



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA - CAMPUS I  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
CURSO BACHARELADO QUÍMICA INDUSTRIAL**

**OHANNA MARIA MENEZES MADEIRO DA COSTA**

**OBSERVAÇÃO DE SEGUNDA MICELIZAÇÃO DE MICELAS  
INVERTIDAS DE AOT INDUZIDA POR 2-ETILHEXANOATO  
DE COBALTO (II)**

CAMPINA GRANDE – PB  
2014

**OHANNA MARIA MENEZES MADEIRO DA COSTA**

**OBSERVAÇÃO DE SEGUNDA MICELIZAÇÃO DE MICELAS  
INVERTIDAS DE AOT INDUZIDA POR 2-ETILHEXANOATO DE  
COBALTO (II)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento à exigência para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

**Orientador: Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira**

Campina Grande – PB

2014

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

C837o Costa, Ohanna Maria Menezes Madeiro da.  
Observação de segunda micelização de micelas invertidas de AOT induzida por 2-etilhexanoato de cobalto (II) [manuscrito] / Ohanna Maria Menezes Madeiro da Costa. - 2014.  
40 p. : il. color.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira, Departamento de Química".

1. Química coloidal. 2. Absorção da água. 3. Solubilização da água. 4. Moléculas. I. Título.

21. ed. CDD 541.345

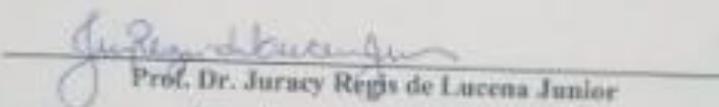
OBSERVAÇÃO DE SEGUNDA MICELIZAÇÃO DE MICELAS  
INVERTIDAS DE AOT INDUZIDA POR 2-ETILHEXANOATO DE  
COBALTO (II)

APRESENTADO EM: 01, 08, 2014

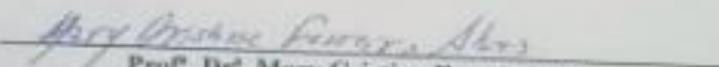
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira  
(Orientador DQ/UEPB)



Prof. Dr. Juracy Régis de Lucena Junior  
(Examinador DQ/UEPB)



Prof. Dr. Mary Cristina Ferreira Alves  
(Examinadora - DQ/UEPB)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a minha irmã Virnna Maria, exemplo de força e luta. Nunca deixou o cansaço ser maior do que sua vontade de viver. Obrigada irmã por nunca ter desistido de lutar pela sua vida. Você é o meu orgulho.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a **Deus, Nossa Senhora Aparecida** e a meu **Anjo da Guarda**, por a cada amanhecer renovar as minhas forças, não permitindo que eu fraquejasse ou desistisse desta jornada, que muitas vezes se tornou árdua; o meu muito obrigada a esse trio imbatível.

Agradeço a toda **minha família**, em especial a alguns, os quais cito; a minha avó **D. Antônia Menezes**, que com seu jeito sério e ao mesmo tempo amoroso me incentivou desde de pequenina a estudar; muito obrigada ‘voinha’. A minha mãe **Válbia Róbia** que com o seu jeito duro de cobrar, sempre me mostrou a importância de estudar, nunca se hesitando a me ajudar fisicamente ou a me acolher nos seus braços sempre que precisei; muito obrigada ‘mainha’. A minha irmã **Virrma Maria**, que sempre está do meu lado até mesmo quando estou errada, que sempre acreditou no meu potencial me incentivando a cada dia ser melhor; muito obrigada irmã. Ao meu pai **Miguel Luksys**, por acreditar nos meus sonhos junto comigo, confiar no meu potencial, e sempre me incentivar a um voo cada dia mais alto, me mostrando que o caminho entre sonhar e realizar é insignificativo, basta lutar; muito obrigada ‘Miguelzitinho’ meu velhinho.

Agradeço ao meu amigo, companheiro e namorado, **José Yago**, que sempre esteve presente nesta jornada, dos momentos mais fáceis aos mais difíceis, sempre me incentivando a lutar. Obrigada por me motivar todos os dias a buscar o melhor, a se tornar uma pessoa melhor, a sempre ver o lado bom das situações da vida, até mesmo das mais inusitadas; muito obrigada meu amor.

Agradeço a **família do meu namorado**, em especial a sua mãe e seu pai, **D. Rita Lima** e **Seu Cleoton Ferreira**, por me acolher carinhosamente durante estes quatro anos, sempre fazendo com que eu me sentisse em casa, o mais à vontade possível; muito obrigada.

Agradeço ao meu orientador **Rodrigo José de Oliveira**, por me apresentar a ciência verdadeira e sempre me incentivar a pesquisa. Por ter sido sempre um orientador presente, paciente, dedicado; nunca se hesitando a orientar quando era procurado; muito obrigada.

Agradeço aos meus **colegas da universidade**, por ter tornado esta jornada mais fácil, a convivência o mais agradável possível; muito obrigada. Aos **colegas de laboratório** por tornar as tardes mais felizes, o trabalho mais leve; muito obrigada.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Coloide líofílos ou hidrofílicos.....	12
Figura 2: Coloide liofóbicos ou hidrofóbicos.....	12
Figura 3: Surfactante.....	13
Figura 4: Estrutura molecular do surfactante AOT. Legenda: azul – carbono; vermelho – oxigênio, amarelo – enxofre e cinza – sódio. Os hidrogênios estão implícitos.....	13
Figura 5: Tipos de micelas.....	14
Figura 6: Esquema do comportamento do tensoativo entre as fases fluida e superficial, em função da tensão superficial, indicando a c.m.c.....	15
Figura 7: Propriedades físicas utilizadas na determinação da c.m.c.....	16
Figura 8: Classificação de Winsor.....	18
Figura 9: Sistema de destilação.....	21
Figura 10: Esquema do método da titulação.....	22
Figura 11: Banho Schott modelo CT 52.....	23
Figura 12: Capilar do viscosímetro Cannon-Fenshe nº 50 e viscosímetro Schott modelo AVS 350.....	23
Figura 13: Experimento de titulação.....	25
Figura 14: Experimento de titulação com adição de variadas concentrações de CoEH.....	27
Figura 15: Viscosidade relativa de micelas invertidas [CoEH]/[AOT] em ciclohexano.....	28
Figura 16: Viscosidade reduzida de micelas invertidas CoEH/AOT em ciclohexano.....	29
Figura 17: Espectro de absorção molecular no visível de CoEH/ciclohexano a uma concentração de 0,023 mol/L.....	32
Figura 18: Espectro de absorção molecular no visível do [Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O]/água a uma concentração de 0,023mol/L.....	32
Figura 19: Espectro de absorção molecular no visível para as razões molares [CoEH]/[AOT]; 0,02 e 0,03.....	33
Figura 20: Espectro de absorção molecular no visível para as razões molares CoEH/AOT; 0,05; 0,07; 0,09 e 0,11.....	34
Figura 21: Espectro de absorção molecular no visível para as razões molares [CoEH]/[AOT]; 0,15; 0,17 e 0,21.....	34
Figura 22: Espectro de absorção molecular no visível para as razões molares [CoEH]/[AOT]; 0,23; 0,26 e 0,29.....	35

Figura 23: Intensidade das  $A_{590}/A_{630}$ .....36

## RESUMO

A química coloidal vem ganhando espaço no dia-a-dia, devido as inúmeras aplicabilidades que vem sendo dado a esta área. Uma das aplicabilidades, é o uso de sistemas coloidais para síntese de nanopartículas metálicas. Relacionado com a química coloidal observou-se que a inserção de molécula convidadas ou co-tensoativos em sistemas microemulsionados, interferiam na capacidade de absorção de água pelo sistema. Enquanto se aumentava a concentração destas moléculas esta capacidade de absorção de água diminuiu. Então, relacionado a este comportamento, associaram-se dois papéis exercidos por estas moléculas, ora cosurfactante ora cosolvente. A partir dessas observações fez-se o estudo do comportamento destas moléculas convidadas, sendo a em questão CoEH, no sistema AOT/ciclohexano. Observou-se o mesmo comportamento dos demais trabalhos, sendo assim atribuiu-se o papel de cosurfactante ou cosolvente ao CoEH de acordo com o gráfico obtido. Porém, no nosso sistema foi verificado dois picos máximos de solubilização de água em função da composição total do surfactante/cosurfactante. A partir desta observação fez-se o uso de outras técnicas, como viscosidade, condutividade e registro de espectros de absorção molecular; onde verificou-se uma possível transição de fases. Estas técnicas nos forneceram informações importantes, confirmando a observação de uma segunda micelização no sistema em lugar de transição de fases.

Palavras-chave: Segunda micelização. Cosurfactante. Cosolvente.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	10
1.1 OBJETIVO GERAL .....	11
1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS .....	11
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	12
2.1 SISTEMA COLOIDAL .....	12
2.1.1 Surfactantes .....	13
2.1.2 Micelas .....	13
2.1.3 Concentração Micelar Crítica .....	14
2.1.4 Microemulsões .....	16
2.2 VISCOSIDADE CAPILAR .....	18
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	19
3.1 MATERIAIS E REAGENTES .....	19
3.2 PREPARAÇÃO DE MICELAS INVERTIDAS .....	19
3.3 PURIFICAÇÕES DOS REAGENTES .....	20
3.4 EXPERIMENTO DE TITULAÇÃO .....	21
3.5 EXPERIMENTO DE VISCOSIDADE CAPILAR .....	22
3.6 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR .....	23
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	25
4.1 PURIFICAÇÃO DOS REAGENTES .....	25
4.2 CAPACIDADE MÁXIMA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA .....	25
3.2 VISCOSIDADE CAPILAR .....	28
3.3 ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE: A EMT E EMTDD .....	30
4.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR .....	31
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	38
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	39

## 1 INTRODUÇÃO

A química de coloides está bastante relacionada com o dia-a-dia das pessoas, e os sistemas coloidais tanto são encontrados na natureza, como podem ser sintetizados para o bem-estar do homem, na forma de bens de consumo e para processos industriais, que propiciam melhores condições de vida. Como exemplo, citamos o uso de sistemas coloidais como vetores, capazes de permitir a otimização da velocidade de cedência e do regime de dosagem das substâncias, no controle de liberação de fármacos, em sítios de ação específicos.

