



UNICAMP

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

TESE DE DOUTORADO

**UM ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE ÍONS AROMÁTICOS E MICELAS, EM
CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS NEMÁTICOS E EM SOLUÇÕES
ISOTRÓPICAS, POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR**

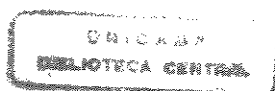
ALEXANDRE ARAÚJO DE SOUZA

Orientador: Prof. Dr. Fred Yukio Fujiwara

**CAMPINAS
Estado de São Paulo - Brasil**

2001

i



UNIDADE 1. CN
 N.º CHAMADA: 7/ UNICAMP
5889e
 V. Ex.
 TOMBO BC/ 44860
 PROC. 16-392101
 C ☐ D ☒
 PREÇO R\$ 11,00
 DATA 27/06/01
 N.º OFD

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
 UNICAMP

CM001577B4-9

~~So89u~~

5889e

Souza, Alexandre Araújo de

Um estudo da interação entre íons aromáticos e micelas, em cristais líquidos liotrópicos nemáticos e em soluções isotrópicas, por ressonância magnética nuclear / Alexandre Araújo de Souza. -- Campinas, SP: [s.n], 2000.

Orientador: Fred Yukio Fujiwara.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Mesofase. 2. Graus de ordem.
 3. Difusão. 4. DOSY. I. Fujiwara, Fred Yukio. II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
 III. Título.

Esta tese é dedicada:

**à minha esposa Cleide e à
minha filha Ana Beatriz.**

**Feliz é a pessoa que não anda
segundo o conselho dos ímpios,
não se detém no caminho dos pecadores,
nem se assenta na roda dos escarnecedores.
Antes, tem os seu prazer na lei do SENHOR
e nela medita de noite e de dia.
Esta pessoa será como árvore plantada
junto a correntes de águas,
a qual dá o seu fruto na estação apropriada
e cujas folhas não caem
e tudo quanto fizer prosperará.**

Salmos 1.1-3

AGRADECIMENTOS

- Agradeço ao Prof. Dr. Fred Yukio Fujiwara pela orientação da minha tese de doutorado.
- Agradeço à Profa. Dra. Anita Jocelyne Marsaioli por muitas vezes ter cedido, gentilmente para mim, um lugar em seu laboratório de Química Orgânica.
- Agradeço à Universidade Federal do Piauí (UFPI), em especial ao Departamento de Química, pela oportunidade de afastamento a mim oferecida para cursar o doutorado, mediante o seu programa de qualificação de docentes.
- Agradeço à Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de doutorado a mim concedida, através do seu Programa Institucional de Capacitação Docente e Técnica (PICDT).
- Agradeço à Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), em especial ao Instituto de Química, pelas excelentes condições de trabalho (pessoal técnico, equipamentos, biblioteca, sala de estudos, etc) a mim oferecidas, durante o meu curso de doutorado.
- Agradeço aos colegas de trabalho que possibilitaram o meu afastamento da UFPI, para que eu pudesse cursar o doutorado, em especial aos seguintes professores do Departamento de Química: Antônia Maria das Graças Lopes Citó, Graziella Ciaramella Moita, Hormezino Carvalho Mendes, José Arimatéia Dantas Lopes, José Machado Moita Neto, Maria Conceição Soares Meneses Lage, Mariana Helena Chaves e Sebastião Barros Araújo.
- Agradeço sobretudo a Deus por ter me dado a Vida, a minha Família, o gosto pela Ciência e a oportunidade de poder fazer Ciência.

RESUMO

Título: Um Estudo da Interação entre Íons Aromáticos e Micelas, em Cristais Líquidos Liotrópicos Nemáticos e em Soluções Isotrópicas, por Ressonância Magnética Nuclear.

Autor: Alexandre Araújo de Souza, Bacharel e Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Fred Yukio Fujiwara.

Nível: Tese de Doutorado.

Área: Físico-Química.

Palavras-Chave: 1. Mesofase 2. Graus de Ordem 3. Difusão 4. DOSY

A interação de íons com a dupla camada elétrica de micelas e de membranas biológicas depende de um balanço entre as forças eletrostáticas e o efeito hidrofóbico. Neste trabalho, estudou-se a interação dos íons anilínio, benzoato, *p*-toluenossulfonato e benzenossulfonato com micelas, em cristais líquidos liotrópicos nemáticos e em soluções isotrópicas, utilizando surfatantes catiônicos e aniônicos.

A orientação parcial dos íons aromáticos, em mesofases liotrópicas nemáticas, foi medida a partir dos espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de hidrogênio e de deutério. A difusão translacional dos íons aromáticos e das micelas, em solução isotrópica, foi medida por RMN, através da técnica DOSY de ecos de spin com gradientes de campo magnético pulsados. Com os resultados da difusão, determinou-se a partição dos íons, assumindo um modelo de dois sítios. A anisotropia da difusão rotacional dos íons aromáticos perdeuterados, em mesofase liotrópica nemática e em solução não-micelar, foi estudada usando a razão entre os tempos de relaxação T_1 dos deutérios do anel aromático: $\alpha = T_1(\text{orto}, \text{meta}) / T_1(\text{para})$. Todas as medidas foram feitas à temperatura de 300K.

Observou-se que a interação eletrostática tem bastante influência sobre a orientação dos íons aromáticos em solução. Verificou-se, nos casos em que a atração eletrostática entre os íons aromáticos e a interface micelar é favorável, que pelo menos 90% dos íons estão associados com as micelas. Quando a interação eletrostática é desfavorável, os resultados indicaram que há incorporação do anel aromático do íon na micela, mostrando que o efeito hidrofóbico é importante nesses sistemas.

ABSTRACT

Title: A Study on the Interaction between Aromatic Ions and Micelles in Lyotropic Nematic Liquid Crystals and Isotropic Micellar Solutions by Nuclear Magnetic Resonance.

Author: Alexandre Araújo de Souza, Bachelor and Master of Chemistry.

Advisor: Prof. Fred Yukio Fujiwara, PhD.

Degree: PhD Thesis.

Field: Physical Chemistry.

Keywords: 1. Mesophase 2. Degrees of Order 3. Diffusion 4. DOSY

The interaction between ions and the electric double layer of micelles and biological membranes depends on a balance between the electrostatic forces and the hydrophobic effect. In this work, the interaction of the ions anilinium, benzoate, *p*-toluenesulfonate and benzenesulfonate with micelles was studied in nematic lyotropic liquid crystals and isotropic solutions. Cationic and anionic surfactants were employed in these systems.

The partial orientation of each aromatic ion in nematic lyotropic mesophases was measured from the hydrogen and deuterium nuclear magnetic resonance (NMR) spectra. Translational diffusion of the aromatic ions and micelles in isotropic solutions were measured by the NMR pulsed field gradient spin-echo technique called DOSY. A two site model was assumed and the partition of ions in solution was determined from the diffusion data. The rotational diffusion anisotropy of the perdeuterated aromatic ions was studied in the nematic lyotropic mesophase and in the non-micellar solutions, using the ratio of the relaxation times T_1 of the aromatic deuterium: $\alpha = T_1(\text{orto,meta}) / T_1(\text{para})$. All measurements were made at 300K.

The results showed that the electrostatic interactions have a strong influence on the orientation of the aromatic ions. In cases where the electrostatic interactions between the aromatic ions and the micelle interface were favourable, the results indicated that more than 90% of the ions were associated with the micelles. In cases where the electrostatic interactions were not favourable, there is an incorporation of the aromatic ring of the ion in the micelle due to the hydrophobic effect.

CURRÍCULO DO AUTOR

DADOS PESSOAIS:

Nome: Alexandre Araújo de Souza.
Data de Nascimento: 12 de março de 1970.
Naturalidade: São Paulo - SP.
Nacionalidade: Brasileira.
Estado Civil: Casado.

FORMAÇÃO ACADÊMICA:

Nível Médio:

Escola Técnica Estadual Conselheiro Antônio Prado.
Curso: Técnico em Química.
Ano de Admissão: 1985. Ano de Conclusão: 1987.
Município: Campinas UF: SP País: Brasil.

