuntamente com o tensioactivo cataniónico.

Deste modo, realizou-se uma análise elemental de H, C, N e S do composto, usando-se ainda as técnicas de absorção atômica e medição da condutividade de soluções aquosas para determinação da quantidade de contra-íons arrastados. Fez-se, ainda, a determinação dos pontos de fusão dos cataniónicos, sendo apenas uma análise preliminar indicativa do grau de pureza do composto.

Todas as técnicas utilizadas são muito sensíveis a qualquer alteração, podendo assim facilmente detectar-se se os compostos apresentavam graus de pureza aceitáveis. Exemplo disso, é a condutividade: o valor da condutividade da água pura é de  $0.05 \mu\text{S}\cdot\text{cm}$ , valor este que é facilmente alterado na presença de quantidades mínimas de substâncias iónicas.

Para a preparação das soluções dos tensioactivos cataniónicos, foi necessário utilizar um ultra sonificador (Branson Sonifier, modelo 250) e uma centrifugadora (International Equipment Company, modelo IEC Centra- 3C).

A determinação dos ponto de fusão fez-se recorrendo a microscópio Leitz Wetzlar, modelo 799, com uma placa de aquecimento.

A análise elemental foram realizadas num aparelho modelo EA1108 CHNS-O, da Fisons Instruments. A determinação do sódio por absorção atômica foi feita num Perkin Elmer, modelo 2280, enquanto que a condutividade das soluções foi medida com um aparelho da WTW (Wissenschaftlich Technisch Werstätten GmbH) com uma célula de condutividade TretraCon 325.

### ***II.3- Comportamento de fase***

#### **II.3.1- Microscopia de luz polarizada**

A técnica de mais rápida utilização e uma das mais elucidativas para o estudo da formação de mesofases é a microscopia óptica de luz polarizada. Tal como foi referido, as diferentes estruturas mesofásicas anisotrópicas apresentam texturas ópticas características sob efeito de luz polarizada.

Foram realizados estudos de microscopia de luz polarizada em Coimbra e em Lund. Em Coimbra, foi utilizado um microscópio óptico Leica, modelo DMRB, com uma câmara digital da Sony, modelo CCD-IRIS/RGB, uma placa de aquecimento da Mettler Toledo, modelo FP 84 HT, ligada a um processador de sinal da Mettler Toledo, modelo FP 90, o qual analisa um sinal de DTA.

Nas experiências realizadas em Lund, foi utilizado um microscópio de luz polarizada da Carl Zeiss, modelo Axioplan Universal, equipado com lentes de Contraste Diferencial de Interferência (DIC), um sistema de vídeo (Dage-MTI, modelo VE-100) e uma placa de aquecimento, que permite a realização de experiências em função da temperatura.

##### ***II.3.1.1- Texturas ópticas de mesofases***

A identificação das diferentes mesofases, quer liotrópicas (fase lamelar, hexagonal e nemática) quer termotrópicas (esméticas, nemática e colestéricas), faz-se através do reconhecimento óptico das texturas, bem como de algumas características específicas de cada fase líquido-cristalina.

##### **a) Mesofases liotrópicas**

###### *i. Fase lamelar*

A fase lamelar apresenta texturas homeotrópicas e cónicas focais. A textura homeotrópica aparece quando as bicamadas estão alinhadas paralelamente à superfície da lamela do microscópio, parecendo uma fase isotrópica quando vista entre polarizadores cruzados. Contudo, ao carregar ligeiramente na lamela irá alterar-se o alinhamento das bicamadas lamelares, podendo detectar-se alguma birrefringência.



A textura cônica focal da fase lamelar é observada quando o alinhamento está alterado. Existem dois tipos diferentes de fases geralmente observadas, as *esférulites* (“*spherulites*”- Figura II.2, A) e os *veios de óleo* (“*oily streaks*”- Figura II.2, B). As esférulites assemelham-se a uma cruz de Malta, podendo dar uma textura de mosaico quando se agrupam em grande número. As esférulites podem indicar a presença de uma dispersão lamelar comparável à monofase onde os veios de óleo podem ser vistos.

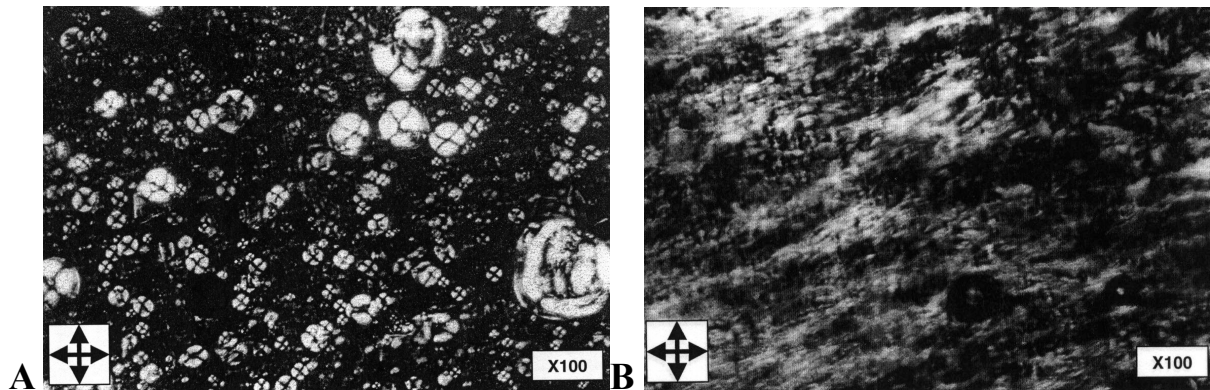


Figura II.2- Aspecto cônico focal de fases lamelares, vistas sob luz polarizada, (A) esférulites e (B) veios de óleo.

#### ii. Fase gel

A fase gel, por ser muito semelhante à lamelar, tem estruturas muito semelhantes às anteriormente descritas. No entanto, tem uma viscosidade muito superior à da fase lamelar, pelo que qualquer bolha de ar no meio de um gel não se deslocará quando a amostra for pressionada e a sua forma não será redonda, mas sim alongada.

#### iii. Fase hexagonal

As mesofases hexagonais têm duas texturas características, a textura em *leque* (“*fan like*”- Figura II.3, A), caracterizada por ter um padrão angular com muitas fronteiras irregulares, e uma textura *não geométrica* (Figura II.3, B), onde não há quase formas definidas, mas apenas zonas brilhantes e escuras. As bolhas de ar aprisionadas no meio da amostra estão geralmente distorcidas e apenas se movem quando a amostra é pressionada.

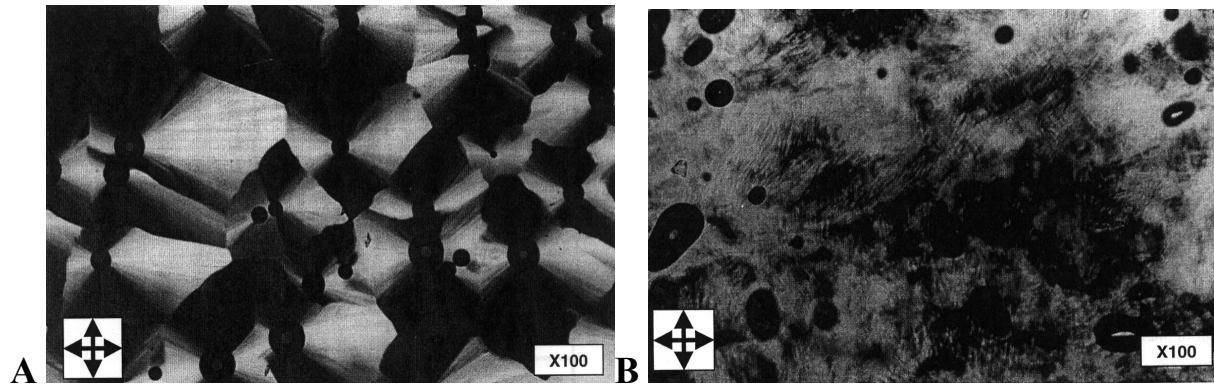


Figura II.3- Aspecto de fases hexagonais, vistas sob luz polarizada, (A) em leque e (B) não geométrica.

#### iv. Fase cúbica

As fases cúbicas, por serem isotrópicas, aparecem negras sob luz polarizada e com uma elevada viscosidade, pelo que as bolhas de ar no seu interior estão bastante distorcidas e praticamente não se mexem quando a amostra é pressionada. Não é possível distinguir as diversas fases cúbicas por observação directa, apenas se pode extrapolar pela sua posição relativa no diagrama de fases. Sendo as fases micelares também opticamente isotrópicas, aparecem por isso negras com os polarizadores cruzados; no entanto, como têm uma baixa viscosidade, as bolhas de ar no seu interior são esféricas e movem-se facilmente quando se pressiona a amostra.

#### b) Mesofases termotrópicas

As mesofases termotrópicas também apresentam texturas características e semelhantes às apresentadas pelas fases líquido-cristalinas.

##### i. Fase esmética

A fase esmética é a que apresenta os maiores valores de viscosidade e a que tem uma estrutura mais semelhante à fase sólida. Quando vista sob luz polarizada, é birrefringente e apresenta três tipos de texturas: a textura cónica focal, a textura estriada e a textura em mosaico. A elevada viscosidade desta fase condicionará a forma de qualquer bolha de ar que fique aprisionada no seu interior, à semelhança das mesofases liotrópicas (Figura II.4).

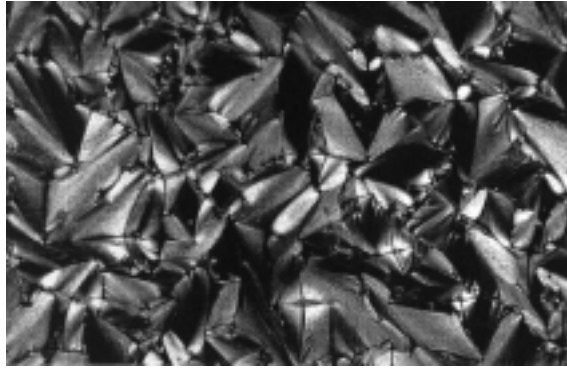


Figura II.4- Textura cônica focal de uma mesofase esméctica A<sup>2</sup>.

ii. Fase nemática

A fase nemática caracteriza-se por ter uma elevada birrefringência, aumentando esta com a temperatura. As texturas mais comuns apresentadas por esta mesofase são a normal, a estriada e a sinuosa, tal como se podem observar na Figura II.5.

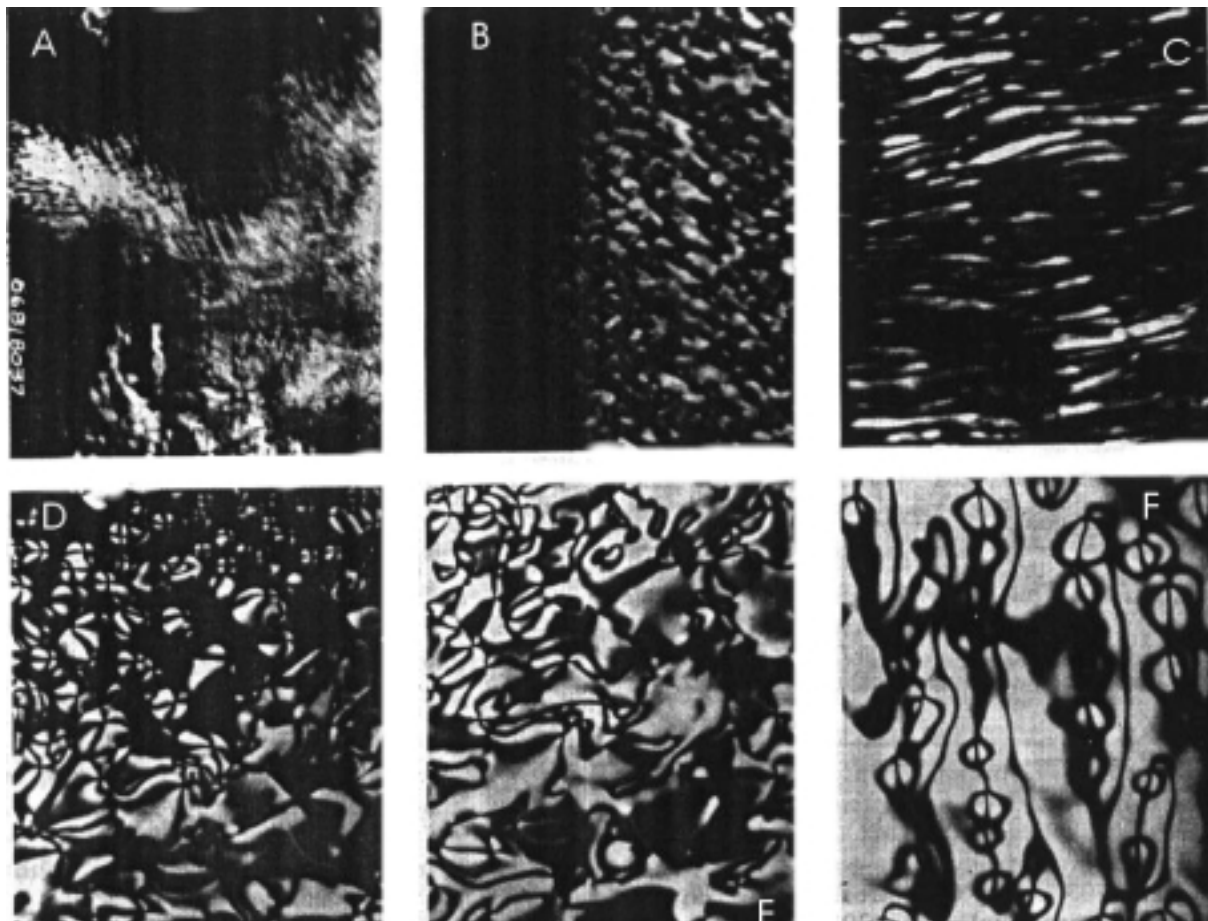


Figura II.5- Texturas típicas de fases líquido-cristalinas nemáticas: A- textura nemática simples; B- fase nemática pontilhada, em contacto com a fase líquida; C- textura nemática estriada; D- textura nemática sinuosa misturada com a fase líquida (notar as cruces de Malta em extinção); E- textura nemática sinuosa; F- cadeias de cruces em extinção<sup>22</sup>.

### iii. Fase colestérica

A fase colestérica (Figura II.6), apesar da sua semelhança com a fase nemática (turbidez e baixa viscosidade) é uma fase opticamente activa<sup>a</sup>, ao contrário da fase nemática formada por compostos opticamente inactivos<sup>4</sup>.

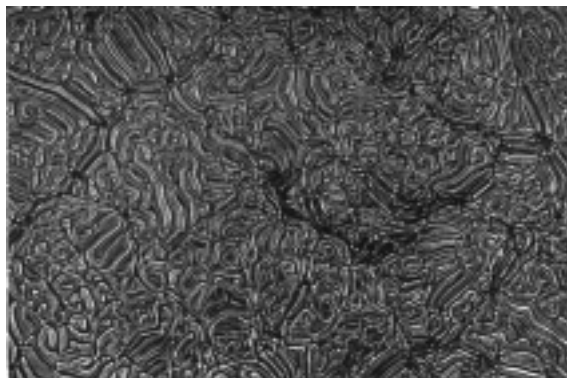


Figura II.6- Textura de uma fase líquido-cristalina colestérica (nemática quiral)<sup>2</sup>.

### II.3.2- Penetração de fase com varrimento

A penetração de fase com varrimento é uma técnica de grande utilidade e que rapidamente fornece uma visão geral do comportamento mesomórfico de um tensoactivo, usando apenas uma pequena quantidade de material. O tensoactivo pode ser analisado para todas as concentrações e em função da temperatura.

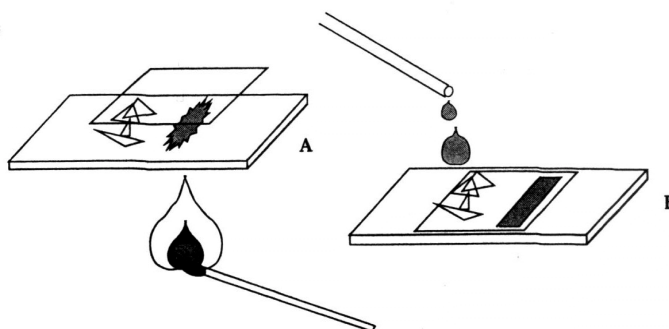
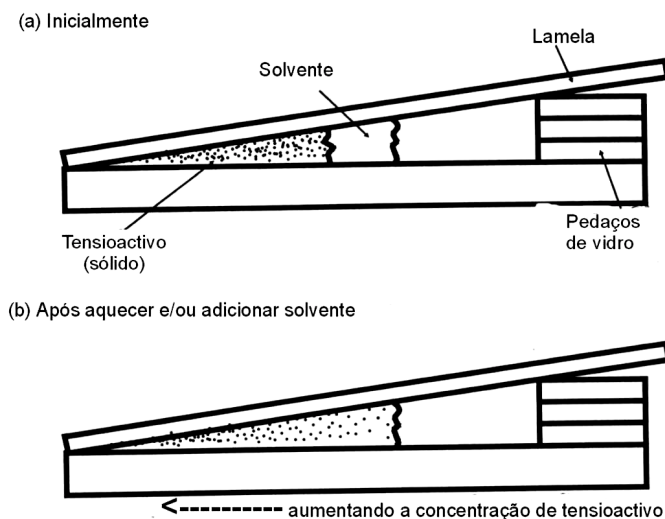


Figura II.7- Procedimento experimental para realizar uma penetração de fase<sup>90</sup>.

---

<sup>a</sup> Determinadas substâncias são capazes de rodar o plano de polarização da luz, são opticamente activas. A rotação pode ocorrer para a direita (no sentido dos ponteiros do relógio, quando observado por alguém virado para a radiação que se aproxima) designando-se de dextrógiro (d) ou para a esquerda, designado-se de levógiro (l). São preferíveis os prefixos (+) e (-) que correspondem, respectivamente, a (d) e (l).

Uma pequena quantidade de tensoactivo é colocada numa lâmina de microscópio, conjuntamente com alguns pedaços de vidro (Figura II.7). Estes actuam como suporte da lamela, de modo a que esta fique ligeiramente inclinada, permitindo que a quantidade de tensoactivo seja suficiente para se observar qualquer fenómeno de birrefringência. O tensoactivo é fundido, quando possível, deixando-se depois arrefecer a fim de formar-se uma camada uniforme. Isto permitirá um melhor contacto com o solvente, tornando assim a experiência mais fácil. Um gota de solvente, geralmente água, são adicionadas gradualmente com uma pipeta, entre lâmina e lamela, de modo a formar-se claramente a interface solvente-tensoactivo. O solvente penetra lentamente na amostra, criando-se desta forma um gradiente de concentração, desde o solvente puro até ao tensoactivo puro, nas extremidades respectivas da lamela (Figura II.8).



**Figura II.8 Propagação do solvente na amostra e criação do gradiente de concentração.**

As diferentes mesofases formam-se em bandas distintas, em função da concentração de tensoactivo, e são identificáveis pelas suas texturas ópticas (sob luz polarizada) e viscosidade (Figura II.9). Mudanças nas mesofases, com a temperatura, podem ser observadas utilizando para isso uma placa de aquecimento no microscópio óptico.

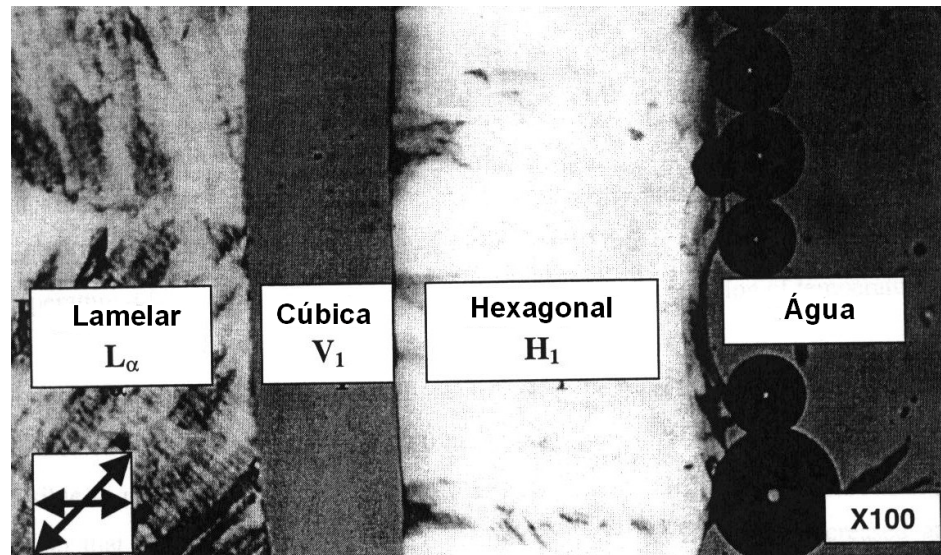


Figura II.9- Sequência de varias mesofases liotrópicas obtidas por penetração de fase.

### II.3.3- Calorimetria diferencial de varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento (“*Differential scanning calorimetry*”, DSC) é uma técnica largamente utilizada para a identificação de polimorfismo, permitindo a quantificação de importantes parâmetros termodinâmicos. É também um importante complemento da microscopia de luz polarizada, ao permitir detectar transições de fase que não são acompanhadas por alterações óbvias nas texturas ópticas.

Quando uma substância sofre uma alteração no seu estado físico, ou tem uma transição de um estado cristalino para outro, ou reage quimicamente, é libertado ou absorvido calor ( $q$ ) nesse processo. É, então, possível detectar essas variações de entalpia por DSC, medindo-se o diferencial do fluxo de calor necessário para manter a amostra da substância e a amostra de referência à mesma temperatura. Existe uma técnica semelhante, análise térmica diferencial (“*Diferential Thermal Analysis*”, DTA), que apenas se diferencia do DSC pelo facto de se medir a diferença de temperatura entre a amostra e a referência em função da temperatura.

Um estudo de DSC, ao fornecer o diferencial do fluxo de calor ( $q$ ) necessário para manter à mesma temperatura a substância e a referência, em função da temperatura, permite determinar a capacidade calorífica a pressão constante do sistema:

$$C_p = \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_p \quad (\text{II.1})$$

Para processos reversíveis pode exprimir-se a capacidade calorífica a pressão constante em função da entalpia ( $H$ ):

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (\text{II.2})$$

As transições de fase são geralmente contínuas, pelo que teoricamente deveriam ter valores de  $C_p$  infinitos. Na realidade, observa-se um pico de dimensões finitas, tal como se ilustra na Figura II.10. As transições descontínuas, de ocorrência bastante mais rara, apresentam-se como uma inflexão na linha de base do termograma (Figura II.10).

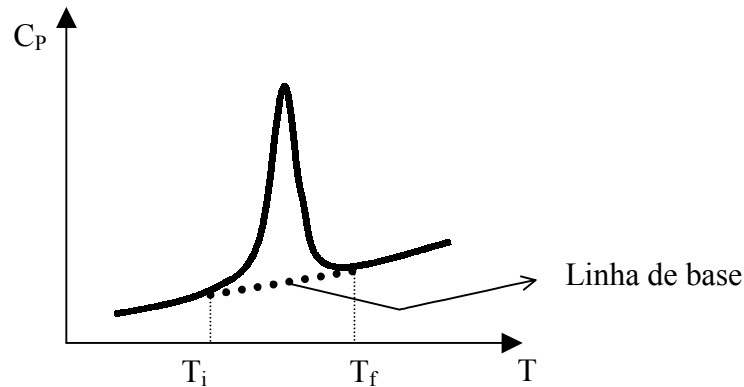


Figura II.10- Transição calorimétrica registada num DSC.

As variações de entalpia ( $\Delta H$ ), associadas a cada transição, são calculadas por integração dos picos correspondentes, tendo como base a equação anterior. Esta integração é feita entre a linha do termograma e uma linha base, em ordem às temperaturas onde inicia e termina o pico e à qual corresponde a área sob o pico.

A variação da entropia ( $\Delta S$ ) para uma transição de fase poderá ser calculada pela sua relação com a variação da entalpia dessa mesma transição:

$$\Delta S_{\text{transição}} = \frac{\Delta H_{\text{transição}}}{T_{\text{transição}}} \quad (\text{II.3})$$

Foram realizados estudos preliminares, em Coimbra, usando um aparelho da Perkin Elmer, modelo DSC 7, com uma unidade de arrefecimento da mesma marca, modelo CCA 7. Um estudo sistemático foi realizado em Lund, utilizando um Mettler modelo TC 10A/TC15, e com um controlador TA, com um aquecimento e arrefecimento a 3°C/min.

### II.3.4- Difraccção de raios-X de pequeno ângulo (SAXS)

A técnica de difracção de raios-X de pequeno ângulo (de acrónimo inglês **SAXS**, “*small angle X-ray scattering*”) baseia-se no fenómeno da difracção de radiação por uma amostra. Quando se faz incidir uma radiação de raios-X sobre uma determinada amostra, produz-se um padrão de dispersão dos raios. Da interpretação desse padrão, podem obter-se informações sobre o tamanho, a forma e a orientação das moléculas na amostra <sup>91</sup>.

Na difracção de raios-X, é utilizada uma radiação cujo comprimento de onda está compreendido entre 0,1 e 1000 Å, pelo que os fotões dessa radiação têm uma energia entre 10 e 10<sup>5</sup> eV. Na prática, nesta técnica apenas são utilizadas radiações cujo comprimento de onda está compreendido entre 1 e 10 Å.

A radiação, ao colidir com os electrões da amostra, irá ser absorvida, fazendo com que os electrões tenham movimentos oscilatórios em torno da sua posição média. Esta oscilação provoca a emissão, por parte dos electrões, de radiação raios-X com o mesmo comprimento de onda que a radiação incidente, mas numa direcção qualquer, ocorrendo deste modo o fenómeno da dispersão dos raios-X. Assim, é possível associar um determinado padrão de dispersão a uma determinada estrutura.

O estudo da difracção de radiações por uma estrutura cristalina baseia-se na lei de Bragg (Figura II.11), que relaciona a distância na perpendicular entre dois planos adjacentes (**D**), o ângulo de incidência (**θ**), o comprimento de onda da radiação (**λ**) e a ordem de reflexão (**n**):

$$n \cdot \lambda = 2 D \cdot \sin \theta \quad (\text{II.4})$$

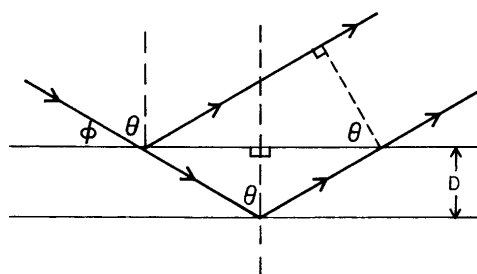
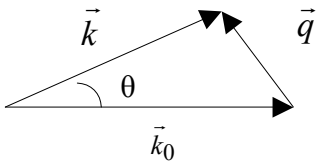


Figura II.11- Representação esquemática da incidência e reflexão de uma radiação de raios-X numa estrutura cristalina.



A identificação do tipo de estrutura realiza-se através da determinação de  $D$  e  $\theta$ , definindo-se deste modo um vector ( $\vec{q}$ ) que relaciona estas grandezas. Este vector é a diferença entre o vector da radiação difractada ( $\vec{k}$ ) e o vector da radiação incidente ( $\vec{k}_0$ ):



$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad \text{(II.5)}$$

Uma vez que se considera que não há troca de energia neste processo, a intensidade do raio incidente e do refractado é igual, pelo que se pode demonstrar geometricamente que a norma do vector  $q$  é:

$$|q| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad \text{(II.6)}$$

A equação que relaciona  $q$  e  $D$  obtém-se através da equação de Bragg II.4 e da equação II.5, tomando a seguinte forma:

$$q = \frac{2\pi \cdot n}{D} \quad \text{(II.7)}$$

A equação anterior prevê a existência de vários valores de  $q_i$ , dependendo da ordem de reflexão ( $n$ ). Ao realizar-se um difractograma aparecem diversos picos, estando associado a cada um deles um determinado valor de  $q$ , tal como se ilustra seguidamente:

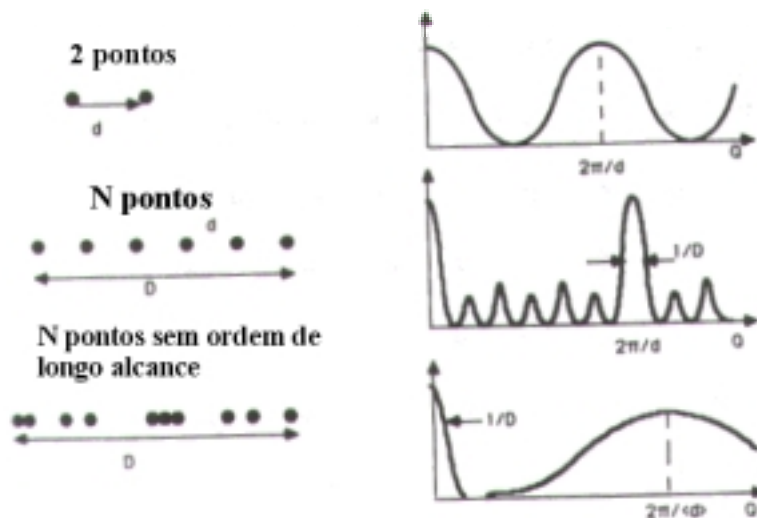


Figura II.12- Padrões de difracção a uma dimensão, redesenhado de <sup>91</sup>.

É, assim, possível em muitos casos obter-se informação directa do arranjo estrutural de um composto <sup>9,48,52,53</sup>, através da sequência de valores de  $q$  dos picos observados num difractograma, calculando-se concretamente a sequência de valores  $\left(\frac{q_i}{q_1}\right)$ , respeitantes ao pico de reflexão de ordem  $n$  e o pico de ordem 1.

**Tabela II.4- Relações entre os  $q$  dos picos dos difractogramas para as diferentes mesofases** <sup>39,91</sup>

Tipo de fase	$q_i/q_1$
Lamelar	1; 2; 3; 4.....
Hexagonal	1; $\sqrt{3}$ ; 2; $\sqrt{7}$ ; 3; $\sqrt{12}$ ; 4....
Cúbica normal (Pm3n)	1; $\sqrt{2}$ ; $\sqrt{3}$ ; $\sqrt{4}$ ; $\sqrt{6}$ ; $\sqrt{8}$ ; $\sqrt{9}$ ; $\sqrt{10}$ ; $\sqrt{12}$ .....
Cúbica de corpo centrado (Im3m)	1; $\sqrt{2}$ ; $\sqrt{4}$ ; $\sqrt{6}$ ; $\sqrt{10}$ ; $\sqrt{12}$ ; $\sqrt{14}$ ; $\sqrt{16}$ .....
Cúbica (Ia3d)	1; $\sqrt{6}$ ; $\sqrt{8}$ ; $\sqrt{14}$ ; $\sqrt{16}$ ; $\sqrt{20}$ ; $\sqrt{22}$ ....
Cúbica (Fd3m)	1; $\sqrt{3}$ ; $\sqrt{8}$ ; $\sqrt{11}$ ; $\sqrt{12}$ ; $\sqrt{16}$ ; $\sqrt{19}$ ....
Cúbica (Fm3m)	1; $\sqrt{3}$ ; $\sqrt{4}$ ; $\sqrt{8}$ ; $\sqrt{11}$ ; $\sqrt{12}$ ....
Cúbica (Pm3n)	1; $\sqrt{2}$ ; $\sqrt{4}$ ; $\sqrt{5}$ ; $\sqrt{6}$ ; $\sqrt{8}$ ; $\sqrt{10}$ ....

Foram realizados estudos de difracção de raios-X em Lund, num sistema da Kratky, equipado com um detector de posição (OED 50M da Mbraun, Áustria), contendo 1024 canais de 53,0  $\mu\text{m}$ . A radiação de Cu  $K\alpha$  com um comprimento de onda de 1,542  $\text{Å}$  é fornecida por um gerador de raios-X da Seifer ID-300, funcionando a 50 kV e 40 mA. Um filtro de Ni, de 10  $\mu\text{m}$  de espessura, foi utilizado para remover a radiação  $K\beta$ . A distância entre a amostra e o detector era de 277 mm. De modo a minimizar a difracção do ar, a amostra foi mantida sob vácuo.

### II.3.5- Microscopia de transmissão electrónica com criogenia (Cryo-TEM)

Muitos agregados de tensioactivos, tais como vesículas e microtúbulos, apresentam um baixo contraste, pelo que não são facilmente distinguíveis do meio se for usada luz normal no microscópio. Para visualizar este tipo de agregados, cujas dimensões podem ser da ordem dos nm é necessário recorrer à microscopia de transmissão electrónica, TEM (ver <sup>30,60</sup> e ref. aí citadas).

O uso de um feixe de electrões, em vez de uma luz normal, aumenta significativamente o limite de resolução do microscópio. Esta técnica é apropriada para visualizar estruturas de dimensões compreendidas entre 5 e 1000nm.

Para a realização deste tipo de microscopia, a amostra tem de ser colocada numa câmara em condições de elevado vácuo (pressão inferior a  $10^{-5}$  Pa), sendo deste modo necessário recorrer a uma técnica de fixação para as amostras líquidas. A fixação destina-se a obter amostras com baixa pressão de vapor e sem movimentação.

A técnica de fixação utilizada é a *criogenia*, a qual consiste num arrefecimento ultrarrápido da amostra, de modo a que a água existente na amostra solidifique num estado vítreo, amorfo, em vez de cristalizar numa estrutura hexagonal ou cúbica (como ocorre sob arrefecimento lento). Este processo denomina-se *vitrificação do espécimen*.

O método de Cryo-TEM envolve duas etapas principais (Figura II.13):

- i. Fixação de um fino filme de amostra (espessura  $< 0,3 \mu\text{m}$ ) através da criogenia.
- ii. Observação directa da amostra, num microscópio de transmissão electrónica, a qual é mantida a uma temperatura criogénica através de uma suporte especial e sob um elevado vácuo.

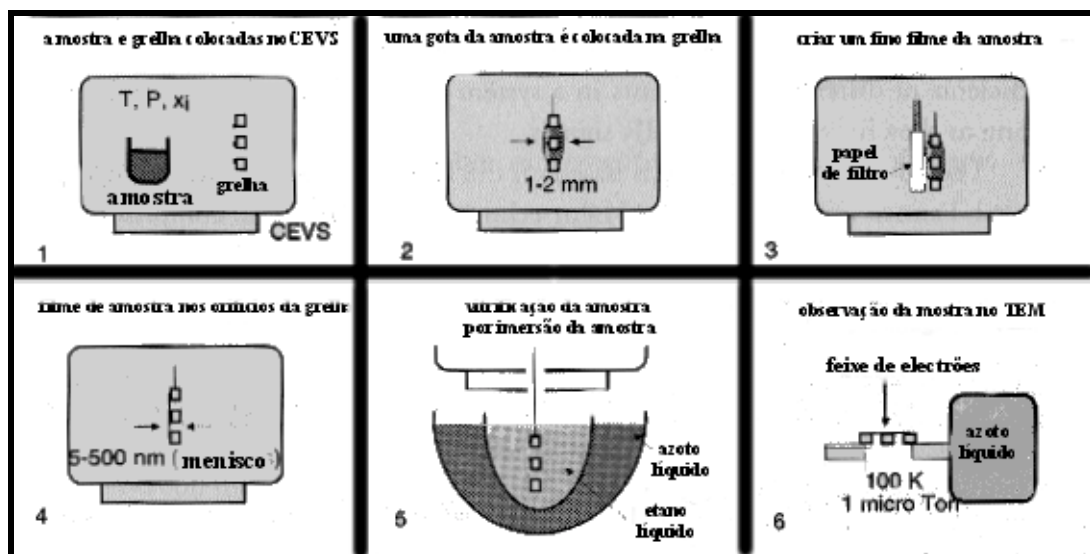


Figura II.13- Representação esquemática dos passos básicos de fixação e observação de uma amostra no microscópio de transmissão electrónica com criogenia (Cryo-TEM), redesenhado de <sup>60</sup>.



### III- RESULTADOS EXPERIMENTAIS

#### III.1- Síntese dos compostos cataniónicos

Tal como já foi referido, os tensioactivos cataniónicos foram sintetizados a partir de tensioactivos aniónicos e catiónicos, segundo os métodos de precipitação e/ou de extracção com solvente orgânico, dependendo da natureza dos tensioactivos de origem. Há necessidade de recorrer a uma extracção com solvente orgânico, quando, por dificuldades experimentais, não ocorre a precipitação do cataniónico ou não é possível remover os cristais por filtração.

Nos casos em que era muito pequena a quantidade de cataniónico obtido por filtração, foi necessário remover o restante tensioactivo que se encontrava disperso na solução aquosa através do solvente.

#### III.1.1- Observações gerais sobre o processo de síntese

Consoante os diversos tipos de tensioactivos, em especial a natureza das suas cabeças e a assimetria entre as caudas dos tensioactivos aniónico e catiónico, verificam-se diferentes comportamentos no processo de preparação dos cataniónicos.

As principais observações, relativamente à síntese dos tensioactivos cataniónicos, dizem respeito ao método de síntese, ao rendimento da reacção, à velocidade de formação dos cristais e à facilidade na extracção dos cristais. Estes dados estão resumidos na Tabela III.1.

**Tabela III.1- Principais características do comportamento dos compostos cataniónicos durante o processo de síntese**

Composto	C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>12</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub>
<b>Método de síntese</b>	Pre	Pre	Pre	Pre+Ext	Ext	Ext	Pre	Pre+Ext	Pre+Ext	Ext
<b>Rendimento da síntese</b>	E	E	M	M	M	B	E	M	E	B
<b>Desenvolvimento dos cristais</b>	R	R	L	L	L	L	R	R	M	M
<b>Velocidade de separação</b>	R	R	M	L	L	L	R	L	R	L

(Pre- síntese por precipitação; Ext- síntese por extracção; E- elevado; R- rápido; M- médio; B- baixo; L- lento)

Os tensoactivos cataniónicos contendo dodecilsulfato (SDS) são os que apresentaram melhores resultados, tanto a nível de rendimento como de grau de pureza. A reacção de precipitação destes compostos, na solução aquosa, começa logo após a adição dos dois tensoactivos iónicos. Caso sejam removidos os cristais obtidos por precipitação, consegue-se retirar o cataniónico disperso na solução aquosa, fazendo a extracção com o éter etílico.

Os tensoactivos cataniónicos preparados usando octilsulfato de sódio (SOS) têm um comportamento em tudo semelhantes aqueles em que se usou SDS.

Ao utilizar o decilcarboxilato de sódio (SDeC) na preparação dos tensoactivos cataniónicos, os resultados obtidos, tanto a nível de rendimento como de grau de pureza, são os mais baixos de todos os cataniónicos produzidos. A reacção de precipitação na solução aquosa é bastante lenta, podendo chegar a demorar semanas, o que conduz a uma maior contaminação dos cataniónicos preparados. Para evitar os problemas inerentes a um processo lento de precipitação, recorre-se à extracção por solvente; no entanto estes compostos são os que apresentam a maior quantidade de impurezas.