Como aplicação industrial têm-se a inserção da química de coloides de associação, do tipo microemulsões (ME), como rota para síntese de nanopartículas metálicas. As ME utilizadas para esta síntese foi do tipo água em óleo (A/O), onde as microgotículas são ditas inversas. Neste estudo foi feito um experimento de titulação sobre os sistemas, onde foi observado que o sistema AOT/ciclohexano tem maior capacidade de solubilização de água em relação sistema AOT/ciclohexano com adição de moléculas convidadas de 2-etilhexanoato de Cobalto II (CoEH). [9]

Não foi dada muita ênfase, a interferência de moléculas convidadas de CoEH na absorção de água pelo sistema, porém, este feito exige uma maior atenção.

Em técnicas laboratoriais simples, foi estudado o efeito na capacidade absorção de água pelo sistema, quando acontece adição de moléculas convidadas de heptanol. Foi realizado o experimento de titulação, para variadas razões molares de heptanol/AOT, mantendo fixa a concentração de AOT (Bis (2-etil-hexil) Sufosuccionato de Sódio), variando assim, apenas as concentrações de heptanol. A partir dos resultados, foi observada que a medida que se aumenta a concentração de heptanol no sistema, a capacidade de absorção de água do sistema diminui. [11]

Assim, a partir deste comportamento observado, foi realizada uma associação do papel exercido por estas moléculas convidadas, cosurfactante ou cosolvente, com a capacidade máxima de solubilização de água. [11]

Tendo como base estes dois estudos, neste trabalho foi realizado o estudo do papel exercido pela molécula convidada (CoEH) em variadas concentrações, relacionando com a capacidade máxima de solubilização de água do sistema, composto por AOT em ciclohexano.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Identificar o papel do CoEH no coloide de associação, especificamente em micelas invertidas.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Através do experimento de titulação relacionar o papel do CoEH com a capacidade máxima de solubilização de água.
- Testar se pela técnica de viscosidade capilar é possível detectar se houve transição de fases.
- Verificar se o teorema EMTDD (Teoria Média Efetiva Dipolo-Dipolo) se aplica ao estudo em questão.
- Detectar o papel de atuação do CoEH no sistema, por meio de registro dos espectros de absorção molecular do  $\text{Co}^{2+}$  como sonda espectroscópica.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

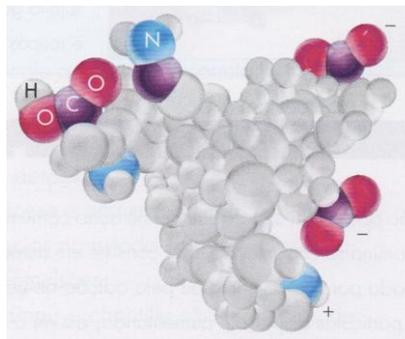
### 2.1 SISTEMA COLOIDAL

O termo coloide vem do grego *kolla*, que significa goma ou cola, e de *eidos*, que significa semelhante; este termo foi proposto pelo químico inglês Thomas Graham [4]. Coloides se refere a misturas, onde partículas são dispersas em uma fase contínua (meio dispersante) [1].

Em uma dispersão coloidal, as partículas do meio dispersante, são pequenos agregados de átomos, de íons ou de moléculas, de macromoléculas ou de macroíons, cujo diâmetro médio varia entre 1 nm ( $10^{-9}$  m) e 1000 nm ( $10^{-6}$  m). [4]

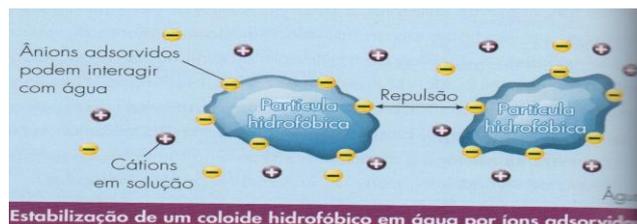
Quando o meio dispersante é um líquido ou um sólido, o coloide pode ser liofóbico ou liofílico. Coloides liofóbicos, são aqueles em que as partículas dispersas, constitui uma fase distinta, enquanto coloides liofílicos referem-se a soluções de fase única de macromoléculas ou polímeros. Em coloides liofílicos por oposição a sistemas liofóbicos, não há nenhuma verdadeira interface entre as partículas e o meio dispersante. Soluções de micelas, é exemplos de sistemas de liofóbicos chamados coloides de associação. [1]

Figura 1: Coloide liófilos ou hidrofílicos.



Fonte: <http://www.quimicaemacao.com.br/blog/13-coloides-e-dispersoes>

Figura 2: Coloide liofóbicos ou hidrofóbicos.

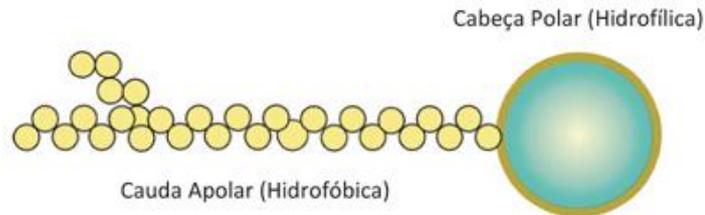


Fonte: <http://www.quimicaemacao.com.br/blog/13-coloides-e-dispersoes>

### 2.1.1 Surfactantes

Substâncias naturais ou sintéticas, que possuem em sua estrutura uma parte lipofílica (ou hidrofóbica) e uma parte hidrofílica, responsáveis pela adsorção de moléculas. [12]

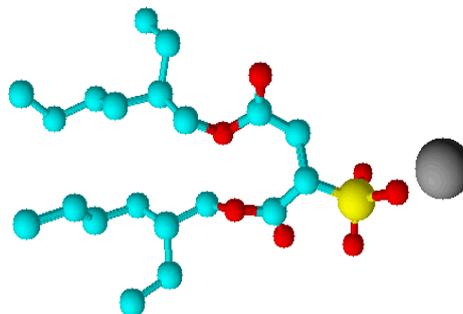
Figura 3: Surfactante.



Fonte: [http://www.ecosafety.com.br/ecosafety\\_sup\\_f500\\_comofunciona.htm](http://www.ecosafety.com.br/ecosafety_sup_f500_comofunciona.htm).

Se tratando do surfactante em que vamos fazer uso, o AOT, segue ilustração de sua fórmula molecular:

Figura 4: Estrutura molecular do surfactante AOT. Legenda: azul – carbono; vermelho – oxigênio, amarelo – enxofre e cinza – sódio. Os hidrogênios estão implícitos.



Fonte: (OLIVEIRA, 2012)

Há uma parte da molécula que é composta por um hidrocarboneto, sendo esta parte responsável pela afinidade do surfactante pelo solvente orgânico. A parte polar, neste caso formada pelo grupo sulfosuccínico, promove a afinidade da molécula com a água e outros solventes polares. Desta combinação sai a anfifilicidade que caracteriza os surfactantes e torna-os ativos nas interfaces. [10]

Baseado em suas estruturas os surfactantes se dividem em quatro grupos: Surfactantes aniônicos, surfactantes catiônicos, surfactantes não-iônicos e surfactantes zwitterionic. [1]

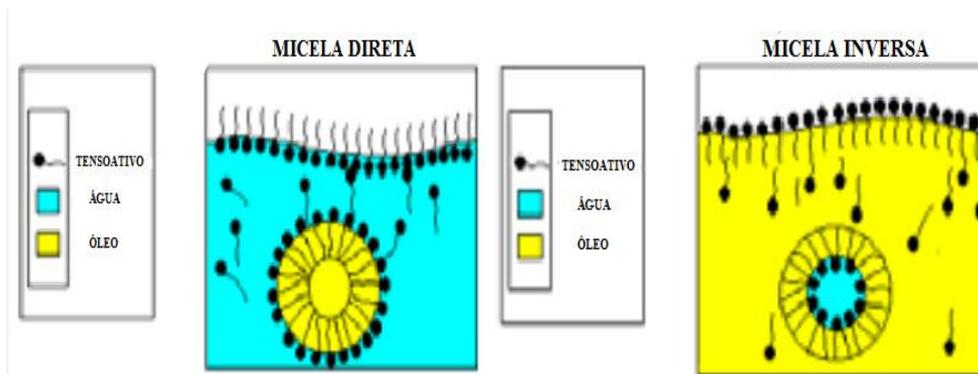
### 2.1.2 Micelas

A formação espontânea de micelas é uma ilustração de um fenômeno geral associada com coloides liofóbicos, denominado de auto-montagem. As matrizes ordenadas de moléculas produzidas em monocamadas adsorvidas de surfactantes, são também, exemplos de um tal processo. O tamanho exato e a forma dos agregados micelares, diferem de caso para caso, mas, muitas vezes eles são esféricos e contêm algumas dezenas a centenas de unidades monoméricas. [1]

À medida que se aumenta a quantidade de tensoativo a ser dissolvido em um dado solvente, sua dissolução tende a um valor limite de concentração que determina a saturação da interface. A partir daí, as moléculas não podem mais se adsorver e inicia-se o processo de formação espontânea de agregados moleculares, denominados ‘micelas’. [7]

Em um agregado iônico, a parte hidrofóbica da molécula tensoativa se agrupa no interior da micela de forma a se ter um mínimo de superfície em contato com a água, enquanto as extremidades polares ficam dirigidas para o meio aquoso (micela direta). O fenômeno oposto de orientação de moléculas (cabeças polares no centro e cadeias carbônicas voltadas para o meio externo), origina, por sua vez, as chamadas micelas inversas, conforme pode ser visto na Figura 5. [7]

Figura 5: Tipos de micelas.



