

EFEITO DA ADIÇÃO DO BROMETO E CLORETO DE AMÔNIO NA FORMAÇÃO DE MICELAS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO

Vania R.G. Polli e Gláucia U. Soares

Departamento de Física. Centro de Ciências Naturais e Exatas. UFSM. Santa Maria, RS.

Lavinél G. Ionescu

Instituto de Química. UFRGS. Porto Alegre, RS.

RESUMO

A formação de agregados micelares de brometo de cetiltri metilamônio (CTAB) em soluções aquosas contendo sais (NH_4Cl e NH_4Br), foi estudada por métodos de tensiometria superficial e viscosimetria. Os resultados experimentais indicam que a formação de micelas é fa cilitada pela adição de sais. O sistema passa de micelas esféricas a baixas concentrações de NH_4Cl e NH_4Br para elípticas e eventualmen te mesofases líquido-cristalinas a elevadas concentrações de sal.

SUMMARY

POLLI, V.R.G.; SOARES, G.U. and IONESCU, L.G. Effect of ammonium bro mide and chloride addition on the formation of micelles of cetyltrimethylammonium. *Ciência e Natura* 11: 77-82, 1989

The formation of micellar aggregates with cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) in aqueous salt solutions (NH_4Br and NH_4Cl) was studied by means of tensiometric and viscosimetric techniques. The experimental results indicated that the formation of micelles is enhanced by the addition of salt. The micellar system changes from spherical at low NH_4Cl and NH_4Br concentrations to elliptical and eventually liquid crystalline mesophases at higher sal concentration.

INTRODUÇÃO

Dando continuidade ao estudo de processos de agregação, tem sido investigada a formação de micelas de cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAB) em soluções aquosas contendo cloreto de amônio (NH_4Cl) e brometo de amônio (NH_4Br).

O estudo do efeito salino sobre agregados micelares em so luções aquosas, tem sido tratado com muito interesse nas últimas de cadas (1-6).

Em geral a adição de eletrólitos tende diminuir a concen tração micelar crítica, e tem efeito pronunciado sobre a forma e e tamanho da micela. A forma da micela a baixas concentrações de sal é esférica ou globular e a elevadas concentrações tende ao formato elíptico e a mesofase cristal-líquido (1-6).

Mais recentemente, estudo da difusividade (coeficiente de difusão) e obtenção do raio hidrodinâmico (R_h) de agregados pelo método de espalhamento quasi-elástico da luz (QELS), juntamente com outras técnicas empregadas, tem dado uma idéia adicional do processo envolvido na micelização (3-5). A variação observada experimentalmente no coeficiente de difusão (D) e no tamanho da micela de CTAB em água na presença de hidróxido de sódio (NaOH), brometo de sódio (NaBr) e cloreto de sódio (NaCl), sugere que o tamanho da micela não pode ser interpretado satisfatoriamente tomando como base só a troca iônica da camada de Stern e que o efeito do eletrólito no volume do meio aquoso deve ser incluído (2).

O presente trabalho trás uma análise geral e resumida de resultados obtidos até aqui para sistemas ternários CTAB- H_2O - NH_4Cl e CTAB- H_2O - NH_4Br , usando tensiometria e viscosimetria a 25°C e 40°C . Foram calculados os parâmetros termodinâmicos, tais como: energia livre de micelização (ΔG_m), entalpia de micelização (ΔH_m) e entropia de micelização (ΔS_m).

MATERIAL E MÉTODOS

Foram usados: brometo de amônio reagente analítico da Quimis S.A. e cloreto de amônio reagente analítico da Merck do Brasil S.A.. O Cloreto de cetiltrimetilamônio foi fornecido pela Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin, U.S.A. e recristalizado três vezes em etanol.

As soluções foram preparadas volumetricamente com concentrações de 0,001 a 2 M para o NH_4Br e 0,001 a 4 M para NH_4Cl . As concentrações micelares críticas aparente (CMC') foram determinadas a 25 e 40°C a partir do plote da tensão superficial versus concentração de CTAB. Foram usadas 15 diferentes concentrações de CTAB para cada concentração de NH_4Cl ou NH_4Br . A mudança brusca no gráfico foi tomada como indicação da agregação e a inflexão como correspondendo a CMC aparente. Os parâmetros termodinâmicos ΔG_m^0 , ΔH_m^0 e ΔS_m^0 foram calculados usando equações padrão. Foram usados: tensiômetro de De Nouy para a determinação da tensão superficial e viscosímetro de Ostwald para a determinação da viscosidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Alguns resultados obtidos para concentração micelar crítica aparente (CMC') de CTAB em diferentes concentrações de NH_4Cl e NH_4Br nas temperaturas de 25 e 40°C estão nas Tabelas I e II.