Constatou-se que o rendimento do processo de síntese dos cataniónicos depende dos tensoactivos aniónico e catiónico utilizados (do número e comprimento das cadeias e do tipo de cabeça hidrofílica). O rendimento aumenta com o número de caudas dos tensoactivos iónicos bem como com o seu comprimento. Deste modo as sínteses baseadas em SDS conduziram à obtenção de maior quantidade de composto relativamente ao SOS.

#### **III.1.2- Determinação do grau de pureza**

Para confirmar a existência dos cataniónicos e determinar o seu grau de pureza, foi necessário realizar experiências de microanálise elemental, absorção atómica e condutividade nas amostras preparadas.

##### ***III.1.2.1- Microanálise elemental***

Os valores médios percentuais de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre detectados pela microanálise elemental estão registados na Tabela III.2.

Tabela III.2- Valores percentuais de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre, calculados e determinados por microanálise elemental aos tensoactivos cataniónicos

Composto	% de C		% de H		% de N		% de S	
	Calculado	Valor médio obtido	Calculado	Valor médio obtido	Calculado	Valor médio obtido	Calculado	Valor médio obtido
C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	70.42	69.93	12.59	12.50	2.16	2.20	4.95	4.83
C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>	79.82	74.15	13.81	13.57	1.94	1.85		
C <sub>10</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	78.05	73.58	13.65	13.68	2.53	3.11		
C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub>	76.95	70.10	13.54	13.07	2.89	2.83		
C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>	72.66	72.29	12.28	13.29	1.84	2.07	4.22	4.40
C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	68.98	68.23	12.43	12.72	2.37	2.94	5.42	4.98
C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub>	66.74	65.75	12.17	12.38	2.68	3.02	6.14	5.81
C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub>	63.11	61.35	11.74	11.81	3.20	3.35	7.33	6.48

A técnica de microanálise permite uma apreciação do grau de pureza do composto. Ao existir uma substância estranha, os valores percentuais de cada elemento serão diferentes dos esperados, em especial os valores do carbono, uma vez que se trata do composto com maior percentagem mássica.

Caso os cataniónicos contenham alguma quantidade de contra-íões absorvidos, a percentagem mássica de carbono irá variar entre os valores abaixo tabelados (Tabela III.3), dependendo da quantidade de sal que foi arrastada durante a preparação dos compostos.

Tabela III.3- Efeito nos valores da microanálise elemental da contaminação com os contra-íões, nos compostos cataniónicos

Composto	C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>12</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub>	
	%C	Com sal	68.01	62.75	77.35	74.94	73.46	71.01	70.53	66.40	63.93
	Sem sal	70.42	65.67	79.82	78.05	76.95	75.12	72.66	68.98	66.74	63.11

Para se determinar exactamente a quantidade de contra-íões arrastados, utilizou-se a técnica de absorção atómica, com a qual se pode quantificar o sódio existente nos cataniónicos. Os valores percentuais de sódio obtidos, e a sua relação com a quantidade máxima de sódio que poderia existir (caso fosse arrastado todo o sódio), estão discriminados na Tabela III.4.

Tabela III.4- Quantidade de sódio nos compostos cataniônicos (determinada por absorção atômica)

Composto	C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub>
% mássica real de Na	0.070	0.432	1.632	0.203	1.533	0.286	0.290	0.356	0.729
% mássica máxima de Na	3.426	4.448	3.085	3.985	4.536	2.935	3.738	4.219	4.990
% de Na arrastado	2.04	9.71	52.89	5.08	33.79	9.76	7.77	8.43	14.62

A análise dos dados da absorção atômica do sódio revela que para alguns compostos a quantidade de sódio é muito elevada, em particular para o C<sub>10</sub>/C<sub>18</sub>C<sub>18</sub> onde foi arrastado aproximadamente 50% do sódio.

Para confirmar os valores percentuais de sódio, obtidos por absorção atômica, fez-se a determinação da condutividade de soluções aquosas dos cataniônicos, assumindo-se que esta é devida exclusivamente à presença de brometo de sódio. Foi medida a condutividade de soluções dos três cataniônicos mais abundantes (C<sub>12</sub>/C<sub>12</sub>C<sub>12</sub>, C<sub>10</sub>/C<sub>18</sub>C<sub>18</sub> e C<sub>8</sub>/C<sub>12</sub>C<sub>12</sub>), uma vez que se tratava apenas de confirmar os dados da absorção atômica. Os valores obtidos estão descritos na Tabela III.5.

Tabela III.5- Quantidade de sódio nos tensoactivos cataniônicos (determinada por condutividade)

Composto	C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>
% mássica real de Na	0.065	0.890	0.146
% mássica máxima de Na	3.426	3.085	3.738
% de Na arrastado	1.90	28.86	3.92

Como se pode constatar, existe uma discrepância entre os dados obtidos através das duas técnicas experimentais. Os valores de sódio determinados por condutividade são inferiores aos obtidos por absorção atômica, apesar de serem da mesma ordem de grandeza.

### III.1.2.2- Comentários à microanálise elemental

Através dos valores obtidos da composição percentual dos cataniônicos, pode constatar-se que os compostos contendo o grupo carboxilato têm composições distintas das esperadas, enquanto que os que possuem o grupo sulfato têm a composição esperada. A percentagem de carbono nos vários compostos é a mais afectada, pois trata-se do elemento mais abundante.



Os dados da Tabela III.5 parecem sugerir que a quantidade de contra-íões arrastados depende da natureza química do grupo aniónico. Os cataniónicos que contêm o grupo carboxilato têm maiores valores de contra-íões arrastados do que os que contêm o grupo sulfato. Já a assimetria entre as caudas dos tensoactivos iónicos (i.e. a diferença de solubilidade entre eles) não parece ter influência óbvia na contaminação por sal.

Durante a preparação dos cataniónicos, verificou-se que a existência dos carboxilatos tornava o processo de síntese muito mais lento e, como tal, sujeito a contaminações. As principais diferenças entre os tensoactivos aniónicos com grupo carboxilato e sulfato estão relacionadas com a polaridade e a afinidade de cada um deles com a água<sup>22</sup>.

Nos grupos carboxilatos ( $-\text{CO}^-_2$ ) existem ligações  $\pi$  das orbitais  $2p$ , tal como nos grupos carbonílicos. Contudo, existe uma carga negativa em cada oxigénio pelo que este grupo é um bom aceitador de hidrogénio. Os grupos sulfatos ( $-\text{OSO}^-_3$ ) também possuem oxigénios com carga negativa, mas provavelmente essa carga é inferior à dos carboxilatos. Apesar de não haver evidência experimental conclusiva, considera-se que os grupos carboxilato são melhores aceitadores de hidrogénio que os grupos sulfato.

Os resultados dos comportamentos de fase dos tensoactivos aniónicos sugerem que os carboxilatos são mais hidrofílicos que os sulfatos. A superioridade do carácter hidrofílico dos carboxilatos está claramente evidenciada no comportamento dos sabões. A interacção dos grupos carboxilatos com a água é suficientemente forte para ocorrer uma transferência de protão, com a formação de ácidos carboxílicos.

Com base nos factores acima apresentados, podem interpretar-se as diferenças dos resultados experimentais entre os cataniónicos que contêm o grupo carboxilato e o grupo sulfato. A maior percentagem de contra-íões arrastados nos cataniónicos com o grupo carboxilato poderá dever-se ao facto da polaridade da ligação C-O (carboxilato) ser superior à da ligação S-O (sulfato). A cinética lenta na reacção de precipitação entre o carboxilato e o amónio, comparativamente à reacção análoga entre o sulfato e o amónio, dever-se-á ao facto de simultaneamente o carboxilato reagir também com a água.

A quantidade de contra-íões arrastados durante o processo de síntese dos cataniónicos foi determinada através da absorção atómica e da condutividade, obtendo-se diferentes resultados para cada uma das técnicas. Esta diferença poderá dever-se ao facto de através da absorção atómica ser determinada directamente a quantidade de Na, enquanto que a condutividade determina a quantidade de NaBr (tendo-se, portanto, assumido a

### III- RESULTADOS EXPERIMENTAIS

---

equimolaridade dos dois contra-íões). A diferença entre os valores experimentais das duas técnicas poderá indicar que nos compostos  $C_{10}/C_{18}C_{18}$  e  $C_8/C_{12}C_{12}$  existirá um excesso de um dos contra-íões em relação ao outro (e portanto, excesso de “ião tensioactivo”). No caso do  $C_{12}/C_{12}C_{12}$ , existe concordância nos valores obtidos pelas duas técnicas pelo que se depreende haver o mesmo número de moles de Na e de Br.

### ***III.2- Comportamento termotrópico***

Para a detecção e caracterização estrutural das diferentes mesofases formadas pelos compostos cataniônicos, por efeito da temperatura, recorreu-se a diversas técnicas experimentais: a microscopia óptica de luz polarizada, a difracção de raios-X de pequeno ângulo e a calorimetria diferencial de varrimento.

A microscopia óptica permite a detecção de texturas anisotrópicas sob irradiação de luz polarizada e, também, a detecção de variações de viscosidade e birrefringência e a coexistência de texturas. Já a calorimetria permite uma clara detecção de transições de fase, através da curva da capacidade calorífica da amostra em função da temperatura.

O uso da difracção de raios-X permite, em princípio, uma caracterização estrutural da mesofase, uma vez que cada mesofase apresenta um padrão de difracção característico.

O estudo do mesomorfismo termotrópico resulta, assim, da utilização de técnicas experimentais complementares entre si.

#### **III.2.1- Estudos de calorimetria diferencial de varrimento**

Foram realizados estudos preliminares de calorimetria (DSC), na Universidade de Coimbra, que evidenciaram a formação de mesofases nos cataniônicos analisados. Os ensaios de análise térmica (DTA) realizados foram obtidos para uma velocidade de varrimento de 10°C/min.

Um estudo calorimétrico sistemático e mais aprofundado foi realizado na Universidade de Lund, onde foram analisados todos os compostos com um ciclo aquecimento/arrefecimento/re-aquecimento. Nestes estudos utilizou-se uma velocidade de varrimento de 3°C/min e um tempo de espera de 15 min, entre cada fase do ciclo.

##### ***III.2.1.1- Resultados experimentais - Termogramas***

Verifica-se pelos termogramas que o número de transições e a variação total da entalpia varia consoante se analisa o aquecimento, o arrefecimento ou o re-aquecimento. Ocorrem, para alguns casos, diferenças muito significativas nas variações totais de entalpia para o aquecimento e para o arrefecimento, podendo-se falar, assim, numa histerese

pronunciada para a generalidade destes compostos. Para alguns compostos, desaparecem alguns picos dos termogramas após o aquecimento inicial, enquanto que outros picos surgem a temperaturas mais baixas.

Os termogramas dos compostos, bem como as tabelas indicadoras das transições de fase, são apresentadas segundo o tipo de tensoactivo aniónico utilizado na síntese do cataniónico.

a) **Composto C<sub>12</sub>/C<sub>12</sub>C<sub>12</sub>**

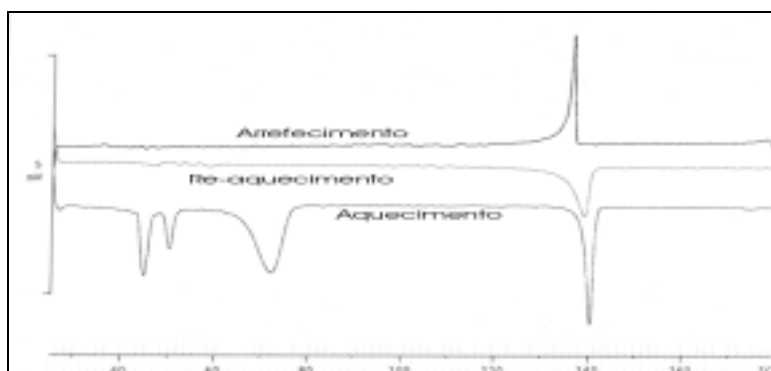


Figura III.1- Termograma do composto cataniónico C<sub>12</sub>/C<sub>12</sub>C<sub>12</sub> (25- 180°C, 3°C/min), com ciclo de aquecimento/arrefecimento/re-aquecimento.

A mesma amostra do tensoactivo cataniónico C<sub>12</sub>/C<sub>12</sub>C<sub>12</sub> foi analisada 2 vezes com um intervalo de tempo de 15 dias, para estudo da histerese no comportamento termotrópico do composto. Concluiu-se que o composto recupera o comportamento térmico original ao fim de algum tempo.

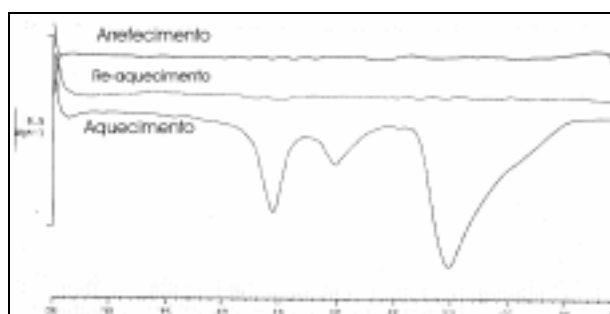


Figura III.2- Termograma da mesma amostra do composto C<sub>12</sub>/C<sub>12</sub>C<sub>12</sub> (25- 75°, 3°C/min), 15 dias após a análise inicial, com ciclo de aquecimento/arrefecimento/re-aquecimento.

Tabela III.6- Identificação da transições de fase para o composto cataniônico C<sub>12</sub>/C<sub>12</sub>C<sub>12</sub> com as correspondentes temperaturas e variações de entalpia e entropia envolvidas, obtidas do termograma

C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>		Transição <sup>a</sup>	T <sub>transição</sub>	ΔH <sub>transição</sub>	ΔH <sub>Total</sub>	ΔS <sub>transição</sub>	ΔS <sub>Total</sub>
			(°C)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol.K)	(J/mol.K)
1 <sup>a</sup> análise	Aquecimento	S→M1	44.5	8.9	62.1	27.9	174.8
		M1→M2	49.9	4.2		13.1	
		M2→M3	71.7	31.7		92.0	
		M3→L	139.9	17.3		41.8	
	Arrefecimento	L→M	136.6	-13.4	-13.4	-32.8	-32.8
Re-aquecimento	M→L	138.6	15.3	15.3	37.1	37.1	
2 <sup>a</sup> análise	Aquecimento	S→M1	44.2	8.9	41.4	27.9	126.2
		M1→M2	49.7	4.6		14.2	
		M2→M3	59.5	28.0		84.0	
	Arrefecimento	-----					
	Re-aquecimento	-----					

<sup>a</sup> S, M<sub>n</sub> e L designam respectivamente sólido, mesofase e líquido. Note-se que a atribuição de mesofase é tentativa nalguns casos.

b) Composto C<sub>12</sub>/C<sub>12</sub>

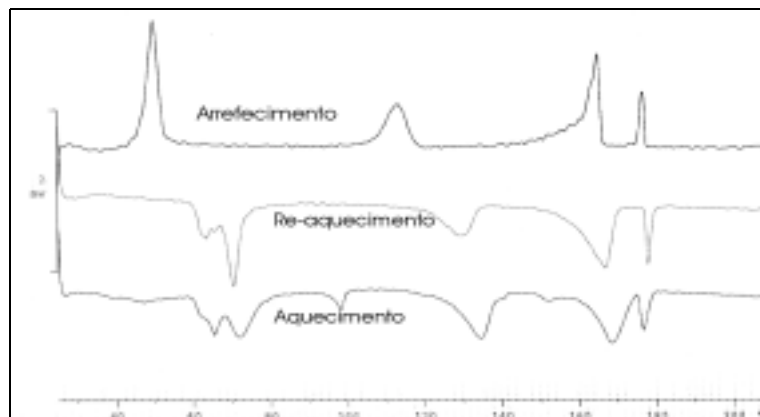


Figura III.3- Termograma do composto cataniônico C<sub>12</sub>/C<sub>12</sub> (25- 210°C, 3°C/min), com ciclo de aquecimento/arrefecimento/re-aquecimento.

Tabela III.7- Identificação da transições de fase para o composto cataniônico  $C_{12}/C_{12}$  com as correspondentes temperaturas e variações de entalpia e entropia envolvidas, obtidas do termograma

$C_{12}/C_{12}$	Transição <sup>a</sup>	$T_{\text{transição}}$	$\Delta H_{\text{transição}}$	$\Delta H_{\text{Total}}$	$\Delta S_{\text{transição}}$	$\Delta S_{\text{Total}}$
		(°C)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol.K)	(J/mol.K)
Aquecimento <sup>b</sup>	S→M <sub>1</sub>	65.3	4.6	34.6	13.5	87.5
	M <sub>1</sub> →M <sub>2</sub>	71.8	6.7		19.5	
	M <sub>2</sub> →M <sub>3</sub>	134.4	10.2		25.1	
	M <sub>3</sub> →M <sub>4</sub>	168.2	11.0		24.9	
	M <sub>4</sub> →L	176.6	2.1		4.6	
Arrefecimento	S→M <sub>1</sub>	50.4	-12.0	-32.0	-37.1	-84.6
	M <sub>1</sub> →M <sub>2</sub>	113.4	-6.7		-17.5	
	M <sub>2</sub> →M <sub>3</sub>	165.4	-11.1		-25.4	
	M <sub>3</sub> →L	176.9	-2.1		-4.6	
Re-aquecimento	S→M <sub>1</sub>	63.4	4.6	33.3	13.8	85.7
	M <sub>1</sub> →M <sub>2</sub>	70.2	8.6		25.2	
	M <sub>2</sub> →M <sub>3</sub>	129.25	6.4		16.0	
	M <sub>3</sub> →M <sub>4</sub>	166.61	11.7		26.7	
	M <sub>4</sub> →L	177.82	1.8		4.0	

<sup>a</sup> S, M<sub>n</sub> e L designam respectivamente sólido, mesofase e líquido. Note-se que a atribuição de mesofase é tentativa nalguns casos.

<sup>b</sup> Detecta-se um pico para  $T=98.3^{\circ}\text{C}$  com  $\Delta H_{\text{transição}}=1.2$  kJ/mol , atribuída à presença de água.

### c) Composto $C_{10}/C_{18}C_{18}$

O termograma deste composto apresenta picos na gama 25-200°C, sem que contudo estes sejam muito perceptíveis (Figura III.4). Apresenta-se também o estudo de DTA, no qual se podem confirmar essas transições (Figura III.5).

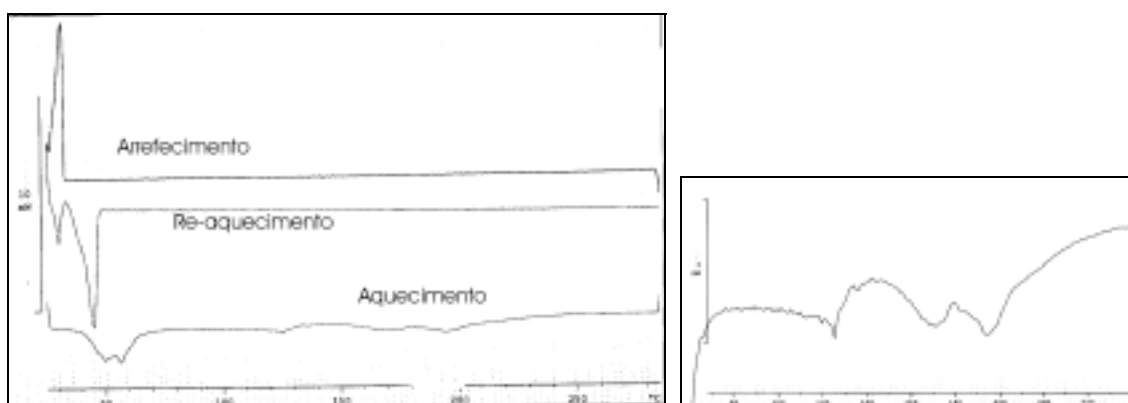


Figura III.4- Termograma composto  $C_{10}/C_{18}C_{18}$ , (25- 280°C, 3°C/min), com ciclo de aquecimento /arrefecimento /re-aquecimento e um detalhe do aquecimento entre os 80 e os 260°C.

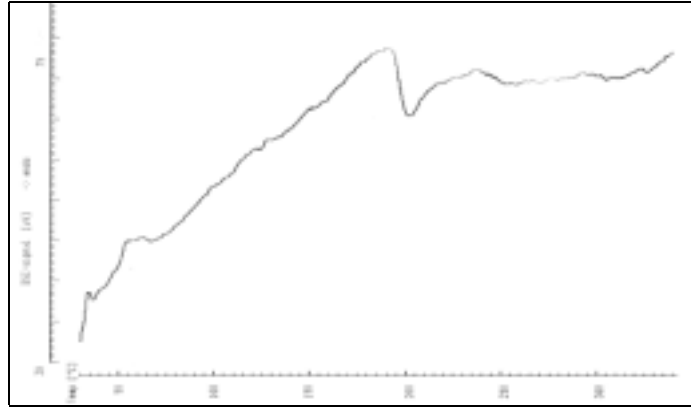


Figura III.5- DTA do aquecimento do tensoactivo  $C_{10}/C_{18}C_{18}$ , (30- 340°C, 10°C/min).

No termograma da Figura III.4, verifica-se um desvio para a esquerda dos picos do arrefecimento e re-aquecimento relativamente aos picos do aquecimento. De modo a avaliar o efeito da temperatura máxima atingida neste desvio, realizou-se outro termograma na gama 0-100°C. Verifica-se que o desvio dos picos aumenta com o aumento da temperatura máxima atingida.

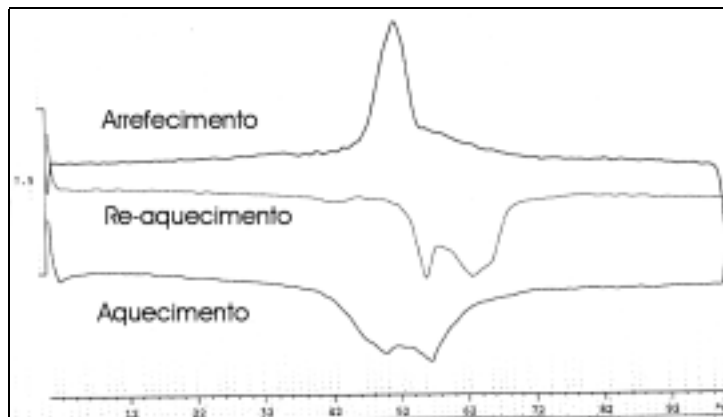


Figura III.6- Termograma do composto  $C_{10}/C_{18}C_{18}$ , (0- 100°C, 3°C/min), com ciclo de aquecimento /arrefecimento /re-aquecimento.

Tabela III.8- Identificação da transições de fase para o composto cataniónico  $C_{10}/C_{18}C_{18}$  com as correspondentes temperaturas e variações de entalpia e entropia envolvidas

$C_{10}/C_{18}C_{18}$		Transição <sup>a</sup>	$T_{\text{transição}}$ (°C)	$\Delta H_{\text{transição}}$ (kJ/mol)	$\Delta H_{\text{Total}}$ (kJ/mol)	$\Delta S_{\text{transição}}$ (J/mol.K)	$\Delta S_{\text{Total}}$ (J/mol.K)	
	Aquecimento	S→M1	49.5			52.0d		157.6d
		M1→M2	56.3					
			125					
M2→Lb		170						
Arrefecimento	M2→M1	51.7		-41.9		-129.0		
Re-aquecimento	S→M1	44.2c			38.8d		120.1d	
	M1→M2	55.5						

<sup>a</sup> S, Mn e L designam respectivamente sólido, mesofase e líquido. Note-se que a atribuição de mesofase é tentativa nalguns casos.

<sup>b</sup> As duas primeiras transições são claramente identificáveis em todos os estudos calorimétricos efectuados. Foram detectadas transições para temperaturas mais elevadas durante o aquecimento, as quais envolvem baixos valores de  $\Delta H$ .

<sup>c</sup> Antes desta transição detecta-se um pico fraco para  $T=42.5^{\circ}\text{C}$ , com  $\Delta H=0.85$  kJ/mol.

<sup>d</sup> Dado que nos termogramas os picos não estão completamente separados, não é possível determinar a variação de entalpia de cada transição sendo apenas possível determinar a  $\Delta H_{\text{Total}}$ . Para o cálculo da  $\Delta S_{\text{Total}}$  utilizou-se a média das temperaturas de cada pico.

#### d) Composto $C_{10}/C_{12}C_{12}$

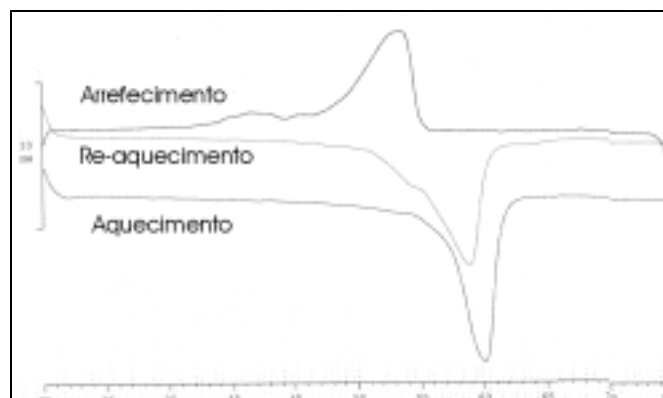

 Figura III.7- Termograma do composto  $C_{10}/C_{12}C_{12}$ , (25- 75°C, 3°C/min), com ciclo de aquecimento /arrefecimento /re-aquecimento.

 Tabela III.9- Identificação da transições de fase para o composto cataniónico  $C_{10}/C_{12}C_{12}$  com as correspondentes temperaturas e variações de entalpia e entropia envolvidas

$C_{10}/C_{12}C_{12}$		Transição <sup>a</sup>	$T_{\text{transição}}$ (°C)	$\Delta H_{\text{transição}}$ (kJ/mol)	$\Delta H_{\text{Total}}$ (kJ/mol)	$\Delta S_{\text{transição}}$ (J/mol.K)	$\Delta S_{\text{Total}}$ (J/mol.K)
	Aquecimento	S→L	58.5	34.1	34.1	102.9	102.9
	Arrefecimento	S→M	38.2	-1.6	-25.4	-5.3	-77.8
		M→L	54.7	-23.8		-72.6	
Re-aquecimento	S→L	57.7 b	35.0	35.0	105.8	105.8	

<sup>a</sup> S,  $M_n$  e L designam respectivamente sólido, mesofase e líquido. Note-se que a atribuição de mesofase é tentativa nalguns casos.

<sup>b</sup> Este pico aparenta conter duas transições.



e) Composto C<sub>10</sub>/C<sub>18</sub>

Este composto, à semelhança, do anterior, mostra que, à medida que aumenta a temperatura máxima, ocorre um desvio para a esquerda dos picos do arrefecimento e do re-aquecimento, bem como a diminuição do número de transições detectadas.

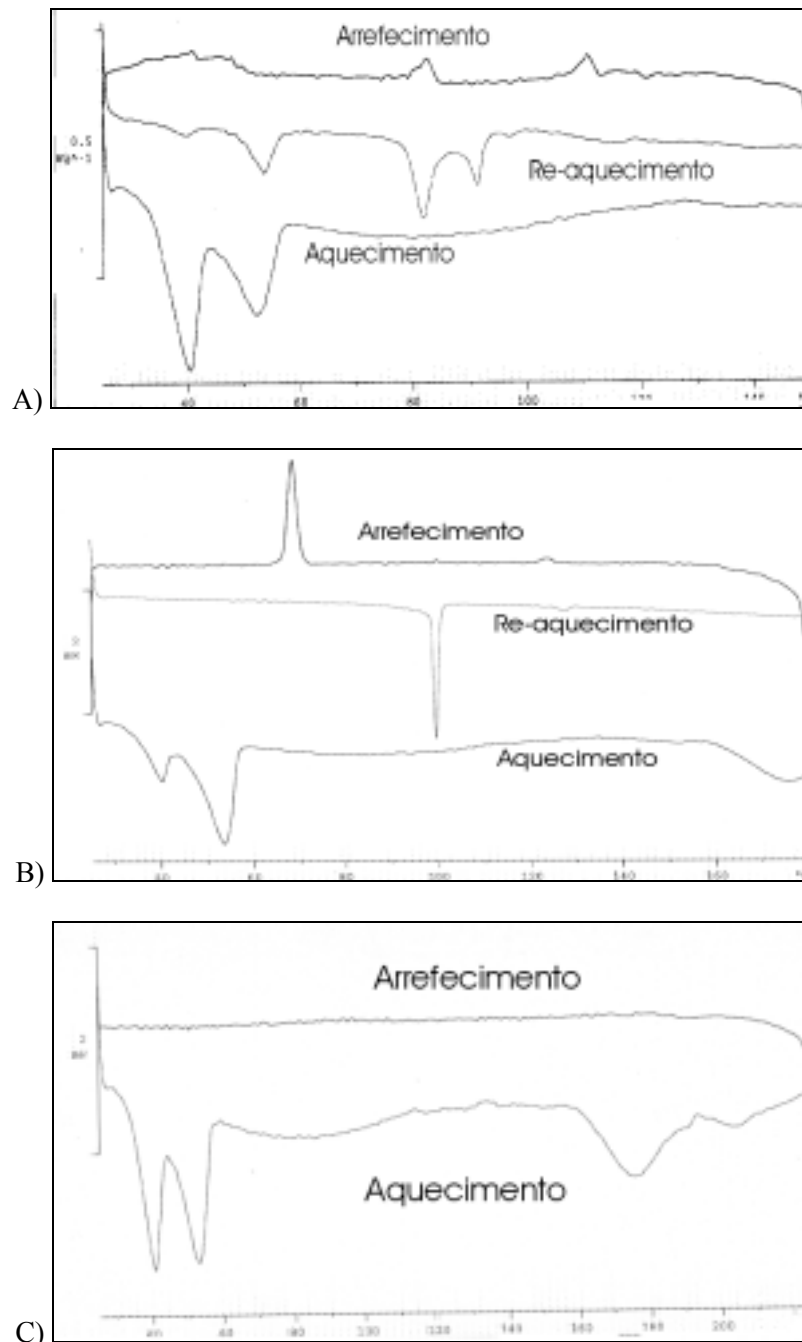


Figura III.8- Termogramas do tensoactivo C<sub>10</sub>/C<sub>18</sub>, com ciclo de aquecimento /arrefecimento /re-aquecimento: A) de 25- 150°C, a 3°C/min; B) de 25- 180°C, a 3°C/min; C) de 25- 225°C, a 3°C/min.

Tabela III.10- Identificação da transições de fase para o composto cataniônico  $C_{10}/C_{18}$  com as correspondentes temperaturas e variações de entalpia e entropia envolvidas

		Transição <sup>a</sup>	T <sub>transição</sub> (°C)	$\Delta H_{transição}$ (kJ/mol)	$\Delta H_{Total}$ (kJ/mol)	$\Delta S_{transição}$ (J/mol.K)	$\Delta S_{Total}$ (J/mol.K)
$C_{10}/C_{18}$	1 <sup>a</sup> análise (25 - 150°C)	Aquecimento	S→M <sub>1</sub>	40.0	19.5	44.6	62.3
			M <sub>1</sub> →M <sub>2</sub>	51.9	13.8		45.5
			M <sub>2</sub> →M <sub>3</sub>	57 - 133	11.2		30.6 <sup>b</sup>
		Arrefecimento	S→M <sub>1</sub>	41.1	-5.5	-8.7	-17.5
			M <sub>1</sub> →M <sub>2</sub>	82.4	-1.9		-5.2
			M <sub>2</sub> →M <sub>3</sub>	110.8	-1.4		-3.6
		Re-aquecimento	S→M <sub>1</sub>	39.7	1.0	15.8	3.2
			M <sub>1</sub> →M <sub>2</sub>	53.2	3.7		11.3
			M <sub>2</sub> →M <sub>3</sub>	81.5	7.9		22.2
			M <sub>3</sub> →M <sub>4</sub>	91.2	3.3		9.0
	2 <sup>a</sup> análise (25 - 180°C)	Aquecimento	S→M <sub>1</sub>	39.9	6.9	51.9	22.0
			M <sub>1</sub> →M <sub>2</sub>	53.0	19.4		59.3
M <sub>2</sub> →M <sub>3</sub>			57 - 138	9.3	25.1 <sup>b</sup>		
M <sub>3</sub> →M <sub>4</sub>			176.3	16.4	36.4		
Arrefecimento		M <sub>i</sub> →M <sub>j</sub>	69.1	-6.6	-6.6	-19.2	-19.2
Re-aquecimento		M <sub>i</sub> →M <sub>j</sub>	99.2 128 <sup>c</sup>	5.8	5.8	15.7	15.7
3 <sup>a</sup> análise (25 - 225°C)	Aquecimento	S→M <sub>1</sub>	40.2	15.2	69.6	48.40	
		M <sub>1</sub> →M <sub>2</sub>	52.6	15.2		46.6	
		M <sub>2</sub> →M <sub>3</sub>	58 - 114	10.3		28.8 <sup>b</sup>	
		M <sub>3</sub> →M <sub>4</sub>	175.2	21.3		47.5	
		M <sub>4</sub> →L	203.0	7.6		15.9	
	Arrefecimento	-----					
Re-aquecimento	-----						

<sup>a</sup> S, M<sub>n</sub> e L designam respectivamente sólido, mesofase e líquido. Note-se que a atribuição de mesofase é tentativa nalguns casos.

<sup>b</sup> Para o cálculo da variação de entropia destas transições utiliza-se a temperatura média entre os limites do pico.

<sup>c</sup> Esta transição é muito pequena, com valores de variação de entalpia desprezáveis.

#### f) Composto C<sub>8</sub>/C<sub>18</sub>C<sub>18</sub>

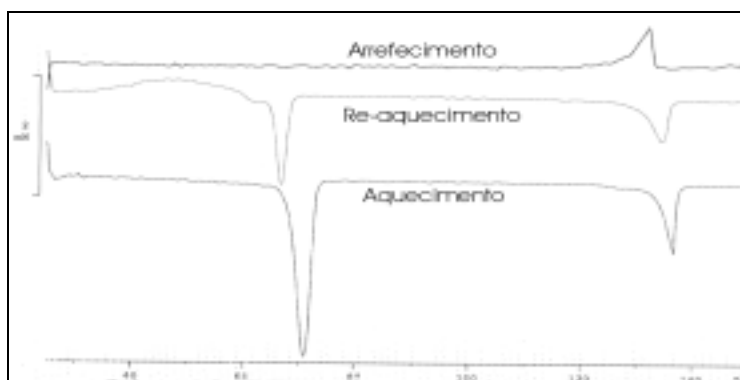

 Figura III.9 Termograma do tensoactivo C<sub>8</sub>/C<sub>18</sub>C<sub>18</sub> (25- 150°C, 3°C/min), com ciclo de aquecimento /arrefecimento /re-aquecimento.

Tabela III.11 Identificação da transições de fase para o composto cataniônicos  $C_8/C_{18}C_{18}$  e as correspondentes temperaturas e variações de entalpia e entropia envolvidas

$C_8/C_{18}C_{18}$	Transição <sup>a</sup>	$T_{\text{transição}}$	$\Delta H_{\text{transição}}$	$\Delta H_{\text{Total}}$	$\Delta S_{\text{transição}}$	$\Delta S_{\text{Total}}$
		(°C)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol.K)	(J/mol.K)
Aquecimento	S→M1	70.4	58.9	77.6	171.6	217.2
	M1→L	136.4	18.7		45.6	
Arrefecimento	L→M1	132.3	-14.1	-14.1	-34.8	-34.8
Re-aquecimento	S→M1	66.6	21.0	37.2	62.0	101.8
	M1→L	134.3	16.2		39.7	

<sup>a</sup> S, M<sub>n</sub> e L designam respectivamente sólido, mesofase e líquido. Note-se que a atribuição de mesofase é tentativa nalguns casos.

g) Composto  $C_8/C_{12}C_{12}$

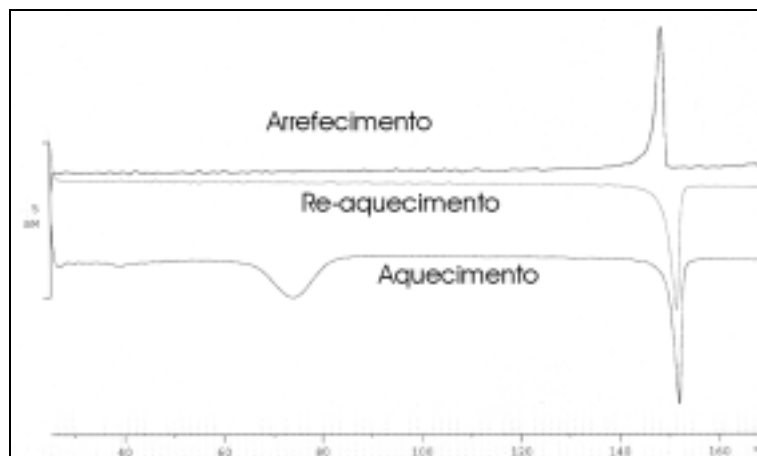

 Figura III.10- Termograma do composto  $C_8/C_{12}C_{12}$  (25- 170°C, 3°C/min), com ciclo de aquecimento /arrefecimento /re-aquecimento.

 Tabela III.12- Identificação da transições de fase para o composto cataniônico  $C_8/C_{12}C_{12}$  com as correspondentes temperaturas e variações de entalpia e entropia envolvidas

$C_8/C_{12}C_{12}$	Transição <sup>a</sup>	$T_{\text{transição}}$	$\Delta H_{\text{transição}}$	$\Delta H_{\text{Total}}$	$\Delta S_{\text{transição}}$	$\Delta S_{\text{Total}}$
		(°C)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol.K)	(J/mol.K)
Aquecimento	S→M1	73.9 b	20.6	38.7	59.3	102.0
	M1→L	151.3	18.1		42.7	
Arrefecimento	M1→L	149.2	-16.9	-16.9	-40.0	-40.0
Re-aquecimento	M1→L	151.0	17.0	17.0	40.2	40.2

<sup>a</sup> S, M<sub>n</sub> e L designam respectivamente sólido, mesofase e líquido. Note-se que a atribuição de mesofase é tentativa nalguns casos.

<sup>b</sup> Antes desta transição, regista-se um pico fraco para T=39°C, com  $\Delta H_{\text{transição}} = -0.4\text{kJ/mol}$ .

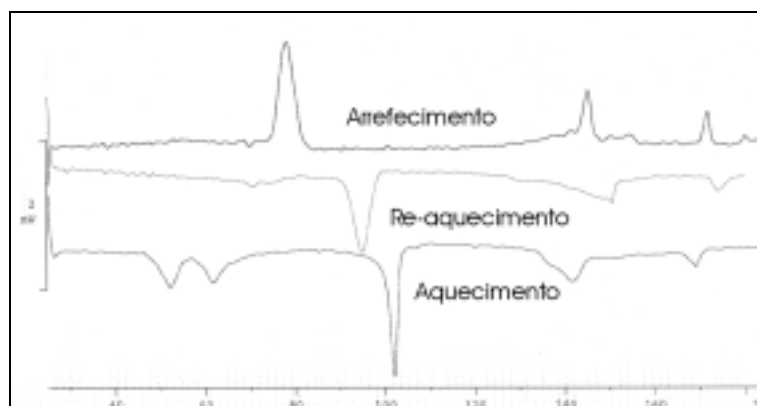
h) Composto C<sub>8</sub>/C<sub>18</sub>


Figura III.11- Termograma do composto C<sub>8</sub>/C<sub>18</sub>, (25- 185°C, 3°C/min), com ciclo de aquecimento /arrefecimento /re-aquecimento.