Fonte: (LUCENA NETO, 2005)

### 2.1.3 Concentração Micelar Crítica

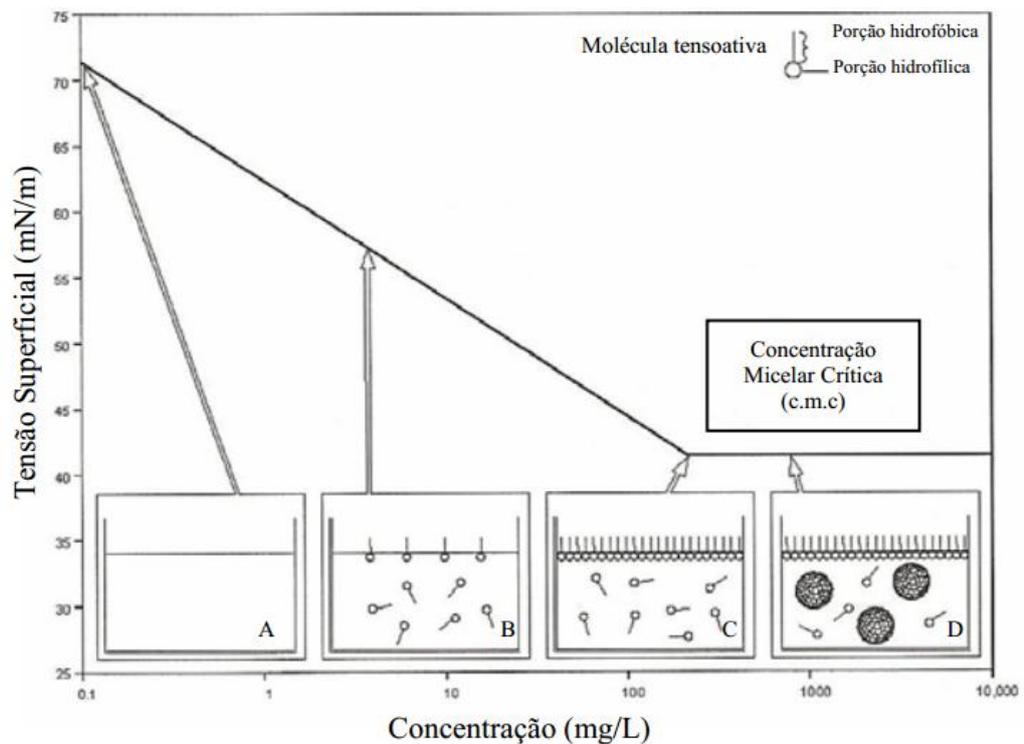
Determinar a concentração micelar crítica (c.m.c.) é de fundamental importância para quaisquer processos envolvendo tensoativos, pois o efeito desses compostos é maior quando uma quantidade significativa de micelas encontra-se presente. [13]

A concentração à qual as micelas começam a forma-se, é denominado de c.m.c., e é característica do surfactante e do estado termodinâmico. O tamanho das micelas (número de

agregação) é também característica, e a distribuição de tamanhos de micelas podem ser bastante limitados. [1]

A adição de tensoativos à água tende a saturar todas as interfaces (situação B e C) de modo que a partir de uma concentração denominada c.m.c. tem-se a saturação do meio e a formação de micelas (situação D). A micela é a configuração das moléculas de tensoativo com melhor estabilidade na solução, com as cadeias hidrofóbicas agrupadas e a parte hidrofílica das moléculas voltada para a água. [13]

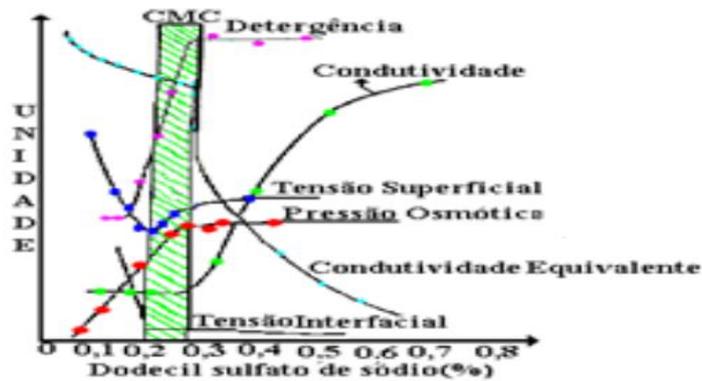
Figura 6: Esquema do comportamento do tensoativo entre as fases fluida e superficial, em função da tensão superficial, indicando a c.m.c..



Fonte: (SANTOS et al., 2007)

A c.m.c. pode ser determinada pela mudança brusca de algumas propriedades físico-químicas das soluções quando se varia a concentração do tensoativo. Segue figura exemplificando as variações de diversas propriedades de soluções aquosas do tensoativo aniônico dodecil sulfato de sódio à medida que sua concentração aumenta, observando que todas elas são fortemente alteradas numa região como de concentração caracterizando a c.m.c. deste tensoativo no meio. [13]

Figura 7: Propriedades físicas utilizadas na determinação da c.m.c..



Fonte: (LUCENA NETO, 2005)

### 2.1.4 Microemulsões

As microemulsões (ME) são geralmente caracterizadas como agregados esféricos e com diâmetros menores que  $1400 \text{ \AA}$ , tipicamente da ordem de  $100 \text{ \AA}$ . Apesar da denominação “micro”, o sistema envolve gotículas com tamanhos suficientemente pequenos para ser opticamente transparente. Por essa razão, outras denominações, como “submicron emulsion” e “nanoemulsion” têm sido utilizadas para designar esse sistema. [8]

ME é um sistema que foi descoberto por Hoar e Schulman em 1943, sendo um sistema termodinamicamente estável e isotropicamente translúcido de dois líquidos imiscíveis (usualmente, óleo e água), estabilizados por um filme de compostos tensoativos, localizados na interface água/óleo [3].

As ME são constituídas de microgotículas dispersas, dinâmicas, com um diâmetro variando entre 10 e 200 nm. Estas apresentam uma camada mononuclear de moléculas anfifílicas envolvendo-as com uma membrana. As ME podem ser do tipo: óleo em água (O/A), onde as microgotículas são ditas diretas e do tipo água em óleo (A/O), onde as microgotículas são ditas inversas.

Atualmente, o termo (ME) vem sendo utilizado para designar sistemas de fases microeterogêneas que podem apresentar de três a cinco constituintes: 1) tensoativo, água e fase óleo; 2) tensoativo, cotensoativo, água e fase óleo; 3) mistura de dois tensoativos, cotensoativo, água e fase óleo. [12]

Enquanto que as emulsões são estabilizadas por agentes emulsivos comuns (tensoativo), nas ME geralmente são adicionadas um co-tensoativo, cuja função é diminuir a tensão interfacial para valores abaixo dos limites proporcionados pelo emulsivo comum. No entanto, nos casos em que os tensoativos são capazes de cumprir integralmente essa função, a

presença dos cotensoativos não é necessária e a composição da ME restringe-se aos outros três componentes. [8]

Os tensoativos são frequentemente empregados para modificar o meio reacional permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade ou promover um novo meio que pode modificar a velocidade reacional, a posição de equilíbrio das reações químicas e em alguns casos a estereoquímica destas, dependendo da natureza da reação, do tipo de reativo (eletrofílico, nucleofílico, etc) e do tipo e forma (catiônica, aniônica, etc) da micela. Quando um tensoativo é adicionado ao sistema, o mesmo tende a se estabilizar, formando um sistema homogêneo com a formação de uma fase interna, dispersa ou descontínua. Sem a adição do tensoativo, o sistema tende a separar as fases e será possível visualizar novamente os dois líquidos separados. [3]

Segundo Tenjarla, existem três teorias para a formação de uma ME [3]:

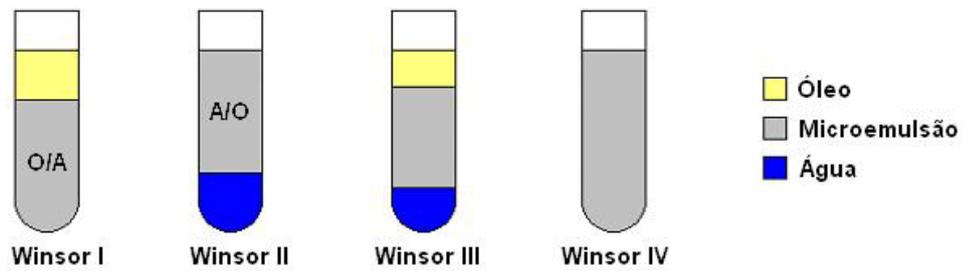
- Teoria da solubilização, que diz que a formação de uma ME ocorre simplesmente por meio de um intumescimento de micelas, no qual a água é solubilizada nas micelas reversas ou o óleo é solubilizado em micelas normais;
- Outras duas teorias mais complexas são: a teoria da tensão interfacial e a teoria termodinâmica.

As ME podem existir em equilíbrio com outras fases, aquoso ou orgânico, formando sistemas multifásicos. Winsor propôs uma classificação baseada na natureza das fases envolvidas. Esta classificação estabelece quatro tipos de sistemas [15]:

- Winsor I (WI): Quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase orgânica em excesso;
- Winsor II (WII): Quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso;
- Winsor III (WIII): É caracterizado por um sistema trifásico, onde a microemulsão está em equilíbrio com uma fase aquosa e outra orgânica ao mesmo tempo;
- Winsor IV (WIV): É um sistema monofásico, em escala macroscópica, constituído por uma fase microemulsionada única.

Segue imagem que ilustra os sistemas microemulsionados classificados segundo a proposta de Winsor:

Figura 8: Classificação de Winsor.