Nível Superior:

Universidade Estadual de Campinas.
Curso: Bacharelado em Química.
Ano de Admissão: 1988. Ano de Conclusão: 1991.
Município: Campinas UF: SP País: Brasil.

Pós-Graduação:

Universidade Estadual de Campinas.
Curso: Mestrado em Química. Área de Concentração: Físico-Química.
Ano de Admissão: 1992. Ano da Defesa: 1994.
Orientadora: Profa. Dra. Márcia Miguel Castro Ferreira.
Título da Dissertação: *Cargas Atômicas (um Novo Modelo): Implementação Computacional e Aplicações.*
Município: Campinas UF: SP País: Brasil.

Pós-Graduação:

Universidade Estadual de Campinas.
Curso: Doutorado em Ciências. Área de Concentração: Físico-Química.
Ano de Admissão: 1994. Ano da Defesa: 2001.
Orientador: Prof. Dr. Fred Yukio Fujiwara.
Título da Dissertação: *Um Estudo da Interação entre Íons Aromáticos e Micelas, em Cristais Líquidos Liotrópicos Nemáticos e em Soluções Isotrópicas, por Ressonância Magnética Nuclear.*
Município: Campinas UF: SP País: Brasil.

ATIVIDADE PROFISSIONAL:

Cargo: Professor Assistente. Nível: 3. Serviço Público Federal.
Lotação: Departamento de Química. Centro de Ciências da Natureza.
Instituição: Fundação Universidade Federal do Piauí.
Data de Admissão: 05 de dezembro de 1994.
Município: Teresina UF: PI País: Brasil.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA:

Artigos Publicados:

Guadagnini, P. H.; Bruns, R. E.; Souza, A. A.; *"Cargas Atômicas em Moléculas"*; *Quím. Nova* **1996**, *19* (2), 148-155.

Resumos Publicados em Encontros Científicos (Mais Recentes):

Souza, A. A.; Fujiwara, F. Y.; *"Medidas de Difusão em Soluções Micelares Contendo Íons Aromáticos"*, *por Ressonância Magnética Nuclear*, 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas - MG, BRASIL, 2000.

Souza, A. A.; Fujiwara, F. Y.; *"NMR Study of the Benzoate Ion in Lyotropic Nematic Mesophases and Isotropic Micellar Solutions with Cationic and Anionic Surfactants"*; VII Encontro de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear, Angra dos Reis - RJ, BRASIL, 1999.

Comunicações Orais:

Souza, A. A.; *"DOSY, uma Valiosa Técnica de RMN para Medidas de Difusão e Análise de Misturas Complexas"*, Sessão Coordenada de Catálise / Físico-Química, 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas - MG, BRASIL, 2000.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	xxi
ÍNDICE DE TABELAS	xxv
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xxxii
CONSTANTES FÍSICAS FUNDAMENTAIS	xxxiii
PROPRIEDADES DE SPIN DE ALGUNS NÚCLEOS	xxxv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. SOLUÇÕES MICELARES	1
1.1.1. Surfatantes, micelas e o efeito hidrofóbico.....	1
1.1.2. Cristais líquidos liotrópicos	7
1.1.3. Graus de ordem	21
1.2. INTERAÇÕES DE SPINS NUCLEARES	25
1.2.1. Anisotropia do deslocamento químico	27
1.2.2. Interação dipolar	31
1.2.3. Anisotropia do acoplamento escalar	33
1.2.4. Interação quadrupolar	35
1.2.5. Espectros de RMN de solutos parcialmente orientados	37

1.3. RELAXAÇÃO DE SPINS NUCLEARES	39
1.3.1. Processos de relaxação de spins nucleares	41
1.3.2. O método da inversão-recuperação, para medir T_1	47
1.3.3. Mecanismos de relaxação e movimentos moleculares	53
1.3.4. Relaxação quadrupolar e anisotropia da difusão rotacional molecular.....	59
1.4. DIFUSÃO TRANSLACIONAL MOLECULAR MEDIDA POR RMN	63
1.4.1. Difusão molecular translacional	63
1.4.2. O método dos ecos de spin, para medir difusão molecular	65
1.4.3. Técnicas que utilizam gradientes de campo magnético pulsados	71
1.5. PARTIÇÃO DE SOLUTOS EM SOLUÇÕES MICELARES	83
2. OBJETIVO	89
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E METODOLOGIA	91
3.1. OBTENÇÃO E PURIFICAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS UTILIZADAS	91
3.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	92
3.3. MEDIDA E ANÁLISE DE ESPECTROS DE RMN DE HIDROGÊNIO	109
3.4. MEDIDA E ANÁLISE DE ESPECTROS DE RMN DE DEUTÉRIO	115
3.5. CÁLCULO DOS GRAUS DE ORDEM	117

3.6. DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE QUADRUPOLOAR (χ) PARA OS DEUTÉRIOS AROMÁTICOS	123
3.7. MEDIDA DE TEMPOS DE RELAXAÇÃO T_1 DE DEUTÉRIO	129
3.8. MEDIDA DA DIFUSÃO TRANSLACIONAL POR RMN: DOSY	133
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	135
4.1. DIFUSÃO TRANSLACIONAL	135
4.2. GRAUS DE ORDEM	143
4.3. ANISOTROPIA DA DIFUSÃO ROTACIONAL	163
4.4. CONSTANTE QUADRUPOLOAR (χ) DOS DEUTÉRIOS AROMÁTICOS	173
5. CONCLUSÃO	185
6. REFERÊNCIAS	187
APÊNDICE A: Espectros Experimentais de RMN de Hidrogênio (^1H)	195
APÊNDICE B: Espectros Experimentais de RMN de Deutério (^2H)	211
APÊNDICE C: Espectros Experimentais DOSY	227

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Modelo clássico de micela iônica, mostrando o seu interior apolar, a região de Stern, na interface, a região da dupla camada elétrica de Gouy-Chapman e a região aquosa da solução.	5
Figura 1.2.	Representação esquemática (a) da fase liotrópica lamelar, com as bicamadas de surfatante estendendo-se indefinidamente e separadas pela água intersticial; (b) da fase liotrópica hexagonal, constituída por micelas cilíndricas de extensão indefinida, em um arranjo hexagonal, separadas pela água intersticial.	9
Figura 1.3.	Representação esquemática, mostrando o alinhamento do diretor $\bar{D}$ com o campo magnético externo $\bar{B}_0$: (a) da fase liotrópica nemática calamítica (tipo I, N_c); (b) da fase liotrópica nemática discótica (tipo II, N_d).	13
Figura 1.4.	Representação esquemática de micela elipsoidal: (a) prolata, característica da mesofase liotrópica nemática calamítica (N_c); (b) característica da mesofase liotrópica nemática discótica (N_d).	17
Figura 1.5.	Sistema de eixos cartesianos moleculares (x,y,z) e definição dos ângulos (θ_x , θ_y , θ_z) entre esse eixos e o diretor $\bar{D}$ da mesofase.	21
Figura 1.6.	Interação dipolar entre os momentos magnéticos nucleares $\bar{\mu}_i$ e $\bar{\mu}_j$ dos núcleos i e j, respectivamente. Cada momento magnético precessa em torno do campo magnético externo $\bar{B}_0$.	31
Figura 1.7.	(a) Representação do vetor magnetização $\bar{M}_0$ como a resultante dos momentos magnéticos nucleares, polarizados na presença de um campo magnético $\bar{B}_0$; (b) Precessão da magnetização em torno do campo R.F. $\bar{B}_1$; (c) Posição do vetor magnetização, após um pulso R.F. de 90° , aplicado ao longo do eixo x; (d) Posição do vetor magnetização, após um pulso R.F. de 180° , aplicado ao longo do eixo x. (e) Relaxação longitudinal; (f) Relaxação transversal.	43
Figura 1.8.	(a) A seqüência [$180^\circ - \tau - 90^\circ$] de pulsos R.F utilizada no experimento de inversão-recuperação para a medida de T_1 ; (b) Efeito do pulso R.F. de 180° sobre a magnetização; (c) Relaxação longitudinal durante o tempo τ ; (d) Efeito do pulso R.F. de 90° sobre a magnetização, após o tempo τ .	49