Tabela III.13- Identificação da transições de fase para o composto cataniônico C<sub>8</sub>/C<sub>18</sub> com as correspondentes temperaturas e variações de entalpia e entropia envolvidas

C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub>	Transição <sup>a</sup>	T <sub>transição</sub>	ΔH <sub>transição</sub>	ΔH <sub>Total</sub>	ΔS <sub>transição</sub>	ΔS <sub>Total</sub>
		(°C)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol.K)	(J/mol.K)
Aquecimento	S→M1	52.0	4.4		13.6	
	M1→M2	61.6	2.6		7.9	
	M2→M3	101.7	11.2	26.7	30.0	71.4
	M3→M4	141.2	6.9		16.8	
	M4→L	168.87	1.4		3.2	
Arrefecimento	S→M1	78.5	-12.4		-35.4	
	M1→M2	145.3	-9.5	-23.5	-22.7	-61.5
	M2→L	171.87	-1.6		-3.5	
Re-aquecimento	S→M1	70.9	2.6		7.6	
	M1→M2	94.6	10.2	25.3	27.9	64.6
	M2→M3	150.3	11.0		25.9	
	M3→L	173.8	1.5		3.3	

<sup>a</sup> S, M<sub>n</sub> e L designam respectivamente sólido, mesofase e líquido. Note-se que a atribuição de mesofase é tentativa nalguns casos.

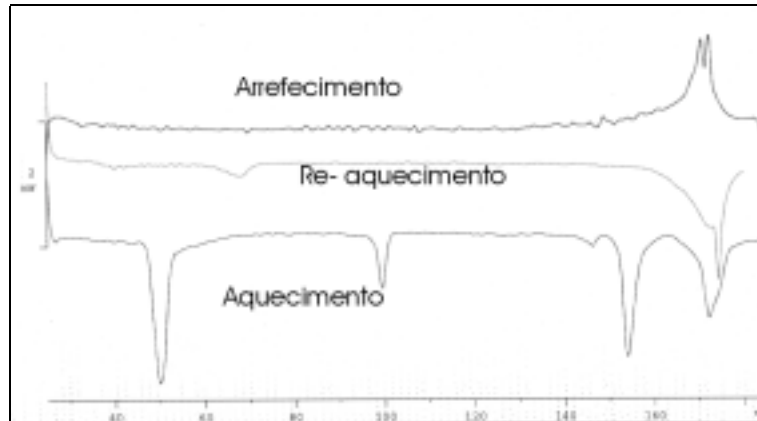
i) Composto C<sub>8</sub>/C<sub>12</sub>

Figura III.12- Termograma do tensoactivo C<sub>8</sub>/C<sub>12</sub>, (25- 185°C, 3°C/min), com ciclo de aquecimento /arrefecimento /re-aquecimento.

Tabela III.14- Identificação da transições de fase para o composto cataniónico C<sub>8</sub>/C<sub>12</sub> com as correspondentes temperaturas e variações de entalpia e entropia envolvidas

		Transição <sup>a</sup>	T <sub>transição</sub> (°C)	ΔH <sub>transição</sub> (kJ/mol)	ΔH <sub>Total</sub> (kJ/mol)	ΔS <sub>transição</sub> (J/mol.K)	ΔS <sub>Total</sub> (J/mol.K)
C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub>	Aquecimento	S→M1	49.6	13.9		43.2	
		M1→M2	99.3 <sup>b</sup>	3.0		8.2	
		M2→M3	146.3	0.7	36.7	1.5	96.6
		M3→M4	153.6	9.4		22.1	
		M4→L	171.9	9.6		21.7	
	Arrefecimento	M→L	172.6 <sup>c</sup>	-12.1	-12.1	-27.2	-27.2
	Re-aquecimento	S→M	68.0 <sup>d</sup>	1.6	15.5	5.2	36.3
		M→L	173.9 <sup>c</sup>	13.4		30.1	

<sup>a</sup> S, M<sub>n</sub> e L designam respectivamente sólido, mesofase e líquido. Note-se que a atribuição de mesofase é tentativa nalguns casos.

<sup>b</sup> Esta transição poderá estar relacionada com a existência de alguma água no composto.

<sup>c</sup> Os picos correspondentes a estas transições aparentam ser dois picos muito juntos.

<sup>d</sup> Antes desta transição detectam-se alguns picos muito fracos no termograma em especial para a T=40.0°C, com ΔH<sub>transição</sub>= 0.3 kJ/mol.

### III.2.1.2- Sumário dos resultados da calorimetria

Os diferentes dados obtidos por DSC – número e temperaturas das transições de fase; parâmetros termodinâmicos – e sua relação com a estrutura molecular do tensoactivo serão seguidamente analisados.

Os termogramas evidenciam uma histerese no comportamento térmico dos tensoactivos cataniónicos, verificando-se o desaparecimento de picos ou o seu desvio para a esquerda, com a consequente alteração das variações de entalpia (Tabela III.15).

Os dados parecem sugerir que o grau de histerese aumenta com o aumento da

### III- RESULTADOS EXPERIMENTAIS

temperatura máxima a que o composto foi submetido durante o estudo calorimétrico. Este facto pode ser observado após análise dos termogramas realizados até diferentes temperaturas para os compostos  $C_{10}/C_{18}$  e  $C_{10}/C_{18}C_{18}$ .

Apenas alguns compostos apresentam termogramas cujas linhas de aquecimento e arrefecimento são semelhantes. É o caso dos compostos  $C_{12}/C_{12}$ ,  $C_8/C_{18}$ ,  $C_{10}/C_{12}C_{12}$  e  $C_{10}/C_{18}C_{18}$ , apesar de só os dois primeiros apresentarem valores de variação total de entalpia ( $\Delta H_{Total}$ ) e de variação total de entropia ( $\Delta S_{Total}$ ) semelhantes para o aquecimento e arrefecimento (Tabela III.16).

**Tabela III.15- Número de transições de fase dos compostos cataniónicos identificadas por DSC**

Composto		$C_{12}/C_{12}C_{12}$	$C_{12}/C_{12}$	$C_{10}/C_{18}C_{18}$	$C_{10}/C_{12}C_{12}$	$C_{10}/C_{18}$	$C_8/C_{18}C_{18}$	$C_8/C_{12}C_{12}$	$C_8/C_{18}$	$C_8/C_{12}$
N.º de transições identificadas	Aquecimento	4	5	5	2	5	2	2	5	5
	Arrefecimento	1	4	1	2	2	1	1	3	2
	Re-aquecimento	1	5	2	2	2	2	1	4	3

**Tabela III.16- Valores da variação total da entalpia e entropia para os vários tensoactivos cataniónicos, obtidas durante o aquecimento e o arrefecimento dos compostos**

Composto		$C_{12}/C_{12}C_{12}$	$C_{12}/C_{12}$	$C_{10}/C_{18}C_{18}$	$C_{10}/C_{12}C_{12}$	$C_{10}/C_{18}$	$C_8/C_{18}C_{18}$	$C_8/C_{12}C_{12}$	$C_8/C_{18}$	$C_8/C_{12}$
$\Delta H_{Total}$ (kJ/mol)	aquecimento	62,1	34,6	51,9	34,1	69,6	77,7	38,7	26,5	33,6
	arrefecimento	-13,4	-32,0	-41,9	-25,4	a	-14,1	-16,9	-23,5	-12,1
$\Delta S_{Total}$ (J/mol.K)	aquecimento	174,8	87,5	157,6	102,9	186,8	217,2	102,1	71,43	96,6
	arrefecimento	-32,7	-84,6	-129,0	-77,8	a	-34,8	-40,0	-61,5	-25,2

<sup>a</sup> No termograma deste composto apenas se verificam alterações no aquecimento, pelo que não é possível obter parâmetros termodinâmicos para o arrefecimento.

Os dados parecem indicar que esta histerese no comportamento térmico se deve ao facto da recuperação da estrutura original dos compostos, após o aquecimento inicial até à fusão completa, ser bastante lenta. Este facto é confirmado pelos termogramas do  $C_{12}/C_{12}C_{12}$  realizados com um intervalo de 15 dias, nos quais se verifica a existência de picos muito semelhantes, ainda que ligeiramente desfasados da sua localização original.

Este intervalo de tempo necessário para que o composto retorne à sua estrutura

original varia de composto para composto. Não foi efectuada uma pesquisa detalhada do efeito de histerese, mas, dado que para alguns dos compostos não ocorrem diferenças significativas entre os diferentes ciclos, poder-se-á concluir que o período de 15 minutos usado foi suficiente para aquele processo. No caso do  $C_{12}/C_{12}C_{12}$ , seria necessário um intervalo de tempo não inferior a 15 dias.

A hipótese de que a histerese poderia ter resultado da ocorrência de degradação do tensioactivo devido ao aquecimento encontra-se afastada. Durante os estudos calorimétricos, verifica-se que a transição entre a última mesofase e a fase líquida ocorre em todos os compostos, em todas as fases do ciclo. É de prever que, a ter havido degradação do composto, com formação de novas substâncias após o aquecimento, haveria alterações significativas no termograma (por ex., extinção de picos e/ou aparecimento de novos picos).

Dadas as discrepâncias dos dados termodinâmicos nas diferentes fases do ciclo, nos estudos calorimétricos apenas se usaram os valores relativos aos aquecimentos.

### ***III.2.1.3- Discussão dos resultados da calorimetria***

Os principais pontos de discussão dos estudos calorimétricos, são as temperaturas de transição, entre o estado sólido e o estado líquido, e os valores dos parâmetros termodinâmicos analisados.

#### **a) Temperaturas de transição**

A temperatura de transição obtida através da calorimetria é definida a partir do pico respeitante a essa transição. O número de transições de fase que foram detectadas para cada composto figuram na Tabela III.15.

Devido à histerese pronunciada nas transições registadas em cada fase da análise termodinâmica, foram apenas utilizados os valores correspondentes às transições detectadas no aquecimento inicial.

As diferentes temperaturas em que ocorrem as transições de fase, estão representadas no gráfico seguinte (Figura III.13):

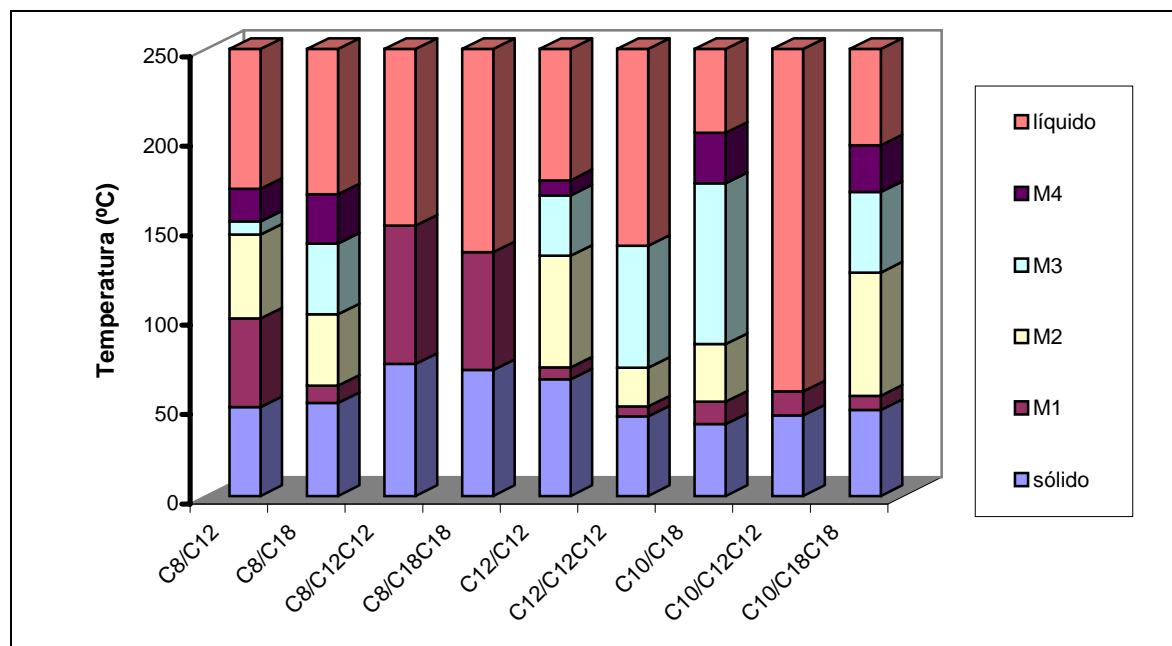


Figura III.13- Transições dos tensoactivos cataniónicos entre a fase sólida e a fase líquida ( $M_i$  designa a mesofase  $i$ , é de notar que a atribuição é tentativa nalguns casos)

A representação gráfica das temperaturas de transição, em função do número de carbonos de cada tensoactivo cataniónico, poderá permitir a observação de uma série de tendências (Figura III.14).

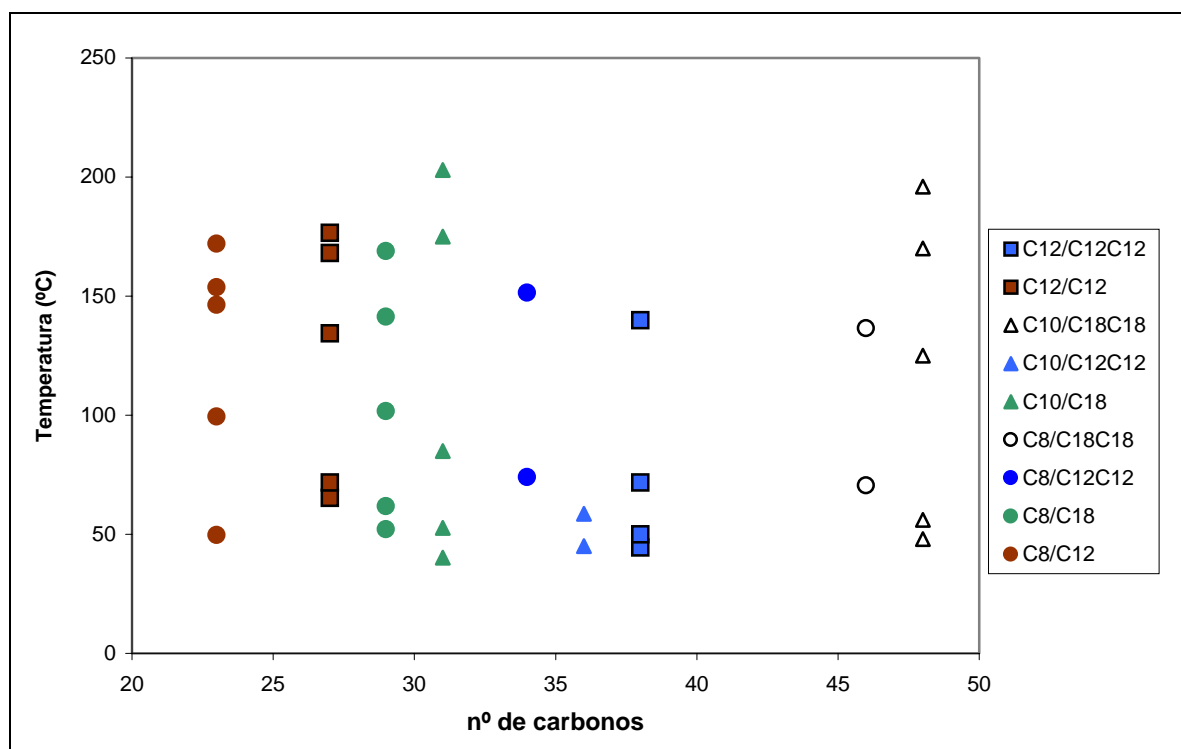


Figura III.14- Temperaturas de transição entre os estados sólido e o líquido dos compostos cataniónicos preparados, em função do número de carbonos de cada um deles.



O gráfico anterior pode ser dividido de modo a ver-se o efeito da existência de um grupo sulfato ou carboxilato, quanto à transição entre o estado sólido e o líquido. Para melhor visualizar a transição entre o estado sólido e o líquido, do gráfico anterior apenas se retiram a primeira e a última temperatura de transição. No primeiro gráfico, apenas se incluem os cataniônicos que possuem um grupo sulfato; no segundo gráfico apresentam-se os compostos que possuem o grupo carboxilato (Figura III.15).

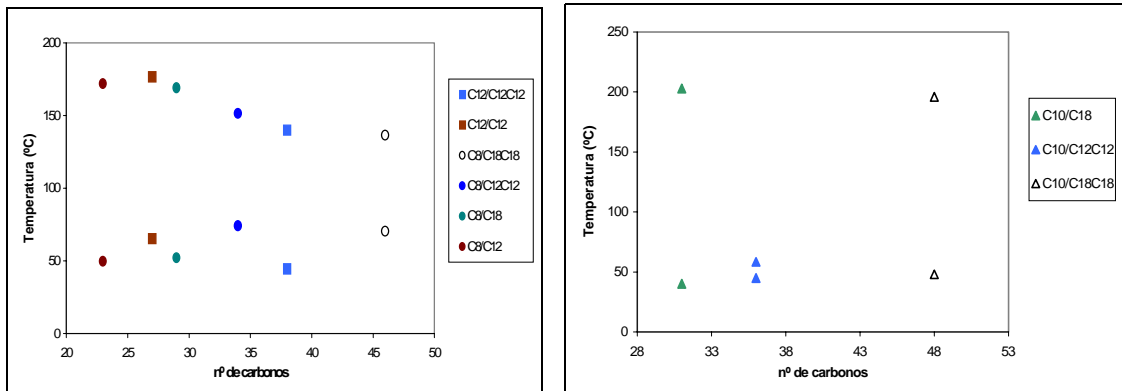


Figura III.15- Intervalo de temperatura das mesofases, dos cataniônicos com grupos sulfato e carboxilato, em função do número de carbonos de cada um deles.

### *Discussão das temperaturas de transição*

A análise dos dados permite constatar que os tensoactivos cataniônicos apresentam diferentes comportamentos, relativamente a:

- i. Número de mesofases entre a fase sólida e a fase líquida.
- ii. Intervalo de temperatura entre a fase sólida e a fase líquida (intervalo de fusão).
- iii. Temperatura da transição entre o sólido e a primeira mesofase.

Relativamente ao número de transições de fase, poder-se-á afirmar que o número de transições parece variar com o número total de caudas do cataniónico. Assim, quanto maior o número de caudas, menor parecer ser o número de transições registadas, i.e., menos rico será o comportamento termotrópico. Esta relação verifica-se para todos os tensoactivos preparados a partir do SDS e do SOS, tal como se pode constatar com o  $C_8/C_{12}$  e o  $C_8/C_{12}C_{12}$ , que têm 5 e 2 transições respectivamente. Apenas o  $C_{10}/C_{18}C_{18}$  parece não seguir completamente esta tendência ao apresentar 5 transições de fase, tal como o  $C_{10}/C_{18}$ , embora apresente um valor entálpico total de fusão bastante inferior ao do  $C_{10}/C_{18}$ .

Não parece haver relação entre a simetria de comprimento das cadeias

hidrocarbonadas e o número de transições de fase. Assim, quer compostos de elevada simetria como  $C_{12}/C_{12}$ , quer compostos bastante assimétricos, tal como  $C_8/C_{18}$ , apresentam comportamento térmico bastante rico.

A relação observada entre o número de caudas e o número de transições poderá estar associada à forma geométrica das moléculas de cataniónico, a qual se reflecte no valor do parâmetro PCE. Os compostos cataniónicos com duas caudas simples de igual comprimento, tal como  $C_{12}/C_{12}$ , apresentam um  $PCE \cong 1$  (curvatura espontânea  $H_0 \approx 0$ , para agregados liotrópicos) à semelhança dos tensoactivos de dupla cadeia (ex.: lecitina e DDAB). O aumento do número de cadeias conduz ao aumento do PCE, dado o efeito conjunto de aumento de  $V_c$  e diminuição de  $a_o$  para o par cataniónico ( $H_0 < 0$  em agregados liotrópicos).

Os dados experimentais parecem indicar que os compostos, cuja forma geométrica se aproxime mais de um cilindro ( $PCE = 1$ ), poderão organizar-se num maior número de arranjos estruturais mesofásicos, comparativamente às substâncias cuja forma se aproxime da de uma cone invertido ( $PCE > 1$ ). Isto poderá dever-se à maior facilidade de empacotamento das cadeias hidrocarbonadas na mesofase, no caso de moléculas “cilíndricas”, e à possibilidade de uma perturbação de ordem gradual. A perturbação no empacotamento será maior para moléculas de geometria cónica e como tal estruturas mesofásicas mais facilmente poderão transitar para a fase líquida isotrópica e desordenada.

O intervalo de temperatura de fusão ( $\Delta T_{\text{fusão}}$ ) dos cataniónicos varia em função do tipo de tensoactivos iónicos utilizados. Para os tensoactivos cataniónicos que possuem o grupo sulfato, o  $\Delta T_{\text{fusão}}$  aparenta diminuir, quer com o aumento do número total de carbonos do composto quer, mais especificamente, com o aumento do número total de caudas do tensoactivo.

Os tensoactivos cataniónicos que contêm o grupo carboxilato, parecem não denotar qualquer relação entre o  $\Delta T_{\text{fusão}}$  e o número de carbonos. Mesmo não considerando os dados relativos ao  $C_{10}/C_{12}C_{12}$ , o comportamento não seria idêntico ao descrito no ponto anterior.

A primeira transição dos cataniónicos apresenta as seguintes dependências: nos compostos preparados com o octilsulfato de sódio (SOS) e o decilcarboxilato de sódio (SDeC), verifica-se um aumento da temperatura da primeira transição com o aumento do número total de carbonos, bem como com o aumento do número total de caudas do

cataniónico. Os tensoactivos cataniónicos preparados com o dodecilsulfato de sódio (**SDS**) aparentam mostrar um comportamento oposto ao descrito anteriormente.

Os dados experimentais parecem sugerir, que quanto maior é o número de caudas e de carbonos, maior é a quantidade de energia necessária para a perturbação do estado sólido (devido ao aumento das interações de van der Waals das cadeias). No entanto, a transição até à fase líquida ocorre envolvendo um menor intervalo de temperatura. É relevante salientar aqui que este padrão de comportamento é muito semelhante ao verificado em estudos termotrópicos de carboxilatos metálicos<sup>12,92,93</sup>, compostos que apresentam em comum com os cataniónicos o facto das interações electrostáticas ao nível das cabeças polares serem determinantes.

### b) Parâmetros termodinâmicos

O estudo calorimétrico dos cataniónicos foi feito através de um ciclo de aquecimento/arrefecimento/re-aquecimento, pelo que foram obtidos três valores de variação total da entalpia ( $\Delta H$ ) e de variação total de entropia ( $\Delta S$ ) para cada composto. Nos estudos termodinâmicos apenas se usaram os valores resultantes do primeiro aquecimento, tal como havia sido referido no ponto anterior.

A fusão dos cataniónicos envolve uma desorganização ou fusão das longas cadeias alifáticas. Pode constatar-se que as variações totais, de entalpia ( $\Delta H_{total}$ ) e de entropia ( $\Delta S_{total}$ ), aumentam com o aumento do número de grupos metileno ( $n_{met}$ ) que os cataniónicos contenham nas caudas. Os grupos metileno dos cataniónicos estudados encontram-se na Tabela II.17.

**Tabela III.17- Número de carbonos e grupos metileno dos tensoactivos cataniónicos**

Composto	C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub>
N.º de grupos metileno nas caudas <sup>a</sup>	36	24	45	33	27	44	32	26	20

<sup>a</sup> Foram contabilizados os grupos metil ( $-CH_3$ ) da extremidade das cadeias alquílicas.

### III- RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Pode assim analisar-se a dependência de  $\Delta H_{\text{total}}$  e de  $\Delta S_{\text{total}}$  com o número de grupos metileno das suas caudas ( $n_{\text{met}}$ ), para cada composto individualmente (Tabela III.18) ou para um conjunto de compostos semelhantes.

Ao estudar cada composto individualmente, pode obter-se um valor aproximado da variações de entalpia e de entropia de fusão por grupo metileno,  $\Delta H_f/\text{CH}_2$  e  $\Delta S_f/\text{CH}_2$ , respectivamente. Os valores assim obtidos são apenas aproximativos, mas permitem retirar algumas conclusões quanto ao processo de fusão destes tensoactivos, em especial comparativamente com a fusão de cadeias alifáticas simples.

**Tabela III.18- Variação da entalpia e da entropia em função do número de grupos metilenos de cada composto cataniónico**

Composto	C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub>
$\Delta H_f/\text{CH}_2$ (kJ/mol)	1.7	1.4	1.2	1.0	2.6	1.8	1.2	1.0	1.7
$\Delta S_f/\text{CH}_2$ (J/mol.K)	4.6	3.7	3.5	3.1	6.9	4.9	3.2	2.8	4.8

De modo a serem avaliadas quer a contribuição das cadeias quer a das “cabeças” iónicas dos tensoactivos cataniónicos para o processo de fusão, é necessário ajustar pelo método de regressão linear todos os valores de  $\Delta H_{\text{total}}$  e de  $\Delta S_{\text{total}}$  de cada composto em função de  $n_{\text{met}}$  (Tabelas III. 19-21 e Figuras III.16-17).

Nas equações que relacionam a  $\Delta H$  com o  $n_{\text{met}}$ , o declive indica a variação de entalpia de fusão por grupo metileno,  $\Delta H_f^*/\text{CH}_2$ , enquanto que a ordenada na origem reflecte a quantidade de calor libertado ou absorvido e que não é resultante das caudas ( $\Delta H_{n=0}$ ). O estudo termodinâmico realizado, utilizando as variações de entropia de transição dos cataniónicos, fornece das suas equações o  $\Delta S_f^*/\text{CH}_2$  e o  $\Delta S_{n=0}$ <sup>a</sup>.

Ao utilizar as entalpias e entropias de todos os compostos não se obtém uma boa correlação, o que poderá estar directamente relacionado com a existência de diferenças significativas no tipo de “cabeças” iónicas envolvidas e no grau de pureza dos diferentes tensoactivos.

<sup>a</sup> Para distinguir as variações de entalpia por grupo metileno para os casos dos tensoactivos analisados isoladamente e em grupo, é usado (\*) neste último caso.

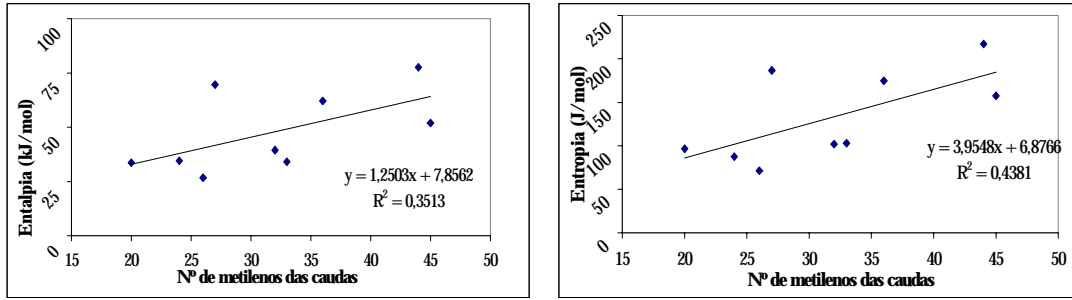


Figura III.16- Variação total da entalpia e da entropia dos cataniônicos sintetizados, em função do número de grupos metileno das caudas de cada composto.

Tabela III.19 Relação entre as entalpias e as entropias de transição de fase, para todos os cataniônicos

Compostos			$\Delta H^*_{T/CH_2}$ (kJ/mol)	$\Delta H_{n=0}$ (kJ/mol)	$\Delta S^*_{T/CH_2}$ (J/mol.K)	$\Delta S_{n=0}$ (J/mol.K)
$C_{12}/C_{12}C_{12}$ $C_{12}/C_{12}$	$C_{10}/C_{18}C_{18}$ $C_{10}/C_{12}C_{12}$ $C_{10}/C_{18}$	$C_8/C_{18}C_{18}$ $C_8/C_{12}C_{12}$ $C_8/C_{18}$ $C_8/C_{12}$	1.3	7.8	4.0	6.9

Contudo, é possível obter melhores resultados, ao analisar apenas os cataniônicos que partilham determinadas características (tipo de cabeça iônica, número de caudas, comprimento das caudas, etc.).

Ao analisar apenas os compostos contendo o grupo sulfato obtêm-se os seguintes resultados.

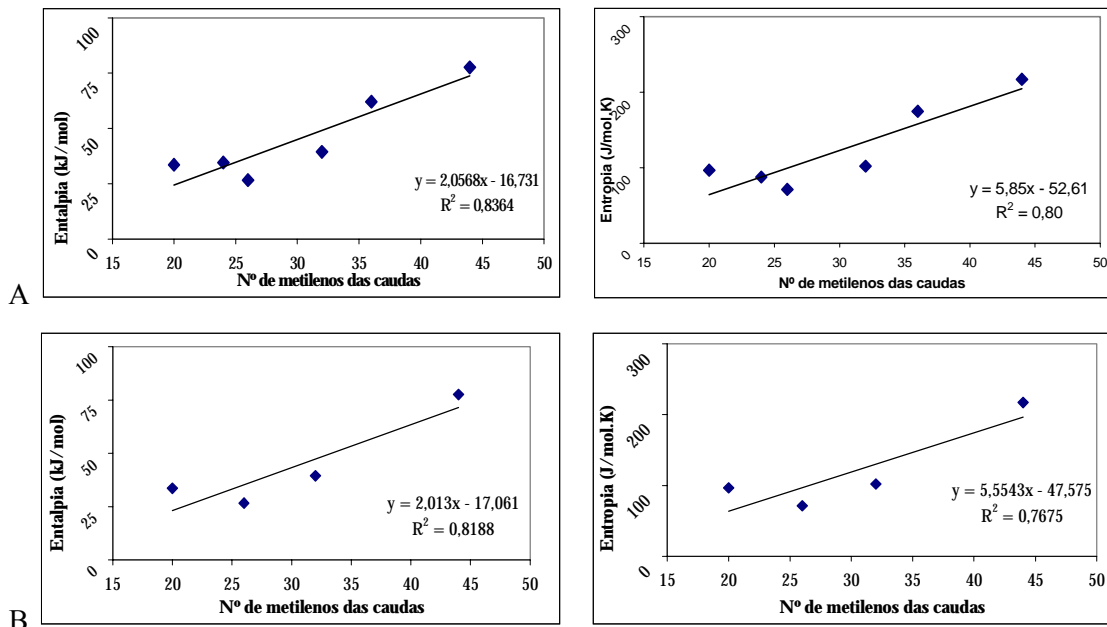


Figura III.17 Variação total da entalpia e da entropia (A) e todos os cataniônicos que possuem grupo sulfato e (B) dos cataniônicos que possuem octilsulfato, em função do número de grupos metileno de cada composto.

**Tabela III.20- Relação entre as entalpias e entropias de transição de fase, para os cataniônicos contendo grupo sulfato**

Compostos		$\Delta H_{\neq}^*/\text{CH}_2$ (kJ/mol)	$\Delta H_{n=0}$ (kJ/mol)	$\Delta S_{\neq}^*/\text{CH}_2$ (J/mol.K)	$\Delta S_{n=0}$ (J/mol.K)
C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub> C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>	2.1	-16.7	5.9	-52.6
	C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>				
	C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub>				
	C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub>				
C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub> C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	3.0	-52.4	9.0	-170.5
C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub> C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub>		2.3	-20.5	7.3	-87.1
C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub> C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub> C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub>		2.0	-17.0	5.6	-47.6

Os tensoactivos cataniônicos em cuja síntese se usou o SDeC e que, como tal, possuem um grupo carboxilato, apresentam os seguintes resultados:

**Tabela III.21- Relação entre as entalpias e entropias de transição de fase, para os cataniônicos que possuem grupos carboxilato**

Compostos	$\Delta H_{\neq}^*/\text{CH}_2$ (kJ/mol)	$\Delta H_{n=0}$ (kJ/mol)	$\Delta S_{\neq}^*/\text{CH}_2$ (J/mol.K)	$\Delta S_{n=0}$ (J/mol.K)
C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub> C <sub>10</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	1.5	-14.8	4.6	47.5

### *Discussão dos parâmetros termodinâmicos*

A análise dos resultados experimentais e o estudo da influência dos vários factores estruturais envolvidos nos compostos cataniônicos, requerem uma comparação com estudos realizados para compostos semelhantes. Assim, poder-se-á efectuar uma análise comparativa com carboxilatos metálicos (sabões) e alcanos de cadeia longa.

Os cataniônicos são uma classe de tensoactivos muito recente, pelo que os poucos trabalhos existentes<sup>15,50,62</sup> não contemplam um estudo termodinâmico sistemático e aprofundado. A partir da literatura existente, retiraram-se os dados termodinâmicos (entalpias e entropias do processo global de fusão) e realizaram-se os cálculos apresentados nas Tabelas III.22 e III.23.

Tabela III.22- Variação da entalpia e da entropia em função do número de grupos metilenos de cada composto cataniônico<sup>15,62</sup>

Compostos	$\Delta H_f/CH_2$ (kJ/mol)	$\Delta S_f/CH_2$ (J/mol.K)
Decilsulfato hexadeciltrimetilamónio (CTADeS)	1.5	4.0
Dodecilsulfato hexadeciltrimetilamónio (CTADS)	1.5	3.8
Tetradecilsulfato hexadeciltrimetilamónio (CTATDS)	1.5	4.0
Decilsulfato decilamónio (DeADeS)	2.6	7.7
Dodecilsulfato dodecilamónio (DDADDS)	2.9	8.4
Tetradecilsulfato tetradecilamónio (TDATDS)	2.8	7.9

Os valores apresentados na tabela anterior apresentam alguma concordância com os valores obtidos neste trabalho. Nos artigos referidos, tem-se valores de  $\Delta H_f/CH_2$  compreendidos entre 1,5 e 2,9 kJ/mol e valores de  $\Delta S_f/CH_2$  entre 3,8 e 8,4 J/mol.K. Para os cataniônicos preparados neste trabalho, os valores experimentais estão compreendidos entre 1,0 e 2,6 kJ/mol para  $\Delta H_f/CH_2$  e entre 2,8 e 6,9 J/mol.K para  $\Delta S_f/CH_2$ .

Da análise conjunta dos dados termodinâmicos dos tensioactivos cataniônicos da literatura acima mencionada, obtêm-se os seguintes valores:

Tabela III.23- Relação entre as entalpias e entropias de transição de fase, para vários cataniônicos<sup>15,62</sup>

Compostos	$\Delta H_f^*/CH_2$ (kJ/mol)	$\Delta H_{n=0}$ (kJ/mol)	$\Delta S_f^*/CH_2$ (J/mol.K)	$\Delta S_{n=0}$ (J/mol.K)
Decilsulfato hexadeciltrimetilamónio Dodecilsulfato hexadeciltrimetilamónio Tetradecilsulfato hexadeciltrimetilamónio	1,7	-4,9	4,0	-2,8
Decilsulfato decilamónio Dodecilsulfato dodecilamónio Tetradecilsulfato tetradecilamónio	3,3	-12,5	8,4	-8,7

Para os vários cataniônicos preparados neste estudo, pode verificar-se que  $\Delta H_f^*/CH_2$  varia entre 1,3 e 3,0 kJ/mol, enquanto  $\Delta S_f^*/CH_2$  varia entre 4.0 e 9.0 J/mol.K. Estes resultados estão dentro dos limites dos valores da literatura mencionada.

Os valores de  $\Delta H_{n=0}$  e de  $\Delta S_{n=0}$  têm intervalos de variação muito elevados e, como tal, não é possível realizar um estudo comparativo com os resultados dos artigos anteriores. Os valores de  $\Delta H_{n=0}$  variam entre -52,4 e 7,8 kJ/mol e  $\Delta S_{n=0}$  variam entre -170,5 e 47,5 J/mol.K.

Tal como havia sido referido anteriormente, é de grande relevância comparar os valores obtidos para os tensioactivos cataniônicos deste trabalho com os valores relativos aos carboxilatos metálicos, devido à semelhança estrutural.

A entalpia do processo de fusão dos tensoactivos cataniónicos, à semelhança dos sabões metálicos <sup>94</sup> poderá ser decomposta de uma forma simples, nos seguintes termos:

$$\Delta H(\text{sol} \rightarrow \text{liq}) = \Delta U_{\text{conf}} + \Delta U_{\text{vdw}} + \Delta U_0 + P(\Delta V)$$

em que  $\Delta U_{\text{conf}} + \Delta U_{\text{vdw}}$  são as variações de energia associadas, respectivamente, à desordem conformacional intramolecular (introdução de conformações *gauche* nas cadeias) e as interacções de van der Waals, e  $\Delta U_0$  incorpora todos os outros termos energéticos, tais como variações nas interacções electrostáticas. O termo  $P(\Delta V)$  pode ser ignorado dado ser pouco significativo, comparativamente às restantes contribuições.

É possível retirar algumas conclusões quanto ao processo de fusão dos compostos cataniónicos ao compará-lo ao processo de fusão das cadeias alifáticas.

Ao comparar os  $\Delta H_f/\text{CH}_2$  obtidos para os tensoactivo cataniónicos, preparados neste trabalho, com os valores de  $\Delta H_f/\text{CH}_2$  para a fusão das carboxilatos de chumbo (II) <sup>7</sup> (Tabela III.24), ou com os 3,8 kJ/mol para a fusão das cadeias alifáticas <sup>6</sup>, verifica-se que são inferiores. Esta diferença é sensivelmente de um factor 1/2 para alguns casos.

**Tabela III.24- Alguns dos  $\Delta H_f/\text{CH}_2$  calculados para sabões de chumbo <sup>7</sup>**

N.º de carbonos da cadeia	8	10	12	14	16	18
$\Delta H_f/\text{CH}_2$	2,40	3,18	3,47	3,50	3,27	3,22

A explicação para este facto poderá residir numa diferença no processo de fusão dos compostos cataniónicos, relativamente aos sabões e aos compostos alifáticos, representada esquematicamente na Figura III.18. Poder-se-á supor que, contrariamente ao que se passa com estes últimos compostos, em que o processo de fusão acarreta uma total separação das cadeias, as moléculas de tensoactivo cataniónico no estado líquido continuam agrupadas aos pares devido às fortes interacções electrostáticas entre as “cabeças iónicas”. Deste modo, no caso dos compostos cataniónicos, a fusão consistiria apenas na separação entre si dos pares existentes na rede e na introdução de desordem conformacional nas cadeias (fluidéz), de forma a ser originado um líquido isotrópico. Poder-se-á especular, assim, que a fusão dos tensoactivos cataniónicos envolverá sensivelmente metade da entalpia associada à fusão de sabões e compostos alifáticos.