## 2.2 VISCOSIDADE CAPILAR

Diluir liofóbicos, sistemas de partículas que não interagem, em meios newtonianos também são newtonianos, e apresentam um aumento de viscosidade na proporção da fração volumétrica da fase dispersa. Nas frações volumétricas baixas ( $\phi \leq 0,02$ ), a viscosidade da dispersão é dada pela equação Einstein (equação 1):

$$\eta = \eta_0 (1 + k\phi) \quad \text{Equação 1}$$

Onde  $\eta_0$  é a viscosidade do meio dispersante,  $\phi$  é a fração volumétrica da fase dispersa, e  $k$  é uma constante (2,5 para esferas). [1]

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 MATERIAIS E REAGENTES

- Balança Analítica (Bioprecisa (FA-2104N))
- Viscosímetro Schott modelo AVS 350, com banho Schott modelo CT 52
- Capilar do viscosímetro Cannon - Fenshe N ° 50
- Espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-1800
- Cubeta de Quartzo, 10 x 10mm (4 lados polidos)
- AOT (Sigma Aldrich)
- Acetato de Etila (Fmaia)
- Ciclohexano (Vetec)
- 2-etilhexanoato de Cobalto (II) - CoEH (Sigma Aldrich)
- Agitador Magnético (Tecmal E Te-0851-1)

#### 3.2 PREPARAÇÃO DE MICELAS INVERTIDAS

O surfactante deve ter uma solubilidade suficiente no monômero, dentre outras, a água ou o óleo (solvente orgânico) para formar micelas em qualquer uma destas fases, e em seguida as micelas formadas devem ser estruturalmente capazes de absorver quantidade suficiente da fase oposta para atingir o tamanho associado, com microemulsões. [1]

Desta forma, a preparação de micelas invertidas, consistiu em, preparar uma solução de AOT/ciclohexano, em seguida adicionar as moléculas convidadas (CoEH), finalizando com a adição de água no sistema, obtendo uma microemulsão com microgotículas inversas.

Ao se adicionar ao sistema a fase aquosa, teve-se o cuidado para se trabalhar um pouco abaixo do valor de quebra da microemulsão. Ou seja, o sistema trabalhado era límpido, implicando em um sistema estável.

Ao se preparar a micela invertida é possível calcular seu respectivo W, através da seguinte equação:

$$W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Surfatantes}] \quad \text{Equação 2}$$

Sendo o W o parâmetro máximo de água que o sistema absorve.

### 3.3 PURIFICAÇÕES DOS REAGENTES

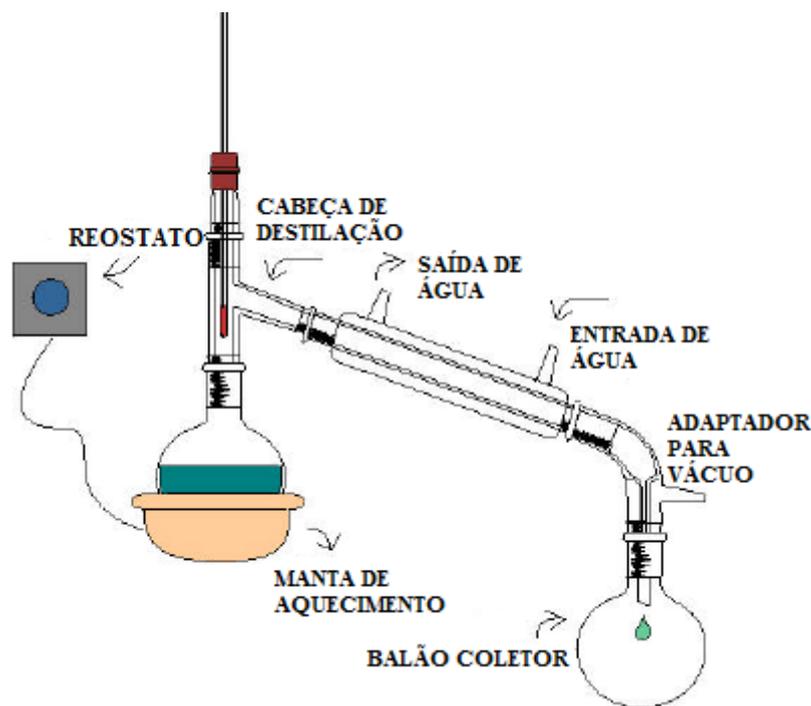
Inicialmente foram feitas purificações do surfactante AOT (Bis 2-etil-hexil Sulfosuccinato de Sódio) e do solvente ciclohexano ( $C_6H_{12}$ ), com purezas de 96% e 99% respectivamente.

Segue descrições' dos procedimentos realizados para purificação dos reagentes citados acima:

- Purificação do surfactante AOT: Inicialmente foi preparada uma solução concentrada de 0,1356 mol/l de AOT em acetato de etila resfriado, em seguida esta solução foi distribuída em quatro tubos da centrífuga distribuídos uniformemente evitando trepidação durante a centrifugação. A centrifugação ocorreu por 10 minutos com velocidade de 4000 rpm. Após a centrifugação, fez-se uma filtração e, em seguida, a solução filtrada foi colocada em um balão, que foi acoplado a um rotaevaporador, proporcionando a remoção do solvente. Ao final, com o AOT purificado, o mesmo foi retirado do balão e colocado em um recipiente adequado para armazenamento e manuseio.
- Purificação do solvente ( $C_6H_{12}$ ): Como citado acima, a pureza deste solvente é 99%, mesmo assim optou-se por fazer uma destilação no mesmo para garantir que fosse removida qualquer tipo de impureza; em um sistema de destilação, contando com auxílio de um balão do fundo redondo, pérolas de vidro (para evitar ebulição busca), uma manta térmica, condensador e um erlenmeyer (para recolher o solvente destilado) foi realizada a purificação. Ressaltem-se os cuidados necessários tomados, por exemplo, retirada e descarte da primeira alíquota, visto que consideramos a primeira alíquota como a que limpa o tubo do condensador, lavagem da vidraria que irá recolher o destilado, lavagem do recipiente onde irá ser guardado o óleo destilado, entre outros cuidados básicos de procedimentos experimentais.

Segue imagem semelhante ao sistema de destilação utilizado no procedimento, para melhor visualização:

Figura 9: Sistema de destilação.



Fonte: <http://dc368.4shared.com/doc/ELBTizjq/preview.html>

### 3.4 EXPERIMENTO DE TITULAÇÃO

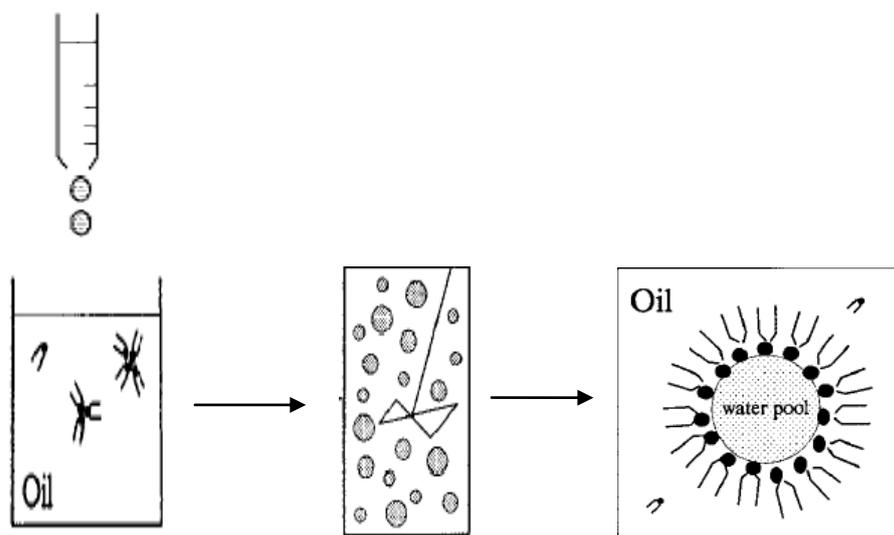
As amostras utilizadas neste experimento, foram AOT, CoEH e ciclohexano. Buscou-se avaliar o efeito da concentração do CoEH na capacidade de absorção de água de micelas invertidas AOT/ciclohexano. Para tanto, a capacidade de absorção máxima de água de micelas invertidas com AOT 0,1 M e CoEH em diferentes concentrações foi avaliada por titulação. A razão molar CoEH/AOT foi variada de 0,01 – 0,375.

Água destilada foi titulada diretamente na amostra contendo AOT e CoEH em ciclohexano, sob agitação e temperatura constante. A capacidade máxima de solubilização foi identificada a partir do aparecimento da turvação permanente do sistema.

Este procedimento foi realizado em duplicata para cada uma das amostras analisadas.

Para melhor visualização segue ilustração do procedimento experimental do método de titulação:

Figura 10: Esquema do método da titulação.



Fonte: (RABIE et al.,1997)

### 3.5 EXPERIMENTO DE VISCOSIDADE CAPILAR

Este procedimento experimental foi realizado no Laboratório de Composto Híbridos Interfaces Coloides – CHICO, da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, vinculado ao Departamento de Química Fundamental – DQF.

Para verificar uma possível mudança de morfologia na fase dispersa, foi utilizada a viscosidade capilar. Foram utilizadas inicialmente, neste experimento duas amostras com razões molares CoEH/AOT (0,01 e 0,2), pertencentes às duas regiões do gráfico do experimento de titulação características do comportamento cosurfactante. As duas amostras foram preparadas com o valor de  $w=14$ , valor que precede a quebra da microemulsão. Cada amostra teve sua viscosidade capilar medida, além de posteriores diluições das mesmas, em um total de oito diluições, pela adição de ciclohexano. Cada diluição promoveu uma diminuição na fração volumétrica da fase dispersa, requisito para o estudo por viscosidade.