Usa-se o termo concentração micelar crítica aparente (CMC') porque fica difícil falar em concentração micelar crítica para soluções com uma considerável concentração de sal (acima de 0,5 M) e os agregados são de natureza diferente.

TABELA I - CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA APARENTE DE BROMETO DE CETIL TRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE NH_4Cl .

Concentrações de NH_4Cl (M)	Concentração micelar crítica	
	a 25°C ($\text{M} \times 10^4$)	a 40°C ($\text{M} \times 10^4$)
0,0	9,00	10,00
0,001	5,80	7,50
0,01	4,50	5,50
0,1	3,00	3,50
0,5	1,00	1,10
1,0	0,30	0,30
1,5	0,35	0,30
2,0	0,35	0,30
3,0	0,20	0,16
4,0	0,10	0,08

TABELA II - CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA APARENTE DE BROMETO DE CETIL TRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE NH_4Br .

Concentrações de NH_4Br (M)	Concentração micelar crítica	
	a 25°C ($\text{M} \times 10^4$)	a 40°C ($\text{M} \times 10^4$)
0,0	9,00	10,00
0,001	6,50	8,00
0,01	2,50	3,00
0,1	0,90	1,00
1,0	0,30	0,30
1,5	0,15	0,15
2,0	0,12	0,09

Observa-se que há diminuição da concentração micelar crítica com o aumento da concentração de sal e que o efeito é mais pronunciado para soluções de brometo de amônio.

Os valores obtidos experimentalmente para as funções termodinâmicas ΔG^0_m , ΔH^0_m e ΔS^0_m para os sistemas CTAB- H_2O - NH_4Cl e CTAB- H_2O - NH_4Br estão resumidos nas Tabelas III e IV.

As equações usadas para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos foram derivadas para surfatantes em água, considerando o número de agregação e o grau de dissociação independentes da temperatura. É bom registrar que as interações água-sal e água-surfatante não foram consideradas.

Nota-se que os valores de ΔG^0_m diminuem de - 4,15 a - 6,82 kJ/mol para o NH_4Cl (água pura para solução 4 M) e de - 4,34 a - 6,71 kJ/mol para NH_4Br (água pura para solução 2 M), indicando a formação

de agregados micelares é favorecida pela presença de eletrólitos; sendo a variação observada mais pronunciada para o NH_4Br .

TABELA III - PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS APARENTES PARA A FORMAÇÃO DE AGREGADOS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE SAL A 25°C.

Concentrações de NH_4Cl (M)	G^0_m a 25°C (kJ/mol)	H^0_m (kJ/mol)	S^0_m a 25°C (J/mol.k)
0,0	- 4,15	- 1,30	9,56
0,001	- 4,41	- 3,02	4,66
0,01	- 4,56	- 2,36	7,38
0,1	- 4,80	- 1,81	10,00
0,5	- 6,17	0,00	20,70
1,5	- 6,07	1,81	26,40
2,0	- 6,07	1,81	26,40
3,0	- 6,41	2,62	30,30
4,0	- 6,82	2,62	31,70

TABELA IV - PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS APARENTES PARA A FORMAÇÃO DE AGREGADOS DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE SAL A 25°C.

Concentrações de NH_4Br (M)	G^0_m a 25°C (kJ/mol)	H^0_m (kJ/mol)	S^0_m a 25°C (J/mol.k)
0,0	- 4,15	- 1,30	9,56
0,001	- 4,34	- 2,44	6,37
0,01	- 4,91	- 2,14	9,29
0,1	- 5,52	- 1,24	14,06
1,0	- 6,17	0,00	20,70
1,5	- 6,58	0,00	22,08
2,0	- 6,71	- 3,38	33,86

ΔH^0_m apresenta valores negativos para baixas concentrações de sal, passa por zero, sugerindo transição de fase e torna-se positivo para elevadas concentrações de eletrólitos. Esta inversão é única para adição de eletrólitos, não verificada em sistemas H_2O -CTAB-Aditivo, usando outros aditivos (5). ΔS^0_m apresentou um aumento de 4,66 a 31,70 J/mol.k para o sistema H_2O -CTAB- NH_4Cl e de 6,37 a 33,86 J/mol.k para H_2O -CTAB- NH_4Br , indicando um aumento da desordem do sistema em função da concentração de sal.

As Figuras 1 e 2 mostram variação da viscosidade de soluções contendo $3,5 \times 10^{-2}$ M de CTAB e várias concentrações de sal (NH_4Cl e NH_4Br , respectivamente).