Figura 1.9.	Variação da intensidade do sinal de RMN com o tempo τ , em um experimento hipotético de inversão recuperação ($180^\circ\text{--}\tau\text{--}90^\circ$), para um caso em que $T_1 = 1\text{s}$. Os pontos descrevem a curva exponencial dada pela Eq.1.44. A Intensidade do sinal de RMN é zero quando $\tau = (\ln 2)T_1 \approx (0,693)T_1$.	51
Figura 1.10.	(a) Variação da densidade espectral $J(\omega)$ com a frequência $\omega=2\pi\nu$, para tempo de correlação τ_c longo, intermediário e curto. (b) Variação do tempo de relaxação longitudinal (T_1) com o tempo de correlação τ_c .	57
Figura 1.11.	Eixos principais de rotação de uma molécula de benzeno perdeuterado monossustituído ($\text{C}_6\text{D}_5\text{X}$), indicando os deutérios $\text{D}_{(o)}$, $\text{D}_{(m)}$ e $\text{D}_{(p)}$, nas posições <i>orto</i> , <i>meta</i> e <i>para</i> , respectivamente. ($\text{D} \equiv {}^2\text{H}$)	62
Figura 1.12.	(a) Seqüência de ecos de spin de Hahn [$90^\circ\text{--}\tau\text{--}180^\circ\text{--}\tau\text{--}(\text{eco})\text{--}$] $_n$; (b) a aplicação de um pulso R.F. de 90° , ao longo do eixo x' , gira a magnetização para o eixo y' ; (c) durante o tempo τ , a magnetização se desfocaliza, devido à falta de homogeneidade no campo magnético externo; (d) a aplicação de um novo pulso R.F. de 180° gira os vetores que compõem a magnetização, em torno do eixo x' ; (e) após o tempo τ , a magnetização se refocaliza na direção $-y$. O sinal então medido é denominado eco de spin e sua intensidade é atenuada pela relaxação longitudinal (T_2) e pela difusão molecular.	67
Figura 1.13.	Seqüência de pulsos para o experimento de ecos de spin com gradientes de campo magnético pulsados (PFSGE).	73
Figura 1.14.	Seqüência de pulsos para o experimento de ecos de spin estimulados.	77
Figura 1.15.	Seqüência de pulsos GCSTESL (" <u>G</u> radient <u>C</u> ompensated <u>S</u> timulated <u>S</u> pin- <u>L</u> ock").	81
Figura 1.16.	Representação das três regiões de uma solução micelar: (1) interior hidrofóbico da micela; (2) interface micelar; (3) região aquosa.	83
Figura 3.1.	Numeração dos hidrogênios aromáticos dos íons benzoato ($\text{X}=\text{COO}^-$), benzenossulfonato ($\text{X}=\text{SO}_3^-$) e anilínio ($\text{X}=\text{NH}_3^+$) e sistema de eixos principais moleculares (x,y,z). O eixo de simetria C_2 também está indicado.	111

Figura 3.2.	Definição do grau de ordem (S_{C-D}) do eixo principal do gradiente de campo elétrico, na posição do deutério e definição do grau de ordem (S_{ch}) do eixo ao longo do segmento rígido deuterado ($-CD_2-$) da cadeia hidrocarbônica do surfatante. Em (a) o ângulo entre os eixos de S_{C-D} e S_{ch} é igual a 90° . Em (b) estão mostrados os ângulos considerados no cálculo de S_{ch} , a partir do grau de ordem S_{C-D} para as N-metilas deuteradas do TTAB.	121
Figura 3.3.	Sistemas de eixos utilizados, ângulos e numeração dos deutérios aromáticos, para os íons perdeuterados: benzoato- d_5 ($X=COO^-$), benzenossulfonato- d_5 ($X=SO_3^-$) e anilínio- d_5 ($X=NH_3^+$). Na figura, θ_1 e θ_3 são os ângulos entre o eixo molecular x e os eixos principais z' e z'' do gradiente de campo elétrico, respectivamente nas posições dos deutérios D_1 e D_3 . Os eixos z' e z'' não coincidem necessariamente com os eixos das ligações $C-D_1$ e $C-D_3$.	125
Figura 3.4.	(a) Espectro experimental de RMN de deutério (2H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 76,6MHz, para benzoato de potássio perdeuterado, em H_2O .	131
Figura 4.1.	Espectro experimental de RMN de hidrogênio (1H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 500MHz, para a mesofase liotrópica N_d formada por: laurato de potássio / n-decanol / brometo de potássio / benzoato de potássio / D_2O .	145
Figura 4.2.	(a) Espectro experimental de RMN de hidrogênio (1H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 500MHz, para benzoato de potássio em mesofase liotrópica N_d composta por: dodecanoato (laurato) de potássio / n-decanol / brometo de potássio / D_2O . $\Delta\nu=3\cdot D_{13}$ (b) Espectro simulado.	147
Figura 4.3.	Espectro experimental de RMN de deutério (2H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 76,6MHz, para benzoato de potássio perdeuterado, parcialmente orientado em uma mesofase liotrópica N_d formada por dodecanoato (laurato) de potássio- αd_2 / decanol / KBr / H_2O . O desdobramento quadrupolar dos deutérios ($\Delta\nu_D$) do segmento rígido metilênico ($-CD_2-$), deuterado na posição alfa do surfatante, é mostrado na figura.	159
Figura 4.4.	Espectro experimental de RMN de deutério (2H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 76,6MHz, para benzoato de potássio perdeuterado, parcialmente orientado em uma mesofase liotrópica N_d formada por dodecanoato (laurato) de potássio / decanol / KBr / H_2O .	175

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1.	Concentrações micelares críticas (c.m.c.) para alguns surfatantes (298K) em água.	3
Tabela 3.1.	Composições de mesofases, contendo o ânion benzoato ^(b) (Bz), utilizadas nas medidas de espectros de RMN de hidrogênio (¹ H), em porcentagem de massa.	95
Tabela 3.2.	Composições de mesofases, contendo o ânion benzoato ^(b) (Bz), utilizadas nas medidas de espectros de RMN de hidrogênio (¹ H), em fração molar (×100%).	95
Tabela 3.3.	Composições de mesofases, contendo o ânion benzenossulfonato ^(b) (Bs), utilizadas nas medidas de espectros de RMN de hidrogênio (¹ H), em porcentagem de massa.	96
Tabela 3.4.	Composições de mesofases, contendo o ânion benzenossufonato ^(b) (Bs), utilizadas nas medidas de espectros de RMN de hidrogênio (¹ H), em fração molar (×100%).	97
Tabela 3.5.	Composições de mesofases, contendo o cátion anilínio ^(b) (An), utilizadas nas medidas de espectros de RMN de hidrogênio (¹ H), em porcentagem de massa.	98
Tabela 3.6.	Composições de mesofases, contendo o cátion anilínio ^(b) (An), utilizadas nas medidas de espectros de RMN de hidrogênio (¹ H), em fração molar (×100%).	98
Tabela 3.7.	Composições de mesofases, contendo benzoato perdeuterado ^(b) (Bz-d ₅), utilizadas nas medidas de espectros de RMN e de T ₁ de deutério (² H), em porcentagem de massa.	99
Tabela 3.8.	Composições de mesofases, contendo benzoato perdeuterado ^(b) (Bz-d ₅), utilizadas nas medidas de espectros de RMN e de T ₁ de deutério (² H), em fração molar (×100%).	99
Tabela 3.9.	Composições de mesofases, contendo benzenossulfonato perdeuterado ^(b) (Bs-d ₅), utilizadas nas medidas de espectros de RMN e de T ₁ de deutério (² H), em porcentagem de massa.	100
Tabela 3.10.	Composições de mesofases, com benzenossulfonato perdeuterado ^(b) (Bs-d ₅), utilizadas nas medidas de espectros de RMN e de T ₁ de deutério (² H), em fração molar (×100%).	101