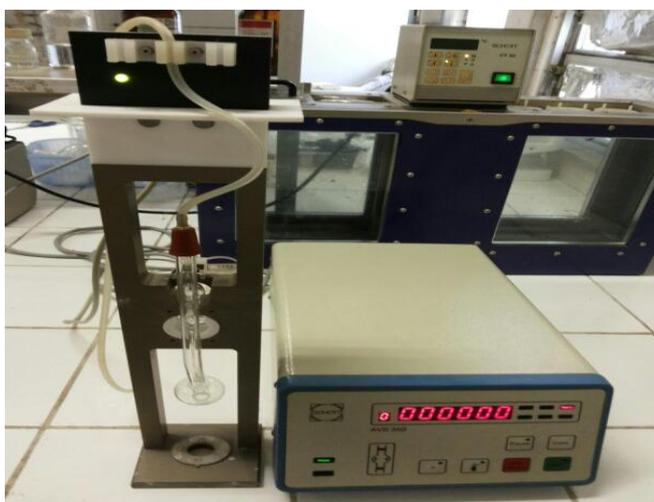
A temperatura do sistema foi controlada por um banho térmico (Figura 11), e o tempo de escoamento medido automaticamente por um controlador eletrônico (Figura 12) baseado em dois feixes de laser. O tempo médio de escoamento foi resultado de cinco medidas subsequentes.

Figura 11: Banho Schott modelo CT 52.



Fonte: Própria.

Figura 12: Capilar do viscosímetro Cannon-Fenske nº 50 e viscosímetro Schott modelo AVS 350.



Fonte: Própria

Para que pudéssemos encontrar a viscosidade cinemática das amostras, o manual do equipamento (figura 11), nos forneceu a seguinte equação:

$$\eta_{\text{cin}} = k (t - v) \quad \text{Equação 3}$$

Onde,  $k$  é uma constante relacionada com o capilar utilizado, que no trabalho em questão assumiu o  $k$  assume o valor de 0,004; e o capilar utilizado foi o de nº 50;  $t$  o tempo de escoamento, e  $v$  uma constante relacionada com o tempo de escoamento.

### 3.6 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR

Neste experimento, as transições d-d do cobalto (II) foram utilizadas como sondas espectroscópicas. Foram analisadas onze amostras, sendo cinco amostras relacionadas às regiões A e B do gráfico de titulação, e seis amostras relacionadas com as regiões C e D do mesmo gráfico. Para preparação destas amostras foi fixado um  $w=10$  para todas, variando apenas a concentração de CoEH, ou seja, variando a razão molar CoEH/AOT, mas sempre mantendo a concentração de AOT constante. O branco utilizado foi uma solução de AOT em ciclohexano.

Os espectros de todas as amostras foram registrados na faixa espectral de 400 nm a 1100 nm e com intervalo de 0,1 nm, no espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-1800, contando com o auxílio de uma cubeta de quartzo, com os 4 lados polidos. As transições de interesse foram a absorção em 590 nm e 630 nm, características do cobalto (II) puro em ciclohexano, mas cujas intensidades relativas são dependentes do meio de coordenação.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 PURIFICAÇÃO DOS REAGENTES

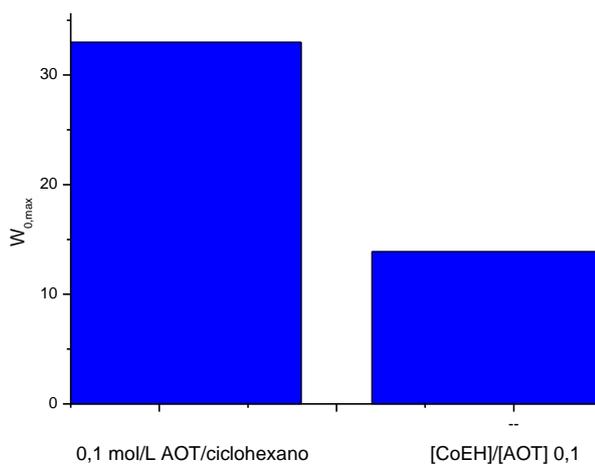
A purificação do AOT se faz necessária, uma vez que há resíduos de sais de sódio no produto final de sua síntese[14]. Um dos métodos utilizados na literatura faz uso da precipitação destes sais inorgânicos em acetato de etila anidro em baixas temperaturas[14]. O teste do fotômetro de chama apontou um aumento na quantidade de sódio de 3 para 4 ppm (partes por milhão), indicando um aumento da concentração do sódio que é um constituinte do AOT, resultante da remoção dos sais inorgânicos que não compõem do AOT.

### 4.2 CAPACIDADE MÁXIMA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

Inicialmente, pelo método da titulação, verificamos a capacidade máxima de solubilização do AOT em micela invertida pura e em micela invertida mista com CoEH, ambos em ciclohexano. A concentração de AOT em ambas as situações manteve-se constante em 0,1 M; enquanto a concentração do CoEH foi 0,01 mol/L.

O máximo de solubilização para cada sistema foi de  $w = 32$  e  $w = 14$  para sistemas AOT e [AOT]/[CoEH], respectivamente, de acordo com a figura 13:

Figura 13: Experimento de titulação.



Fonte: Própria.

Como é possível observar, houve uma diminuição da capacidade de solubilização de água do sistema na presença do CoEH. Uma das maneiras de compreender esse comportamento, é a identificação do papel exercido pelo CoEH no coloide de associação.

Por meio deste trabalho podemos verificar a relação entre a capacidade máxima de solubilização com a variação na concentração da molécula convidada, o CoEH neste trabalho.

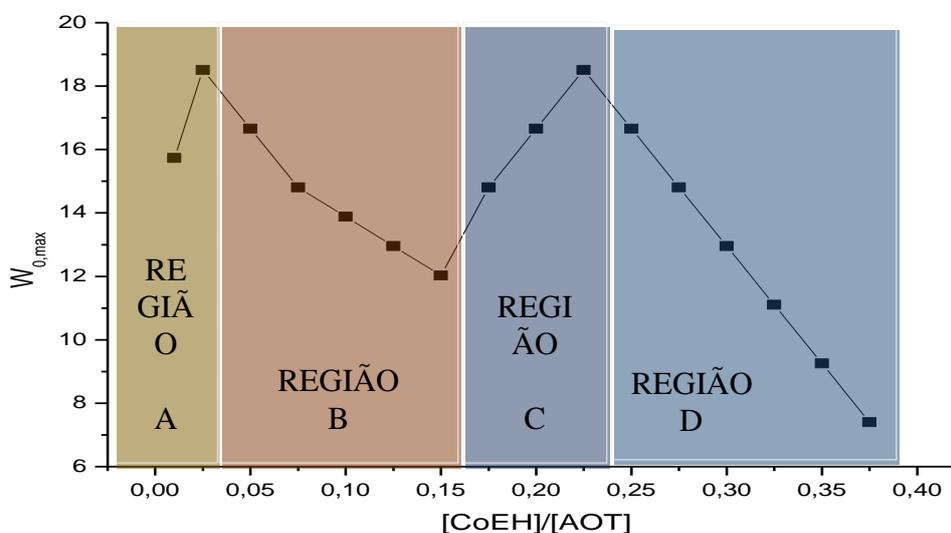
Avaliaram o efeito de moléculas como heptanol na capacidade de solubilização de água de micelas invertidas de AOT, e observaram que estas moléculas convidadas exerciam diferentes papéis, dependendo da razão molar delas em relação ao AOT. Por exemplo, para razão molar heptano/AOT menor que 1,75; a capacidade de absorção de água sempre aumentava com a inserção do heptanol. Este é um comportamento atribuído ao efeito cosurfactante do tridecanol. Nesta situação, o heptanol diminuiu as repulsões eletrostáticas entre os grupos polares do AOT no filme interfacial, permitindo a acomodação de mais moléculas de AOT na interface, o que favorece o crescimento de mais micelas invertidas, aumentando a capacidade de solubilização de água. [11]

Por outro lado, para razões molares heptanol/AOT acima de 0,25; o sistema passa a solubilizar menos água com o aumento da concentração de tridecanol, o chamado efeito cosolvente. Nesta situação, o tridecanol está saturado na interface, começando a particionar no solvente, tornando o solvente mais polar o que favorece a solubilização de AOT no próprio solvente. Como consequência, há uma diminuição na quantidade de AOT interfacial, prejudicando a solubilização de água, havendo a diminuição da capacidade de solubilização de água pelo sistema. [11]

Desta forma, para identificarmos o papel do CoEH no coloide de associação a medida em que se aumenta sua concentração no sistema, realizamos um novo experimento de titulação, com a inserção desta molécula no sistema, em variadas concentrações.

Os valores de solubilização de água no sistema para diferentes razões molares [CoEH]/[AOT], estão apresentados na Figura 14:

Figura 14: Experimento de titulação com adição de variadas concentrações de CoEH.



Fonte: Própria.

Antes de seguir com as explicações é de extrema importância ressaltar que, o surfactante no nosso caso AOT pode ser solubilizado em três regiões, as quais seguem: 1- Fase orgânica; 2- Filme interfacial micelar e 3- Micro gotículas de água. Em relação ao CoEH este pode ser solubilizado em apenas duas regiões, as quais seguem: 1- Filme interfacial micelar e 2- Fase orgânica.

Pode-se observar a partir da figura 14, que houve dois picos máximos de solubilização, e, logo após, começou a haver um declínio nessa solubilização, à medida em que se aumentava a concentração do CoEH.

O efeito da adição de CoEH, no caso de titulação pode ser interpretada como o resultado de duas tendências opostas, as quais segue [11]:

a) Uma pequena concentração de CoEH na fase orgânica irá favorecer a participação do CoEH no filme interfacial da micela invertida. Neste caso, as moléculas de CoEH blindam as forças repulsivas entre os grupos polares das moléculas de AOT no filme interfacial, favorecendo, assim, a transferência de moléculas de AOT a partir de micro gotículas de água para a interface da micela invertida. Desta forma mais AOT estará disponível para a formação de micelas invertidas, atuando o CoEH como cosurfactante; favorecendo ao aumento da solubilização de água.

b) Em maiores concentrações de CoEH, haverá uma maior solubilização do AOT no solvente orgânico devido ao aumento da presença do CoEH nesta fase, ou seja, devido à maior partição do CoEH no solvente. Com isto, haverá menos AOT disponível para compor o filme

interfacial para formar micelas. A solubilização de água diminui com o aumento do CoEH no sistema, pois ele exerce o papel de cosolvente.