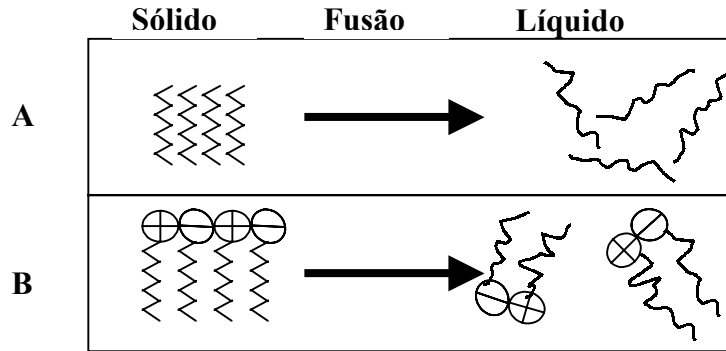


Figura III.18- Representação esquemática de um possível processo de fusão, para compostos alifáticos (A) e para tensoativos cataniônicos (B).

### III.2.2- Estudos de microscopia de luz polarizada

Para a detecção e identificação das várias mesofases termotrópicas, em complemento aos estudos de DSC, foram feitos estudos de microscopia óptica de luz polarizada aos tensoativos cataniônicos. A identificação das mesofases baseia-se no reconhecimento óptico das texturas características de cada mesofase.

Esta técnica experimental permitiria, em princípio, a identificação das mesofases de cada composto. No entanto, para alguns casos não é possível detectar as transições já assinaladas por calorimetria, dado que apenas ocorre uma alteração na luminosidade da amostra, sem que haja uma mudança da textura existente.

As temperaturas de transição obtidas por DSC e por microscopia diferem ligeiramente. Este facto poderá estar associado ao uso de diferentes velocidades de varrimento das amostras: na calorimetria foi usada uma velocidade de 3°C/min, enquanto que na microscopia foi de 10°C/min. Assim se poderá justificar o facto dos valores das temperaturas de transição obtidos através da microscopia serem superiores aos da calorimetria. Outro factor que poderá estar na base desta diferença de temperaturas prende-se com o modo como as mesmas são obtidas. Na calorimetria, a temperatura de transição corresponde à extremidade do pico no termograma, enquanto que na microscopia se assinala a temperatura para a qual se visualiza qualquer alteração.

#### *III.2.2.1- Resultados experimentais - Texturas observadas*

##### **a) Composto C<sub>12</sub>/C<sub>12</sub>C<sub>12</sub>**

Este composto apresenta um comportamento termotrópico muito complexo (Figura III.19). Através do seu termograma, pode-se identificar, durante o aquecimento, a existência de quatro transições de fase na gama 45-140°C, as quais foi possível detectar por microscopia.

Ao aumentar a temperatura até aos 40°C, verificou-se o aumento das zonas birrefringentes e a movimentação dos cristais, indiciando o início da primeira transição. Para uma temperatura de 57°C, podemos verificar que ocorreu uma alteração relativamente à temperatura anterior, revelando a transição detectada a 50°C por DSC. Contudo, estas alterações não originam nenhum tipo de textura e têm valores de variação entalpia de transição baixas, pelo que se supõe que correspondam a transições sólido-sólido.

Desde 50°C até 90°C, verifica-se uma alteração da birrefringência e da mobilidade da amostra, confirmando a alteração do DSC a 72°C. Esta transição origina uma fase esmética, como se constata ao analisar as micrografias para 90°C. Esta fase esmética vai alterando-se até aos 132°C, como se pode constatar ao comparar as imagens obtidas a 90° e a 100°C.

A transição para o líquido inicia-se aos 143°C, tendo sido detectada por DSC para 140°C.

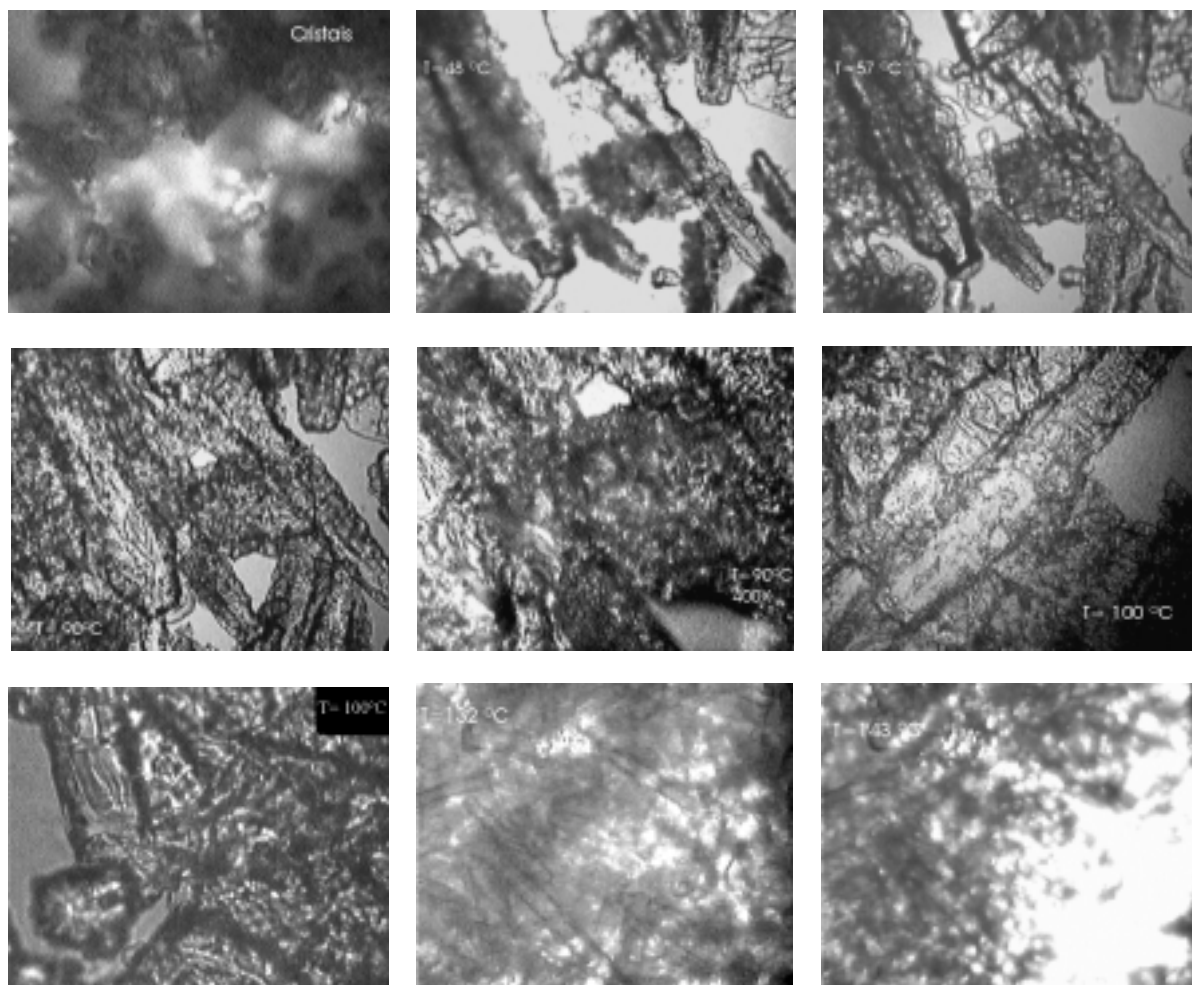
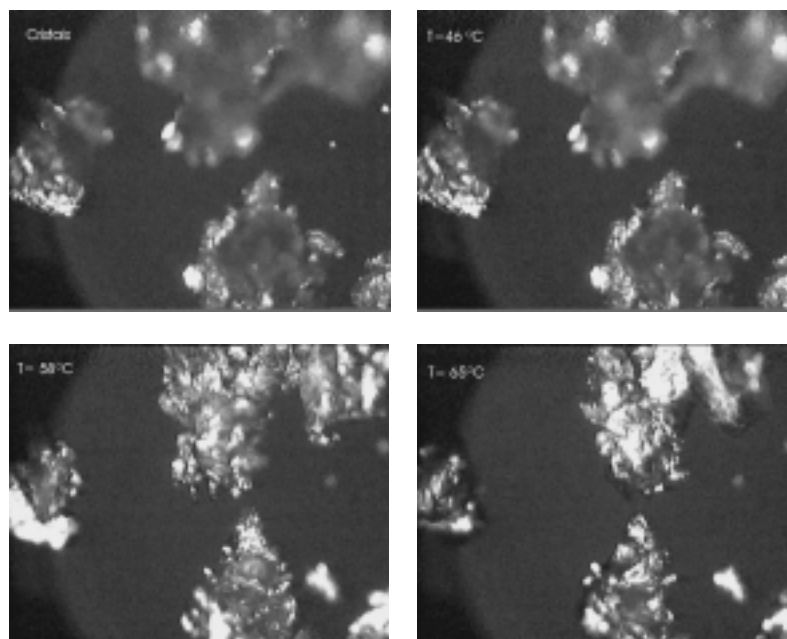


Figura III.19- Micrografia do composto  $C_{12}/C_{12}C_{12}$  a 25, 48, 57, 90, 100, 132 e a 143°C (mostrando a transição para o estado líquido), com ampliação de 200X (excepto quando outra ampliação é indicada na micrografia).

#### b) Composto $C_{10}/C_{18}C_{18}$

Ao analisar-se o termograma deste composto, verifica-se que apenas apresenta variações assinaláveis para 48°C e 56°C; para temperaturas superiores existem pequenas alterações até 200°C, que não é possível quantificar. Através do microscópio detectam-se modificações até aos 200°C (Figura III.20), confirmando as pequenas alterações do DSC para temperaturas elevadas.

Ao aquecer os cristais de  $C_{10}/C_{18}C_{18}$  até 46°C, não se verificaram alterações significativas, passando despercebida a primeira transição detectada por DSC. A mudança de fase detectada por DSC a 56°C pode ser confirmada pelas imagens obtidas a 58°C e 61°C, onde se verifica um aumento da birrefringência e viscosidade da amostra, aparecendo um fase esmética.



**Figura III.20- Micrografia do composto  $C_{10}/C_{18}C_{18}$  a 25, 46, 58, 65°C, com ampliação de 50X.**

A amostra, ao ser aquecida, vai apresentando ligeiras alterações e, ao se atingir 125°C, apresenta uma elevada birrefringência, característica de uma fase esmética (Figura III.21).

A partir de 125°C e até 173°C, diminui o brilho e aumenta a fluidez da amostra, o que provoca uma alteração da sua textura. Neste intervalo de temperatura parece existir um equilíbrio entre uma fase opticamente isotrópica e uma anisotrópica (como se pode verificar pela micrografia para 155°C, com ampliação de 200X), aumentando gradualmente a porção isotrópica com o aumento da temperatura. Ao se atingir 173°C, a amostra não tem quase birrefringência, mantendo-se assim até 193°C, pelo que aparenta ser uma fase cúbica.

A partir de 193°C, o brilho da amostra aumenta novamente. Ao se atingir 200°C, a amostra está completamente birrefringente. A passagem para o estado líquido do composto ocorre aos 260°C.

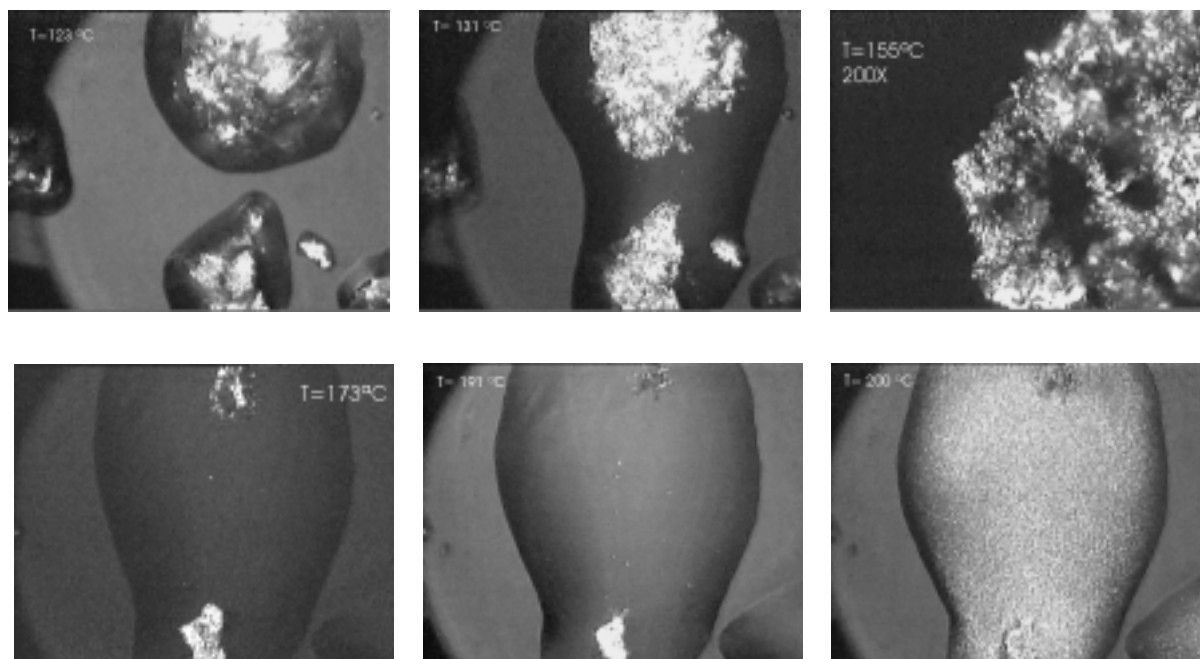


Figura III.21- Micrografia do composto  $C_{10}/C_{18}C_{18}$  a 123, 131, 173, 191 e 200°C, com ampliação de 50X, e aos 155°C, com ampliação de 200X.

c) Composto  $C_{10}/C_{12}C_{12}$

Este composto revelou um comportamento termotrópico muito pobre, apenas apresentando duas transições de fase detectadas por DSC para 45 e 55°C (a fusão). Ao recorrer-se à microscopia óptica com luz polarizada, assinalou-se a 58°C o início da formação do líquido, enquanto que a primeira transição não é muito perceptível.

Antes de atingir a temperatura de passagem ao estado líquido, a amostra começa a sofrer alterações na sua birrefringência, indicando talvez uma possível mudança de fase imediatamente antes do estado líquido. Esta poderá tratar-se de uma transição sólido- sólido, dado que quase não se detecta e por ter associada uma pequena variação de entalpia.

A formação do líquido inicia-se a 58°C, ficando a amostra completamente fundida a 62°C, como se constata na Figura III.22.

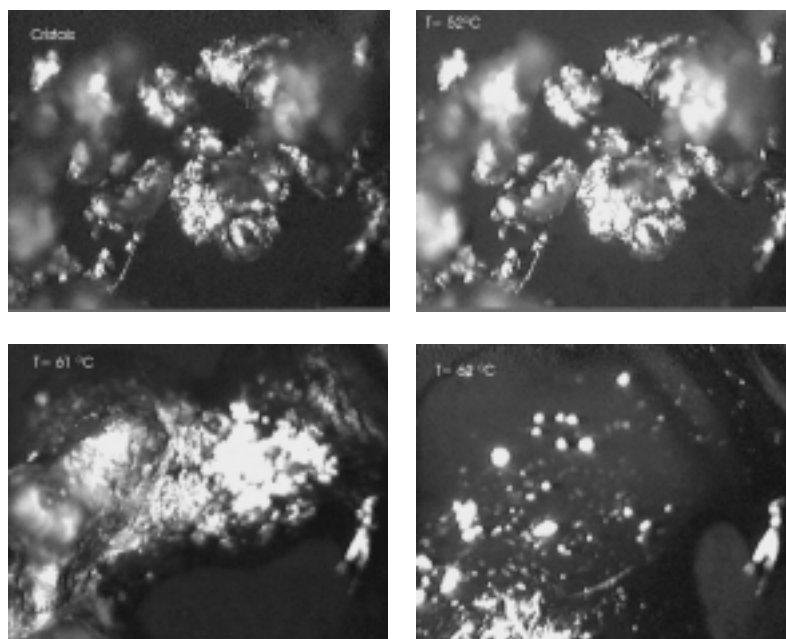


Figura III.22- Micrografias do composto  $C_{10}/C_{12}C_{12}$  a 25, 52, 61 e a 62°C (mostrando o momento da passagem para o estado líquido), com ampliação de 50X.

#### d) Composto $C_{10}/C_{18}$

Este composto cataniónico exibe um comportamento termotrópico bastante complexo, como se pode observar no seu termograma. Apresenta uma histerese bastante acentuada e, no termograma do aquecimento, em vez de picos tem uma banda larga desde 60 a 130°C. A microscopia foi usada para confirmar as transições de fase, em especial as que não eram muito evidentes no estudo calorimétrico (Figura III.23).

Após análise dos dados da microscopia, confirmam-se as transições identificadas por calorimetria, em especial os picos de baixa intensidade e, como tal, passíveis de criar alguma dúvida quanto a tratarem-se de verdadeiras transições de fase.

A primeira transição detectada por microscopia ocorre a 41°C, o que coincide com o observado no termograma do composto. A partir de 41°C, o composto adquire uma textura anisotrópica, que relewa algumas semelhanças com a de uma de uma fase hexagonal, que se pode constatar nas imagens obtidas a 51 e a 62°C. No entanto, a atribuição desta textura não é conclusiva. A segunda transição identificada por calorimetria não foi detectada pela microscopia, talvez devido ao facto da velocidade de varrimento na microscopia ser superior à usada na calorimetria; como tal, as duas transições, por estarem muito juntas, originam apenas uma transição.

Ao atingir os 90°C, inicia-se uma alteração da amostra revelando uma transição e, aos 109°C, ocorre o aparecimento de uma fase esmética. Estas transições deverão corresponder à banda do termograma entre os 57 e os 114°C.

A alteração do composto aos 109°C não é perceptível no DSC, uma vez que apenas existem ligeiras variações para esta gama de temperaturas. Estas alterações foram desprezadas, pois situavam-se na extremidade da “banda” do termograma e têm valores de variação de entalpia muito pequenos.

O composto, ao ser continuamente aquecido, apresenta alterações de aspecto e, ao atingir-se 150°C, revela por completo uma nova textura. Esta textura mantém-se até 159°C, onde ocorre o aparecimento de uma fase opticamente isotrópica com uma baixa viscosidade, podendo tratar-se de uma fase cúbica ou da fase líquida. Ao realizar-se este estudo, supôs-se que se trataria da fase líquida; no entanto, este facto está em contradição com o obtido por calorimetria onde aparece a passagem para a fase líquida para temperaturas superiores.

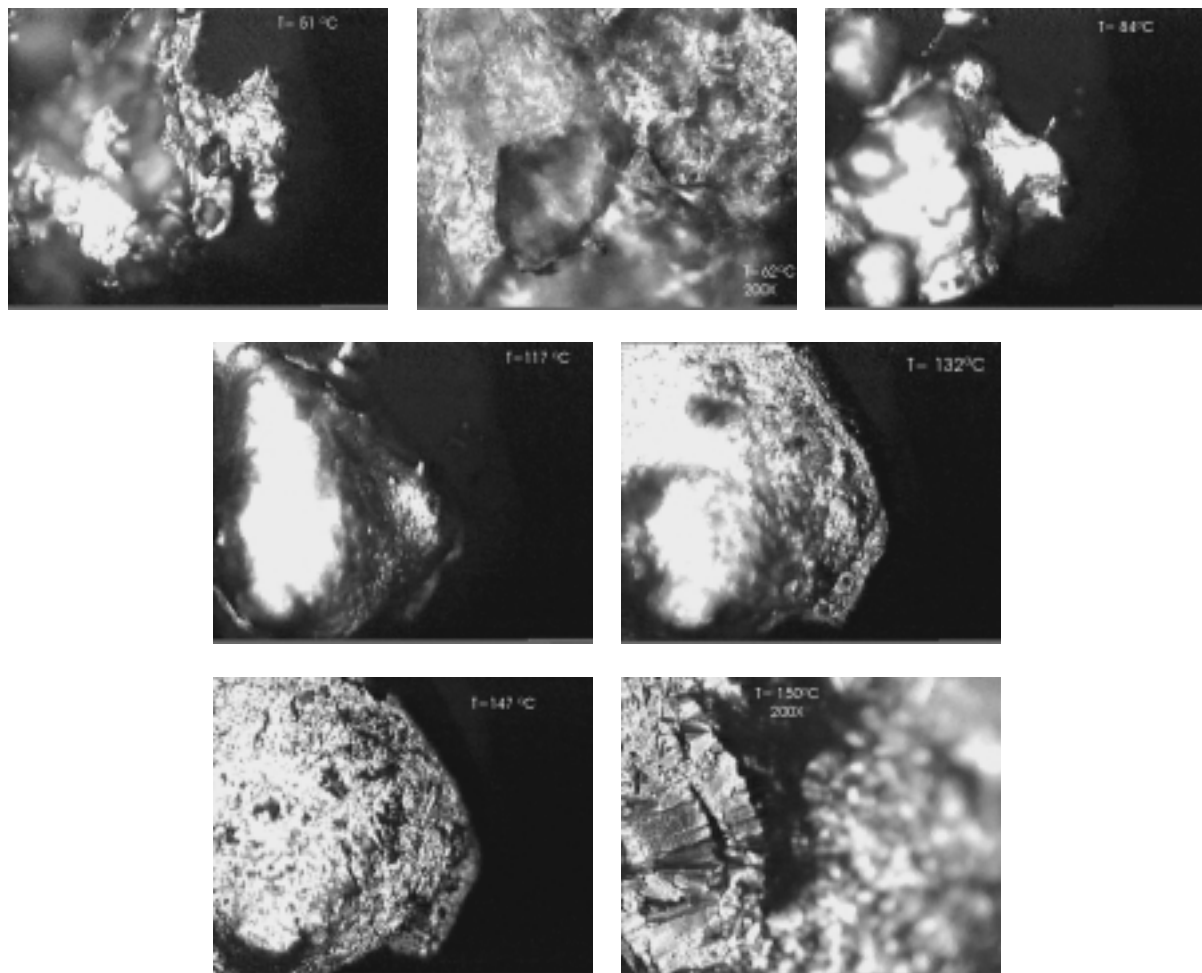


Figura III.23- Micrografias do composto  $C_{10}/C_{18}$  a 51, 84, 117, 132 e 147°C com ampliação de 50X e a 62 e 150°C com ampliação de 200X, mostrando em detalhe os aspectos das imagens que as antecedem.

#### e) Composto C<sub>8</sub>/C<sub>18</sub>C<sub>18</sub>

Este tensioactivo apresenta algumas propriedades bastante interessantes: possui uma fase cúbica com uma grande extensão térmica e apresenta uma fase anisotrópica imediatamente antes da transição para a fase líquida, a qual não foi identificada por DSC.

A primeira transição indicada por DSC ocorre a 70°C. Contudo, pode verificar-se que até essa temperatura a amostra vai perdendo gradualmente a sua birrefringência até originar uma fase opticamente isotrópica, uma fase cúbica (Figura III.24).

Com o aumento da temperatura, verifica-se a continuação da fase isotrópica, até se atingir 127°C, onde aparece uma fase anisotrópica, com uma textura que se assemelha à de uma fase lamelar (textura tipo veios de óleo). Esta fase aparece imediatamente antes da formação do líquido, que se inicia a 137°C.

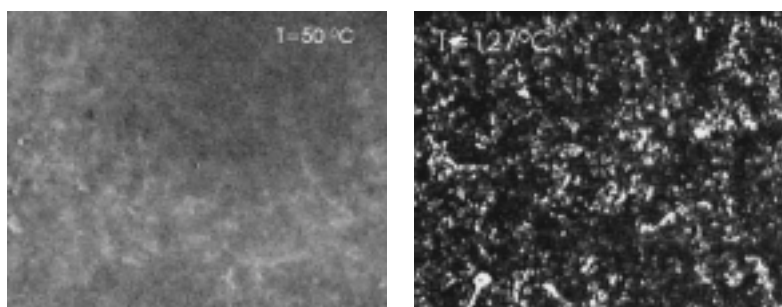


Figura III.24- Micrografia do composto C<sub>8</sub>/C<sub>18</sub>C<sub>18</sub> a 50, 127°C com ampliação de 50X.

#### f) Composto C<sub>8</sub>/C<sub>12</sub>C<sub>12</sub>

O estudo calorimétrico deste composto revelou a primeira transição a 74°C; porém, esta alteração não é detectada com o microscópio, tal como se pode constatar das imagens obtidas a 25 e 78°C (Figura III.25). Isto poderá dever-se ao facto de tal transição ter uma variação de entalpia baixa, podendo tratar-se apenas de uma transição sólido-sólido, não detectável por microscopia.

A passagem para o estado líquido ocorre a 154°C, sendo antecedida por um aumento significativo da birrefringência da amostra a partir de 151°C, como se observa na imagem obtida a 153°C.



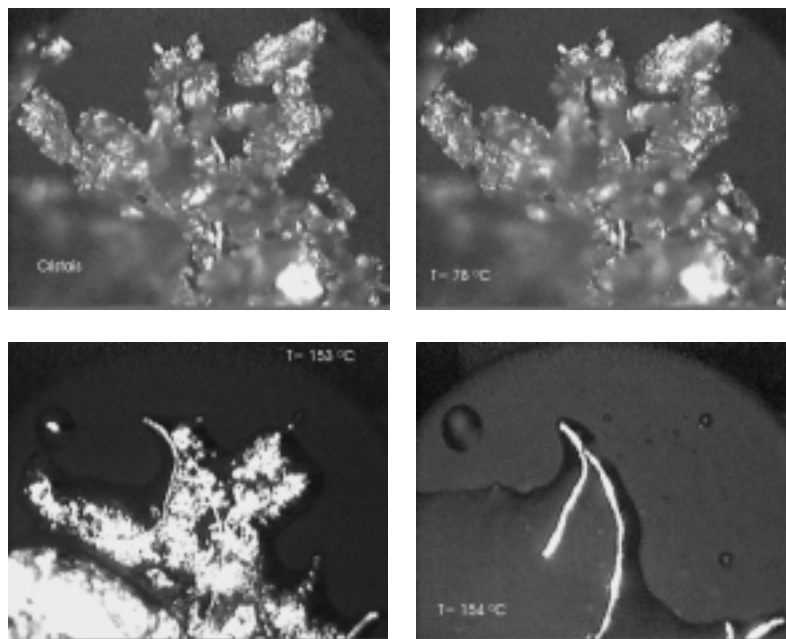


Figura III.25- Micrografia do composto  $C_8/C_{12}C_{12}$  a 25, 78, 153 e 154°C com ampliação de 50X.

**g) Composto  $C_8/C_{18}$**

Este composto apresenta uma elevada histerese e formação de fases isotrópicas e anisotrópicas, o que o torna bastante interessante (Figura III.26).

As duas primeiras transições apresentadas pelo termograma localizam-se a 52 e 62°C, tendo valores muito baixos de variação de entalpia. O facto de estarem bastante próximas, associado à circunstância de se usar na microscopia uma velocidade de varrimento superior à usada na calorimetria, poderá justificar por que apenas foi detectada ao microscópio uma variação a 67°C. Os valores de variação de entalpia e as texturas apresentadas para estas temperaturas indiciam tratar-se de transições sólido-sólido.

Ao aquecer-se o composto até 102°C, verifica-se a gradual perda de birrefringência, dando-se, a esta temperatura, o aparecimento de uma fase opticamente isotrópica. A 145°C, surge uma fase anisotrópica. Esta variação, na gama 102-145°C, processa-se em duas etapas: no primeiro passo, a amostra perde toda a sua birrefringência ao atingir os 126°C, a partir de onde o seu brilho aumenta até aos 145°C. A partir desta temperatura, a aparência da amostra foi-se alterando até 161°C, onde aparece uma fase esméctica com as características cruzeiros de Malta. Esta fase aparece imediatamente antes da transição para o estado líquido que ocorre aos 172°C.

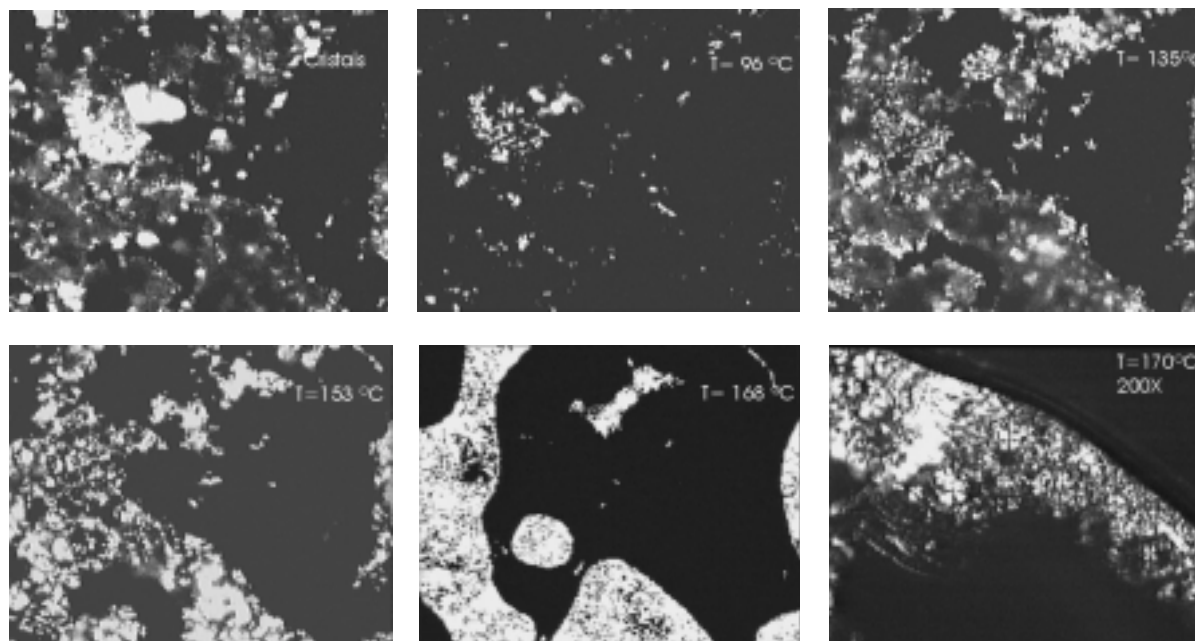


Figura III.26- Micrografias do composto  $C_8/C_{18}$  a 25, 96, 103, 135, 153 e 168°C com ampliação de 50X e a 170°C com ampliação de 200X.

#### h) Composto $C_8/C_{12}$

O termograma deste composto apresenta picos bem definidos e de elevada intensidade. Esperar-se-ia, por isso, conseguir observar claramente todas as transições de fase identificadas por calorimetria.

A primeira transição foi detectada a 50°C, embora, ao observar-se ao microscópio, apenas se verificou que a 52°C a amostra se deslocou ligeiramente. Não houve alteração da textura apresentada, podendo tratar-se apenas de uma transição sólido-sólido. Este facto não seria esperado, dado que a esta transição corresponde uma variação de entalpia bastante elevada, o que não é característico deste tipo de transições (Figura III.27).

A amostra continua a apresentar o mesmo aspecto enquanto é aquecida até 163°C, onde aparece uma fase anisotrópica, fase esmética. Esta transição poderá conter as transições detectadas a 146° e 154°C por calorimetria (velocidade de varrimento inferior).

A formação do líquido começou a visualizar-se a 170°C, o que está em concordância com o detectado por DSC.

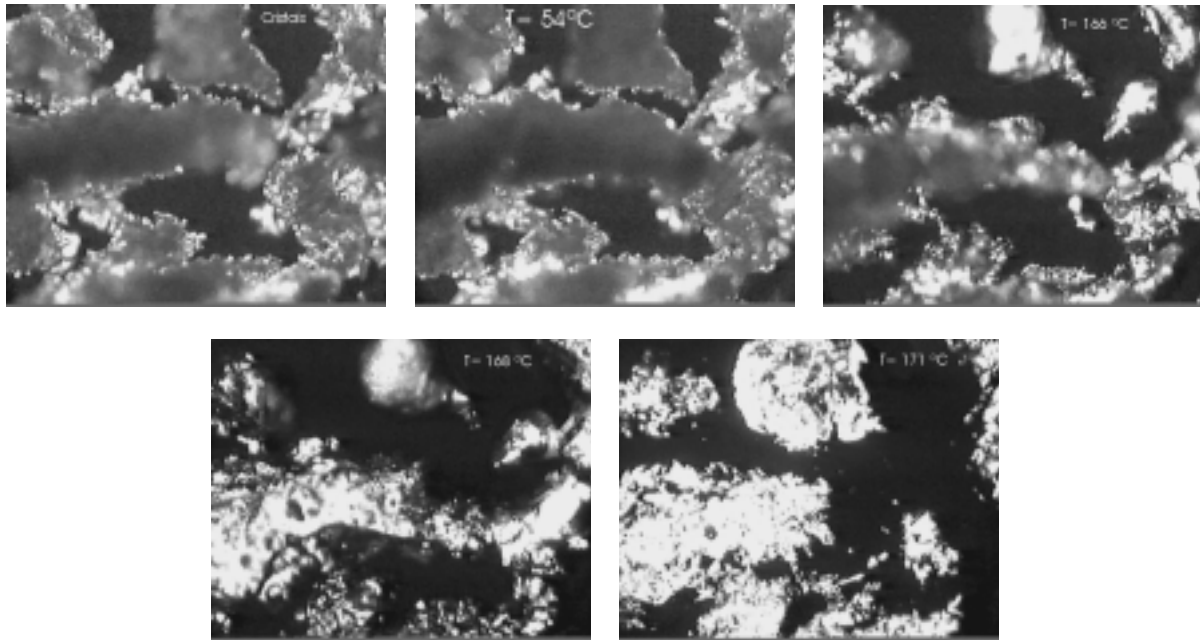


Figura III.27- Micrografia do composto C<sub>8</sub>/C<sub>12</sub> a 25, 54, 166, 168 e a 171°C, mostrando o momento da formação do líquido do composto, com ampliação de 50X.

### III.2.2.2- Sumário dos resultados da microscopia

A microscopia de luz polarizada é uma técnica experimental bastante eficiente na identificação de mesofases, em especial quando utilizada em conjunto com outras técnicas como DSC e SAXS.

As transições detectadas e respectivos comportamentos de fase estão descritos na Tabela III.25.

As transições observadas através da microscopia são genericamente concordantes com as observadas por DSC. Verificando-se também uma elevada “riqueza” de transições de fase devido aos factores envolvidos, grupos iónicos, número e comprimento das cadeias e assimetria entre as cadeias.

Contudo, o estudo termotrópico dos compostos cataniónico não se resume ao uso do DSC e SAXS, mas será complementado com os estudo que se seguem.

Tabela III.25- Mesofases termotrópicas detectadas por microscopia, para os compostos cataniônicos

Composto	T (°C)	Comportamento de fase
C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	40	Provavelmente transição sólido – sólido.
	57	Provavelmente transição sólido – sólido.
	72	Fase esmética.
	143	Fase líquida.
C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>	56	Fase esmética.
	125	Fase esmética.
	173	Fase isotrópica (fase cúbica?).
	200	Fase anisotrópica (esmética tipo mosaico?).
	275	Fase líquida.
C <sub>10</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	40-50	Transição sólido – sólido.
	58	Fase líquida.
C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub>	41	Fase esmética.
	109	Fase esmética.
	150	Fase esmética.
	159	Fase isotrópica (provavelmente fase cúbica ou fase líquida).
C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>	70	Fase cúbica.
	127	Fase esmética.
	137	Fase líquida.
C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	154	Fase líquida.
C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub>	67	Transição sólido – sólido.
	102	Fase isotrópica (provavelmente fase cúbica).
	145	Fase anisotrópica.
	161	Fase esmética.
	172	Fase líquida.
C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub>	52	Transição sólido – sólido.
	163	Fase esmética.
	170	Fase líquida.

### III.2.3- Estudos de difracção de raios-X de pequeno ângulo

A difracção de raios-X é uma técnica poderosa para identificação de estruturas cristalinas, dado que a cada tipo de estrutura está associado um padrão de difracção bem definido. A identificação das mesofases termotrópicas realiza-se comparando a relação entre os valores de  $q$  dos picos do difractograma com as relações para as mesofases conhecidas, já descritas no capítulo experimental.

A análise do difractograma de um composto deveria, teoricamente, permitir a indexação da estrutura existente (sólido cristalino e cristal líquido) e fornecer informações sobre as distâncias características (ex. distância inter-lamelares, distâncias inter-agregado). Na prática, nem sempre é possível obter estas indicações, devido à complexidade do perfil do difractograma.

Uma vez detectadas as transições de fase através de microscopia óptica e calorimetria, foi necessário identificar as diferentes mesofases formadas, bem como avaliar se algumas transições apenas detectadas por DSC ou microscopia eram verdadeiras transições de fase.

A identificação das estruturas de fase por SAXS, para complemento dos resultados de microscopia e calorimetria, revelou-se uma tarefa bastante complexa, dado que, salvo algumas excepções, não foi possível obter resultados conclusivos. Isto é, a sequência de valores de  $q$  obtidos não se ajusta à de estruturas convencionais. Este desajuste poderá dever-se à coexistência de duas ou mais fases na amostra, à existência de regiões amorfas no sólido, pelo que o difractograma obtido seria bastante complexo e de difícil interpretação. Devido a razões experimentais, este estudo ficou limitado à gama de temperatura 25-65°C.

### III.2.3.1- Resultados experimentais - Difractogramas

#### a) Composto C<sub>12</sub>/C<sub>12</sub>C<sub>12</sub>

Foram detectadas, por calorimetria, transições para 45 e 50°C, as quais se supõe serem do tipo sólido-sólido, devido aos baixos valores de  $\Delta H_{\text{transição}}$ . Comparando os difractogramas obtidos a 25 e 47°C (Figura III.28), pode constatar-se a alteração dos padrões de difracção. Conclui-se que ocorreu uma alteração na estrutura existente, previsivelmente aos 45°C, tal como indica a calorimetria.