Tabela 3.11.	Composições de mesofases, contendo anilínio perdeuterado ^(b) (An-d ₅), utilizadas nas medidas de espectros de RMN e de T ₁ de deutério (² H), em porcentagem de massa.	102
Tabela 3.12.	Composições de mesofases, contendo anilínio perdeuterado ^(b) (An-d ₅), utilizadas nas medidas de espectros de RMN de e de T ₁ deutério (² H), em fração molar (×100%).	102
Tabela 3.13.	Composições de mesofases, contendo o ânion benzoato ^(b) (Bz), utilizadas nas medidas de difusão (DOSY), em porcentagem de massa.	103
Tabela 3.14.	Composições de mesofases, contendo o ânion benzoato ^(b) (Bz), utilizadas nas medidas de difusão (DOSY), em fração molar (×100%).	103
Tabela 3.15.	Composições de mesofases, contendo o ânion benzenossulfonato ^(b) (Bs), utilizadas nas medidas de difusão (DOSY), em porcentagem de massa.	104
Tabela 3.16.	Composições de mesofases, contendo o ânion benzenossulfonato ^(b) (Bs), utilizadas nas medidas de difusão (DOSY), em fração molar (×100%).	105
Tabela 3.17.	Composições de mesofases, contendo o cátion anilínio ^(b) (An), utilizadas nas medidas de difusão (DOSY), em porcentagem de massa.	106
Tabela 3.18.	Composições de mesofases, contendo o cátion anilínio ^(b) (An), utilizadas nas medidas de difusão (DOSY), em fração molar (×100%).	106
Tabela 3.19.	Composições de mesofases, contendo o sal (Na <i>p</i> -Ts) <i>p</i> -toluenossulfonato de sódio, utilizadas nas medidas de difusão (DOSY), em porcentagem de massa.	107
Tabela 3.20.	Composições de mesofases, contendo o sal (Na <i>p</i> -Ts) <i>p</i> -toluenossulfonato de sódio, utilizadas nas medidas de difusão (DOSY), em fração molar (×100%).	108
Tabela 4.1.	Coeficientes de difusão (×10 ¹⁰ m ² s ⁻¹) medidos a 300K pela técnica DOSY, para soluções aquosas (não-micelares) de benzoato de potássio (KBz) e benzoato de sódio (NaBz) em função da molalidade do sal (mmol/Kg). As incertezas correspondem a duas vezes o desvio padrão da análise de regressão.	136

Tabela 4.2.	Coeficientes de difusão ($\times 10^{10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$) medidos à 300K pela técnica DOSY, para soluções isotrópicas contendo o íon benzoato (Bz). f = fração de íons aromáticos associados às micelas. As incertezas correspondem a duas vezes o desvio padrão da análise de regressão.	137
Tabela 4.3.	Coeficientes de difusão ($\times 10^{10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$) medidos à 300K pela técnica DOSY, para soluções isotrópicas contendo o íon benzenossulfonato (Bs). f = fração de íons aromáticos associados às micelas. As incertezas correspondem a duas vezes o desvio padrão da análise de regressão.	138
Tabela 4.4.	Coeficientes de difusão ($\times 10^{10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$) medidos à 300K pela técnica DOSY, para soluções isotrópicas contendo o íon anilínio (An). f = fração de íons aromáticos associados às micelas. As incertezas correspondem a duas vezes o desvio padrão da análise de regressão.	139
Tabela 4.5.	Coeficientes de difusão ($\times 10^{10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$) medidos à 300K pela técnica DOSY, para soluções isotrópicas contendo o íon <i>p</i> -toluenossulfonato (<i>p</i> -Ts). f = fração de íons aromáticos associados às micelas. As incertezas correspondem a duas vezes o desvio padrão da análise de regressão.	140
Tabela 4.6.	Deslocamentos químicos de ^1H , ν_i (em Hz) e constantes de acoplamento escalar $^1\text{H} - ^1\text{H}$, J_{ij} (em Hz) para os íons aromáticos dissolvidos em água deuterada (D_2O) 99.9%, medidos à 300K. Os índices referem-se às numerações dos ^1H aromáticos (vide Fig.3.1). As incertezas correspondem a duas vezes o desvio padrão do ajuste de mínimos quadrados.	149
Tabela 4.7.	Constantes de acoplamento dipolar ($^1\text{H} - ^1\text{H}$, D_{ij} (em Hz) e deslocamentos químicos de ^1H , ν_i (em Hz) para o íon benzoato em mesofase liotrópica N_d , medidos à 300K. Os índices referem-se aos ^1H aromáticos (vide Fig.3.1). As incertezas correspondem a duas vezes o desvio padrão do ajuste de mínimos quadrados.	150
Tabela 4.8.	Constantes de acoplamento dipolar ($^1\text{H} - ^1\text{H}$, D_{ij} (em Hz) e deslocamentos químicos de ^1H , ν_i (em Hz) para o íon benzenossulfonato em mesofase liotrópica N_d , medidos à 300K. Os índices referem-se aos ^1H aromáticos (vide Fig.3.1). As incertezas correspondem a duas vezes o desvio do ajuste de mínimos quadrados.	151

Tabela 4.9.	Constantes de acoplamento dipolar (em Hz) e deslocamentos químicos de ^1H (em Hz) para o íon anilínio em mesofase liotrópica N_d , medidos à 300K. As incertezas correspondem a duas vezes o desvio padrão do ajuste de mínimos quadrados.	152
Tabela 4.10.	Graus de ordem S_{xx} , S_{yy} e S_{zz} , em relação ao diretor da mesofase, para o íon benzoato (Bz) dissolvido em mesofase liotrópica N_d , calculados a partir dos acoplamentos dipolares $^1\text{H}-^1\text{H}$, medidos à 300K. (Vide Fig.3.1 para definição dos eixos principais moleculares: x, y e z)	154
Tabela 4.11.	Graus de ordem S_{xx} , S_{yy} e S_{zz} , em relação ao diretor da mesofase, para o íon benzenosulfonato (Bs) dissolvido em mesofase liotrópica N_d , calculados a partir dos acoplamentos dipolares $^1\text{H}-^1\text{H}$, medidos à 300K. (Vide Fig.3.1 para definição dos eixos principais moleculares: x, y e z).	155
Tabela 4.12.	Graus de ordem S_{xx} , S_{yy} e S_{zz} , em relação ao diretor da mesofase, para o íon anilínio (An) dissolvido em mesofase liotrópica N_d , calculados a partir dos acoplamentos dipolares $^1\text{H}-^1\text{H}$, medidos à 300K. (Vide Fig.3.1 para definição dos eixos principais moleculares: x, y e z).	156
Tabela 4.13.	Desdobramentos quadrupolares ($\Delta\nu_D$) medidos para os deutérios ligados ao carbono alfa do surfatante laurato de potássio e ao grupo N-metila deuterado do surfatante TTAB, à temperatura de 300K e grau de ordem (S_{ch}) calculado para o eixo ao longo do segmento rígido metilênico deuterado ($-\text{CD}_2-$) da cadeia hidrocarbônica do surfatante.	158
Tabela 4.14.	Dependência dos tempos de relaxação longitudinais T_1 dos deutérios (^2H) <i>orto</i> , <i>meta</i> e <i>para</i> , do benzenossulfonato de potássio perdeuterado KBs-d_5 ($\text{KC}_6\text{D}_5\text{SO}_3^-$), medidos a 300K, com a concentração, em solução não-micelar. As incertezas correspondem a duas vezes o desvio padrão da análise de regressão.	164
Tabela 4.15.	Tempos de relaxação longitudinais T_1 dos deutérios (^2H) <i>orto</i> , <i>meta</i> e <i>para</i> , do íon benzoato perdeuterado Bz-d_5 ($\text{C}_6\text{D}_5\text{COO}^-$), medidos à 300K, em mesofase liotrópica N_d e em solução não-micelar. As incertezas correspondem a duas vezes o desvio padrão da análise de regressão.	165
Tabela 4.16.	Tempos de relaxação longitudinais T_1 dos deutérios (^2H) <i>orto</i> , <i>meta</i> e <i>para</i> , do íon benzenosulfonato perdeuterado Bs-d_5 ($\text{C}_6\text{D}_5\text{SO}_3^-$), medidos a 300K, em mesofase liotrópica N_d e em solução não-micelar.	166

As incertezas correspondem a duas vezes o desvio padrão da análise de regressão.