Estes dois efeitos opostos justificam os máximos de solubilização observados na figura 14 a medida em que se varia a razão molar [CoEH]/[AOT], havendo assim quatro regiões do gráfico, onde duas o CoEH atua como cosurfactante (regiões A e C) e nas outras duas (regiões B e D) como cosolvente.

### 3.2 VISCOSIDADE CAPILAR

Por outro lado, estas variações nas capacidades de solubilização de água que surgem na forma de dois máximos, podem ser resultado de uma transição de fase, ou seja, de uma mudança na morfologia das micelas invertidas. Como exemplo temos o efeito de hidrótropos, promovendo transições de bastões para esferas em micelas invertidas de AOT/heptano. [5]

Para que pudesse averiguar melhor essa suposição de transição de fase, foi realizado o experimento de viscosidade capilar para duas amostras com razões molares de [CoEH]/[AOT] nas regiões de cosurfactante; 0,01 e 0,2; ambas com  $w=14$ .

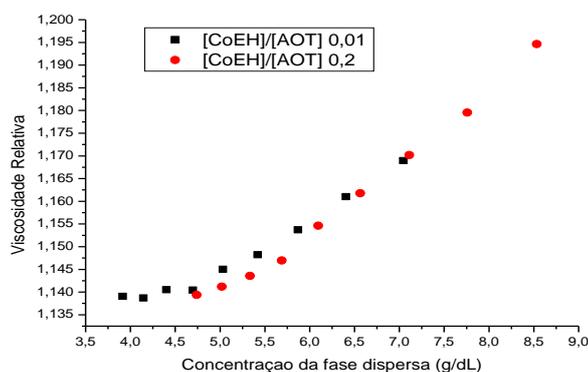
Com o auxílio do equipamento que nos fornece o tempo de escoamento, obtivemos a viscosidade cinemática ( $\square_{cin}$ ). A partir da viscosidade cinemática, calcula-se a viscosidade relativa ( $\square_{rel}$ ), através da seguinte equação:

$$\square_{rel} = \square_{cin} / \square_o \quad \text{Equação 4}$$

Onde  $\square_o$  corresponde a viscosidade do solvente puro.

Como resultado obtemos o seguinte gráfico.

Figura 15: Viscosidade relativa de micelas invertidas [CoEH]/[AOT] em ciclohexano.



Fonte: Própria.

Estes resultados fazem sentido físico, uma vez que o aumento da concentração da fase dispersa deve levar a um aumento na viscosidade do sistema, de acordo com a equação de Einstein [1].

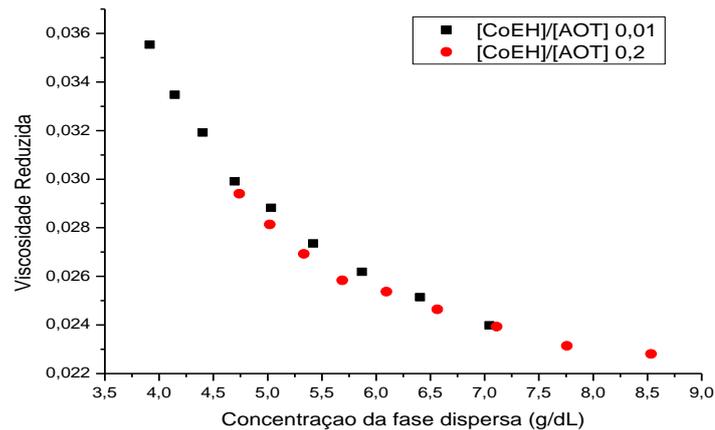
A partir dos resultados de viscosidade relativa, é possível encontrar a viscosidade reduzida ( $\square_{red}$ ) (Figura 16) através da seguinte equação:

$$\square_{red} = (\square_{rel} - 1) / c \quad \text{Equação 5}$$

Onde  $c$  é a concentração da fase dispersa em (g/dL).

Segue gráfico os resultados de viscosidade reduzida:

Figura 16: Viscosidade reduzida de micelas invertidas CoEH/AOT em ciclohexano.



**Fonte: Própria.**

Segundo equação de Einstein, quando  $c \rightarrow 0$  é possível determinar as formas das partículas, através da viscosidade intrínseca ( $\square_{int}$ ). Esta equação nos diz que quando as partículas são esferas rígidas não-interagentes a  $\square_{int} = 2,5$  e quando está  $\square_{int} > 2,5$  temos sistemas anisotrópicos [6].

Desta forma, quando o gráfico é extrapolado para  $c \rightarrow 0$ , obtemos funções polinomiais de terceira ordem. Ou seja, as seguintes  $\square_{int}$  para as duas razões molares, são obtidas através das seguintes equações:

$$\text{Razão molar 0,01: } y = -0,0004x^3 + 0,0071x^2 - 0,0474x + 0,1343$$

$$\text{Razão molar 0,2: } y = -0,0001x^3 + 0,0033x^2 - 0,0262x + 0,0943$$

Ressalto que para os gráficos, obtivemos um valor de R bem próximo a 1 em torno de 0,999.

A partir desta extrapolação onde igualando x a zero, para as razões molares de 0,01 e 0,2 as respectivas  $\square_{in}$  no caso o y será de; 0,1343 e 0,0943. Estes valores se afastam de 2,5; entretanto é preciso ressaltar o fato de que micelas invertidas são coloides de associação com estruturas dinamicamente mutáveis devido ao movimento browniano, resultado em choques com mudanças locais de morfologia. De fato, quando se fala em uma micela esférica, trata-se de uma morfologia média.

O uso de viscosidade capilar para se determinar morfologias em micelas é, limitado. É ressaltado que apenas partículas com razões de aspecto maiores que quatro, são distinguíveis através do experimento de viscosidade capilar, ou seja, partículas com razões de aspecto menores que isto o experimento de viscosidade capilar não pode ser aplicado para se obter tal resposta. [6]

Esta razão de aspecto a que se refere, é a razão entre o comprimento e a altura, por exemplo, de sistemas cilíndricos. Desta forma, entende-se que, as razões de aspecto das partículas do nosso sistema são bem menores que quatro, sendo qualquer mudança no sistema tão pequena que seja impossível de distingui-las através do experimento de viscosidade capilar.

### 3.3 ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE: A EMT E EMTDD

A teoria do meio efetivo (EMT) para a condutância de misturas binárias é útil em sistemas onde a fase dispersa é esférica. Para levar em conta a anisotropia das micelas, é preciso estender esta teoria adicionando interações de dipolo-dipolo (EMTDD) para incluir a condutância de dispersões elipsoidais.

A equação de Bottcher (Equação 4) para condutividade de sistemas binários é dada abaixo:

$$\frac{k-k_c}{3k} = \frac{k_d-k_c}{k_d+2k} \emptyset \quad \text{Equação 4}$$

Onde k é a condutividade da solução,  $k_c$  condutividade do meio contínuo,  $k_d$  da fase dispersa esférica e  $\emptyset$  a fração volumétrica da fase dispersa. A aplicabilidade desta equação para sistemas de microemulsão vem sendo mostrada em vários trabalhos. [2]

Para microemulsões onde o meio contínuo é um hidrocarboneto,  $k_c$  pode ser aproximada a zero e desta forma a equação 4 transforma-se em:

$$k = \left(\frac{3}{2}\right) k_d \left(\phi - \frac{1}{3}\right) \quad \text{Equação 5}$$

Desta forma, a condutância é diretamente proporcional a  $\phi$ , e  $k_d$  pode ser avaliada a partir do declive do gráfico linear entre ( $k$  vs  $(\phi - 1/3)$ ).

De acordo com a EMT e a EMTDD, dispersões esféricas em um meio hidrocarboneto deve apresentar comportamento linear de condutividade em função de  $\phi$ , onde esta região linear é extrapolada para  $\phi = 1/3$  no caso de dispersões esféricas. Já para dispersões não esféricas a teoria proporciona uma variação quase linear entre a condutividade e a fração volumar, com interseções no eixo x em  $\phi < 1/3$ . [2]

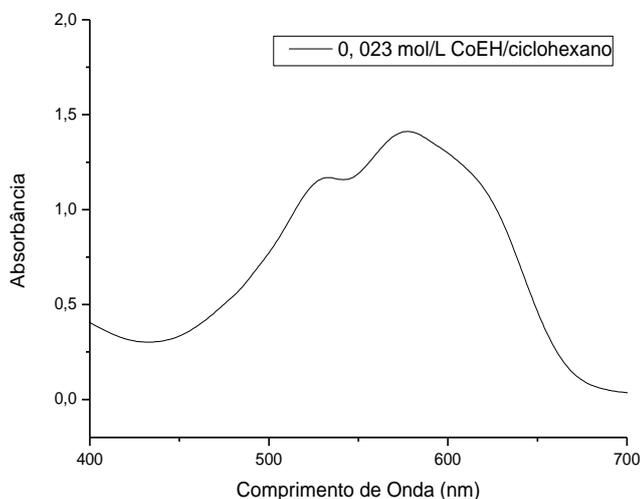
Assim, é preciso que o sistema esteja estável até valores tão altos de  $\phi$  quanto  $1/3$ , porém para o nosso sistema, não foi possível aplicarmos o estudo desta teoria pois a fração volumétrica máxima da nossa microemulsão é  $\ll 1/3$ , desta forma, não temos dados para obter um gráfico compatível com a EMTDD. [2]

#### 4.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR

Transições d-d em compostos de coordenação são sensíveis ao ambiente químico que rodeia o íon do metal de transição. No nosso sistema, os íons cobalto (II) faz parte da molécula de CoEH, e como esta pode particionar em duas regiões do sistema, o solvente e a interface, espera-se que as transições d-d sofram variações correspondentes à população destas regiões pelo íon cobalto (II). Logo, buscou-se estudar o papel do íon cobalto (II) como sonda espectroscópica, evidenciando seu papel cosurfactante ou cosolvente.