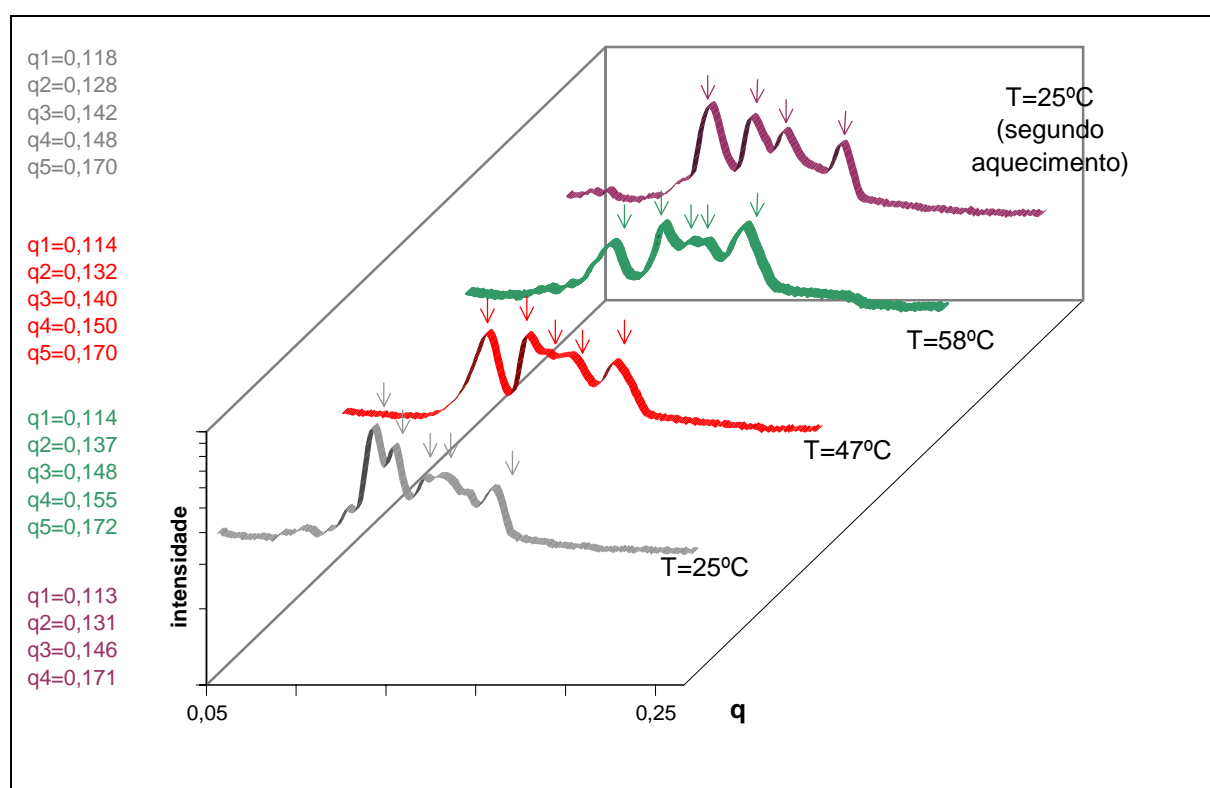


Figura III.28- Difractogramas do composto C<sub>12</sub>/C<sub>12</sub>C<sub>12</sub> para as temperaturas de 25, 47, 58°C e os valores respectivos de  $q$  para os seus picos.

A segunda transição detectada por calorimetria tem baixos valores de  $\Delta H_{\text{transição}}$ , relativamente às restantes (4,2 kJ/mol), pelo que indica tratar-se de uma pequena alteração do sistema. Este facto veio confirmar-se com a difracção, uma vez que as diferenças entre os difractogramas seguintes não é muito significativa (Figura III.29).

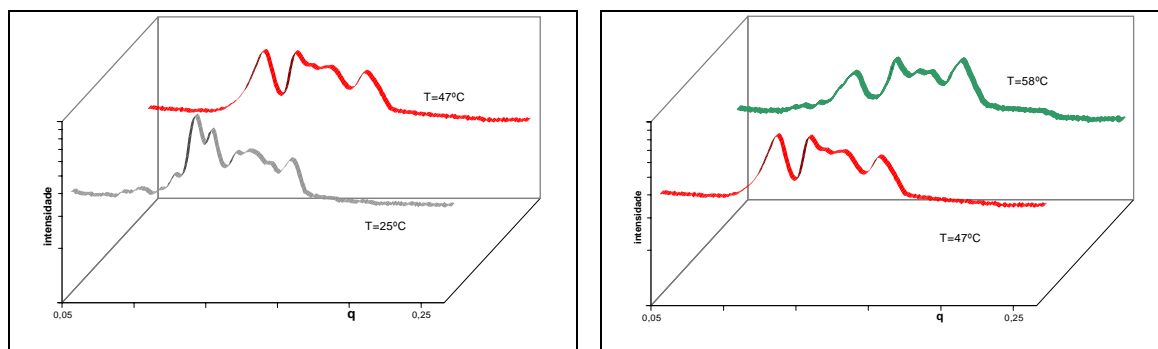


Figura III.29- Difractogramas do composto  $C_{12}/C_{12}C_{12}$  para as temperaturas de 25, 47°C (à esquerda) e de 47, 58°C (à direita).

O estudo calorimétrico para este composto revelou uma histerese no comportamento termotrópico. Verificou-se que o composto, após ser aquecido até 58°C e novamente arrefecido até aos 25°C, não apresenta o mesmo padrão de difracção (ver Figura III.30), confirmando-se desta forma o comportamento de histerese.

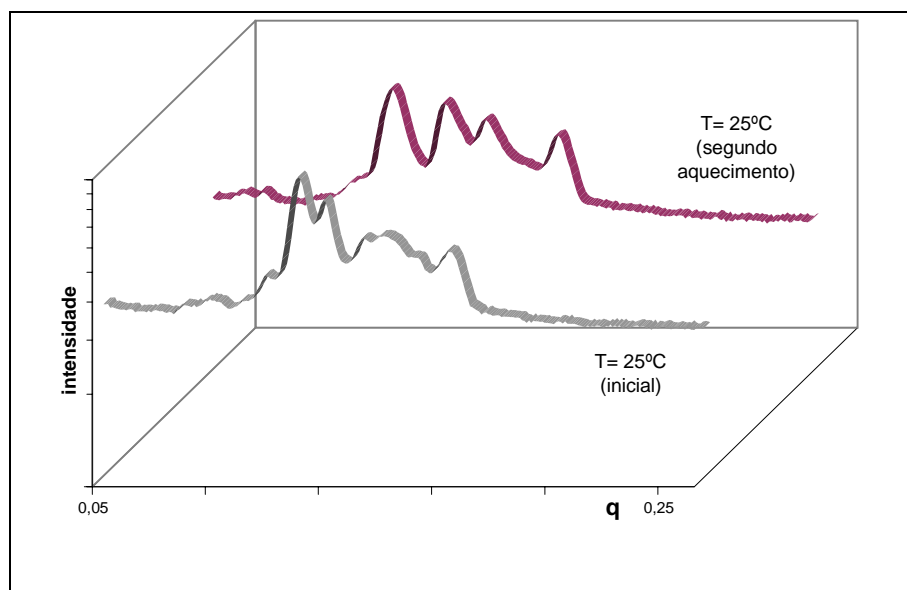


Figura III.30- Difractogramas do composto  $C_{12}/C_{12}C_{12}$  para os 25°C (aquecimento inicial e final).

### b) Composto $C_{12}/C_{12}$

A primeira transição detectada por calorimetria para este composto ocorre a 65°C. Esta temperatura encontra-se no limite superior do aparelho de difracção, pelo que apenas foi possível realizar uma experiência para essa temperatura. Ao comparar os difractogramas, verificam-se algumas alterações, mas não muito significativas (Figura III.31).

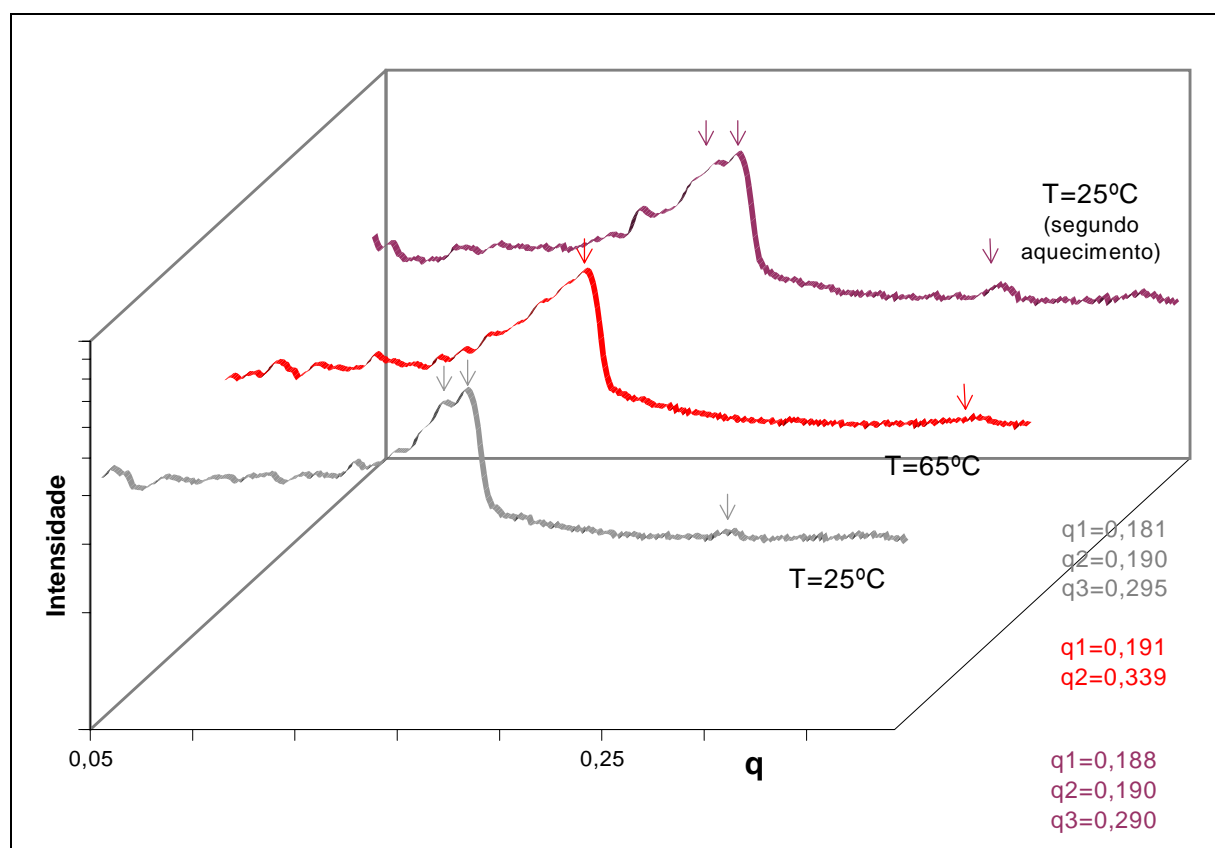


Figura III.31- Diffractogramas do composto  $C_{12}/C_{12}$  para as temperaturas de 25, 65°C e os valores de  $q$  para os seus picos.

A transição que ocorre ao 65°C tem associada uma  $\Delta H_{\text{transição}}$  de apenas 4,6 kJ/mol, pelo que se supunha tratar-se de uma transição sólido-sólido. Porém, ao analisar-se o diffractograma para essa temperatura, verifica-se uma relação entre os  $q$  dos picos de:

$$1 : \sqrt{3}$$

É de salientar que estes valores poderão corresponder às primeiras duas reflexões de uma fase hexagonal ou cúbica (cf. Tabela II.4).

### c) Composto $C_{10}/C_{18}C_{18}$

As anteriores observações a este composto não são muito conclusivas para temperaturas superiores a 56°C. A calorimetria indica algumas transições pouco claras, enquanto que a microscopia detecta alterações até 260°C. Por esta razão, o estudo de difracção deste composto pretendia confirmar a existência de fases mesomórficas para temperaturas acima dos 56°C. O estudo realizado para 65°C revela um padrão de difracção (Figura III.32), sem que seja possível confirmar se se trata de uma fase lamelar, tal como sugerem as observações microscópicas.



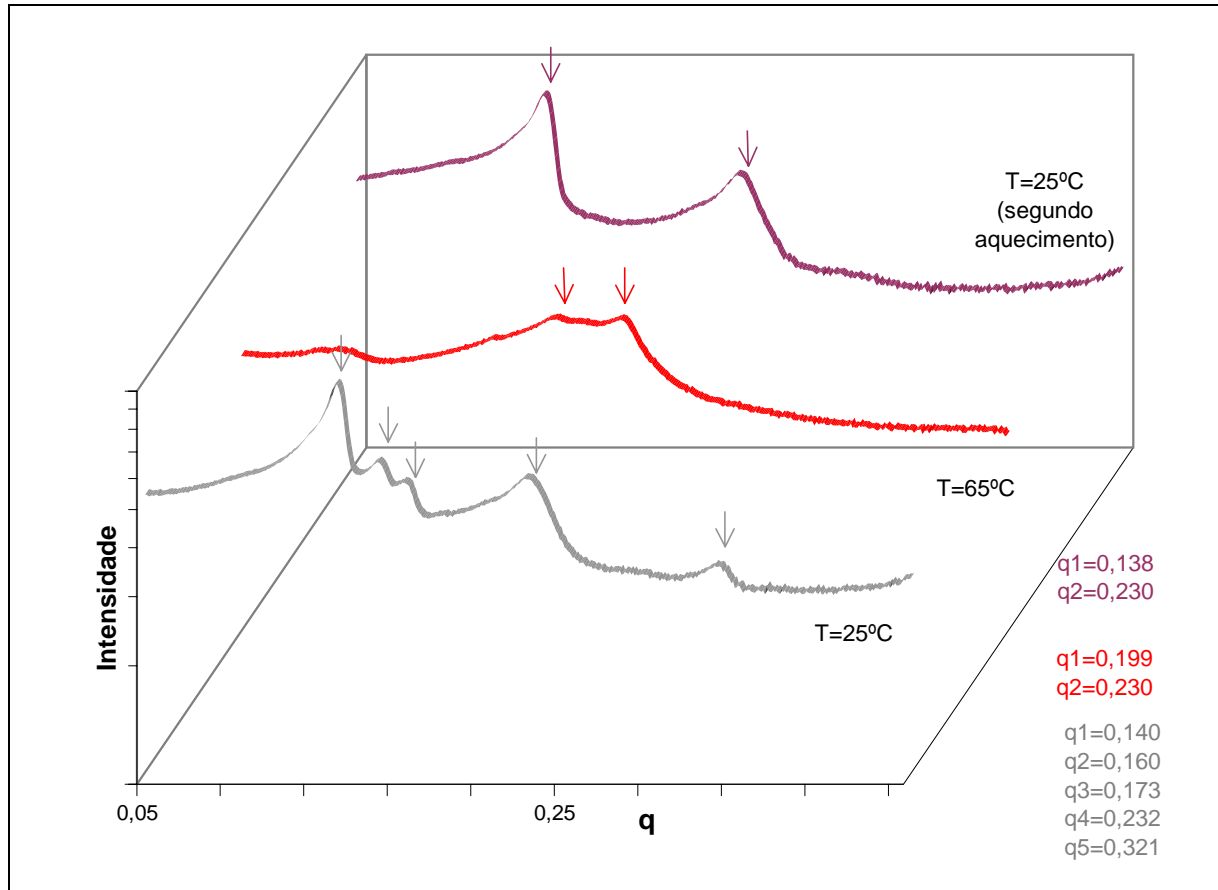


Figura III.32- Diffractogramas do composto C<sub>10</sub>/C<sub>18</sub>C<sub>18</sub> para as temperaturas de 25, 65°C e os valores de  $q$  para os seus picos.

No estudo de difracção, verifica-se a perda de três dos picos iniciais, enquanto que os restantes mantêm as mesmas posições. Este facto poderá estar associado a que inicialmente a estrutura do composto não esteja perfeitamente definida, o que ocorre com o aquecimento e posterior arrefecimento. Outra explicação será a pequena histerese do comportamento termotrópico detectada pelo estudo calorimétrico.

#### d) Composto C<sub>10</sub>/C<sub>12</sub>C<sub>12</sub>

Este é o tensoactivo cataniónico que apresenta o comportamento termotrópico mais simples de todos os compostos preparados. Tem uma transição sólido-sólido entre 40° e 50°C a que se segue a transição para o estado líquido aos 59°C. Ao comparar o comportamento deste composto com o do C<sub>10</sub>/C<sub>18</sub>C<sub>18</sub>, verificam-se grandes diferenças, apesar de apenas diferirem no comprimento de duas das caudas.

Esta diferença de comportamentos suscitou uma dúvida quando à possível existência de mesofases para temperaturas superiores a 59°C, recorrendo-se, por isso, à difracção para

averiguar esta situação. As observações microscópicas e calorimétricas foram confirmadas, uma vez que a 65°C não se obtém nenhum padrão de difracção, o que corresponde ao estado líquido.

O aquecimento e arrefecimento do composto provoca uma alteração na localização dos picos do difractograma (Figura III.33), mostrando uma ligeira alteração no arranjo estrutural do cataniónico. Este composto é o que apresenta a menor histerese do seu comportamento termotrópico.

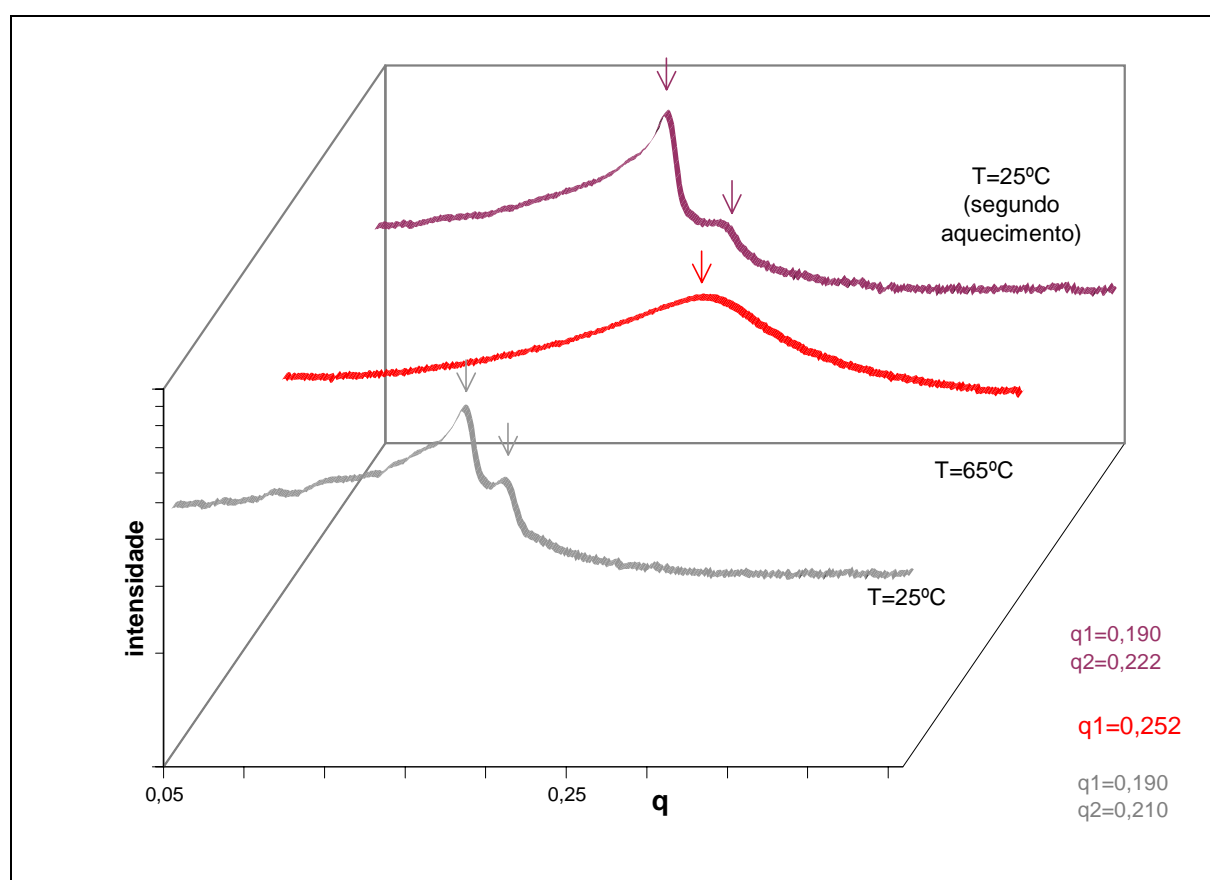


Figura III.33- Difractogramas do composto  $C_{10}/C_{12}C_{12}$  para as temperaturas de 25 e 65°C e os valores de  $q$  para os seus picos.

#### e) Composto $C_{10}/C_{18}$

Este composto apresenta transições anteriormente identificadas a 40 e 53°C, após as quais o seu termograma toma a forma de uma “lomba” bastante prolongada (63-120°C). Ao microscópio, detectou-se uma alteração de birrefringência a 90°C.

O estudo microscópico deste tensioactivo não revelou as duas transições iniciais detectadas por DSC, indicando apenas uma alteração a 41°C, a qual se associou ao

aparecimento de uma possível fase hexagonal. A difracção de raios-X foi usada para tentar verificar a possível existência desta fase hexagonal. Os dados experimentais obtidos não permitem confirmar esse resultado (Figura III.34).

O estudo calorimétrico e o de difracção permitem concluir que o grau de histerese do comportamento termotrópico é tanto mais pronunciado quanto maior for a temperatura máxima atingida durante o aquecimento.

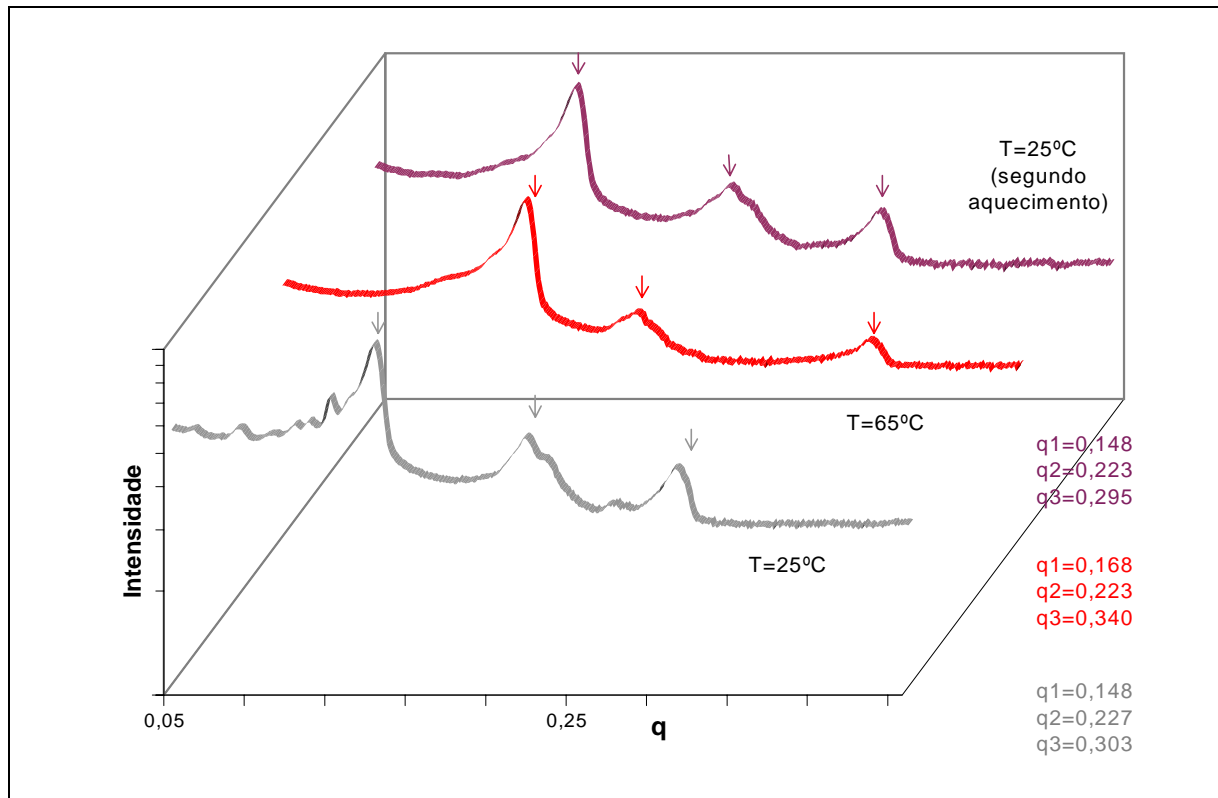


Figura III.34- Diffractogramas do composto  $C_{10}/C_{18}$  para as temperaturas de 25 e 65°C e os valores de  $q$  para os seus picos.

#### f) Composto $C_8/C_{18}C_{18}$

A primeira transição de fase detectada para este composto ocorre aos 70°C. Por tratar-se de uma temperatura elevada em relação às primeiras transições dos restantes catiónicos, seria necessário verificar-se se não ocorria alguma transição para temperaturas inferiores. A difracção de raios-X (Figura III.35) permite constatar, de facto, que até 65°C, este composto não sofre alterações estruturais.

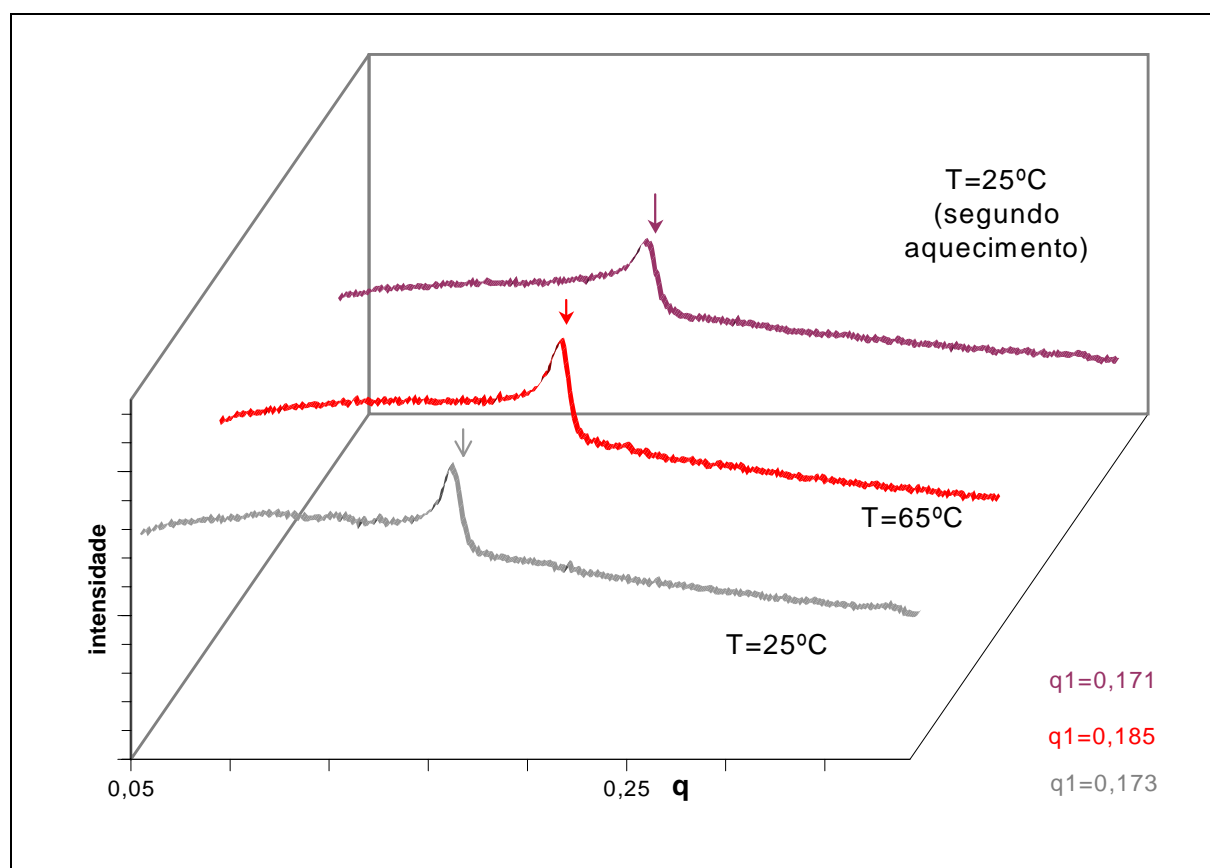


Figura III.35- Diffractogramas do composto  $C_8/C_{18}C_{18}$  para as temperaturas de 25 e  $65^\circ\text{C}$  e os valores de  $q$  para os seus picos.

### g) Composto $C_8/C_{12}C_{12}$

À semelhança do composto anterior, a primeira transição foi detectada a  $74^\circ\text{C}$  por DSC e a  $70^\circ\text{C}$  por microscopia. Contudo, o termograma apresenta um pequeno pico a  $39^\circ\text{C}$  ( $0,4 \text{ kJ/mol}$ ). Ao comparar-se os diffractogramas obtidos a  $25^\circ\text{C}$  e  $50^\circ\text{C}$ , verifica-se, de facto, uma alteração no padrão de difracção (Figura III.36). Dado que, para  $39^\circ\text{C}$ , há um pequeno valor de variação de entalpia envolvido, não se observa qualquer alteração por microscopia e não existem diferenças significativas nos padrões de difracção (sem que seja possível indexação a qualquer mesofase), poder-se-á concluir estarmos na presença de uma transição sólido-sólido.

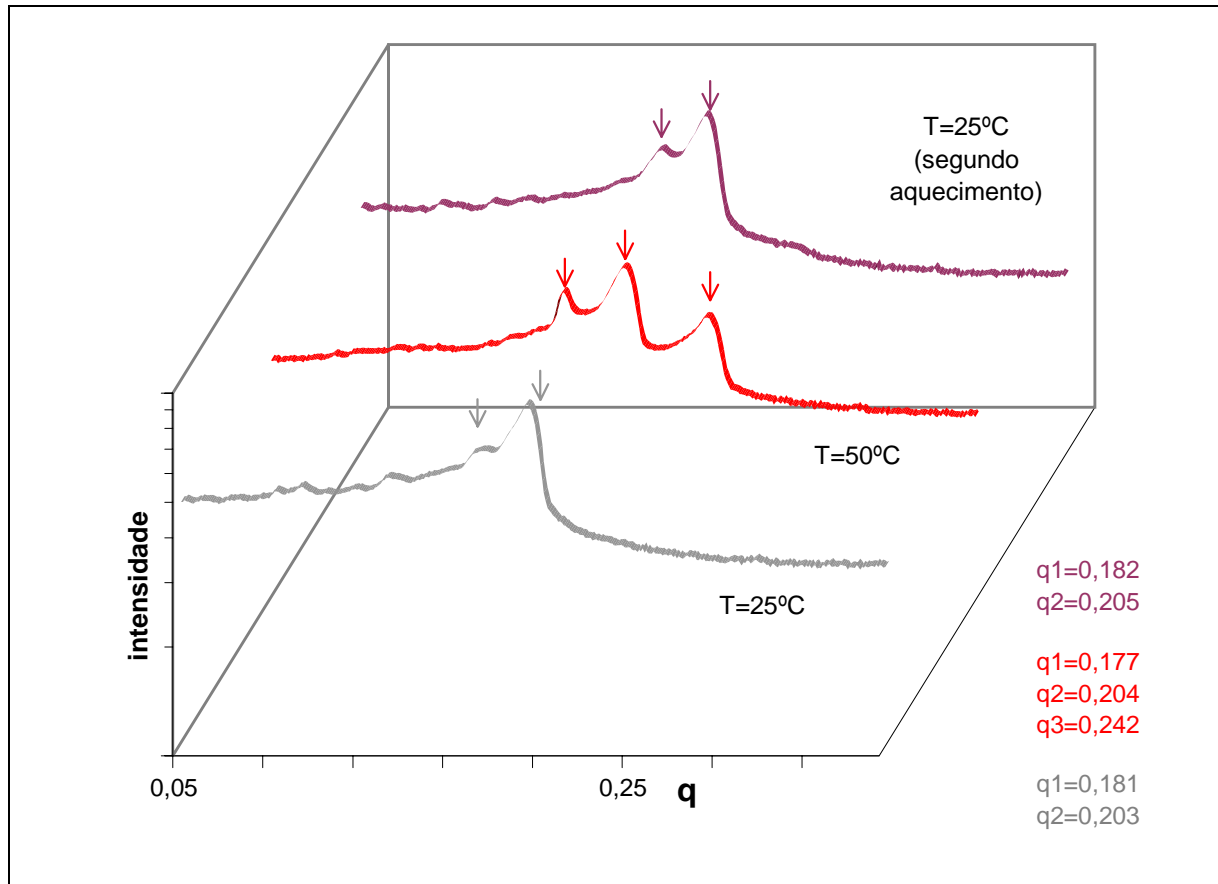


Figura III.36- Diffractogramas do composto  $C_8/C_{12}C_{12}$  para as temperaturas de 25 e 50°C e os valores de  $q$  para os seus picos.

#### h) Composto $C_8/C_{18}$

Nos limites de detecção da difração, este composto cataniônico apresenta duas transições, para 52 e 62°C, as quais foram consideradas do tipo sólido-sólido (baixos valores de  $\Delta H_{transição}$  e observações microscópicas). Os diffractogramas permitem confirmar as transições como sendo do tipo sólido-sólido, mostrando que a estrutura inicial apenas apresenta ligeiras alterações nas distâncias interplanares ( $d$ ).

Uma análise aos diffractogramas, permite concluir a existência de um arranjo cristalino de tipo esmétrico, que vai sofrendo um aumento da distância interplanar à medida que aumenta a temperatura. O cálculo das distâncias é realizado usando os valores de  $q$  para os picos do diffractograma, obtendo-se um valor de  $d$  para cada valor de  $q$ . A média algébrica de todos os valores de  $d$  indica a distância máxima ( $d_{máx.}$ ) que separa duas camadas adjacentes no arranjo estrutural (os cálculos referentes a estas distâncias estão na pág. 128).

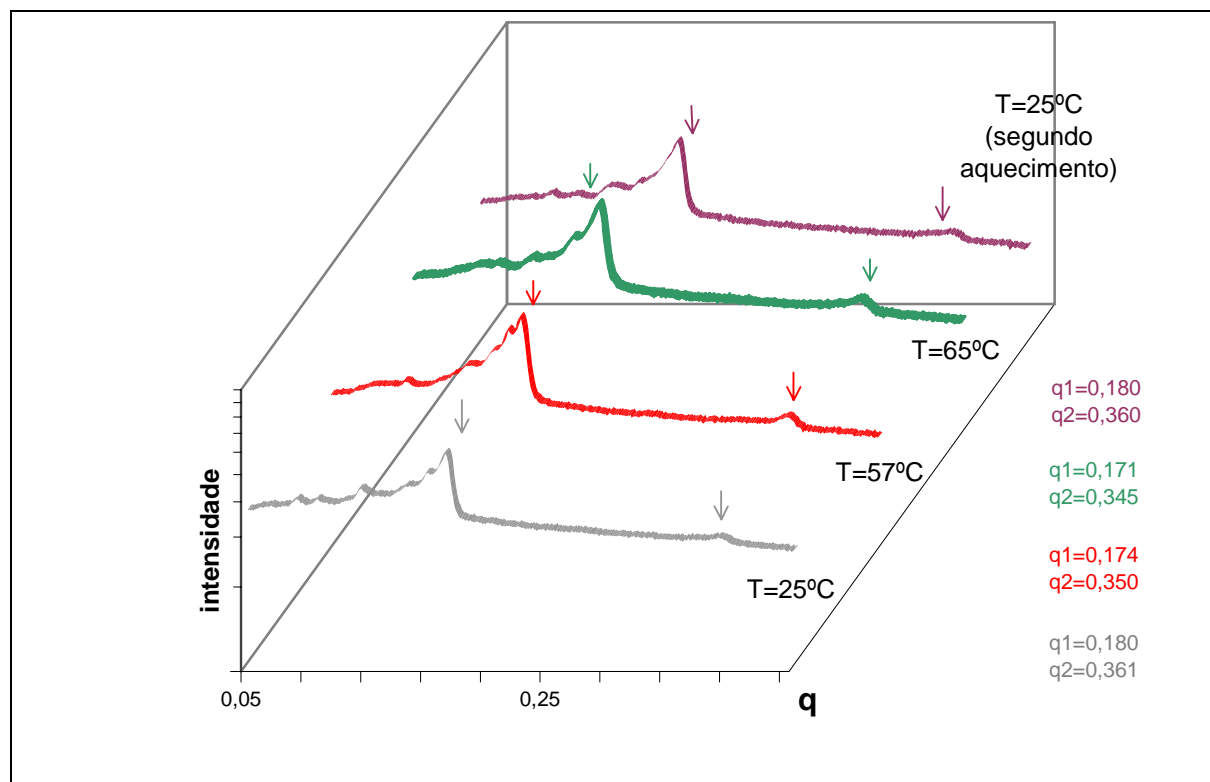


Figura III.37- Difractogramas do composto  $C_8/C_{18}$  para as temperaturas de 25, 57 e 65°C e os valores de  $q$  para os seus picos.

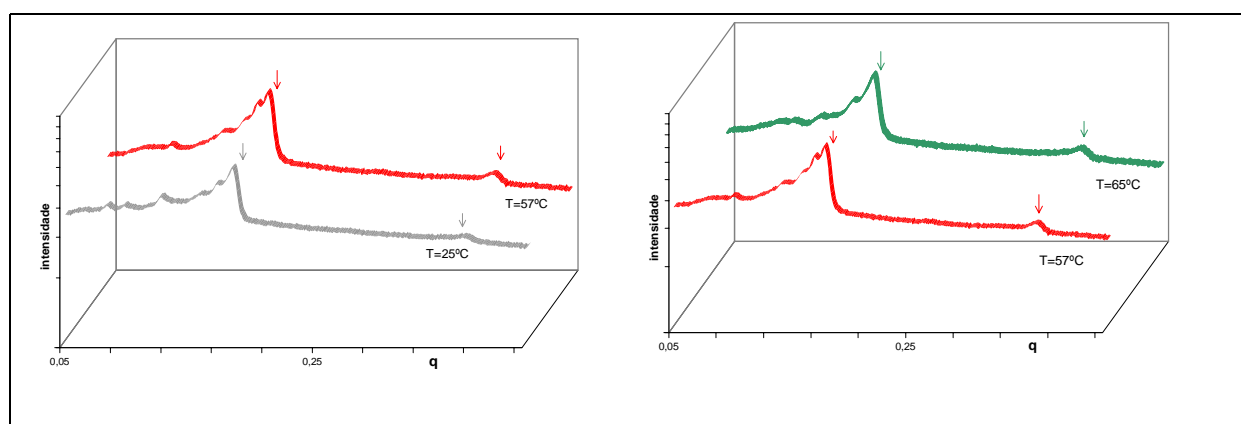


Figura III.38- Difractogramas do composto  $C_8/C_{18}$  para as temperaturas de 25, 57 e 65°C .

### i) Composto $C_8/C_{12}$

Este composto apresenta uma alteração em redor dos 50°C, que foi identificada por calorimetria e por microscopia. Segundo a calorimetria, esta transição envolve uma grande variação de entalpia, o que não seria de esperar numa transição do tipo sólido-sólido, tal como se classificou após o estudo microscópico. A difração de raios-X permitiu confirmar tratar-se de uma transição sólido-sólido, atendendo às pequenas diferenças entre os difractogramas, apesar de não ter sido possível determinar o tipo de estrutura que o composto possui. Com o

aquecimento e arrefecimento, o composto perde alguns dos seus picos iniciais, revelando histerese do comportamento termotrópico já detectada por calorimetria.