Tabela 4.17.	Tempos de relaxação longitudinais T_1 dos deutérios (^2H) <i>orto</i> , <i>meta</i> e <i>para</i> , do íon anilínio perdeuterado An-d_5 ($\text{C}_6\text{D}_5\text{NH}_3^+$), medidos a 300K, em mesofase liotrópica N_d e em solução não-micelar. As incertezas correspondem a duas vezes o desvio padrão da análise de regressão.	167
Tabela 4.18.	Valores calculados dos tempos de correlação $\tau_c(o,m)$ e $\tau_c(p)$ do eixo C-D e dos coeficientes de difusão rotacionais $D_{ }$ e $D_{\perp}$, para os íons aromáticos perdeuterados benzoato- d_5 (Bz-d_5), benzenossulfonato- d_5 (Bs-d_5) e Anilínio- d_5 (An-d_5), em mesofase liotrópica N_d e em solução não-micelar, considerando simetria cilíndrica. Os valores da constante quadrupolar (χ), utilizados no cálculo dos tempos de correlação (τ_c), são apresentados nesta tabela.	170
Tabela 4.19.	Desdobramentos quadrupolares $\Delta\nu_i$, constantes de acoplamento dipolar $^2\text{H}-^2\text{H}$, $D_{13}=D_{24}$ para o íon benzoato perdeuterado, medidos a 300K. Os índices referem-se aos ^2H aromáticos (vide Fig.3.3).	177
Tabela 4.20.	Desdobramentos quadrupolares $\Delta\nu_i$, constantes de acoplamento dipolar $^2\text{H}-^2\text{H}$, $D_{13}=D_{24}$ para o íon benzenossulfonato perdeuterado, medidos a 300K. Os índices referem-se aos ^2H aromáticos (vide Fig.3.3).	178
Tabela 4.21.	Desdobramentos quadrupolares $\Delta\nu_i$, constantes de acoplamento dipolar $^2\text{H}-^2\text{H}$, $D_{13}=D_{24}$ para o íon anilínio perdeuterado, medidos a 300K. Os índices referem-se aos ^2H aromáticos (vide Fig.3.3).	179
Tabela 4.22.	Graus de ordem S_{xx} , S_{yy} e S_{zz} , em relação ao diretor da mesofase, constante quadrupolar χ e ângulos θ_1 e θ_3 (vide Fig.3.3) para o íon benzoato perdeuterado (Bz-d_5) em mesofase liotrópica N_d , calculados a partir dos espectros de RMN de deutério, medidos a 300K.	181
Tabela 4.23.	Graus de ordem S_{xx} , S_{yy} e S_{zz} , em relação ao diretor da mesofase, constante quadrupolar χ e ângulos θ_1 e θ_3 (vide Fig.3.3) para o íon benzenossulfonato perdeuterado (Bs-d_5) em mesofase liotrópica N_d , calculados a partir dos espectros de RMN de deutério, medidos a 300K.	182
Tabela 4.24.	Graus de ordem S_{xx} , S_{yy} e S_{zz} , em relação ao diretor da mesofase, constante quadrupolar χ e ângulos θ_1 e θ_3 (vide Fig.3.3) para o íon anilínio perdeuterado (An-d_5) em mesofase liotrópica N_d , calculados a partir dos espectros de RMN de deutério, medidos a 300K.	183

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

α_{Nd}	Razão $T_1(o,m)/T_1(p)$ medida em mesofase N_d
α_{aq}	Razão $T_1(o,m)/T_1(p)$ medida em solução isotrópica, não-micelar
τ_c	Tempo de Correlação Molecular
An	Íon Anilínio - $C_6H_5NH_3^+$
An-d ₅	Íon Anilínio Perdeuterado - $C_6D_5NH_3^+$
Bs	Íon Benzenossulfonato - $C_6H_5SO_3^-$
Bs-d ₅	Íon Benzenossulfonato Perdeuterado - $C_6D_5SO_3^-$
Bz	Íon Benzoato - $C_6H_5CO_2^-$
Bz-d ₅	Íon Benzoato Perdeuterado - $C_6D_5CO_2^-$
c.m.c.	Concentração Micelar Crítica
D	Acoplamento Dipolar; Coeficiente de Difusão
DACl	Cloreto de Decilamônio - $CH_3(CH_2)_9NH_3Cl$
DOSY	Diffusion Ordered Spectroscopy
f	Fração de Íons Aromáticos Associados às Micelas
GCSTESL	Gradient Compensated Stimulated Spin-Lock
LAURATO	Dodecanoato de Potássio - $CH_3(CH_2)_8CO_2K$
N_c	Mesofase Liotrópica Nemática Calamítica
N_d	Mesofase Liotrópica Nemática Discótica
<i>p</i> -Ts	Íon <i>p</i> -Toluenossulfonato – $p\text{-}CH_3C_6H_5SO_3^-$
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
S	Grau de Ordem
SDeS	Decilssulfato de Sódio - $CH_3(CH_2)_9SO_4Na$
T_1	Tempo de Relaxação Longitudinal
T_2	Tempo de Relaxação Transversal
TTAB	Brometo de Tetradeciltrimetilamônio - $CH_3(CH_2)_{13}N(CH_3)_3Br$

CONSTANTES FÍSICAS FUNDAMENTAIS (*)

Constante	Símbolo	Magnitude	Unidade S.I.
Carga elementar	e	$1,602177 \times 10^{-19}$	C
Constante de Planck	h	$6,62608 \times 10^{-34}$	Js
Constante de Boltzmann	k	$1,3806 \times 10^{-23}$	JK ⁻¹
Constante de Avogadro	N _A	$6,02214 \times 10^{23}$	mol ⁻¹
Permeabilidade do vácuo	μ ₀	$4\pi \times 10^{-7}$	Js ² C ⁻² m ⁻¹
Magnéton nuclear	μ _N	$5,0508 \times 10^{-27}$	JT ⁻¹

(*) Extraídas da referência: Cohen, R. E.; Taylor, B. N.; *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **1987**, 92, 95.

PROPRIEDADES DE SPIN DE ALGUNS NÚCLEOS ^(a)

Isótopo	spin I	Abundância Natural C / %	Razão magnetogírica ^(b) $\gamma / 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Momento magnético ^(c) μ / μ_N	Momento Quadrupolar ^(d) Q / barn	Frequência de RMN ^(e) Ξ / MHz
¹ H	$\frac{1}{2}$	99,985	26,75221	4,8374	—	100,000
¹³ C	$\frac{1}{2}$	1,10	6,728284	1,2166	—	25,145
¹⁵ N	$\frac{1}{2}$	0,366	-2,712618	-0,4905	—	10,137
² H	1	0,015	4,106628	1,2126	0,002860	15,351
¹⁴ N	1	99,634	1,933779	0,5710	0,0201	7,226
¹⁷ O	$\frac{5}{2}$	0,038	-3,62808	-2,2408	-0,02558	13,556
²³ Na	$\frac{3}{2}$	100	7,080849	2,8630	0,1006	26,452
³³ S	$\frac{3}{2}$	0,75	2,055685	0,8312	-0,0678	7,670

(a) Extraídas da referência: Mills, I.; Civitas, T.; Homann, N.; Kutchitsu; *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, Blackwell Scientific Publications; Oxford; 1993, pp.98-104;

(b) $1 \text{ T} = 1 \text{ JsC}^{-1} \text{ m}^{-2} = 10^4 \text{ gauss}$.