As amostras analisadas por esta técnica se relacionam com as quatro regiões (A, B, C e D) obtidas no gráfico de titulação. Para se compreender o comportamento espectroscópico do cobalto (II), foi obtido o espectro de absorção do CoEH em ciclohexano (Figura 17) e do  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  em água (Figura 18):

Figura 17: Espectro de absorção molecular no visível de CoEH/ciclohexano a uma concentração de 0,023 mol/L.

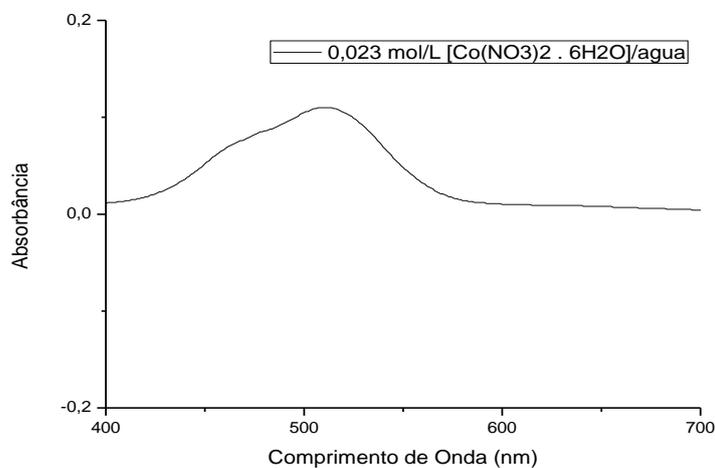


**Fonte: Própria.**

Com este espectro, foi possível identificar as transições características para o ambiente químico solvente. Ou seja, foi possível identificar as transições características para o cobalto (II) quando este particiona no solvente. Assim, foram observadas três transições d-d (527 nm, 591 nm e 631nm).

Segue espectro de absorção do  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  em água:

Figura 18: Espectro de absorção molecular no visível do  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ /água a uma concentração de 0,023 mol/L.

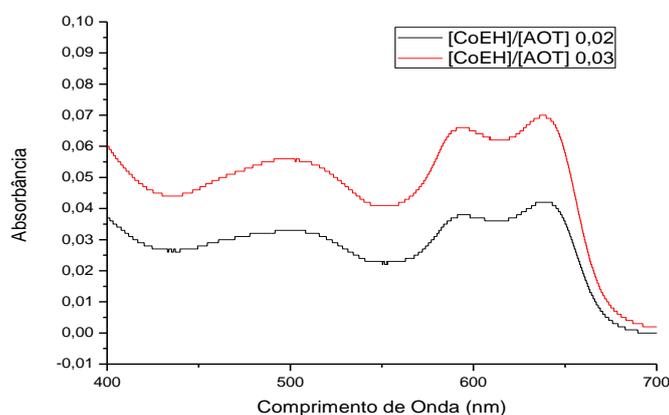


**Fonte: Própria.**

Com este espectro, foi possível identificar as transições características para o ambiente químico água. Ou seja, foi possível identificar as transições características para o cobalto (II) quando este particiona no filme interfacial, tendo contato com as hidroxilas do surfactante. Assim, foram observadas três transições d-d para o íon cobalto II em águas; 462 nm, 480 nm e 511 nm.

A região A do gráfico de titulação, onde se supõe um comportamento cosurfactante, teve seus espectros de absorção registrados, observando-se transições características do CoEH, mas com intensidades relativas diferentes, segue gráfico:

Figura 19: Espectro de absorção molecular no visível para as razões molares [CoEH]/[AOT]; 0,02 e 0,03.

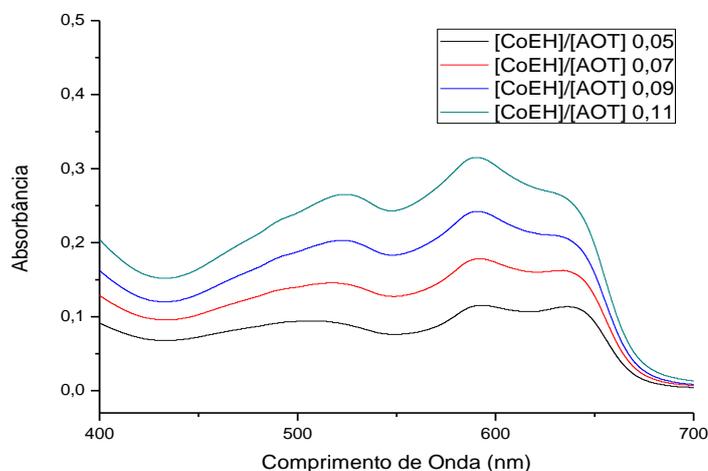


**Fonte: Própria.**

Enquanto para uma solução de CoEH/ciclohexano, as intensidades relativas são  $A_{590 \text{ nm}} > A_{630 \text{ nm}}$ , nesta região A do gráfico de titulação observou-se  $A_{630 \text{ nm}} > A_{590 \text{ nm}}$ , evidenciando o efeito da região de interface nas propriedades espectroscópicas do Co (II). Nesta região o CoEH está se particionando preferencialmente na interface, atuando como cosurfactante, ou seja, aumentando a capacidade de absorção de água no sistema. Na interface o cobalto (II) tem contato químico com moléculas de água das micelas, o que pode explicar a perturbação nas intensidades relativas das transições em 590 nm e 630 nm.

Na região B do gráfico de titulação analisamos quatro amostras, segue o gráfico:

Figura 20: Espectro de absorção molecular no visível para as razões molares CoEH/AOT; 0,05; 0,07; 0,09 e 0,11.

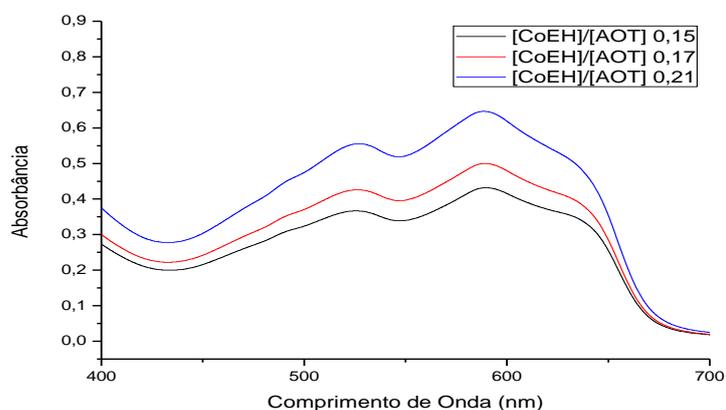


**Fonte: Própria.**

Como pode-se observar, houve uma mudança nas intensidades dos picos sendo  $A_{590 \text{ nm}} > A_{630 \text{ nm}}$ , que é um comportamento similar ao cobalto (II) no solvente. Como nesta região o CoEH está se particionando na interface e também no solvente, atuando como cosolvente, é de se esperar que o comportamento espectroscópico do íon cobalto (II) no sistema passe a sofrer maior contribuição da parcela que está no solvente, corroborando as intensidades relativas observadas.

Analisando a região C do gráfico de titulação:

Figura 21: Espectro de absorção molecular no visível para as razões molares [CoEH]/[AOT]; 0,15; 0,17 e 0,21.

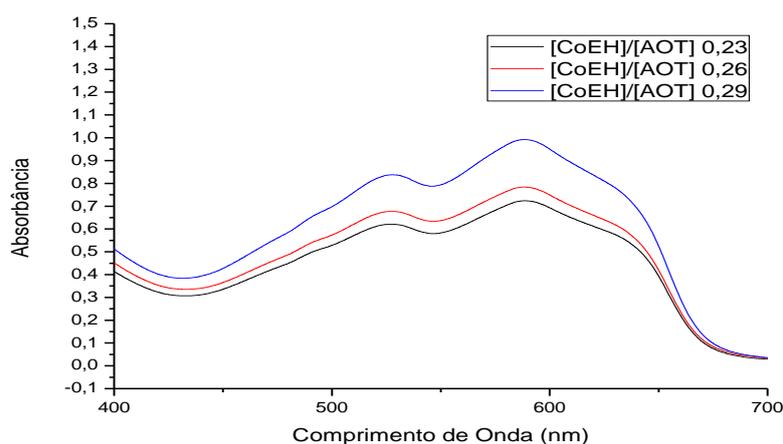


**Fonte: Própria.**

Como pode-se observar, as intensidades dos picos aumentaram, porém a relação entre a  $A_{630\text{ nm}} > A_{590\text{ nm}}$  permaneceu. Sendo esta região de comportamento cosurfactante, espera-se que o CoEH particione mais na interface, e isto se refletirá na derivada de  $A_{590\text{ nm}}/A_{630\text{ nm}}$  vs  $[\text{CoEH}]/[\text{AOT}]$  diminui para 16, refletindo a tendência do CoEH em voltar a particionar preferencialmente na interface. É importante notar que nesta região há uma quantidade de AOT no solvente, resultado do papel cosolvente do CoEH anterior, e, para que o CoEH volte a particionar na interface, o AOT disponível no solvente deve voltar a forma micelas, ou seja, este comportamento espectroscópico evidencia uma segunda micelização do AOT.