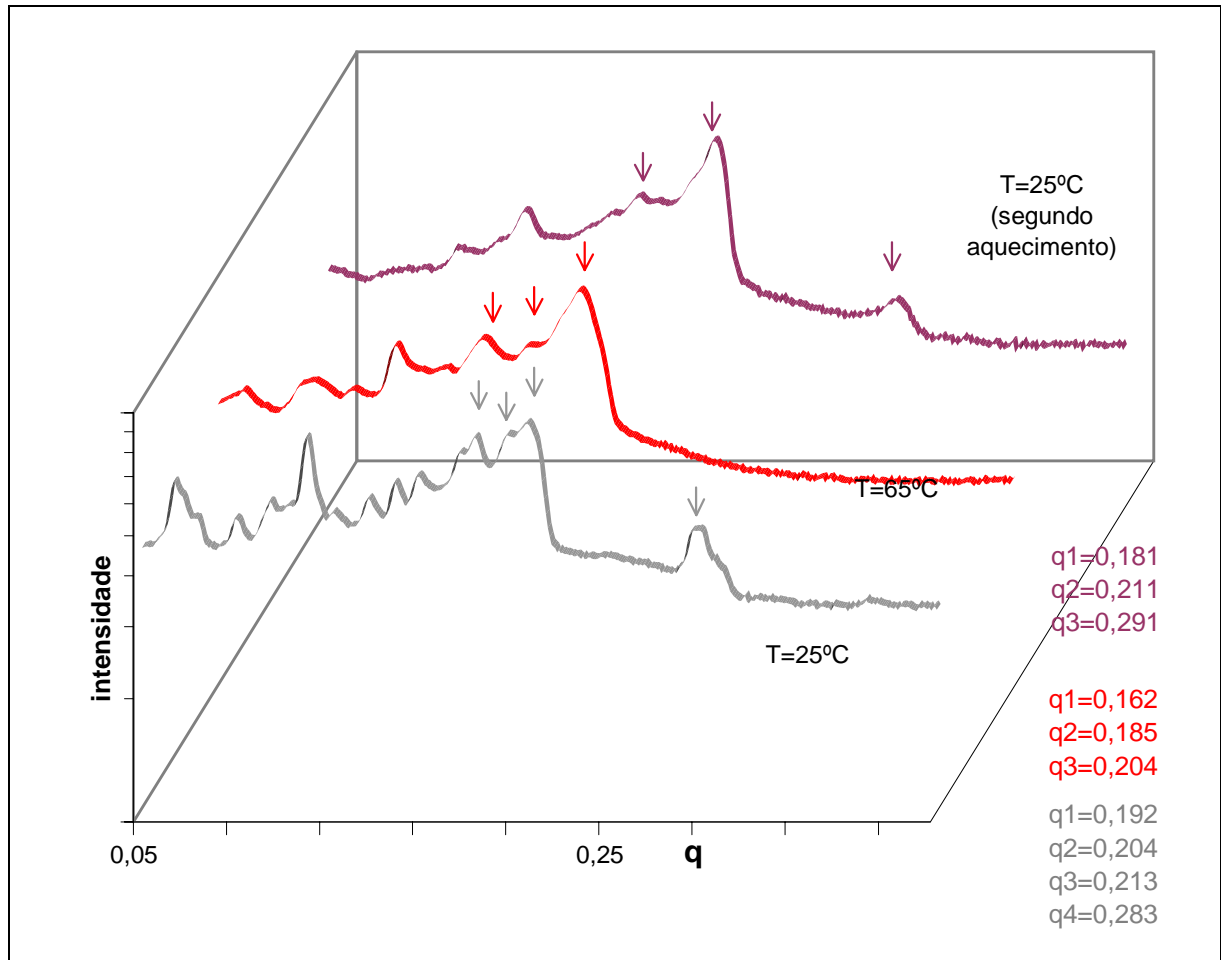


Figura III.39- Difractogramas do composto cataniônico  $C_8/C_{12}$  para as temperaturas de 25 e 65°C e os valores de  $q$  para os seus picos.

### III.2.3.2- Sumário dos resultados da difracção de raios-X

Na Tabela III.26, apresentam-se os resultados de SAXS obtidos. Apesar da maior parte dos difractogramas apresentarem picos de reflexão de Bragg bastante nítidos, as relações entre os respectivos valores de  $q$  não correspondem a estruturas conhecidas, à excepção do caso do composto  $C_8/C_{18}$ .

Tabela III.26- Relações entre os  $q$  para os picos dos difractogramas dos compostos cataniônicos

Composto	T(°C)	$q_i/q_1$	Comentário
$C_{12}/C_{12}C_{12}$	25 inicial	1: 1.08: 1.20: 1.25: 144	
	47	1: 1.16: 1.24: 1.32: 1.49	
	58	1: 1.20: 1.31: 1.37: 1.51	
	25 final	1: 1.16: 1.29: 1.52	
$C_{12}/C_{12}$	25 inicial	1: 1.05: 1.63	Estrutura hexagonal/cúbica ? (1:√3:...)
	65	1: 1.78	
	25 final	1:1.01: 1.55	
$C_{10}/C_{18}C_{18}$	25 inicial	1: 1.15: 1.24: 1.66: 2.30	
	65	1: 1.07: 1.16	
	25 final	1.66	
$C_{10}/C_{12}C_{12}$	25 inicial	1: 1.10	
	65	1	
	25 final	1: 1.17	
$C_{10}/C_{18}$	25 inicial	1: 1.53: 2.04	Estrutura hexagonal ? (1:√3:√4:...)
	65	1: 1.33: 2.02	
	25 final	1: 1.51: 2.00	
$C_8/C_{18}C_{18}$		Apresenta apenas um pico	
$C_8/C_{12}C_{12}$	25 inicial	1: 1.12	
	50	1: 1.15: 1.36	
	25 final	1: 1.12	
$C_8/C_{18}$	25 inicial		Estrutura esmética (1:2:3...)
	57		
	65	1: 2	
	25 final		
$C_8/C_{12}$	25 inicial	1: 1.06: 1.11: 1.47	
	65	1: 1.14: 1.26	
	25 final	1: 1.17: 1.60	

#### Análise dos dados de difração de raios X para $C_8/C_{18}$

Tendo-se obtido a indexação de um arranjo de tipo esmético para este composto, podem calcular-se as distâncias interplanares ( $d$ ) através seguinte equação:

$$d_n = \frac{2\pi \times n}{q_n}$$

Nos difractogramas apenas foram identificados os dois primeiros picos, correspondentes às reflexões com índice de Miller (0,0,1) e (0,0,2), pelo que, aplicando a equação anterior, se obtêm os valores de distâncias interplanares que constam na Tabela III.27.



Tabela III.27- Distâncias na perpendicular entre pares de planos adjacentes, calculados com base na equação acima descrita a partir dos  $q$  dos picos dos difractogramas do composto  $C_8/C_{18}$

Temperatura (°C)	$d_1$ (Å)	$d_2$ (Å)	$d_{m\acute{a}x}$ (Å)
25 (inicial)	34.93	34.86	34.90
57	36.04	35.88	35.96
65	36.71	36.45	36.58
25 (final)	34.93	34.93	34.93

Com base nos valores de  $d_{m\acute{a}x}$  obtidos e sabendo o comprimento máximo que as caudas dos tensoactivos ( $d_{cauda}$ ) podem ter, pode investigar-se o tipo de arranjo das moléculas na estrutura lamelar.

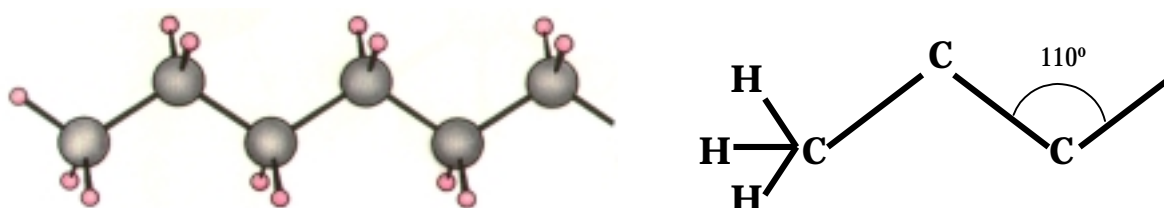


Figura III.40- Representação esquemática da parte terminal de uma cadeia hidrocarbonada.

Pode considerar-se que a cauda de um tensoactivo está no estado mais estável quando se encontra na conformação acima esquematizada (conformação *all-trans*). Nesta situação,  $d_{cauda}$  dependerá da distância de ligação entre o carbono e o hidrogénio no grupo metileno terminal ( $d_{C-H}$ ) e da distância de ligação entre os carbonos do meio da cauda ( $d_{C-C}$ ), tal como expressa a equação:

$$d_{cauda} = d_{C-H} + (n-1) \times d_{C-C} \times \text{sen } 55^\circ$$

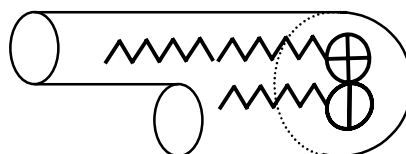
$$d_{C-H} = 1.09 \text{ \AA} \quad \dots \quad d_{C-C} = 1.54 \text{ \AA}$$

Este tensoactivo catiónico possui duas caudas, uma com 8 e outra com 18 carbonos, as quais, segundo a equação anterior, deverão ter os seguintes comprimentos:

Tabela III.28- Comprimentos de cadeias hidrocarbonadas calculados com base na equação acima descrita

N.º de carbonos da cadeia	Comprimento da cadeia (Å)
8	11.2
18	22.5

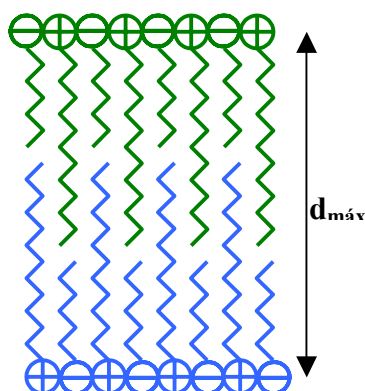
Uma análise à forma geométrica deste tensoactivo cataniónico sugere que este poderá originar uma estrutura lamelar com as caudas interdigitalizadas, paralelas ou inclinadas em relação ao plano definido pela cabeças iónicas.



**Figura III.41-** Representação esquemática de um tensoactivo cataniónico de  $C_8/C_{18}$  com a sua suposta forma geométrica.

Com base nos dados experimentais pode propor-se um arranjo para a estrutura lamelar em que as cadeias mais longas de uma camada fiquem alinhadas com as caudas mais curtas da camada oposta, tal como se encontra esquematizado na Figura III.44. Neste tipo de arranjo, ter-se-á para o comprimento da região hidrocarbonada um valor de  $11.2+22.5=33.7\text{Å}$ .

No caso das cadeias mais longas das duas camadas se encontrarem alinhadas, seria necessário que as cadeias formassem um ângulo diferente de  $90^\circ$  com o plano definido pelas cabeças polares dos tensoactivos.



**Figura III.42-** Representação esquemática de um possível arranjo dos tensoactivos cataniónicos, numa estrutura lamelar, com os tensoactivos interdigitalizados.

O aumento da temperatura implica uma maior agitação térmica das caudas (diminuição da espessura da bicamada), mas também um possível afastamento longitudinal das bicamadas (expansão da rede), o que se reflectirá globalmente num aumento da distância interplanar.

### ***III.3- Comportamento liotrópico***

O estudo do comportamento liotrópico dos tensoactivos cataniónicos foi feito com base na técnica de penetração de fase, tendo como objectivo uma imagem global da sequência de fases originadas pelos compostos. Esta técnica, apesar de bastante útil, não permite a construção de um diagrama de fases, uma vez que não é possível quantificar os valores de concentração de tensoactivo para os quais são observadas as fases. No entanto, em termos qualitativos, pode revelar-se bastante informativa.

Foi feito um estudo detalhado do comportamento liotrópico do composto  $C_{12}/C_{12}C_{12}$ , realizando-se o seu diagrama de fase. Foram analisadas as diferenças relativamente ao sistema SDS+DDAB+água e as alterações ao sistema estudado com a adição de um tensoactivo aniónico (SDS) ou sal (NaBr).

#### **III.3.1- Penetração de fase com varrimento**

Esta técnica baseia-se na penetração gradual de um solvente na amostra de um composto, criando-se, desta forma, um gradiente de concentrações ao longo da direcção de difusão do solvente. É, assim, possível visualizar-se, com a ajuda de um microscópio, a sequência de formação das diferentes mesofases.

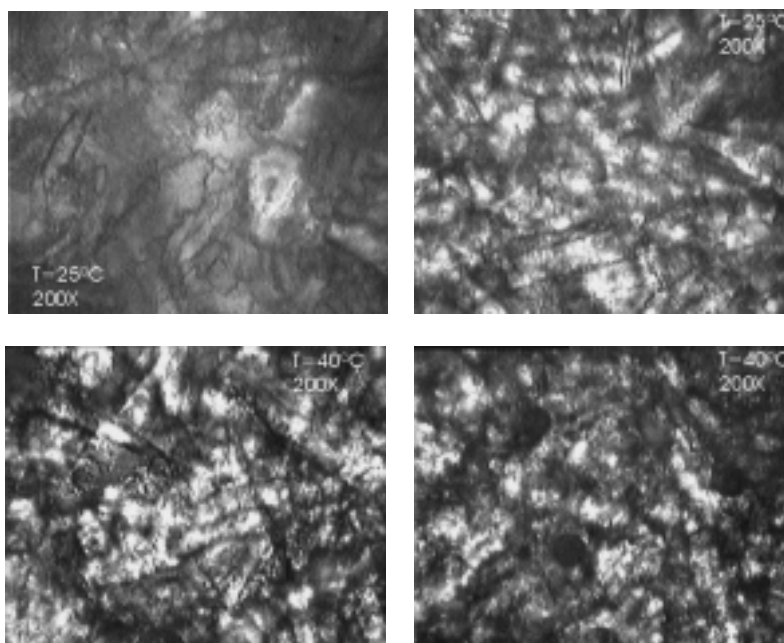
##### ***III.3.1.1- Resultados experimentais – Texturas observadas***

###### **a) Composto $C_{12}/C_{12}C_{12}$**

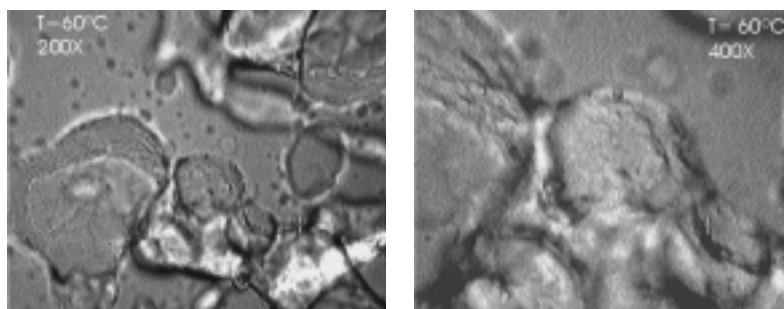
Esta experiência permitiu a determinação do tipo de fases formadas, por acção da temperatura, no sistema binário  $C_{12}/C_{12}C_{12} - \text{água}$ .

No início da experiência, ao adicionar-se água aos cristais, apenas se verificou a hidratação dos mesmos; no entanto, passados alguns minutos, ocorreu o aparecimento de uma textura característica das fases lamelares (veios de óleo). Esta textura manteve-se até 60°C, apenas sofrendo ligeiras alterações (aumento de birrefringência), tal como se comprova observando as micrografias obtidas a 40°C (Figura III.43).

Ao atingir-se os 60°C, a zona correspondente à fase lamelar diminuiu consideravelmente e surgiu uma nova textura (Figura III.44).



**Figura III.43-** Micrografias das mesofases liotrópicas do composto cataniônico C<sub>12</sub>/C<sub>12</sub>C<sub>12</sub>, a 20 e 40°C, com ampliação de 200X, vistas sob luz polarizada.



**Figura III.44-** Micrografias das mesofases liotrópicas do composto cataniônico C<sub>12</sub>/C<sub>12</sub>C<sub>12</sub>, a 60°C, com as ampliações de 200 e 400 X, vistas sob luz polarizada.

Com o aumento da temperatura até aos 80°C, a fase lamelar desaparece por completo e aparecem dois tipos de estruturas circulares visíveis nas imagens seguintes:

- i. estruturas de forma definida (Figura III.45- A e B);
- ii. estruturas de forma não definida e sem birrefringência na orla (Figura III.45-A, C, D e E).

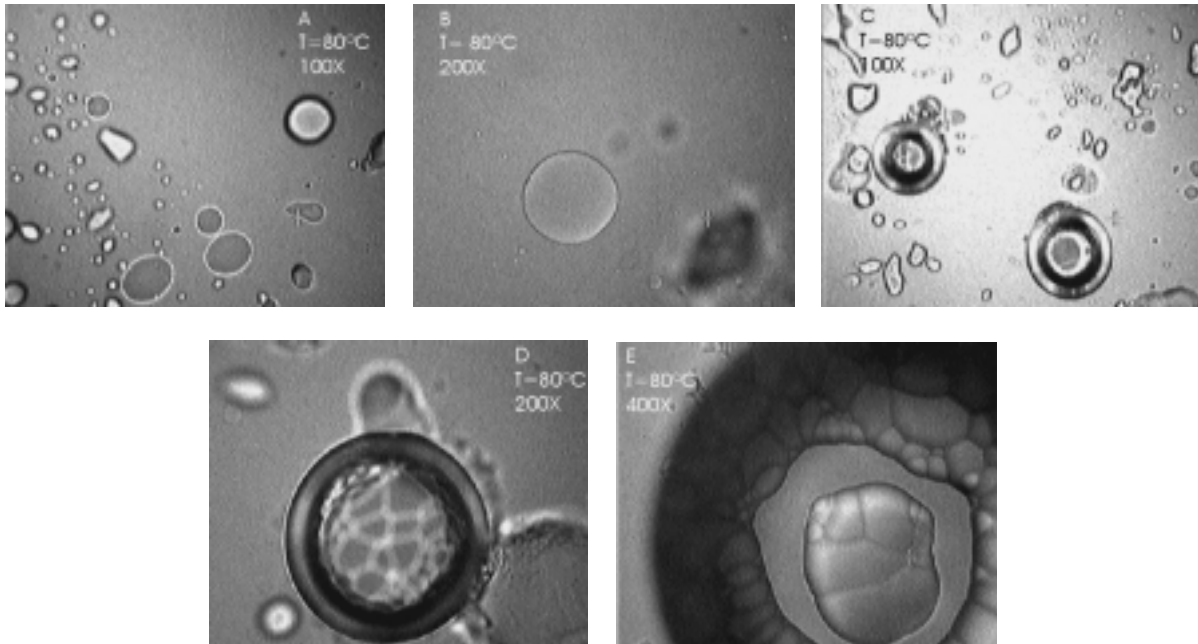


Figura III.45- Micrografias das mesofases liotrópicas do composto cataniônico  $C_{12}/C_{12}C_{12}$ , a  $80^{\circ}C$ , com ampliação de 100, 200 e 400 X, vistas sob luz polarizada.

#### b) Composto $C_{12}/C_{12}$

Este composto evidencia um comportamento liotrópico bastante interessante, desde a existência de dois tipos de fases lamelares até ao aparecimento de vesículas e estruturas circulares e tubulares.

De início, os cristais ficam aparentemente apenas hidratados não havendo a formação de uma fase. No entanto, após alguns instantes, ocorre o aparecimento de uma textura de fase lamelar (veios de óleo) que permanece até  $40^{\circ}C$ .

Ao aumentar-se a temperatura até  $30^{\circ}C$ , há alteração da textura apresentada. Foram retiradas duas imagens, para elevada e baixa concentração de tensoactivo, evidenciando que a fase lamelar é bastante extensa no diagrama de fase do composto.

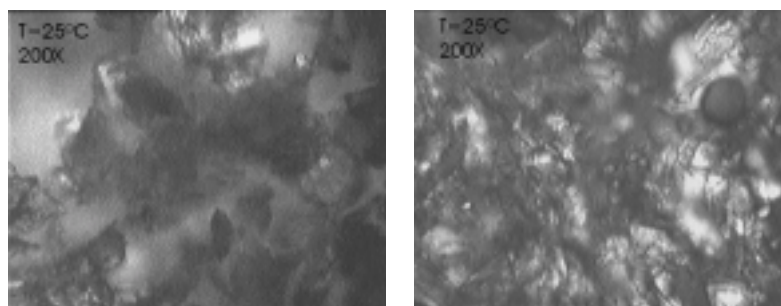
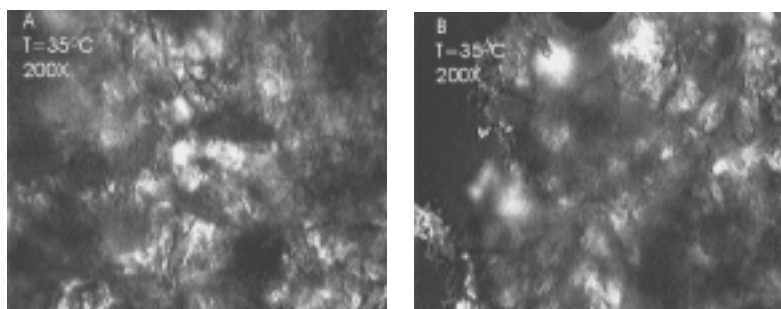


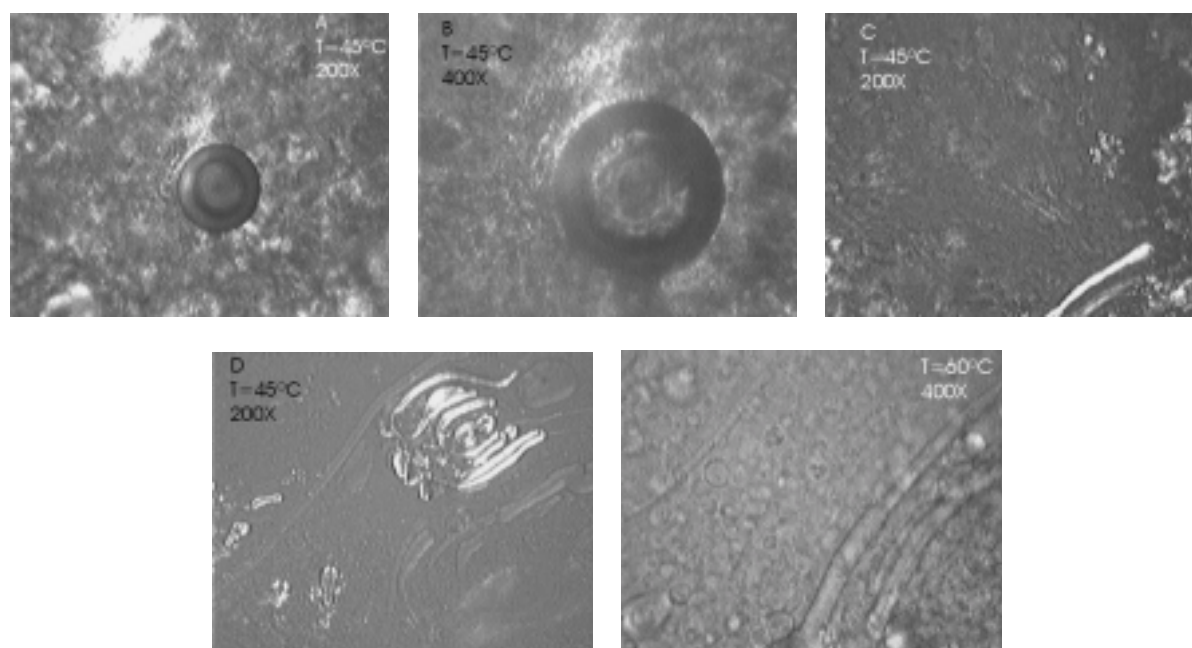
Figura III.46- Micrografias das composto cataniônico  $C_{12}/C_{12}$ , simples (esquerda) e com solvente (direita) a  $25^{\circ}C$ , com ampliação de 200X, vistas sob luz polarizada.



**Figura III.47-** Micrografias da mesofase liotrópica do composto cataniônico  $C_{12}/C_{12}$ , a  $35^{\circ}\text{C}$ , com ampliação de 200X, vistas sob luz polarizada, para concentrações elevadas de tensoactivo (imagem A) e para baixas concentrações (imagem B).

Verificou-se para  $45^{\circ}\text{C}$ , a existência de “bolhas” negras (já existentes a  $25^{\circ}\text{C}$ ) que aparentam ter uma estrutura no seu centro. Estas “bolhas” não desaparecem com o aumento de temperatura. Para esta temperatura verificou-se também a existência de estruturas com a forma de bastonetes, das quais foram tiradas duas micrografias (Figura III.48-C e D).

Aos  $60^{\circ}\text{C}$ , detectou-se a presença de estruturas circulares que deslizam ao longo dos bastonetes, como também a existência de cruces de Malta (indicadores de uma fase lamelar). Observa-se ainda a existência de vesículas, que estão em movimento Browniano.



**Figura III.48-** Micrografias das mesofases liotrópicas do composto cataniônico  $C_{12}/C_{12}$ , a  $40$  e a  $60^{\circ}\text{C}$ , com ampliações de 200 e 400X, vistas sob luz polarizada.

Ao atingir-se os  $80^{\circ}\text{C}$ , continuam a existir as estruturas tubulares, bem como a formação de vesículas, os quais se movimentam com maior facilidade. Ao arrefecer-se gradualmente a amostra até aos  $45^{\circ}\text{C}$ , verifica-se a diminuição da movimentação das estruturas existentes.

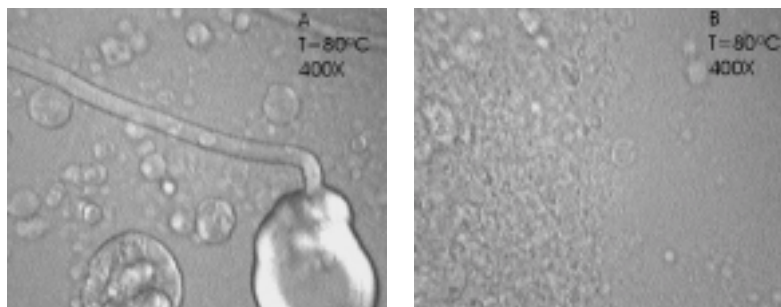


Figura III.49- Micrografias das mesofases liotrópicas do composto cataniônico  $C_{12}/C_{12}$ , a  $80^{\circ}\text{C}$ , com ampliação de 400X, vistas sob luz polarizada.

c) Composto  $C_{10}/C_{18}C_{18}$

Este tensioactivo cataniônico apresenta diversas fases, bem como estruturas tubulares cuja mobilidade depende da temperatura do composto. As diversas mesofases deste tensioactivo sucedem-se até aos  $80^{\circ}\text{C}$ , temperatura para a qual aparentemente se forma uma fase isotrópica (solução aquosa).

À temperatura ambiente, ao adicionar-se água a este composto cataniônico, ocorre o aparecimento de algumas estruturas (bolhas opticamente isotrópicas) no seio do que aparenta ser uma fase lamelar do tipo veios de óleo.

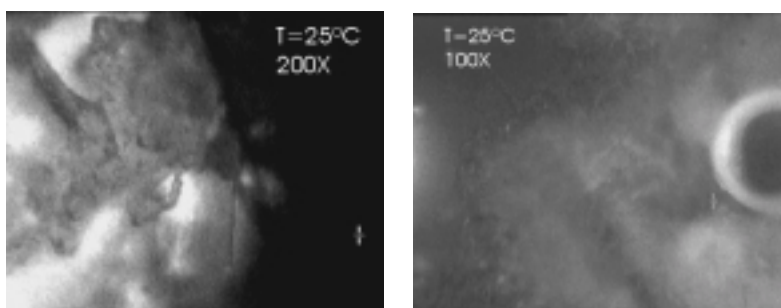
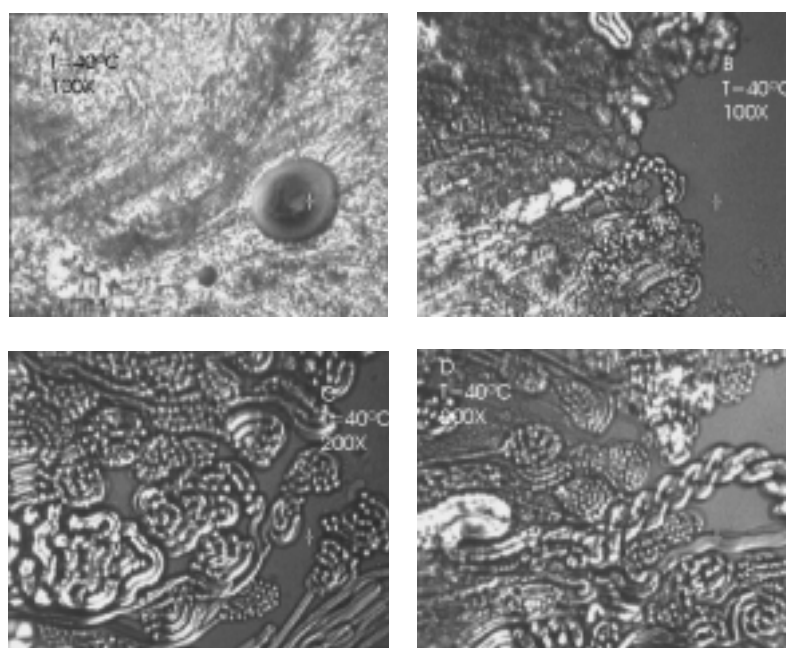


Figura III.50- Micrografias das composto cataniônico  $C_{10}/C_{18}C_{18}$ , simples (esquerda) e com solvente (direita) a  $25^{\circ}\text{C}$ , com ampliação de 200X, vistas sob luz polarizada.

Com o aumento da temperatura até aos  $40^{\circ}\text{C}$ , a amostra começa a apresentar diferente comportamento, em função da concentração de tensioactivo. Na região mais diluída, aparece uma elevada quantidade de estruturas tubulares que deslizam com grande facilidade e se enrolam sobre si próprias (Figura III.51-B, C e D), enquanto que para zonas de maiores concentrações de tensioactivo existem “bolhas negras” (Figura III.51- A) detectadas a partir dos  $25^{\circ}\text{C}$ .

A mobilidade e birrefringência das estruturas tubulares dependem da temperatura: na gama 25-40°C, ambas aumentam com o aumento da temperatura; na gama 45-60°C, diminuem, sem que ocorra movimentação nem birrefringência.

Para 60°C, continua a visualizar-se a fase lamelar, apesar de mais birrefringente e menos extensa, bem como as “bolhas opticamente isotrópicas”, melhor definidas. Através de uma análise à sequência de microfotografias, desde a zona mais concentrada (Figura III.52-A) até à mais diluída (Figura III.52-D), verifica-se a diminuição da extensão da fase lamelar à zona de concentrações de tensoactivos médias, bem como a completa perda de birrefringência e mobilidade das estruturas tubulares.



**Figura III.51- Micrografias das mesofases liotrópicas do  $C_{10}/C_{18}C_{18}$ , a 40°C, com uma ampliação de 100 e de 200X, desde a região mais concentrada (A) até à mais diluída (B), bem como detalhes da zona diluída (C e D), vistas sob luz polarizada.**



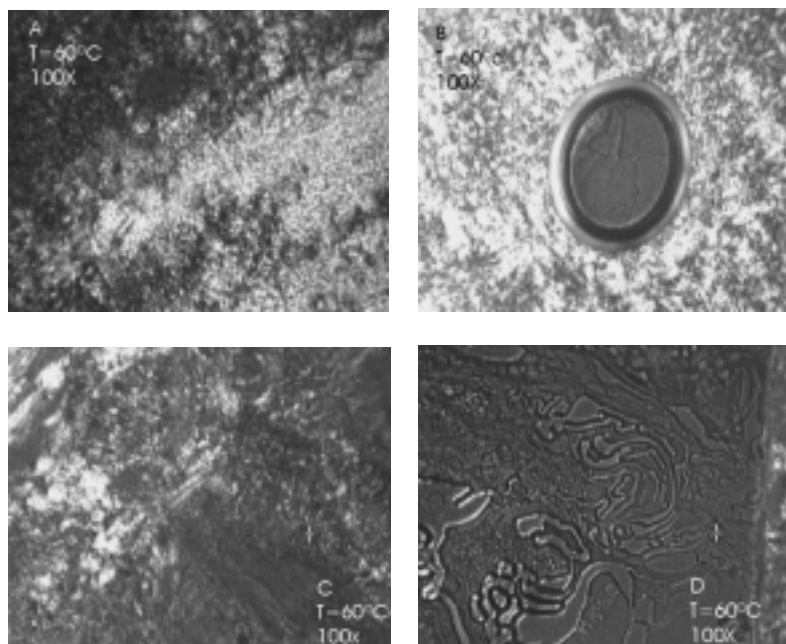


Figura III.52- Micrografias das mesofases liotrópicas do  $C_{10}/C_{18}C_{18}$ , a  $60^{\circ}\text{C}$ , com uma ampliação de 100X, desde a região mais concentrada (imagem A) até à mais diluída (imagem D). A imagem B mostra em detalhe uma das “bolhas opticamente isotrópicas” no seio da fase lamelar, vistas sob luz polarizada.

Com o aumento da temperatura até aos  $80^{\circ}\text{C}$ , as texturas e as estruturas tubulares “fundiram-se”, ficando a amostra com o aspecto de gotículas. Aparentemente, o composto cataniónico ter-se-á solubilizado, formando-se uma solução aquosa.

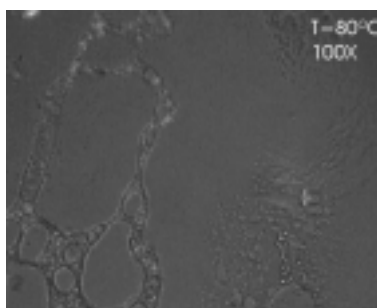
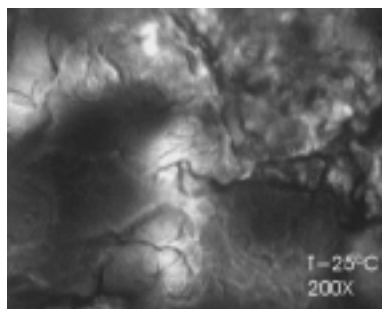


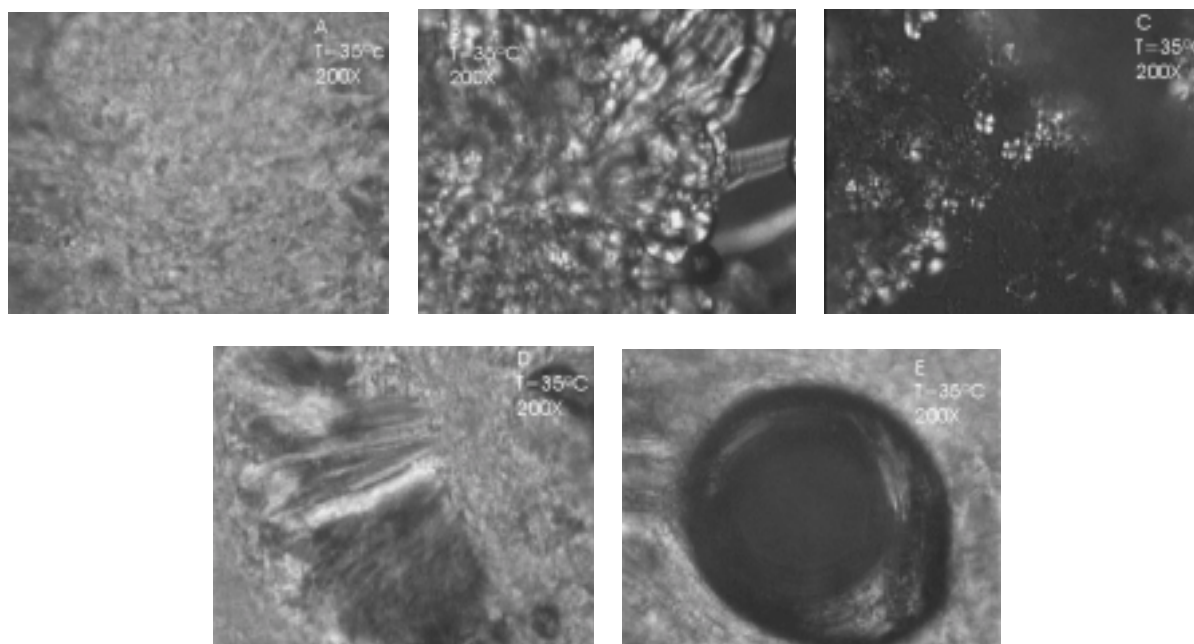
Figura III.53- Micrografias das composto cataniónico do  $C_{10}/C_{18}C_{18}$  com água, a  $80^{\circ}\text{C}$ , com uma ampliação de 100X, vistas sob luz polarizada.

#### d) Composto $C_{10}/C_{12}C_{12}$

Aos  $25^{\circ}\text{C}$ , ao adicionar-se a água a este composto apenas ocorreu a hidratação do mesmo. Somente ao atingir-se  $35^{\circ}\text{C}$ , ocorreram alterações, aparecendo texturas e estruturas características. As texturas são de dois tipos de fases lamelares: uma do tipo veios de óleo (Figura III.55-A) e outra com cruces de Malta (Figura III.55- B e C). No meio da primeira fase lamelar, encontram-se estruturas circulares negras (Figura III.55- E), bem como uma textura assemelhando-se a uma faixa quase sem birrefringência (Figura III.55- D).



**Figura III.54- Cristais do tensoactivo cataniónico C<sub>10</sub>/C<sub>12</sub>C<sub>12</sub>, a 25°C, com uma ampliação de 200X, vistas sob luz polarizada.**



**Figura III.55- Micrografias das mesofases liotrópicas do C<sub>10</sub>/C<sub>12</sub>C<sub>12</sub>, a 35°C, com ampliação de 200X, vistas sob luz polarizada.**

Ao atingir-se 50°C, as fases lamelares e as estruturas circulares (bolhas pretas), anteriormente detectadas, continuam a existir e aparecem ainda estruturas tubulares na zona de concentração intermédia (Figura III.56-B). Na fase lamelar do tipo “veios de óleo”, o contraste entre as zonas birrefringentes e as zonas negras aumentou, tendo diminuído a quantidade de cruces de Malta.

O sistema continuou a evidenciar a mesma evolução com o aumento da temperatura até se atingir 80°C, tal como se pode verificar nas micrografias, surgindo cruces de Malta muito pequenas e em pequeno número (Figura III.56-D) e uma fase lamelar de veios de óleo de elevado contraste.