(c) em unidades de magnéton nuclear (μ_N);

(d) $1 \text{ barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$;

(e) para um valor de indução magnética ($B_0 \approx 2,35 \text{ T}$) em que os hidrogênios (¹H) do tetrametilsilano (TMS) entrem em ressonância exatamente à frequência de 100MHz.

1. INTRODUÇÃO

1.1. SOLUÇÕES MICELARES

1.1.1. Surfatantes, micelas e o efeito hidrofóbico

Surfatantes são substâncias que apresentam atividade em superfície, diminuindo a tensão interfacial de um líquido no qual sejam dissolvidas. Esta propriedade resulta da adsorção e da orientação das moléculas dos surfatantes nas interfaces líquido-ar e líquido-líquido. Os surfatantes são constituídos por moléculas anfífilas, que contêm uma cadeia hidrocarbônica longa (parte hidrofóbica, apolar) e um grupo polar (parte hidrófila) que pode ser iônico (catiônico ou aniônico) ou não-iônico (p.ex. grupos hidroxila ou segmentos de polioxietileno). Devido a essas propriedades, o estudo e a aplicação dos surfatantes têm sido importantes para o desenvolvimento de diversas áreas tecnológicas, tais como: detergentes, farmácia, membranas biológicas, extração de petróleo, indústria têxtil, etc. [1,2,3,4,5]

Os surfatantes aniônicos possuem um grupo polar com carga negativa e podem ser de vários tipos, dentre os quais pode-se citar: (a) os sabões de ácidos graxos, $R\text{-COO}^- X^+$, onde R = cadeia hidrocarbônica (C_{10} a C_{20}) e $X^+ = Na^+, K^+$ ou NH_4^+ , usados no preparo de emulsões do tipo óleo-em-água (O/A). Um exemplo bastante comum é o dodecanoato (laurato) de potássio: $CH_3(CH_2)_{10}COOK$. Precipitam em pH baixo, pois o ácido graxo formado tende a ser insolúvel em água; (b) os detergentes do tipo: $R\text{-OSO}_3^- Na^+$, onde o exemplo mais comum é o dodecilssulfato de sódio (SDS): $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$. Uma mistura de alquilssulfatos de sódio, contendo o SDS como principal componente, é um bactericida eficiente contra bactérias do tipo gram-positivas, sendo utilizada na limpeza de pele em procedimentos pré-operatórios e em xampus medicinais. Os detergentes deste último tipo geralmente são solúveis em água, em uma ampla faixa de pH. [1]

Os surfatantes catiônicos possuem um grupo polar com carga positiva. Os principais tipos são os sais de alquilamônio, alquilpiridínio e alquimpiperidínio, contendo cadeias hidrocarbônicas na faixa de C_8 a C_{18} . Enquanto que os sais de alquilamônio quaternário permanecem dissociados em solução em todos os valores de pH, os sais de alquilamônio

primário, secundário e terciário, solubilizam-se apenas em meio ácido, precipitando em pH alto. Estes compostos são importantes como fármacos, devido à sua ampla ação bactericida, contra bactérias gram-positivas e gram-negativas. Um exemplo bastante comum é o brometo de (hexadecil ou cetil)trimetilamônio (CTAB): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$. [1]

Dois processos têm forte influência sobre a atividade superficial em soluções aquosas. Um deles diz respeito ao efeito que o soluto (surfatante) tem na estrutura da água líquida e o outro, à liberdade de movimento de suas cadeias hidrocarbônicas. O efeito global desses processos, descritos a seguir, é chamado de efeito hidrofóbico [6]. Muitas das teorias correntes sobre a estrutura da água líquida baseiam-se na premissa de que a água pura é composta de regiões mais estruturadas, com as moléculas (H_2O) interagindo entre si por fortes ligações de hidrogênio ($\text{O}\cdots\text{H}$), em arranjos tetraédricos similares aos da estrutura do gelo normal (1atm) e por regiões desordenadas. [1,6]

A dissolução de uma molécula de soluto em água pura é acompanhada inicialmente por quebras e distorções das ligações de hidrogênio da água. No caso das moléculas anfifílicas dos surfatantes, a água tende a se reestruturar de forma mais ordenada que na água pura, nas vizinhanças da cadeia hidrofóbica, tal como sugeriram experimentos de tempos de relaxação longitudinais T_1 de spin de hidrogênios (^1H) e de espalhamento elástico de nêutrons [7]. Esse fenômeno, conhecido por hidratação hidrofóbica, é acompanhado de uma diminuição da entropia do sistema, o que desfavorece o processo de dissolução.

As moléculas de surfatante, em solução aquosa bem diluída, estão rodeadas por uma “gaiola” altamente estruturada de moléculas de água. Como consequência, os movimentos torsionais das cadeias hidrocarbônicas tornam-se mais restritos, como mostraram experimentos de tempos de relaxação longitudinais T_1 de spin de hidrogênios (^1H) [8]. Este fator contribui para a diminuição da entropia do sistema.

A saída das cadeias hidrofóbicas (dos surfatantes) do ambiente aquoso é um processo entropicamente favorável, pois leva a uma desestruturação das moléculas de água e a uma maior mobilidade das cadeias hidrocarbônicas. Por isso, as moléculas de surfatante tendem a se acumular na interface água-ar ou água-óleo, em uma orientação tal que a porção hidrofóbica se estende na fase gasosa (ar) ou oleosa. As moléculas do surfatante permanecem ancoradas à interface pelos grupos polares, os quais permanecem em contato

com a água. Eventualmente, a interface se torna saturada de moléculas de surfatante. Nesse processo, moléculas de água deixam a interface para dar lugar a moléculas de surfatante. Como a atração entre a cadeia hidrofóbica e a água é menor que a atração água-água, a energia interfacial é reduzida e, portanto, é reduzida a tensão interfacial.

Ao dissolver um surfatante em água, inicialmente suas moléculas, que chamaremos de monômeros, permanecem individualmente em solução, da forma descrita nos parágrafos precedentes. Acima de uma determinada concentração, chamada concentração micelar crítica (c.m.c.), os monômeros agregam-se, formando partículas de dimensões coloidais chamadas micelas. A c.m.c. e o número de agregação micelar dependem de vários fatores, tais como o tamanho da cadeia hidrocarbônica, a natureza e a carga do grupo iônico, a presença de eletrólitos, etc. A Tab.1.1 apresenta valores de c.m.c. para alguns surfatantes.

Tabela 1.1. Concentrações micelares críticas (c.m.c.) de alguns surfatantes (298K) em água.

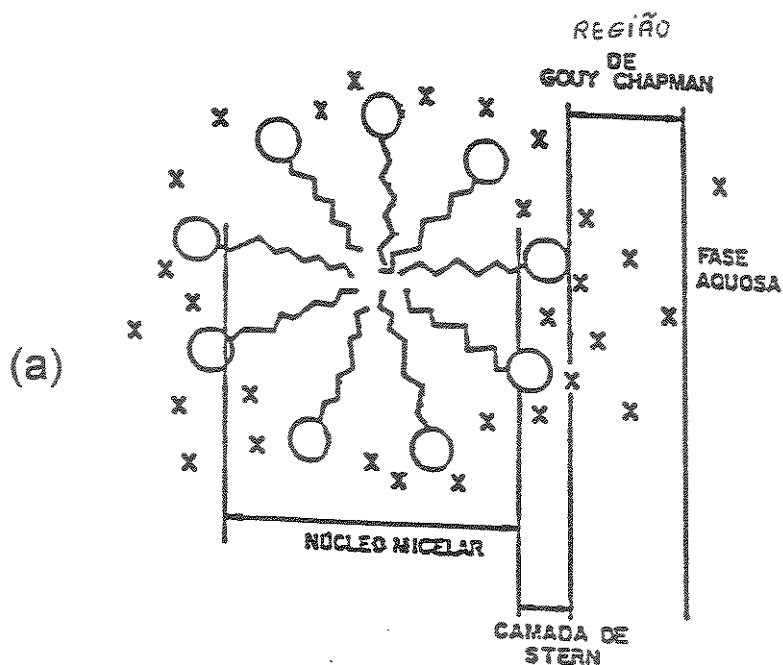
Surfatante	c.m.c. / mmol·dm ⁻³	Ref.
dodecanoato de sódio (Laurato)	24	[9]
decanoato de sódio	94	[9]
dodecilssulfato de sódio (SDS)	8,4	[10]
decilssulfato de sódio (SDeS)	33	[10]
Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB)	0,92	[9]
Brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB)	3,9	[11]
Brometo de dodeciltrimetilamônio	15	[9]
Cloreto de dodecilamônio	5,0	[9]
Brometo de decilamônio	15	[9]