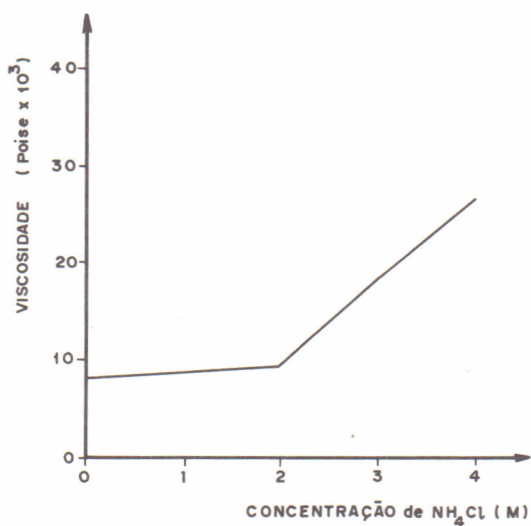


Figura 1 - Viscosidade de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em função da concentração de NH₄Cl a 25°C.

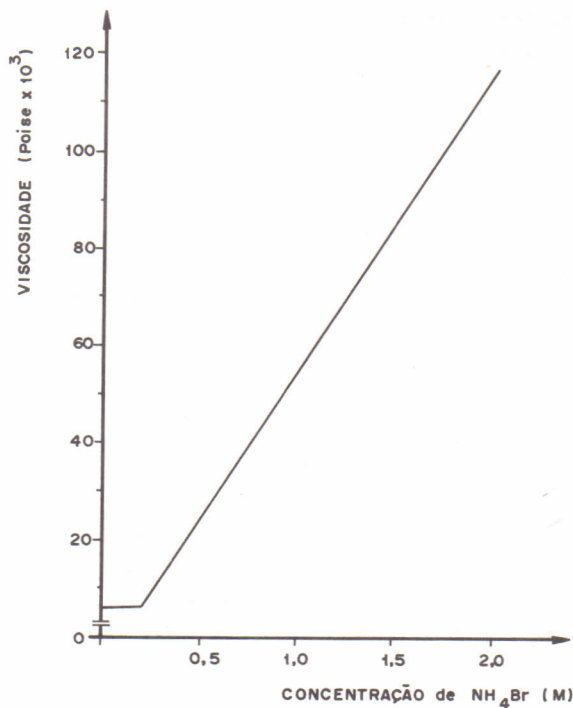


Figura 2 - Viscosidade de soluções aquosas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em função da concentração de NH₄Br a 25°C.

Observa-se que a viscosidade não varia em soluções com baixa concentração de sal e que aumenta rapidamente com o aumento da concentração salina (2 M de NH_4Cl e 1 M de NH_4Br). Novamente nota-se o efeito mais acentuado para o NH_4Br .

As características quantitativas e qualitativas ilustradas nas Tabelas e Figuras estão de acordo com a formação de micelas esféricas para soluções diluídas de surfatantes a baixas concentrações de sal, mudando para agregados elípticos em valores intermediários e formação de camadas ou mesofase líquido-cristalina em concentrações elevadas de sal e surfatante.

A pronunciada troca observada nas propriedades físico-químicas dos sistemas ternários surfatante- H_2O - NH_4Cl e surfatante- H_2O - NH_4Br em concentrações moderadas de sal (aproximadamente 1 M) parece ser devido a reestruturação das moléculas de água com adição de sal, tendo o surfatante um papel secundário. Estas observações estão de acordo com o comportamento apresentado por sistemas ternários surfatante- H_2O -eletrólito, usando outros eletrólitos, como NaCl (4-6).

BIBLIOGRAFIA CITADA

1. IONESCU, L.G.; ROMANESCO, L.S.; NOME, F. The effect of cosolvents of the formation of micelles of cetyltrimethylammonium bromide in aqueous solutions. In: MITTAL, K.L. & LINDMAN, B. 1984. *Surfactants in solution*. Plenum Publishing Corporation, Vol. 2, p. 789-803, 1984.
2. IONESCU, L.G. Effect of additives on the formation of micelles in aqueous solutions. *Contrib. Cient. Tecnol.*, Santiago, p.35-9, 1985. (Nº especial)
3. IONESCU, L.G. Effect of additives on the formation of micellar aggregates in aqueous solution. In: INTERNATIONAL SIMPOSIUM ON SURFACTANTS, 6º, New Delhi, Augus 18-22, 1986. *Anal. ... New Delhi ISSST, IITD*, p. 14, 1986.
4. IONESCU, L.G. Quasi-elastic light scattering of cetyltrimethylammonium bromide in aqueous salt solutions. *Química Nova*, Campinas, 8(3):191-2, 1985.
5. TEIXEIRA, E. *Formação de micelas de haletos de cetiltrimetilamônio em água na presença de brometo e cloreto de sódio*. 180 f. Tese (Mestr. Ciência), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1983.
6. IONESCU, L.G.; ROMANESCO, L.S.; AIDO, T.H.M. Aggregation of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in aqueous solutions containing sodium chloride. *Bol. Soc. Chil. Quím.* 9p., s.d.

Recebido em novembro 1989, aceito em dezembro, 1989.