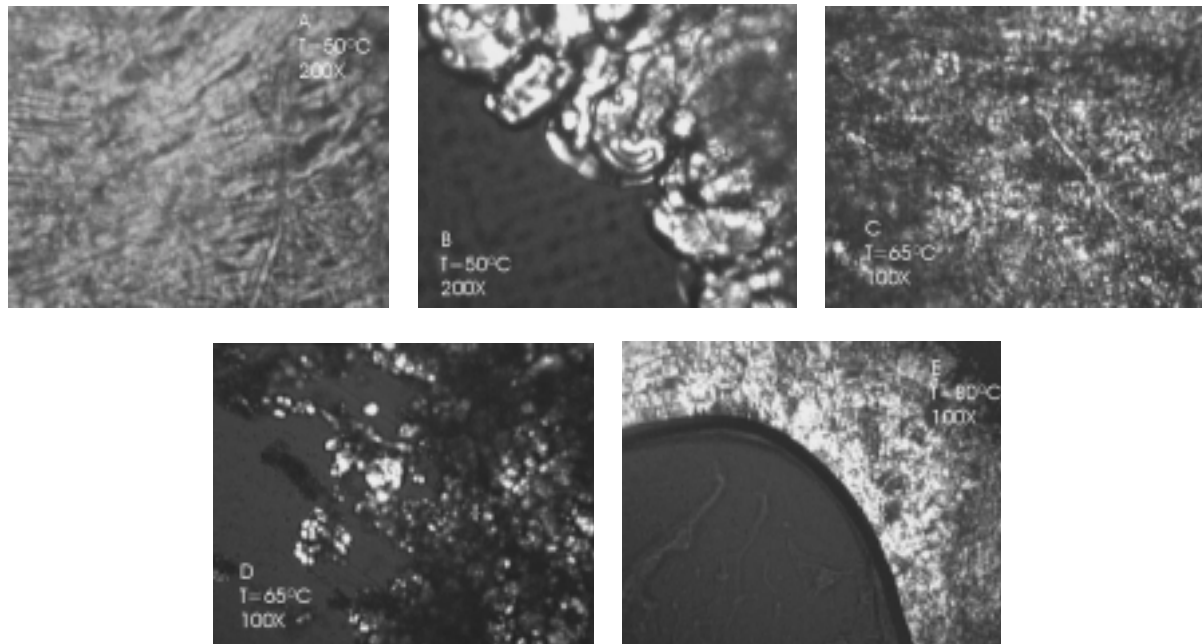


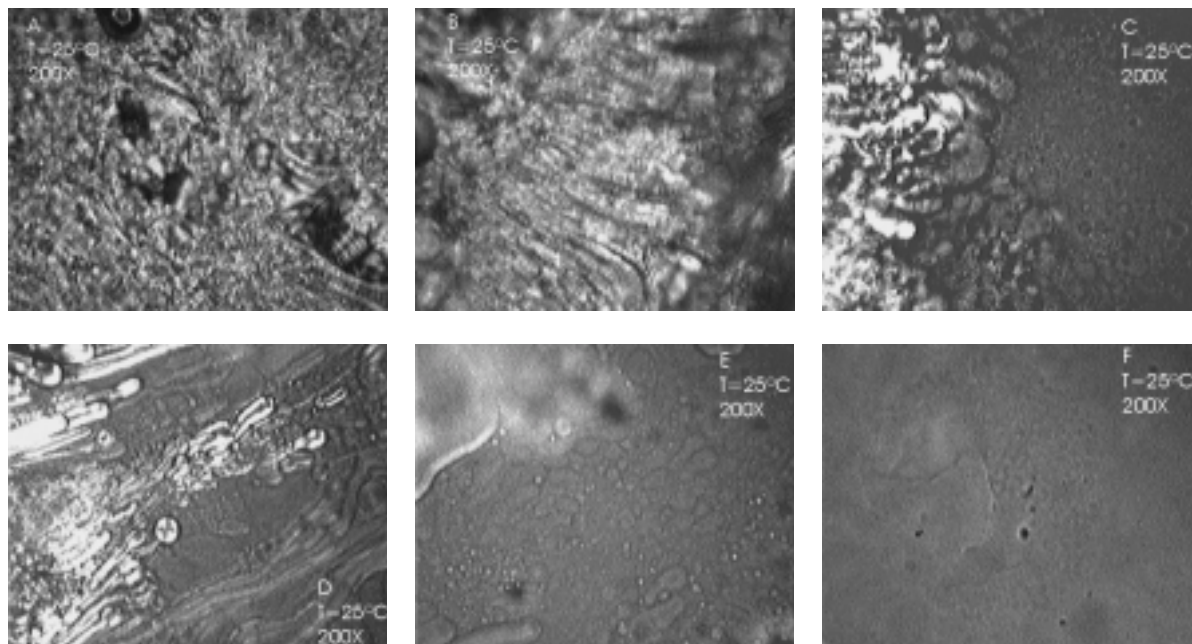
Figura III.56- Micrografias das mesofases liotrópicas do tensoactivo catiónico  $C_{10}/C_{12}C_{12}$ , a 50, a 65 e a 80°C, com ampliação de 100 e 200 X, vistas sob luz polarizada.

#### e) Composto $C_{10}/C_{18}$

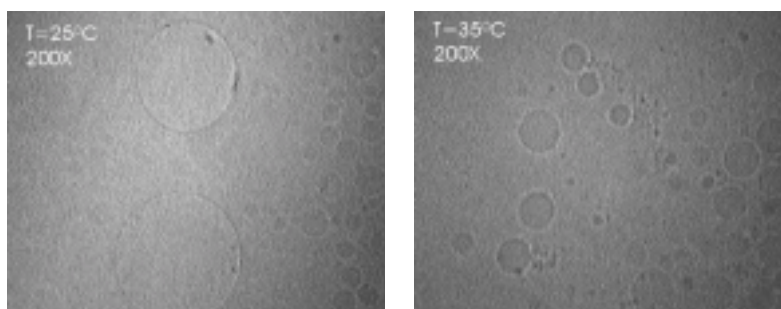
Este tensoactivo revelou um comportamento liotrópico bastante interessante com fases lamelares, vesículas e estruturas tubulares. O facto de maior relevância consistiu no aparecimento de vesículas, sendo que para este composto quase não há presença de contra-íões (existe apenas uma quantidade de brometo de sódio residual).

No início da experiência, aos 25°C, ocorre a formação de diversas estruturas, desde a zona mais concentrada (Figura III.57-A) até à mais diluída (Figura III.57-F). Na zona de maior diluição, verificou-se a existência de estruturas tubulares, bem como de vesículas (Figura III.57-C a F); na zona de maior concentração, apareceu uma fase lamelar do tipo veios de óleo.

Ao aumentar-se a temperatura até 35°C (Figura III.58), verificou-se a existência de vesículas e uma diminuição da birrefringência na zona de maior concentração, indicando possivelmente a formação de uma fase cúbica. Os vesículos vão aumentando de número à medida que aumenta a temperatura, havendo aos 50°C uma grande quantidade deles.



**Figura III.57-** Micrografias das mesofases liotrópicas do tensoactivo catiónico  $C_{10}/C_{18}$ , a 25 e 35°C, com ampliação de 200X, vistas sob luz polarizada.



**Figura III.58-** Micrografias dos vesículos do composto catiónico  $C_{10}/C_{18}$ , a 25 e 35°C, com ampliação de 200X, vistas sob luz polarizada.

Quando se atinge uma temperatura de 80°C (Figura III.59), as estruturas vesiculares anteriormente descritas começam a movimentar-se e agregam-se umas às outras, formando estruturas cada vez maiores.

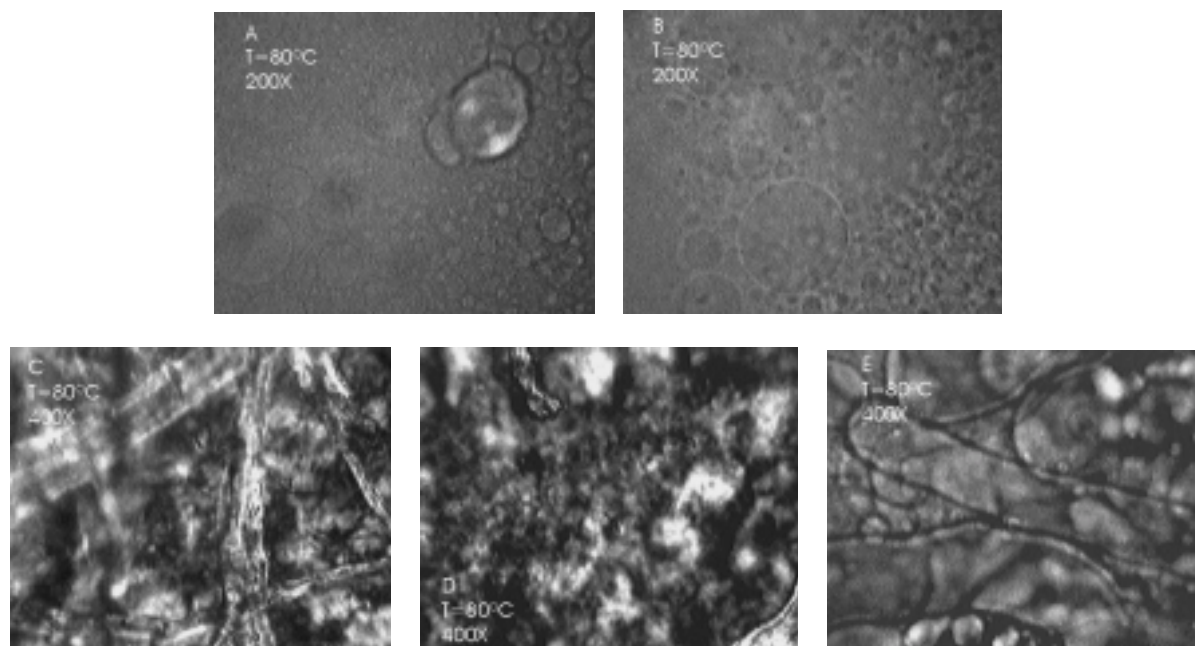


Figura III.59- Micrografias das mesofases liotrópicas do tensoactivo cataniónico  $C_{10}/C_{18}$ , a  $80^{\circ}\text{C}$ , com ampliação de 200 e 400X, vistas sob luz polarizada. As imagens A e B são vesículas.

#### f) Composto $C_8/C_{18}C_{18}$

A  $25^{\circ}\text{C}$ , ocorre o aparecimento de uma fase lamelar (Figura III.60-A), para a zona de maior concentração de tensoactivo, e possivelmente uma fase cúbica, para a zona de concentração intermédia (Figura III.60-B).

Com o aumento de temperatura até aos  $40^{\circ}\text{C}$ , verifica-se o aumento da birrefringência da fase lamelar, bem como o aparecimento de algumas novas estruturas na zona de maior diluição (Figura III.61-E) e uma textura no seio da fase lamelar (Figura III.61-D).

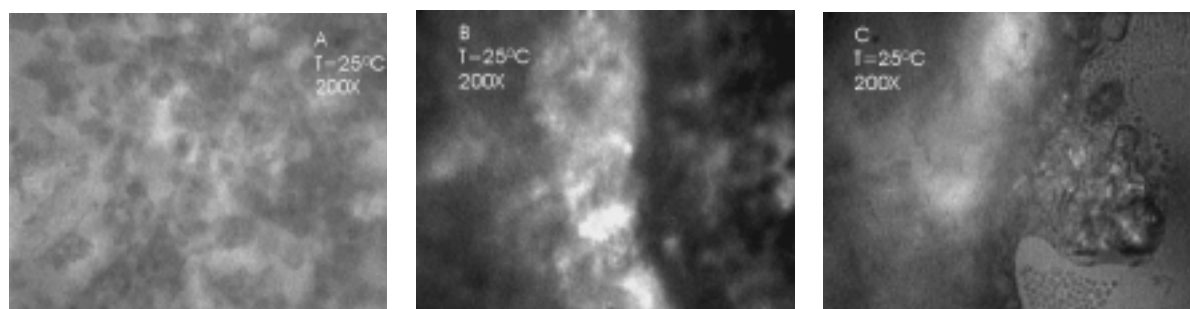


Figura III.60- Micrografias das mesofases liotrópicas do composto cataniónico  $C_8/C_{18}C_{18}$ , a  $25^{\circ}\text{C}$ , com uma ampliação de 200X, vista sob luz polarizada. A concentração de tensoactivo vai diminuindo desde a imagem A até à C.

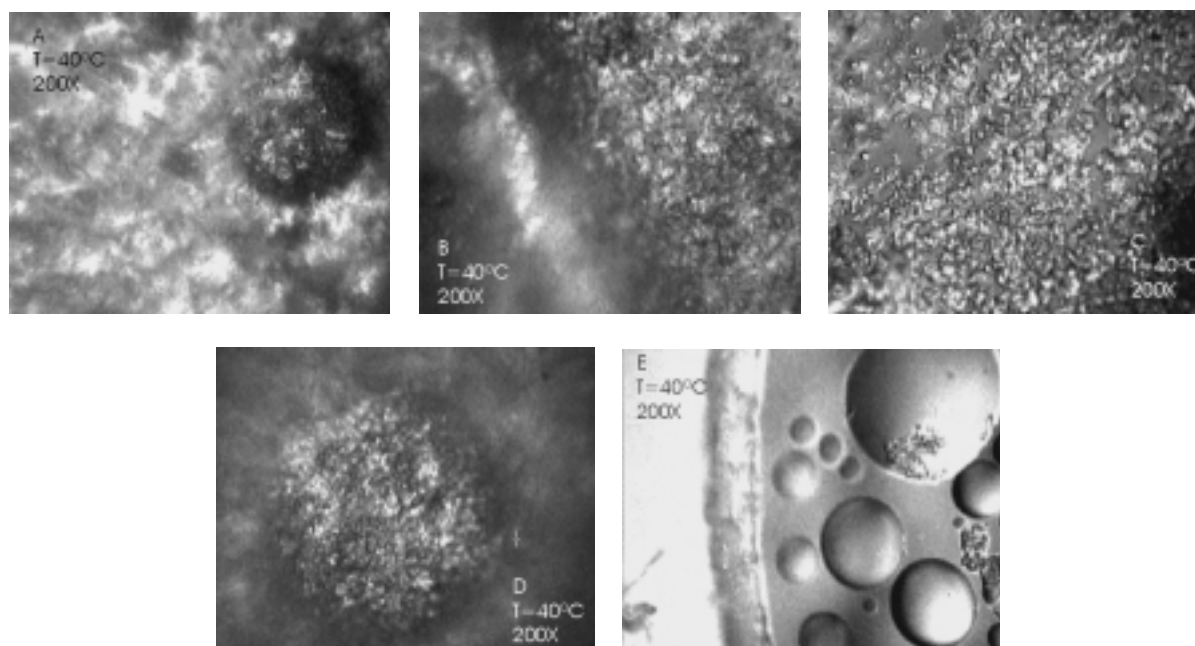


Figura III.61- Micrografias das mesofases liotrópicas do composto cataniônico  $C_8/C_{18}C_{18}$ , a  $40^\circ\text{C}$ , com uma ampliação de 200X, vista sob luz polarizada. A concentração de tensoactivo vai diminuindo desde a imagem A até à C. A imagem D mostra em detalhe uma estrutura existente entre as A e B, enquanto que a imagem E mostra uma zona bastante diluída, no seguimento da imagem C.

#### g) Composto $C_8/C_{12}C_{12}$

No início da experiência, aos  $25^\circ\text{C}$ , não se verificou qualquer alteração quando se adicionou solvente. Só após algum tempo (5 min) a esta temperatura, aparecem estruturas circulares (Figura III.62-A e B, a  $25^\circ\text{C}$ ), não se visualizando, no entanto, qualquer textura característica de uma mesofase liotrópica.

A  $40^\circ\text{C}$ , ocorre o aparecimento de uma fase lamelar (cruzes de Malta) e de vesículas na zona mais diluída (Figura III.62-A, a  $40^\circ\text{C}$ ) e de uma textura não identificada para a zona de concentração intermédia (Figura III.62-B, a  $40^\circ\text{C}$ ).

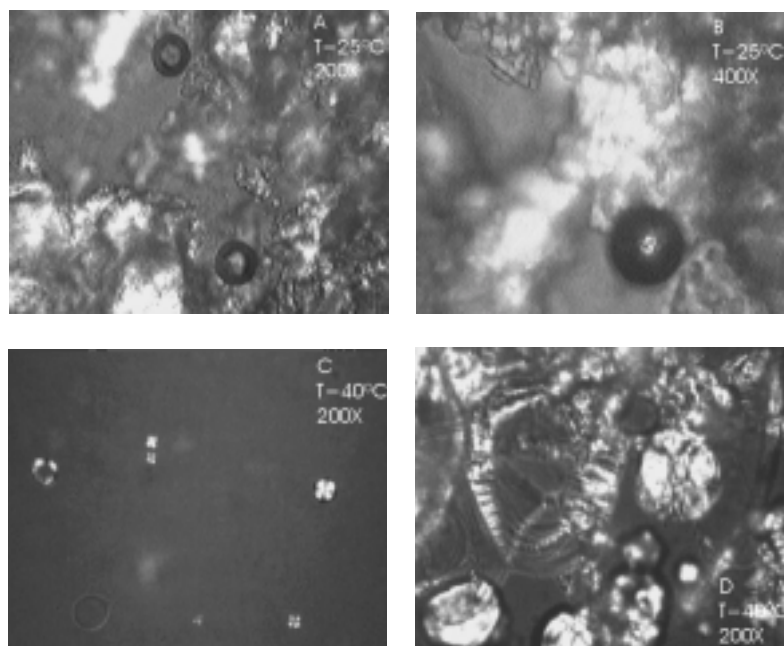


Figura III.62- Mesofases liotrópicas de  $C_8/C_{12}C_{12}$ , a 25 e a 40°C, com uma ampliação de 20 e 40X.

Ao aumentar-se a temperatura, as estruturas existentes vão-se desfazendo, de tal modo que para 60°C aparentemente todas as estruturas existentes se liquefizeram. Aos 80°C, ocorreu a formação de uma fase homogénea (Figura III.63-A) e aparecem estruturas circulares, provavelmente vesículas (Figura III.63-B e C).

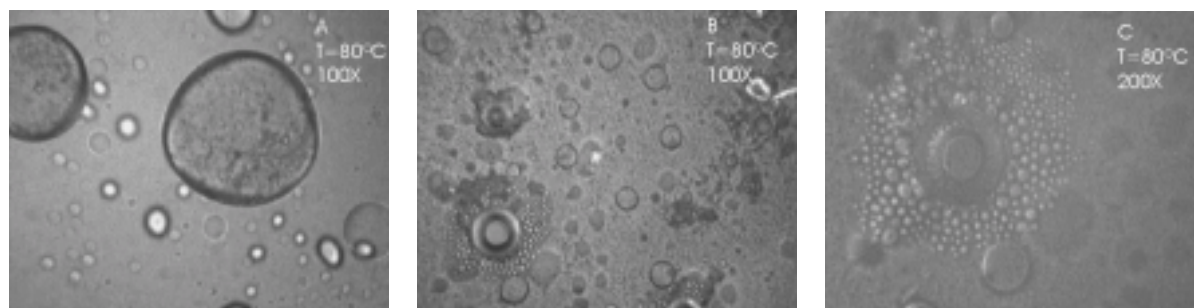


Figura III.63- Mesofase liotrópica de  $C_8/C_{12}C_{12}$ , a 80°C, com ampliação de 100X e 200X.

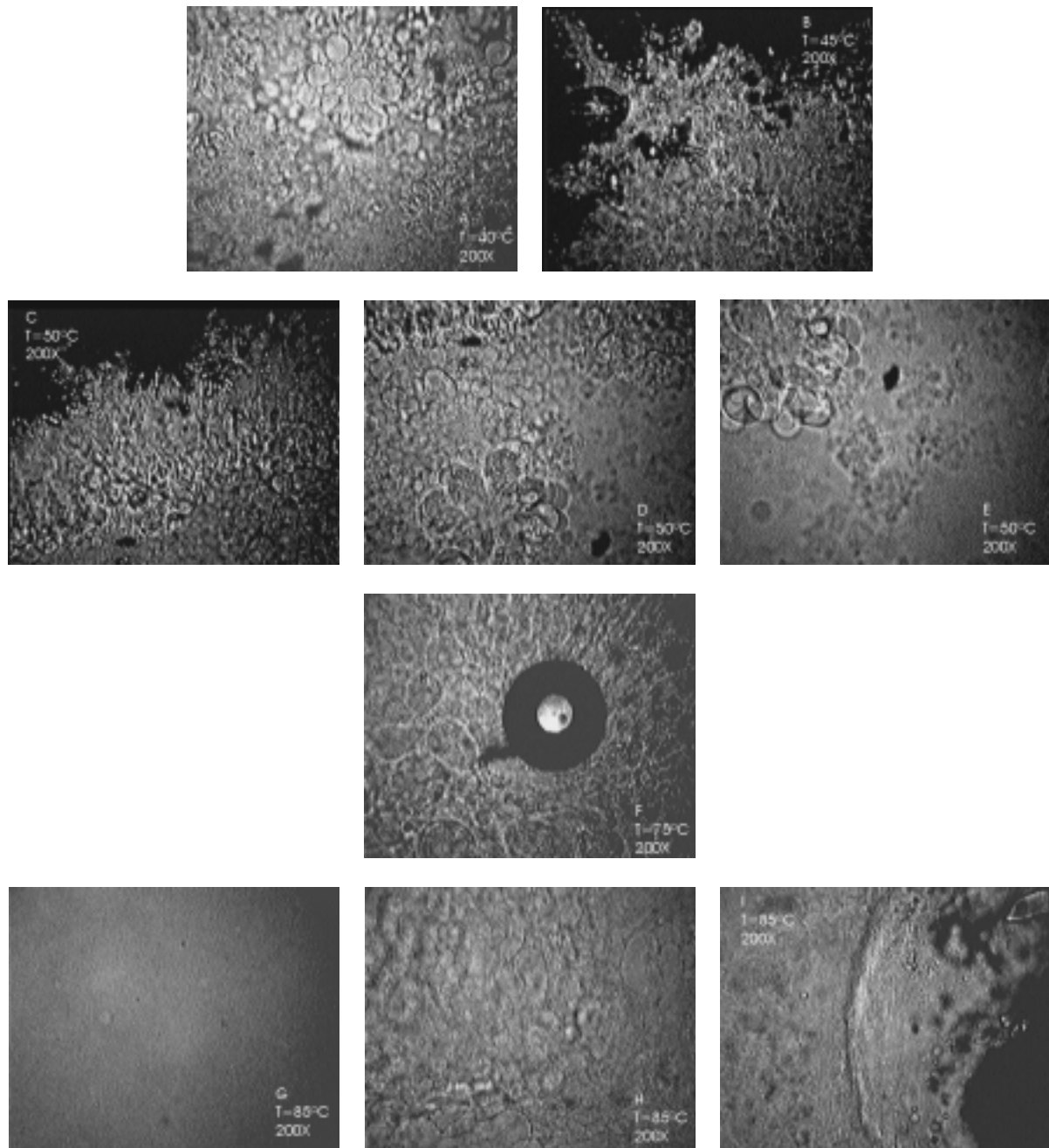
#### h) Composto $C_8/C_{18}$

Este composto apresenta um comportamento liotrópico bastante interessante, em especial o facto de haver formação de vesículas. Estes surgem apenas aos 80°C, continuando a existir durante o arrefecimento até aos 25°C, possivelmente como estruturas meta-estáveis.

Ao adicionar-se água aos cristais, não se verifica nenhuma alteração até aos 40°C. Somente ao atingir-se os 45°C é que os cristais desaparecem, surgindo texturas que se mantêm até aos 75°C. A esta temperatura, formam-se estruturas com a forma de “bolhas” (Figura

### III- RESULTADOS EXPERIMENTAIS

III.64-F, a 75°C), que deslizam livremente pela lamela e aumentam de número com o aumento da temperatura. O comportamento da amostra mantém-se inalterado até aos 85°C.



**Figura III.64- Mesofases liotrópicas do C<sub>8</sub>/C<sub>18</sub>, a 40, 45, 50, 75 e 85°C, com ampliação de 200X.**

Durante o processo de aquecimento, detectaram-se vesículas aos 80°C, que continuam visíveis durante o arrefecimento até aos 50°C, com dimensões na gama aproximada de 1-100µm. Para temperaturas inferiores e até aos 25°C, continuam a ver-se os vesículos, mas parecem não se movimentarem (Figura III.65).



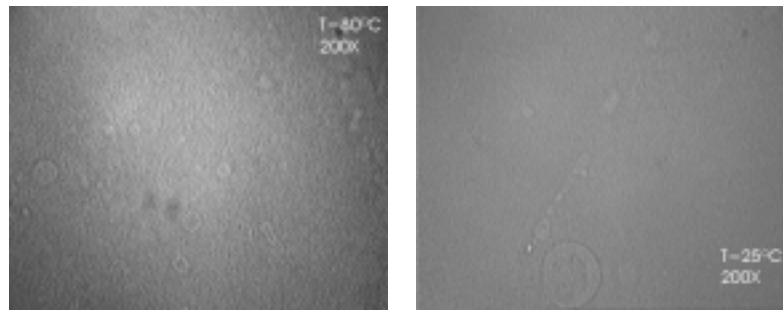


Figura III.65- Vesículos e estruturas tubulares do C<sub>8</sub>/C<sub>18</sub>, aos 80 e ao 25°C, com ampliação de 200X.

### i) Composto C<sub>8</sub>/C<sub>12</sub>

O composto cataniônico C<sub>8</sub>/C<sub>12</sub> apresenta diversas mesofases liotrópicas, tais como vesículas e fases lamelares, para além de apresentar estruturas de forma tubular.

Aos 25°C, apresenta uma fase lamelar do tipo veios de óleo (Figura III.66-B) na zona de concentração elevada, bem como estruturas tubulares (Figura III.66-D e F) na zona mais diluída. Na zona de concentração intermédia aparenta ter cruzes de Malta (Figura III.66-C) o que indicaria a existência de outro tipo de fase lamelar. Estas cruzes são claramente visíveis aos 35°C (Figura III.67-B a 35°C). Ao aumentar-se a temperatura até aos 45°C, apenas se verificou que as estruturas tubulares já detectadas aumentaram de tamanho (Figura III.67).

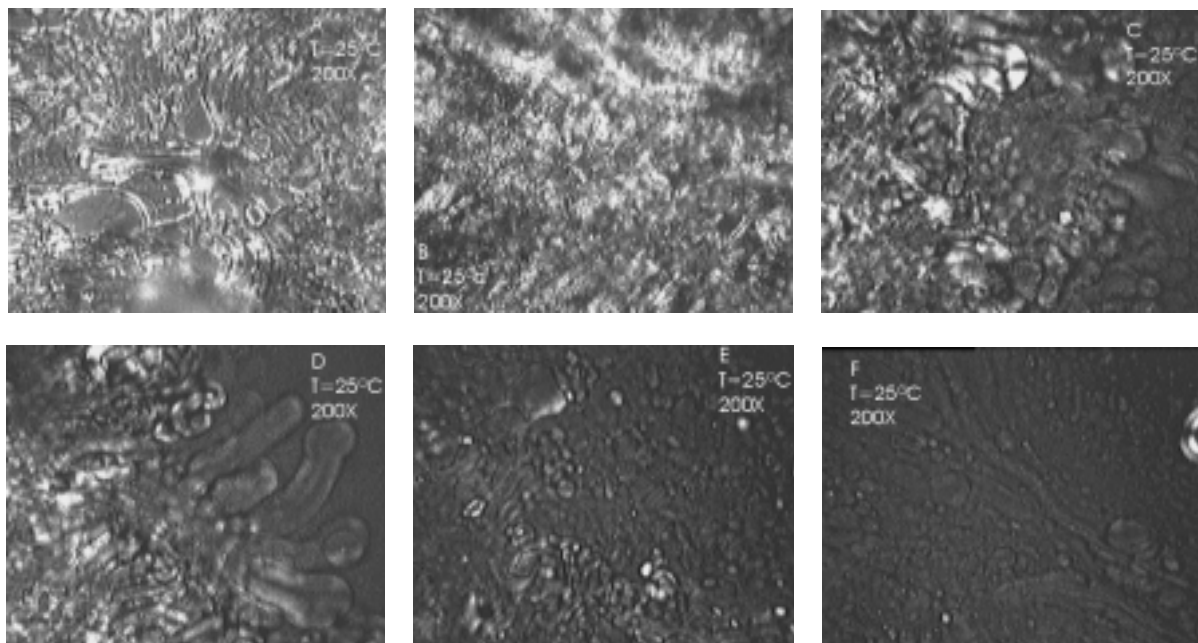


Figura III.66- Micrografias de uma sequência liotrópica do C<sub>8</sub>/C<sub>12</sub>, desde a zona mais concentrada (imagem A) até à mais diluída (imagem F), a 25°C, com ampliação de 200X e vista sob luz polarizada.

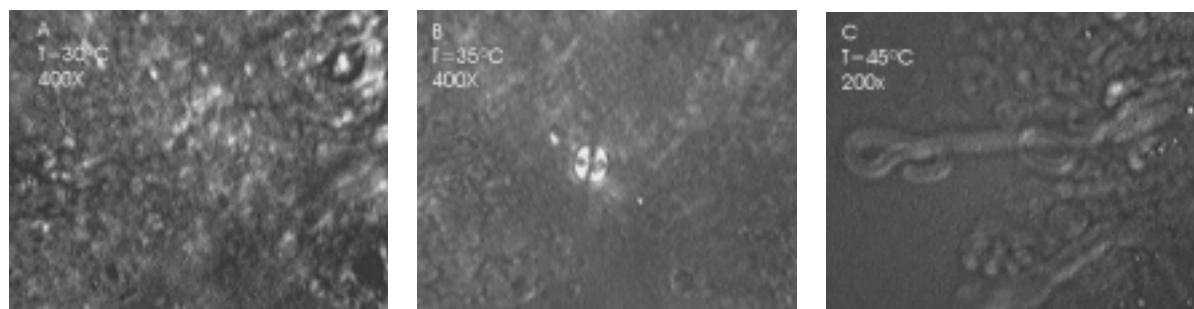


Figura III.67- Mesofases liotrópicas do C<sub>8</sub>/C<sub>12</sub>, a 30, 35 e 45°C, com ampliação de 200 e 400X.

Desde os 45 até 80°C, verificou-se o crescimento das estruturas tubulares, que se enrolam sobre si próprias, o aumento do brilho da fase lamelar de tipo veios de óleo e o desaparecimento das cruzes de Malta para 50°C (Figura III.68).

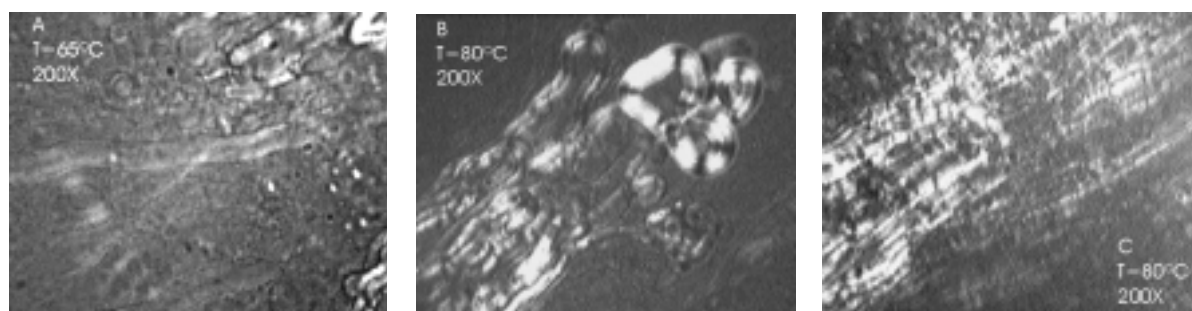



Figura III.68- Mesofases liotrópicas do C<sub>8</sub>/C<sub>12</sub>, a 65 e 80°C, com ampliação de 200 X.

#### *III.3.1.2- Sumário dos resultados da Penetração de Fase com Varrimento*

Durante a análise experimental dos compostos cataniônicos com a técnica de *Penetração de Fase com Varrimento*, foram detectadas algumas das fases e estruturas originadas pelos sistemas tensoactivo cataniônico/ água.

As principais observações estão reunidas na tabela seguinte (Tabela III.29), segundo as diferentes temperaturas e onde os compostos foram agrupados consoante o tipo de tensoactivo aniônico usado na sua preparação.

Tabela III.29- Principais observações durante a Penetração de Fase com Varrimento para os compostos cataniônicos

Composto	T (°C)	Observações		
		Zona mais diluída	 (Gradiente de concentração)	Zona mais concentrada
C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	25		• Fase lamelar	
	80		• Estruturas circulares	• Fase lamelar
C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub>	25		• Fase lamelar	
	45	• Estruturas tubulares birrefringentes	• Fase lamelar (com estruturas circulares)	• Fase lamelar
	60	• Vesículas e estruturas tubulares e circulares		• Fase lamelar (cruzes de Malta)
C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>	40	• Estruturas tubulares birrefringentes em movimento	• Fase lamelar (com estruturas circulares)	
	60	• Estruturas tubulares não birrefringentes e imóveis (possivelmente uma fase cúbica)		• Fase lamelar (com estruturas circulares)
	80	• Fase isotrópica		
C <sub>10</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	35	• Fase lamelar (cruzes de Malta)	• Possível fase isotrópica (fase cúbica)	• Fase lamelar (tipo veios de óleo), com estruturas circulares.
	50	• Fase lamelar (diminuição das cruzes de Malta)	• Fase lamelar, com estruturas circulares e tubulares.	• Fase lamelar
C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub>	25	• Vesículas e estruturas tubulares e circulares		• Fase lamelar (tipo veios de óleo)
	35	• Aumento do n.º de vesículas	• Fase lamelar e possível fase isotrópica (fase cúbica)	
	50	• Aumento do n.º de vesículas	• Fase lamelar	
C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>	25	• Possível fase cúbica	• Fase lamelar (tipo veios de óleo)	
	40	• Estruturas circulares	• Fase lamelar (maior birrefringência)	
C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	25		• Estruturas circulares	
	40	• Vesículas e fase lamelar (cruzes de Malta)	• Textura não identificada	
	60	• Aparente homogeneização da amostra		
	80	• Estruturas circulares (possivelmente vesículas)		
C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub>	25	• Cristais hidratados.		• Cristais hidratados.
		• Vesículas (após aquecimento até aos 80°C)		
	45	• Os cristais hidratados desaparecem		
		• Fase anisotrópica (possível fase lamelar)		
	50	• Nova textura com estruturas circulares que deslizam e aumentam de tamanho com o aumento da temperatura.		
	80	• Aparecimento de vesículas, que se mantêm com o arrefecimento até aos 25°C		
C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub>	25	• Estruturas tubulares	• Fase lamelar (cruzes de Malta)	• Fase lamelar (veios de óleo)
	45	• Igual comportamento que aos 25°C, apenas o aumento do tamanho das estruturas tubulares		

Os dados compilados na tabela anterior (Tabela III.29) mostram algumas tendências na formação de determinadas estruturas. Isto torna-se mais evidente quando os compostos são agrupados segundo o tipo de estruturas que originam, tal como se encontram na Tabela III.30.

**Tabela III.30- Tipo de estruturas formadas pelos tensioactivos cataniónicos**



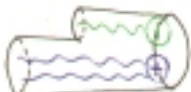


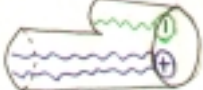

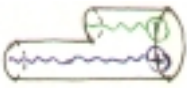

	<b>Estruturas tubulares</b>	<b>Estruturas circulares</b>	<b>Vesículos</b>	<b>Cruzes de Malta</b>	<b>Fase lamelar</b>	<b>Fase isotrópica</b>
<b>Compostos</b>	C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub>	C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>			C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	
	C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>	C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub>	C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub>	C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub>	C <sub>12</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>
	C <sub>10</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>
	C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>
	C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub>		C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub>	C <sub>10</sub> /C <sub>18</sub>
		C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>			C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>	C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub> C <sub>18</sub>
	C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub>			C <sub>8</sub> /C <sub>12</sub> C <sub>12</sub>		
				C <sub>8</sub> /C <sub>18</sub>		

Pode constatar-se que o aparecimento de fases lamelares é um fenómeno generalizado para todos os tensioactivos, enquanto que as fases opticamente isotrópicas tendem a parecer nos tensioactivos de tripla cadeia. A existência de vesículos apenas foi detectada em quatro compostos nas zonas de maior diluição, contudo, estes não são semelhantes relativamente ao número de cadeias, à simetria entre as cadeias e à natureza química da cabeça polar. Deste modo é de supor a existência de vesículos para os restantes compostos, mas com dimensões inferiores ao detectável pelo microscópio óptico.

O aparecimento de estruturas tubulares e circulares, apesar de não identificadas, é um facto bastante generalizado, verificando-se para quase todos os compostos.

A ocorrência das fases lamelares, cúbicas e vesiculares nas soluções aquosas dos tensioactivos cataniónicos pode ser facilmente compreendida com base na forma geométrica das moléculas bem como no valor do *Parâmetro Crítico de Empacotamento* (PCE) e da *Curvatura Espontânea* (H<sub>0</sub>). Estas correlações encontram-se na Tabela III.31.

Tabela III.31- Relação entre a forma geométrica dos tensoactivos catiónicos e as mesofases liotrópicas por eles formadas

Composto	Forma geométrica	PCE e $H_o$	Fases formadas
$C_{12}/C_{12}C_{12}$	Cone truncado 	$PCE > 1$ $H_o < 0$	Fase lamelar Fase cúbica (possivelmente bicontínua)
$C_{12}/C_{12}$	Cilindro simples 	$PCE \approx 1$ $H_o \approx 0$	Fase lamelar Vesículos
$C_{10}/C_{18}C_{18}$	Cone truncado duplo 	$PCE \geq 1$ $H_o < 0$	Fase lamelar Fase cúbica
$C_{10}/C_{12}C_{12}$	Cone truncado duplo 	$PCE \geq 1$ $H_o < 0$	Fase lamelar Fase cúbica
$C_{10}/C_{18}$	Cilindro duplo 	$PCE < 1$ $H_o \approx 0$	Fase lamelar Fase cúbica Vesículos
$C_8/C_{18}C_{18}$	Cone truncado duplo 	$PCE \geq 1$ $H_o < 0$	Fase lamelar Fase cúbica
$C_8/C_{12}C_{12}$	Cone truncado duplo 	$PCE \geq 1$ $H_o < 0$	Fase lamelar Vesículos
$C_8/C_{18}$	Cilindro duplo 	$PCE < 1$ $H_o \approx 0$	Fase anisotrópica (possível fase lamelar) Vesículos
$C_8/C_{12}$	Cilindro duplo 	$PCE < 1$ $H_o \approx 0$	Fase lamelar Vesículos

### III.3.2- Diagrama de fase do sistema $C_{12}/C_{12}C_{12}$ - água

De entre os tensoactivos cataniónicos preparados, escolheu-se o  $C_{12}/C_{12}C_{12}$  para a realização de um estudo liotrópico mais aprofundado. A escolha deste tensoactivo baseou-se nos seguintes pontos:

- i. trata-se do composto cataniónico com maior grau de pureza;
- ii. é o de mais fácil preparação;
- iii. é o mais abundante de todos os compostos preparados;
- iv. há uma ampla utilização dos tensoactivos iónicos a partir dos quais se preparou o  $C_{12}/C_{12}C_{12}$ ;
- v. o diagrama de fase do sistema cataniónico SDS/ DDAB/ água é conhecido, o que permite um estudo comparativo com o deste cataniónico.