Em concentrações não muito superiores à c.m.c., as soluções micelares são fluidos isotrópicos e as micelas possuem forma esférica. O interior de uma micela iônica contém as cadeias hidrocarbônicas e tem um diâmetro na faixa de 4 a 8nm. Os grupos iônicos permanecem na superfície da micela. O número de agregação médio, em micelas iônicas,

varia entre 50 e 200 monômeros por micela, dependendo do detergente utilizado [12,13]. As micelas são agregados dinâmicos, caracterizados por dois tempos de relaxação distintos: um associado à entrada e saída de monômeros, que ocorre na escala de tempo de microssegundos e outro, atribuído ao processo de formação e ruptura das micelas, que ocorre na escala de milissegundos [14,15].

Na Fig.1.1 é apresentado um modelo clássico de micela iônica. Próximo à interface ocorre um equilíbrio de associação-dissociação entre os grupos iônicos e seus contra-íons, em uma região compacta chamada camada de Stern. Cerca de 30 a 40% dos grupos iônicos encontram-se dissociados. Por isso, a carga elétrica da superfície micelar é apenas uma fração da carga total dos grupos iônicos [16]. Um pouco mais afastada da interface, em uma região mais difusa, chamada região de Gouy-Chapman, situam-se alguns contra-íons e moléculas de água. Após essa camada situa-se a fase aquosa da solução. Uma solução micelar aquosa é macroscopicamente homogênea, mas microscopicamente heterogênea.

Na biologia, grande parte do conhecimento químico que se tem sobre a estrutura de membranas biológicas foi obtido através a investigação de modelos [17]. É aceito que as membranas biológicas tenham a estrutura do mosaico fluido [18], onde moléculas de fosfolípido encontram-se organizadas em uma estrutura do tipo bicamada, formando uma matriz flexível, onde se encontram inseridas proteínas de vários tipos [19]. As moléculas de fosfolípido podem mover-se dentro da monocamada em que estejam situadas, de maneira aleatória, como ocorre nos líquidos, dotando a membrana de fluidez e flexibilidade. Devido às similaridades estruturais, as monocamadas [20,21,22] e bicamadas [23] de surfatantes, bem como as vesículas de fosfolípidios [24,25,26,27] foram bastante utilizadas como modelos de membranas. Contudo, deve-se enfatizar que nenhum modelo é perfeito, nem é capaz de reproduzir com precisão todos os aspectos das membranas biológicas. Uma abordagem completa sobre esse tema está fora do alcance do presente trabalho, contudo uma boa introdução à Química de mimetização de membranas pode ser encontrada no excelente livro de Janos H. Fendler [9].



X = CONTRA - ÍONS
 ○ = GRUPO HIDROFÍLICO
 ~ = GRUPO HIDROFÓBICO

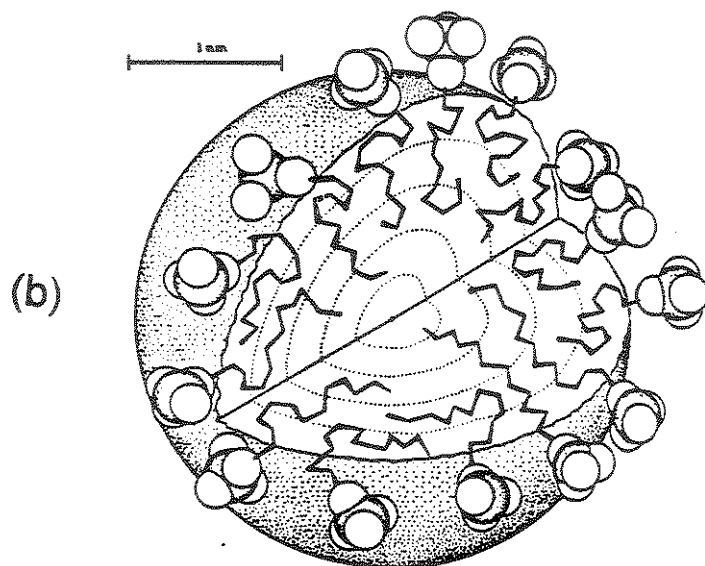


Figura 1.1. (a) Modelo clássico de micela iônica, mostrando o seu interior apolar, a camada de Stern, na interface, a região de Gouy-Chapman e a região aquosa da solução, adaptado da Ref. 12; (b) modelo proposto por Gruen para uma micela de decilssulfato de sódio (SDS) em água, adaptado da Ref. 28.

1.1.2. Cristais líquidos liotrópicos

Cristal líquido, também denominado mesofase, corresponde a um estado da matéria cujas propriedades físicas são intermediárias entre os estados sólido e líquido. Por exemplo, os cristais líquidos apresentam birrefringência devido à anisotropia ótica, tal como ocorre nos sólidos cristalinos. Por outro lado, os cristais líquidos são fluidos, assim como os líquidos. Existe uma ordem orientacional, de longo alcance, das moléculas (ou micelas) que compõem a mesofase. Uma mesofase uniaxial apresenta propriedades ao longo de um eixo, denominado diretor da mesofase, diferentes daquelas ao longo dos eixos perpendiculares. Os cristais líquidos classificam-se em termotrópicos e liotrópicos. [29]

Cristais líquidos termotrópicos são constituídos por substâncias puras, normalmente moléculas orgânicas de forma alongada que, ao serem aquecidas a partir do estado sólido, passam primeiro pelo estado líquido-cristalino e depois para a fase líquida isotrópica. São compostos muito utilizados em pesquisa básica e em aplicações tecnológicas, notadamente na confecção de mostradores digitais para relógios e calculadoras eletrônicas e de telas para computadores e televisores (LCD – *Liquid Crystal Display*).

O crédito da descoberta dos cristais líquidos termotrópicos é geralmente conferido ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer [30,31], devido ao seu trabalho com o benzoato de colesterila, datado de 1888. Em 1890, o físico alemão Otto Lehman [32] já caracterizava esse estado da matéria, através da microscopia com luz polarizada. Em 1922, Friedel [33] propôs uma classificação para os cristais líquidos termotrópicos em nemáticos, esméticos e colestéricos, baseada nas propriedades estruturais, óticas e termodinâmicas desses sistemas.