Partindo para a região D do gráfico de titulação, obtemos os seguintes resultados:

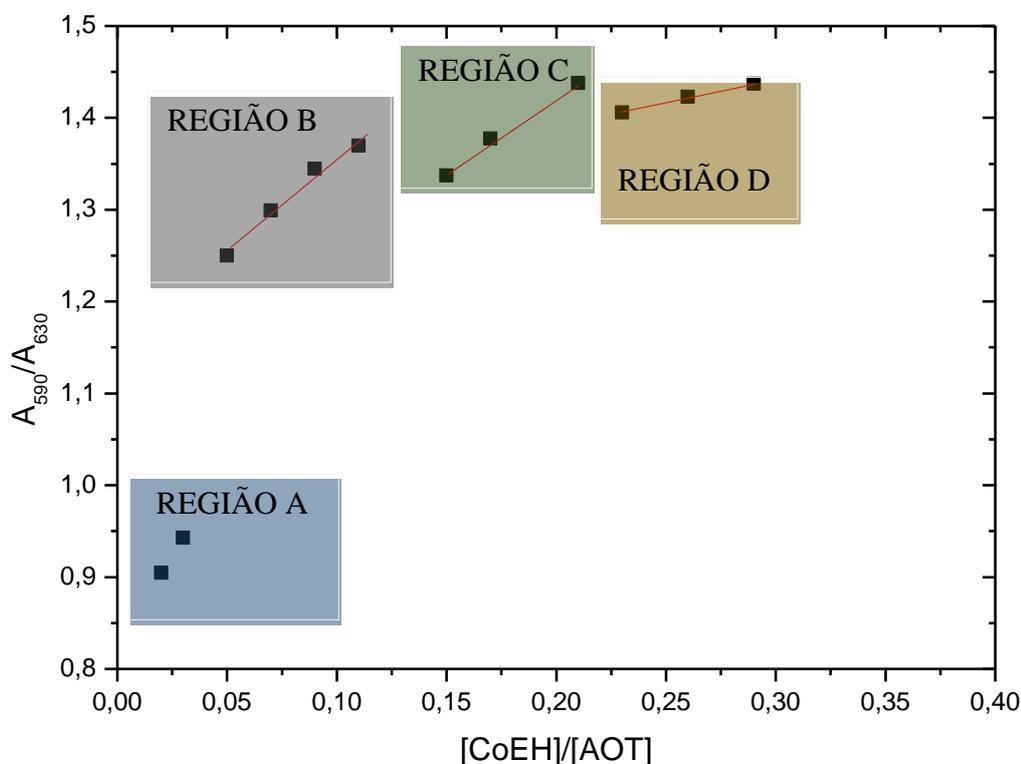
Figura 22: Espectro de absorção molecular no visível para as razões molares  $[\text{CoEH}]/[\text{AOT}]$ ; 0,23; 0,26 e 0,29.



**Fonte: Própria.**

Como pode-se observar, as intensidades dos picos aumentaram, porém a relação entre a  $A_{630\text{ nm}} > A_{590\text{ nm}}$  permaneceu. Fazendo relação com o gráfico de titulação, nesta região o CoEH está desenvolvendo o papel de cosolvente, ou seja, particionado na interface e no solvente, diminuindo a capacidade de absorção de água no sistema.

Agora, vamos fazer um estudo das intensidades dos picos de uma maneira conjunto. Em um único gráfico vamos reunir todos as amostras analisadas, em maior detalhamento de informações, como segue:

Figura 23: Intensidade das  $A_{590}/A_{630}$ .

Fonte: Própria.

Segue equações das retas das regiões B, C e D expostas no gráfico acima:

Tabela 1: Equações das retas.

Região B	$Y = 1,15427 + 20,1935x$
Região C	$Y = 1,09295 + 16,4869x$
Região D	$Y = 1,28662 + 5,20375x$

Fonte: Própria.

Partindo para o estudo da região B, a razão entre as absorvâncias em 590 nm e 630 nm aumenta à medida que a concentração de CoEH aumenta, e esta é expressa pela derivada do gráfico entre  $A_{590\text{ nm}} > A_{630\text{ nm}}$  vs  $[\text{CoEH}]/[\text{AOT}]$ . Nesta região a derivada é da ordem 20. É importante notar que, como cosolvente, o CoEH irá favorecer a remoção de AOT da interface para o solvente, e este AOT livre poderá, se atingida a sua c.m.c., voltar a formar novas micelas. Este é o comportamento que justifica o que é observado na região C.

Na região C, região de comportamento cosurfactante para o CoEH, continua ocorrendo a relação  $A_{590\text{ nm}} > A_{630\text{ nm}}$ , porém com uma derivada menor. Considerando-se que

havia CoEH e AOT livres no solvente, é proposta a formação de novas micelas de AOT com CoEH nesta região, ou seja, é atingida uma segunda CMC, e isto justifica a menor derivada observada, já que o CoEH começa a particionar nas novas interfaces.

A região D está associada ao efeito cosolvente do CoEH. Este efeito ocorre devido à saturação das interfaces micelares com o CoEH, levando ao particionamento do mesmo no solvente. Entretanto, a derivada observada foi pequena, igual a 5. Pode-se compreender esta menor taxa de aumento das intensidades relativas como resultado de uma população já expressiva de CoEH nas interfaces, devido às regiões A e C do gráfico de titulação.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presença de 2-etilhexanoato de cobalto (II) em micelas invertidas de AOT em ciclohexano promoveu uma diminuição na capacidade máxima de absorção de água. O experimento de titulação permitiu a identificação de dois máximos de absorção de água nas micelas invertidas. Observando o comportamento do gráfico obtido do experimento de titulação foi possível relacionar o papel de CoEH para cosurfactante ou cosolvente, observando as quatro regiões do gráfico.

O experimento de viscosidade capilar não foi capaz de identificar uma transição de fase do tipo esfera-bastão que justificasse os dois máximos, mas forneceu informações importantes que indicaram que as moléculas que compõem o nosso sistema têm razão de aspecto menor que quatro.

A análise da condutividade do sistema ficou comprometida pelo fato de o sistema sofrer quebra de emulsão bem abaixo da fração volumétrica de 1/3, não sendo possível aplicar esta teoria ao nosso sistema.

A análise das transições d-d do íon Co (II) como função das razões molares CoEH/AOT forneceram subsídios para se propor que os dois máximos na curva de titulação são resultado de uma segunda micelização do AOT, devido ao papel cosolvente do CoEH logo após o primeiro máximo. Como cosolvente, o CoEH facilita a remoção de AOT das interfaces para o solvente, até que é atingida a c.m.c. do AOT, gerando novas micelas, que levam ao segundo máximo de solubilização de água.

## REFERÊNCIAS

1. BERG, John C.. **An Introduction to INTERFACES E COLLOIDS The Bridge to Nanoscience**. Seattle: World Scientific, 2009. 785 p.
2. BISAL, Satyaranjan; BHATTACHARYA, Pranab Kumar; MOULIK, Satya Priya. Conductivity Study of Microemulsions. Dependence of Structural Behavior of Water/Oil Systems on Surfactant, Cosurfactant, Oil, and Temperature. **The Journal Of Physical Chemistry**. Calcutta, p. 350-355. fev. 1990.
3. DAMASCENO, Bolívar Ponciano Goulart de Lima et al. Microemulsão: um promissor carreador para moléculas insolúveis. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, Brasil, n. , p.9-18, 2011.
4. GIRALDI, Tania Regina. **Contribuição da química coloidal para novas estratégias de deposição de filmes finos de óxidos: Um estudo no sistema SnO<sub>2</sub>:Sb**. 2007. 142 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
5. HATZOPOULOS, Marios Hopkins et al. Effects of small ionic amphiphilic additives on reverse microemulsion morphology. **Journal Of Colloid And Interface Science**. Bristol, p. 56-63. jan. 2014.
6. KOHLER, H.-h.; STMAD, J.. Evaluation of Viscosity Measurements of Dilute Solutions of Ionic Surfactants Forming Rodshaped Micelles. **The Journal Of Physical Chemistry**. Regensburg, p. 7628-7634. 13 fev. 1990.
7. LUCENA NETO, Marciano Henrique de. **Estudo da Influência de Tensoativos em Sistemas Microemulsionados na Extração de Gálio e Alumínio**. 2005. 160 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2005. Cap. 2. Disponível em: <<http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/bitstream/1/11384/1/MarcianoHLN.pdf>>.
8. OLIVEIRA, Anselmo Gomes de et al. MICROEMULSÕES: ESTRUTURA E APLICAÇÕES COMO SISTEMA DE LIBERAÇÃO DE FÁRMACOS. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 1, p.131-138, 2004.
9. OLIVEIRA, Rodrigo J. de et al. Photoreactive Surfactants: A Facile and Clean Route to Oxide and Metal Nanoparticles in Reverse Micelles. **Langmuir**, Recife, v. 27, n. 1, p.9277-9284, jul. 2011.
10. OLIVEIRA, Rodrigo José de. **Surfactantes fotorreativos para síntese de nanopartículas**. 2012. 132 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.
11. RABIE, Hamid R. et al. Comparison of the Titration and Contact Methods for the Water Solubilization Capacity of AOT Reverse Micelles in the Presence of a Cosurfactant. **Journal Of Colloid And Interface Science**. Quebec, p. 208-215. fev. 1997.
12. ROSSI, Cátia Guaraciara Fernandes Teixeira et al. TENSOATIVOS: UMA ABORDAGEM BÁSICA E PERSPECTIVAS PARA APLICABILIDADE INDUSTRIAL. **Revista Universidade Rural: Ciências Exatas e da Terra**, Natal, v. 25, n. 2, p.59-71, jan. 2006.
13. SANTOS, Francisco Klebson G. et al. **DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE TENSOATIVOS OBTIDOS A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS PARA USO NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO**. 2007. Disponível em:

<[http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO\\_2\\_1\\_0072-2.pdf](http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_2_1_0072-2.pdf)>. Acesso em: 19 ago. 2014.

14. SMITH, Gregory N. et al. Evidence for a Critical Micelle Concentration of Surfactants in Hydrocarbon Solvents. **Langmuir**, Bristol, v. 29, n. 1, p.3252-3258, fev. 2013.
15. SOUSA, Karla Silvana Menezes Gadelha De. **Estudo de Sistemas: Petróleo/Água/Tensoativo para aplicação na recuperação avançada do Petróleo**. 2003. 94 f. Monografia (Graduação) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte, Natal, 2003.