Para a realização do diagrama de fase deste composto, foram preparadas 20 amostras com diferentes concentrações de tensoactivo (0,5-95% em massa e massas compreendidas entre 0,25 e 2 g). As amostras foram seladas em tubos de ensaio de modo a evitar qualquer perda de água, e deixadas a equilibrar a uma temperatura de 35°C. Verificou-se em regra a necessidade de um longo período de equilibração das amostras a esta temperatura (pelo menos 2 meses).

A identificação do tipo de mesofase realizou-se por reconhecimento óptico das propriedades de viscosidade, tonalidade e birrefringência da amostra quando colocada sob luz polarizada, tal como consta da seguinte tabela:

Fase	Viscosidade	Birrefringência
Cúbica ( <b>cu</b> b)	Muito elevada	Isotrópica
Hexagonal	Elevada	Anisotrópica
Lamelar ( <b>D</b> )	Média	Anisotrópica
Micelar ( <b>L</b> <sub>1</sub> )	Baixa	Isotrópica

Os resultados da penetração de fase com varrimento serviram de base para a identificação e localização das diferentes fases deste composto. Uma fase lamelar, bastante extensa, havia sido detectada para temperaturas inferiores aos 60°C, após a qual ocorria o aparecimento de algumas texturas não identificáveis.

Neste estudo, o conhecimento exacto das concentrações de cada amostra e um rigoroso controlo da temperatura permite obter as linhas de fronteira de cada fase com uma

boa precisão. No estudo de penetração de fase, os valores de temperatura são aproximados e não existe qualquer informação quantitativa sobre as concentrações para as quais são observadas as diferentes fases.

A análise das amostras revelou a existência da fase lamelar anteriormente detectada, na zona de concentrações elevadas, como também a de uma fase opticamente isotrópica e bastante viscosa para a zona de concentração intermédia de tensoactivo. Esta fase foi classificada como sendo uma fase cúbica.

A existência das fases cúbica e lamelar não foi, contudo, surpreendente, uma vez que estas fases já haviam sido detectadas na zona de equimolaridade do diagrama de fases da mistura cataniónica correspondente (SDS/ DDAB/ água) <sup>14</sup>, tal como se pode apreciar na Figura III.70 e na Figura I.33 (do capítulo I).

Este composto cataniónico apresenta uma série de aspectos característicos no seu comportamento liotrópico:

- i. Uma temperatura de Krafft de 20°C, para as soluções mais diluídas e que vai aumentando com a concentração de tensoactivo até atingir 30°C, no caso das soluções mais concentradas.
- ii. Uma fase lamelar e uma fase cúbica, que vão aumentando de extensão com o aumento da temperatura. Ao atingir-se os 70°C, todas as amostras existentes nessa gama de concentrações transitam para uma fase isotrópica viscosa líquida.
- iii. A zona bifásica, na parte mais diluída do diagrama tem um comportamento diferenciado: até aos 70°C, a fase superior apresenta uma cor branca e é quase sólida, enquanto que, para temperaturas superiores, a fase superior adquire um aspecto transparente e viscoso.

O resultado deste estudo encontra-se no diagrama de fases apresentado seguidamente:

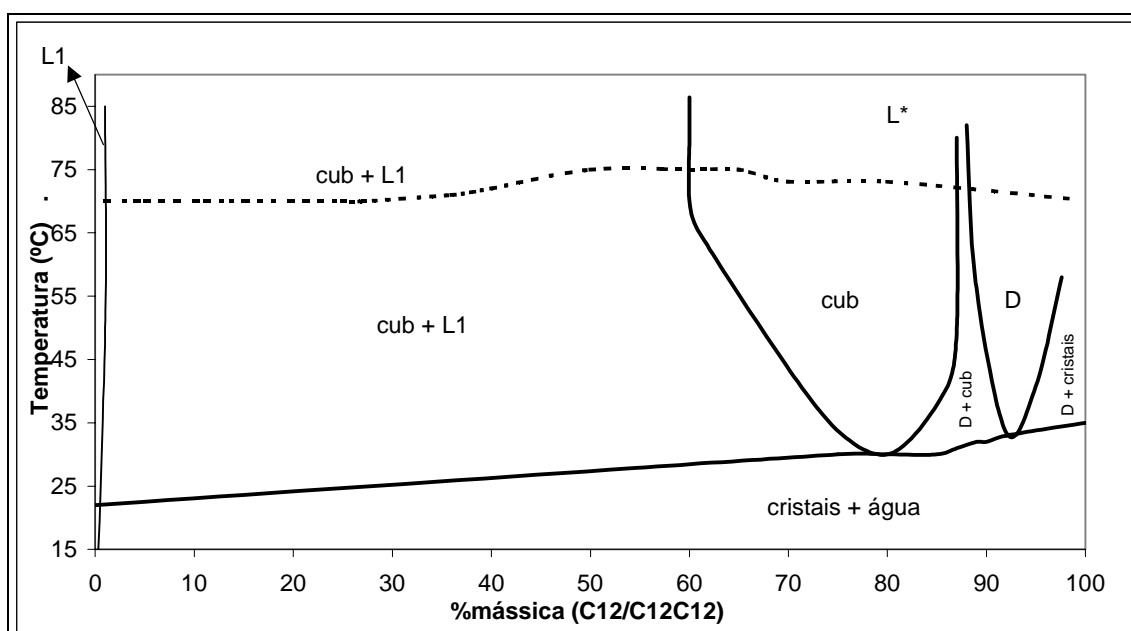


Figura III.69- Diagrama de fase do  $C_{12}/C_{12}C_{12}$  (DSDDA- dodecilsulfato didodecildimetilamónio) em água. Atribuição de fases: L1, solução isotrópica; L\*, fase isotrópica líquida e viscosa; cub, fase cúbica; D, fase lamelar.

Com este estudo pretendeu-se uma análise geral do sistema, nomeadamente a identificação e delimitação das principais regiões monofásicas, persistindo ainda alguns pontos por esclarecer. É de realçar neste diagrama de fase, a elevada extensão da fase cúbica, cuja estrutura mais provável poderá ser a de uma fase bicontínua de curvatura média próxima de zero, dada a vizinhança com a fase lamelar D. Esta última fase apresenta uma extensão bastante reduzida, formando-se para concentrações muito elevadas de tensoactivo (>90%) pelo que é um facto de elevado interesse.

### III.3.2.1- Comparação com sistemas semelhantes

O sistema mais semelhante ao estudado é o sistema pseudo-ternário de SDS/ DDAB/ água<sup>14</sup>, diferindo este por conter os contra-íões (íões sódio e brometo).

Ao comparar-se o diagrama de fase binário com a linha de equimolaridade do diagrama de fase ternário, verificam-se pontos comuns:

- i. existência de uma fase lamelar para concentrações elevadas de tensoactivo;
- ii. existência de uma fase cúbica para concentrações intermédias de tensoactivo;
- iii. uma fase cúbica mais extensa que a fase lamelar.





### III- RESULTADOS EXPERIMENTAIS

moléculas: enquanto que o  $C_{12}/C_{12}C_{12}$  tem a forma de um cone truncado, o  $C_{12}/C_{12}$  tem a forma de um cilindro. A forma de cone truncado permite que as moléculas de  $C_{12}/C_{12}C_{12}$  se possam organizar numa maior variedade de estrutura, comparativamente às moléculas de  $C_{12}/C_{12}$ .

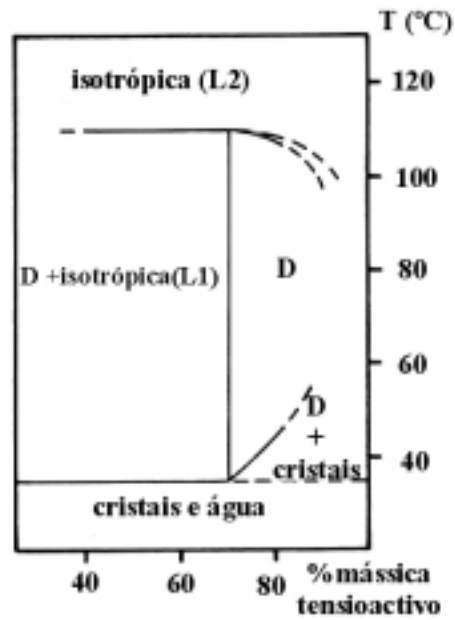


Figura III.71- Diagrama de fase do  $C_{12}/C_{12}$  (dodecilsulfato dodeciltrimetilamónio) em água <sup>13</sup>.

### ***III.4- Vesículas de tensioactivos cataniónicos***

As experiências de penetração de fase com varrimento evidenciaram o aparecimento espontâneo de vesículas, cujas dimensões eram suficientemente grandes de modo a poderem ser observados ao microscópio óptico (1-100  $\mu\text{m}$ ). Este facto verificou-se para os tensioactivos cataniónicos  $\text{C}_8/\text{C}_{18}$ ,  $\text{C}_{12}/\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_8/\text{C}_{12}\text{C}_{12}$  e  $\text{C}_{10}/\text{C}_{18}$ , estando as imagens correspondentes no ponto 3 deste capítulo (Figura III.43 à 68). Para os restantes tensioactivos, não foi detectada a formação destas estruturas, o que poderá não significar necessariamente a sua inexistência; poderão apenas não ter sido observadas ao microscópio óptico por terem dimensões muito reduzidas ( $<1\mu\text{m}$ ) ou apresentarem baixo contraste relativamente ao meio.

#### **III.4.1- Microscopia de Transmissão Electrónica com Criogenia (Cryo-TEM)**

A *Microscopia de Transmissão Electrónica com Criogenia (Cryo-TEM)* é uma técnica particularmente útil para detecção de agregados de tensioactivos de dimensão na gama de 5-1000 nm e de baixo contraste. Foram preparadas soluções diluídas de  $\text{C}_8/\text{C}_{18}$  e  $\text{C}_{10}/\text{C}_{18}$  (de concentração 20 mmolal) para observação por ***Cryo-TEM***, tendo sido possível confirmar a existência de vesículas, tal como se pode visualizar nas Figura III.72.

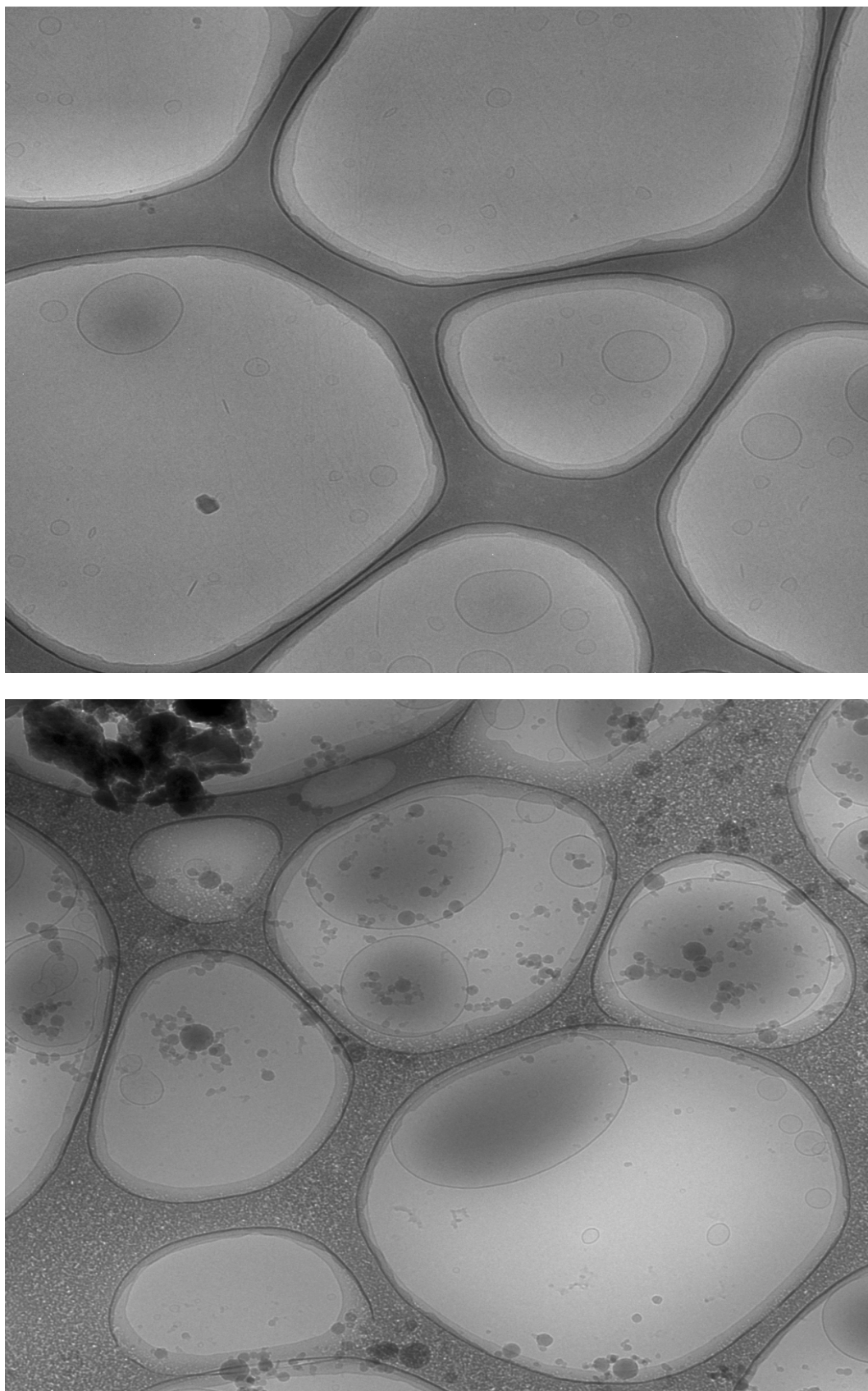


Figura III.72- Vesículos do  $C_{10}/C_{18}$  (em cima) e de  $C_8/C_{18}$  (em baixo.), registados através de Cryo-TEM.

Nos casos em que se detectou a formação de vesículas, existe alguma quantidade de contra-íões que foram arrastados durante o processo de preparação do tensioactivo cataniónico (embora em quantidades muitíssimo inferiores às existentes nos tensioactivos iónicos). No caso do  $C_8/C_{18}$ , apenas foram arrastado 8% dos contra-íões existentes nos tensioactivos iónicos e, no caso do  $C_{10}/C_{18}$ , este valor é de 34%.

O aparecimento de vesículas neste tipo de sistemas é um facto bastante relevante e não investigado até à data. A formação destes agregados foi apenas referenciada para determinados tensioactivos (lípidos e tensioactivos de cadeia dupla, tais como DDAB) e misturas cataniónicas, sistemas esses que se diferenciam dos estudados neste trabalho, na medida em que possuem contra-íões.

A formação de vesículas está dependente da geometria das moléculas de tensioactivo (*PCE*), bem como das interacções electrostáticas entre as cabeças polares e contra-íões. Em misturas cataniónicas, a ocorrência de vesículas implica de uma forma geral uma razão não equimolar dos dois tensioactivos, i.e., excesso de um dos componentes iónicos. A racionalização teórica através de vários modelos (modelos de Safran et al <sup>95,96</sup>, Oberdisse et al <sup>97</sup>, Blankchtein et al <sup>88,98</sup>, Bergström et al <sup>99</sup>) assenta nesta observação experimental. Assim, no caso dos vesículos formados por tensioactivos cataniónicos, há ,por um lado, uma razão equimolar dos tensioactivos (em princípio) e, por outro lado, não existe a intervenção de contra-íões na estabilização dos agregados. O mecanismo de formação destes agregados requer, portanto, uma investigação adicional, quer experimental quer teórica.



## IV- CONCLUSÕES

Os tensoactivos cataniónicos sintetizados neste trabalho permitiram a realização de um estudo de descrição e racionalização das propriedades mesogénicas deste tipo de compostos. Dado que os tensoactivos diferem quanto ao número e comprimento das caudas hidrofóbicas e quanto à natureza química das cabeças polares, foi possível obter uma visão comparativa dessas propriedades.

Dada a diversidade dos compostos preparados, o processo de síntese foi bastante laborioso e moroso. Cada composto cataniónico requer um método específico e condições especiais para a sua preparação e extracção (concentrações dos tensoactivos iónicos, temperatura, pressão, tipo de filtração, etc.), não existindo um procedimento único. As diferenças estruturais entre os tensoactivos, bem como o método de preparação condicionam o grau de pureza dos cataniónicos, em especial a quantidade de contra-íões arrastados.

Verifica-se que o grau de pureza dos compostos e o rendimento dos processos dependem especialmente da natureza química dos tensoactivos iónicos, sendo os compostos cataniónicos preparados a partir do dodecilsulfato de sódio (**SDS**) e octilsulfato de sódio (**SOS**) os que têm menores quantidade de impurezas e maior rendimento de síntese, comparativamente aos que contêm o grupo carboxilato. O próprio processo de preparação dos cataniónicos contendo o grupo carboxilato demora, regra geral, uma semana, enquanto que nos casos envolvendo os sulfatos a reacção de precipitação ocorre quase imediatamente.

Todos os tensoactivos preparados evidenciam um comportamento termotrópico muito rico, apresentando várias fases líquido-cristalinas termotrópicas. Uma análise global do comportamento de fase apenas foi possível por recurso a várias técnicas complementares entre si, das quais se destacam a microscopia óptica com luz polarizada e os estudos calorimétricos (DSC e DTA), bem como a difracção de raios-X de pequeno ângulo (SAXS). O uso de diversas técnicas experimentais é duplamente justificado uma vez que cada técnica fornece dados estruturais específicos e pode permitir detectar certas transições de fases, não perceptíveis por outras técnicas.

Todas as experiências de análise termotrópica revelaram uma histerese no comportamento térmico dos tensioactivos cataniónicos. Este tipo de comportamento ocorre também para os tensioactivos ditos simples e encontra-se referenciado na literatura <sup>22</sup>.

A histerese observada implica o facto dos compostos, após fusão total para a fase líquida, necessitarem de algum tempo para que a sua estrutura cristalina regresse ao estado original. Esta observação pressupõe que o arranjo cristalino é provavelmente complexo, podendo implicar que o empacotamento das cadeias, nos casos em que há elevada assimetria estrutural, seja muito lento.

O intervalo de tempo necessário para que os compostos retornem à sua estrutura original varia de composto para composto. Para alguns dos compostos, um período de 15 minutos entre cada fase do ciclo de DSC foi suficiente para o efeito, razão pela qual não há diferenças significativas. No caso do  $C_{12}/C_{12}C_{12}$ , seria necessário um intervalo de tempo superior a 15 dias.

Os estudos calorimétricos evidenciam a influencia da natureza química das cabeças polares, do comprimento e do número de caudas relativamente a:

- i. *Número de mesofases entre a fase sólida e a fase líquida*— Quanto maior a simetria do comprimento das caudas dos tensioactivos iónicos e menor o número de caudas, maior o número de transições de fase.
- ii. *Intervalo de temperatura entre a fase sólida e a fase líquida ( $\Delta T_{\text{fusão}}$ )*— O  $\Delta T_{\text{fusão}}$  aparenta diminuir com o aumento do número total de carbonos dos compostos e, também, mais especificamente, com o aumento do número total de caudas do tensioactivo.
- iii. *Temperatura da transição entre a fase sólida e a primeira mesofase*— Para os compostos preparados com o octilsulfato de sódio (SOS) e o decilcarboxilato de sódio (SDeC), verifica-se um aumento da temperatura da primeira transição com o aumento do número total de carbonos, bem como com o aumento do número total de caudas do cataniónico. Os tensioactivos cataniónicos preparados com o dodecilsulfato de sódio (SDS) aparentam mostrar um comportamento oposto ao descrito anteriormente.
- iv. *Valores das variações totais de entalpia ( $\Delta H_{\text{total}}$ ) e de entropia ( $\Delta S_{\text{total}}$ )* — Os valores de  $\Delta H_{\text{total}}$  e de  $\Delta S_{\text{total}}$ , aumentam com o aumento do número total de carbonos, como seria de esperar (cf. Tabelas III.19 – 21). Podem, assim, retirar-se as contribuições entálpicas e entrópicas, no processo de fusão dos compostos cataniónicos.



No processo de fusão dos tensioactivos cataniónicos a maior contribuição deve-se à cadeia alifática e em menor grau à cabeça polar. Para avaliar a contribuição de cada um destes elementos, compararam-se os parâmetros termodinâmicos obtidos neste estudo com os relativos à fusão de cadeias alifáticas e de sabões.

Verificou-se que os valores de  $\Delta H_{\text{fusão}}/\text{CH}_2$  dos cataniónicos são sensivelmente metade dos valores referentes a sabões e alcanos simples. Este facto pode esclarecer o processo de fusão dos tensioactivos cataniónicos. O processo de fusão dos sabões e das cadeias hidrocarbonadas acarreta uma total separação das cadeias. Deste modo, poder-se-á supor que no caso dos compostos cataniónicos, a fusão apenas envolve a separação dos pares aniónico/catiónico entre si, sendo por isso necessária apenas sensivelmente 1/2 da energia comparativamente aos outros compostos. Por conseguinte, as moléculas de tensioactivo cataniónico no estado líquido continuam agrupadas aos pares, devido às interacções electrostáticas entre as cabeças polares.

A observação directa do processo de fusão dos tensioactivos cataniónicos, recorrendo à microscopia óptica com luz polarizada, revelou-se de extrema utilidade na identificação das mesofases formadas por estes compostos. Foi possível visualizar o aparecimento de diversas texturas e a sua evolução com o aumento da temperatura, bem como o aparecimento de novas texturas características de outras mesofases. Para algumas das transições observadas por microscopia, verificou-se posteriormente tratarem-se de transições do tipo sólido-sólido ao confrontar-se com os dados de DSC e SAXS.

Os estudos de difracção de raios-X não foram tão conclusivos quanto se esperava inicialmente. Apesar de para todo os compostos se obterem difractogramas com picos bastante nítidos e intensos, apenas foi possível realizar a indexação dos picos a estruturas conhecidas, para três casos, sendo um destes não conclusivo.

Esperava-se que todos os compostos cataniónicos formassem estruturas lamelares com algum grau de interdigitalização e/ou inclinação. De entre todos os compostos preparados, apenas o  $\text{C}_8/\text{C}_{18}$  revelou uma estrutura lamelar e, perante os dados das distâncias interlamelares, pressupõe-se existir uma interdigitalização das cadeias no sólido cristalino.

O estudo termotrópico dos cataniónicos evidenciou a formação de fases esmélicas e de fases cúbicas. O aparecimento deste tipo de fases pode ser facilmente compreendido com base na geometria característica de cada tensioactivo, tal como se pode constatar na Tabela III.31.

As moléculas de cataniónico tem uma forma geométrica que se assemelha a um cilindro simples ( $C_{12}/C_{12}$ ), a um duplo cilindro ( $C_{10}/C_{18}$ ,  $C_8/C_{18}$  e  $C_8/C_{12}$ ), a um cone truncado simples ( $C_{12}/C_{12}C_{12}$ ) ou a um cone truncado duplo ( $C_{10}/C_{18}C_{18}$ ,  $C_{10}/C_{12}C_{12}$ ,  $C_8/C_{18}C_{18}$  e  $C_8/C_{12}C_{12}$ ), pelo que o empacotamento destas moléculas se efectua preferencialmente em estruturas lamelares e cúbicas.

O esquema de Fontell (Figura I.18) descreve o tipo de estruturas formadas pelos tensioactivos, na presença de solvente, em função da geometria da molécula (valor do seu PCE). Verificou-se, neste estudo, uma estreita relação entre o tipo de estruturas formadas por acção da temperatura (mesofases termotrópicas) e as formadas por acção da água (mesofases liotrópicas), ocorrendo para ambos os casos o aparecimento de estruturas lamelares e cúbicas, tal como descreve o esquema de Fontell.

O comportamento liotrópico e termotrópico dos cataniónicos e o aparecimento das mesofases respectivas é predominantemente dominado por factores de ordem geométrica, que condicionam o tipo de empacotamento dos tensioactivos. Contudo, para o mesomorfismo liotrópico existem contribuições da interacção água/tensioactivo, as quais são responsáveis pelo aparecimento de algumas estruturas únicas. É o caso dos vesículos e de outras estruturas de dupla camada, tal como se verifica para alguns dos tensioactivos preparados.

As estruturas vesiculares foram detectadas por microscopia óptica de luz polarizada e por microscopia de transmissão electrónica com criogenia. Dadas as diferentes resoluções entre as duas técnicas, é possível confirmar-se a elevada polidispersividade destas estruturas, com tamanhos a variar entre os 50 nm e os 50  $\mu$ m.

Este estudo pretendia, inicialmente, atingir um melhor conhecimento do processo de preparação dos tensioactivos cataniónicos, bem como a caracterização das suas fases sólidas e a análise das principais características liquido cristalinas, em especial as de carácter liotrópico. Contudo e à medida que as investigações avançaram, observou-se a extrema riqueza destes sistemas, em especial quanto ao comportamento termotrópico.

Foi o estudo do mesomorfismo termotrópico que proporcionou os factos mais surpreendentes, uma vez que não são frequentes as moléculas anfifílicas que apresentam este tipo de comportamento, nem um tão elevado número de mesofases formadas. O mesomorfismo liotrópico, por sua vez, foi objecto de grande interesse, pela variedade de mesofases formadas, bem como pelo paralelismo com o comportamento termotrópico.

O presente trabalho pretende ser uma contribuição válida para a investigação das propriedades mesogénicas de tensioactivos cataniónicos, podendo ser encarado como um estudo pioneiro neste domínio e que indica claramente possíveis campos de investigação posterior. Como qualquer estudo científico, poderá ser aprofundado e alargado, pelo é possível apresentar sugestões de trabalho futuro.

Como trabalho mais imediato, poderão realizar-se análises mais exaustivas da estrutura da fase sólida e das mesofases, através da espectroscopia vibracional de infravermelho e da difracção de raios-X de ângulos superiores. Poderão, ainda, construir-se os diagramas de fases de todos os cataniónicos já preparados, recorrendo à penetração de fase com varrimento e à espectroscopia de RMN de deutério, bem como verificar-se o efeito da adição de um sal e de um dos tensioactivos iónicos ao diagrama binário. A investigação sistemática da formação de vesículas para todos os cataniónicos, usando a microscopia óptica e o Cryo-TEM, é também um aspecto de elevada importância.



## V- BIBLIOGRAFIA

- (1) Collings, P. J. *Liquid Crystals- Nature's Delicate Phase of Matter.*; Adam Hilger: Bristol, 1990.
- (2) Collings, P. J.; Hird, M. *Introduction to Liquid Crystals*; Taylor & Francis Ltd: London, 1997.
- (3) Chandrasekhar, S. *Liquid Crystals*; University Press: Cambridge, 1992.
- (4) Gray, G. W.; Winsor, P. A. *Liquid Crystals & Plastic Crystals*; Ellis Horwood Limited: Chichester- England, 1974; Vol. 1.
- (5) Martins, A. F. Os cristais líquidos. In *Colóquio / Ciências- Revista de cultura científica Fundação Calouste Gulbenkian*, 1991; Vol. 3; pp 3-25.
- (6) Bazuin, C. G.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Costa, A. M. A. d.; Burrows, H. D.; Galdes, C. F. G. C.; Dias, J. J. C. T.; Blackmore, E.; Tiddy, G. J. T. *Liquid crystals* **1988**, *3*, 1655-1670.
- (7) Akanni, M. S.; Okoh, E. K.; Burrows, H. D.; Ellis, H. A. *Termochimica Acta* **1992**, *208*, 1-41.
- (8) Fuller, S.; Shinde, N. N.; Tiddy, G. J. T. *Langmuir* **1996**, *12*, 1117-1123.
- (9) Hirai, M.; Takizawa, T.; Yabuki, S.; Hirai, T. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11675-11680.
- (10) Kanazawa, A.; Tsutsumi, O.; Ikeda, T.; Nagase, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7670-7675.
- (11) Macdonald, P. M.; Stranshko, V. *Langmuir* **1998**, *14*, 4758-4764.
- (12) Marques, E. F.; Burrows, H. D.; Miguel, M. G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 1729-1736.
- (13) Jokela, P. Catanionic Surfactants. Ph. D., Lund - Suécia, 1986.
- (14) Marques, E. F.; Khan, A.; Miguel, M. G.; Lindman, B. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4729-4736.
- (15) Filipovic-Vincekovic, N.; Pucic, I.; Popovic, S.; Tomasic, V.; Tezak, D. *Journal of Colloids and Interface Science* **1997**, *188*, 396-403.
- (16) Mukerjee, P.; Mysels, K. J. *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems* Washington D.C., 1970.

- (17) Shaw, D. J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 3rd edition ed.; Butterworth & Co., 1986.
- (18) Hunter, R. J. *Foundations of Colloid Science*; Clarendon Press: Oxford, 1987; Vol. I e II.
- (19) Israelachvili, J. *Intermolecular & Surface Forces*; Academic Press: New York and London, 1991.
- (20) Schram, L. L. *The Language of Colloid and Interface Science*; American Chemical Society: Washington, DC, 1993.
- (21) Evans, D. F.; Wennerstrom, H. *The Colloidal Domain*; VCH Publishers: New York, 1994.
- (22) Laughlin, R. G. *The Aqueous Phase Behavior of Surfactants*; Academic Press: San Diego, 1994.
- (23) Khan, A. *Current Opinion in Colloids & Interface Science* **1996**, 1, 614-625.
- (24) Holmberg, K.; Laughlin, R. G. *Current Opinion in Colloids & Interface Science* **1997**, 2, 453-455.
- (25) Ozin, G. A. *Current Opinion in Colloids & Interface Science* **1998**.
- (26) Bahia, F. “"Selectividade dos tensoactivos" in 1ª Jornadas Nacionais de Química Industrial, Covilhã.”; 1996.
- (27) Jonsson, B.; Lindman, B.; Holmberg, K.; Kronberg, B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*; John Wiley & Sons, 1998.
- (28) Manne, S.; Schaffer, T. E.; Huo, Q.; Hansma, P. K.; Morse, D. E.; Stucky, G. D.; Aksay, I. A. *Langmuir* **1997**, 13, 6382-6387.
- (29) Tanford, C. *The hydrophobic effect*; John Wiley & Son: New York, 1980.
- (30) Egelhaaf, S. U. *Current Opinion in Colloids & Interface Science* **1998**, 3, 608-613.
- (31) Wennerstrom, H. *Current Opinion in Colloids & Interface Science* **1996**, 1, 370-375.
- (32) Engberts, J. B. F. N.; Kevelam, J. *Current Opinion in Colloids & Interface Science* **1996**, 1, 779-789.
- (33) Schurtenberger, P. *Current Opinion in Colloids & Interface Science* **1996**, 1, 773-778.
- (34) Laughlin, R. G. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, 128, 27-38.

- (35) Regev, O.; Ezrahi, S.; Aserin, A.; Garti, N.; Wachtel, E.; Kaler, E. W.; Khan, A.; Talmon, Y.; et al. *Langmuir* **1996**, *12*, 668-674.
- (36) Goon, P.; Clementt, C. J.; Tiddy, G. J. T.; Kumar, V. V.; et al. *Langmuir* **1997**, *13*, 5577-5582.
- (37) Verwey, E. J. W.; Overbeek *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*; Elsevier: Amsterdam, 1948.
- (38) Penfold, J.; Staples, E.; Lodhi, A. K.; Tucker, I.; Tiddy, G. J. T. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 66-72.
- (39) Hyde, S. T. *Current Opinion in Colloids & Interface Science* **1996**, *1*, 653-662.
- (40) Mariani, P.; Luzzati, V.; Delacroix, H. *J. Mol. Biol.* **1988**, *204*, 165-189.
- (41) Alexandridis, P.; Olsson, U.; Lindman, B. *Langmuir* **1996**, *12*, 1419-1422.
- (42) Sakya, P.; Templer, J. M.; Mirkin, R. J.; Tiddy, G. J. T. *Langmuir* **1997**, *13*, 3706-3714.
- (43) Khan, A.; Fontell, K.; Lindblom, G.; Lindman, B. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4266-4271.
- (44) Verhaegh, N. A. M.; Lekkerkerker, H. N. W. "Phase transitions in Colloidal suspensions"; International School of Physics "Enrico Fermi"- course CXXXIV, 1997, Amsterdam.
- (45) Ruths, M.; Steinberg, S.; Israelachvili, J. N. *Langmuir* **1996**, *12*, 6639-6650.
- (46) Lee, M.; Cho, B.-K.; Kim, H.; Yoon, J.-Y.; Zin, W.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9168-9179.
- (47) Lee, M.; Lee, D.-W.; Cho, B.-K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13258-13259.
- (48) Balagurusamy, V. S. K.; Ungar, G.; Percec, V.; johansson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1539-1555.
- (49) Skrtic, D.; Babic-Ivancic, V.; Tusek-Bozic, L.; Filipovic-Vincekovic, N. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 121-127.
- (50) Tomasic, V.; Popovic, S.; Tusek-Bozic, L.; Pucic, I.; Filipovic-Vincekovic, N. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 1942-1948.
- (51) Moita, M. F. R.; Duarte, M. L. T. S.; Fausto, R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 2953-2960.
- (52) Hirai, M.; Takizawa, T. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3062-3064.
- (53) Cantú, L.; Corti, M.; Favero, E. D.; Dubois, M.; Zemb, T. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3060-3061.

- (54) Marques, E. J. F. Estruturas e propriedades de carboxilatos de cério (III). Tese de Licenciatura, Universidade de Coimbra, 1992.
- (55) Brasher, L. L.; Kaler, E. W. *Langmuir* **1996**, *12*, 6270-6276.
- (56) Lampietro, D. J.; Brasher, L. L.; Kaler, E. W.; Stradner, A.; Glatter, O.; et al. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3105-3113.
- (57) Harrison, W. J.; Matter, D. L.; Tiddy, G. J. T. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2310-2310.
- (58) Nilsson, F.; Soderman, O. *Langmuir* **1996**, *12*, 902-908.
- (59) Khan, A.; Marques, E. Catanionic Surfactants, in Specialist Surfactants; Robb, I. D., Ed.; Blackie Academic and Professional - Chapman & Hall: London, 1996; pp 36-80.
- (60) Marques, E. J. F. Association and Microstructures in Self Assembling Catanionic Systems. Ph. D., Lund - Suécia, 2000.
- (61) Belo, J. L. Agregação de tensioactivos mistos. Misturas cataniónicas SDS-DDAB. Licenciatura, Coimbra, 1996.
- (62) Tomasic, V.; Popovic, S.; Filipovic-Vincekovic, N. *Journal of Colloids and Interface Science* **1999**, *215*, 280-289.
- (63) Eastoe, J.; Dalton, J.; Rogueda, P.; Sharpe, D.; Dong, J. *Langmuir* **1996**, *12*, 2706-2711.
- (64) Nilsson, U.; Jonsson, B.; Wennerstrom, H. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5654-5660.
- (65) Bhattacharya, S.; De, S. *Langmuir* **1999**, *15*, 3400-3410.
- (66) Jokela, P.; Jonsson, B.; Khan, A. *Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 3291-3298.
- (67) Jokela, P.; Jonsson, B.; Wennerstrom, H. *Progress in Colloids & Polymer Science* **1985**, *70*, 17-22.
- (68) Tomasic, V.; Stefanic, I.; Filipovic-Vincekovic, N. *Colloids Polymer Science* **1999**, *277*, 153-163.
- (69) Filipovic-Vincekovic, N.; Bujan, M.; Smit, I.; Tusek-Bozic, L.; Stefanic, I. *Journal of Colloids and Interface Science* **1998**, *201*, 59-70.
- (70) Eastoe, J.; rogueda, P.; Shariatmadari, D.; Heenan, R. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, *117*, 215-225.
- (71) Kronberg, B. *Current Opinion in Colloids & Interface Science* **1997**, *2*, 456-463.
- (72) Jokela, P.; Jonsson, B. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1923-1927.



- (73) Jokela, P.; Jonsson, B.; Eichmuller, B.; Fontell, K. *Langmuir* **1988**, *4*, 187-192.
- (74) Caria, A.; Khan, A. *Langmuir* **1996**, *12*, 6282-6290.
- (75) Minardi, R. M.; Schulz, P. C.; Vuano, B. *Colloids Polymer Science* **1998**, *276*, 584-594.
- (76) Schulz, P. C.; Minardi, R. M.; Ferreira, M. E. G. d.; Vuano, B. *Colloids Polymer Science* **1998**, *276*, 92-95.
- (77) Schulz, P. C.; Minardi, R. M.; Vuano, B. *Colloids Polymer Science* **1998**, *276*, 278-281.
- (78) Chen, F.; Huang, L.; Li, Q. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2685-2686.
- (79) Backlund, S.; Friman, R.; Karlsson, S. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1997**, *123-124*, 125-133.
- (80) Regev, O.; Marques, E. F.; Khan, A. *Langmuir* **1999**, *15*, 642-645.
- (81) Bujan, M.; Vdovic, N.; Filipovic-Vincekovic, N. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, *118*, 121-126.
- (82) Filipovic-Vincekovic, N.; Bujan, M.; Dragecevic, D.; Nedic, N. *Colloids Polymer Science* **1995**, *273*, 182-188.
- (83) Jonsson, B.; Jokela, P.; Khan, A.; Lindman, B.; Sadaghiani, A. *Langmuir* **1991**, *7*, 889-895.
- (84) Edlund, H.; Sadaghiani, A.; Khan, A. *Langmuir* **1997**, *13*, 4953-4963.
- (85) Marques, E. F.; Regev, O.; Khan, A.; Miguel, M. G.; Lindman, B. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6746-6758.
- (86) Huang, J. B.; Zhu, B. Y.; Zhao, G. X.; Zhang, Z. Y. *Langmuir* **1997**, *13*, 5759-5761.
- (87) Kaler, E. W.; Murthy, A. K.; Rodriguez, B. E.; Zasadzinski, J. A. N. *Science* **1989**, *245*, 1371.
- (88) Yuet, P. K.; Blankschtein, D. *Langmuir* **1996**, *12*, 3802-3818.
- (89) Salkar, R. A.; Musesh, D.; Samant, S. D.; Manohar, C. *Langmuir* **1998**, *14*, 3778-3782.
- (90) Nilsson, F. Alkyl Glucosides Physical chemical properties. Ph. D., Lund, 1998.
- (91) Cabane, B. Small Angle Scattering Methods. In *Surfactants Solutions : Novel Techniques of Investigation*, 1986; pp 57-145.
- (92) Vold, M. J.; Macomber, M.; Volda, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 168.
- (93) Phillips, M. L.; Jonas, J. *Liquid crystals* **1987**, *2*, 335.

- (94) Nagle, J. F. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1980**, *31*, 157.
- (95) Safran, S. A.; Pincus, P. A.; Andelman, D. A. *Science* **1990**, *248*, 354.
- (96) Safran, S. A.; MacKintosh, F. C.; Pincus, P. A.; Andelman, D. A. *Progress in Colloids & Polymer Science* **1991**, *3*, 84.
- (97) Oberdisse, J.; Porte, G. *Phys. Rev.* **1997**, *56*, 1965.
- (98) Yuet, P. K.; Blankschtein, D. *Langmuir* **1996**, *12*, 3819.
- (99) Bergstrom, M. *Langmuir* **1996**, *12*, 2454.