Cristais líquidos liotrópicos são soluções anisotrópicas, formadas pela mistura de dois ou mais componentes. Essas soluções são classificadas como cristais líquidos porque apresentam propriedades físicas intermediárias entre sólidos e líquidos. Por exemplo, devido à birrefringência, as mesofases liotrópicas podem ser detectadas pela observação da passagem da luz, quando a amostra é colocada entre polarizadores cruzados. Soluções aquosas de surfatantes, em concentrações bem acima da c.m.c., contém micelas não-

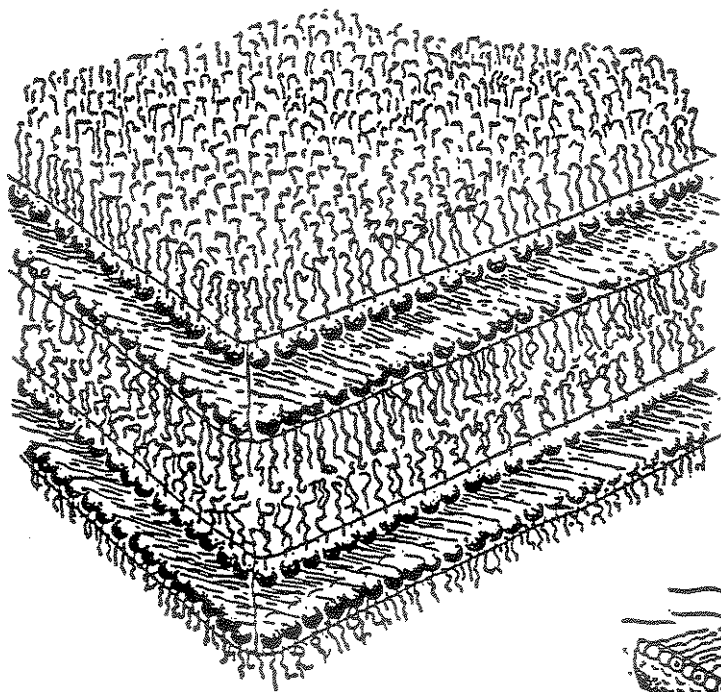
esféricas, que originam mesofases liotrópicas. Há diversos trabalhos na literatura, descrevendo a formação e as propriedades desses sistemas [34,35,36,37,38,39].

É importante dizer que também há mesofases liotrópicas não-aquosas, como aquelas formadas pela dissolução de certos polipeptídeos, como o poli- γ -benzil-L-glutamato (PBLG), em solventes orgânicos [40,41,42,43,44,45,46].

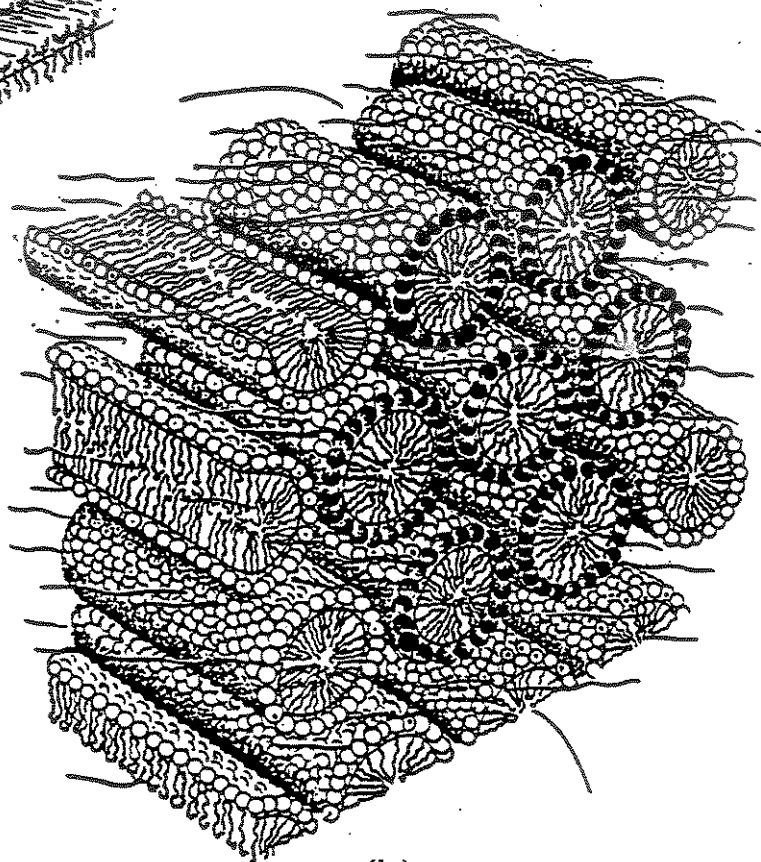
Os sistemas binários surfatante / água foram estudados por Luzzati e colaboradores [47,48,49,50], através da difração de Raios X e da microscopia com luz polarizada, levando à caracterização das estruturas das mesofases liotrópicas hexagonal e lamelar, que são apresentadas na Fig.1.2. Diagramas de fase para sistemas binários surfatante / água e para sistemas ternários, surfatante / água / álcool, contendo as mesofases liotrópicas hexagonal e lamelar, foram reportados na literatura [51,52].

A mesofase liotrópica lamelar (vide Fig.1.2.a.) consiste em uma série de bicamadas de surfatante, paralelas entre si, separadas pela água intersticial e guardando uma certa ordem posicional e orientacional. A espessura da bicamada é cerca de 10 a 30 por cento menor do que duas vezes o comprimento da cadeia hidrocarbônica estendida do surfatante. A espessura da camada de água varia de 0,8 a 10,0nm.

A mesofase liotrópica hexagonal (vide Fig.1.2.b.) consiste em um arranjo hexagonal de micelas cilíndricas, de comprimento indefinido, paralelas entre si, separadas pela água intersticial e guardando uma certa ordem posicional e orientacional. Os cilindros têm um diâmetro cerca de 10 a 30 por cento menor do que duas vezes o comprimento da cadeia hidrocarbônica estendida do surfatante. A distância entre os cilindros adjacentes depende do conteúdo de água, podendo variar de 0,8 a 5,0nm.



(a)



(b)

Figura 1.2. Representação esquemática (a) da fase liotrópica lamelar, com as bicamadas de surfatante estendendo-se indefinidamente e separadas pela água intersticial; (b) da fase liotrópica hexagonal, constituída por micelas cilíndricas de extensão indefinida, em um arranjo hexagonal, separadas pela água intersticial. Adaptado da Ref. 53.

Em 1967, Lawson e Flautt [54] prepararam pela primeira vez uma mesofase liotrópica que serviu de matriz de orientação para a determinação de estrutura molecular por RMN. Eles observaram que a mesofase liotrópica quaternária, composta por decilssulfato de sódio / água / decanol / sulfato de sódio, orienta-se espontaneamente e homoganeamente na presença de um campo magnético estático. A seguir, várias outras mesofases liotrópicas que se orientavam na presença de campos magnéticos foram descobertas, principalmente por Reeves e colaboradores [55,56,57,58]. Dessa forma, identificaram-se dois tipos destas mesofases, classificadas de acordo com o sinal de sua anisotropia diamagnética: tipo I, com anisotropia diamagnética positiva e tipo II, com anisotropia diamagnética negativa.

A mesofase liotrópica tipo II teve sua estrutura confirmada por estudos de difração de Raios X em ângulo baixo [59,60,61], para o sistema decilssulfato de sódio / água / decanol / sulfato de sódio. Esta mesofase é composta por micelas na forma de discos, com o surfatante em um arranjo do tipo bicamada (vide Fig.1.3.b.), separadas pela água e orientadas em média paralelamente umas com as outras, mas sem ordem posicional. A espessura da bicamada, foi determinada como sendo da ordem de 2,0nm e o diâmetro da micela, da ordem de 6,5nm. Determinou-se também, uma distância intermicelar da ordem de 9,0nm. Nestas mesofases, o diretor corresponde à direção média dos eixos dos discos.

A estrutura da mesofase liotrópica tipo I foi determinada por estudos de difração de Raios X em ângulo baixo [62], para o sistema dodecanoato de potássio / água / cloreto de potássio e para o sistema decilssulfato de cézio / água / nitrato de cézio. Esta mesofase é composta por micelas na forma de cilindros (vide Fig.1.3.a.), com comprimentos finitos e diâmetros da ordem de 4,2nm, separadas pela água e orientadas em média paralelamente umas com as outras, mas sem ordem posicional. Nestas mesofases, o diretor corresponde à direção média do eixo de simetria das micelas cilíndricas.

As mesofases liotrópicas tipo I e tipo II são classificadas como nemáticas [63], por analogia às mesofases termotrópicas nemáticas. Segundo a nomenclatura proposta por Charvolin e colaboradores [64], a mesofase tipo I tem sido chamada de mesofase liotrópica nemática calamítica, ou simplesmente mesofase N_c e a mesofase tipo II, de mesofase liotrópica nemática discótica, ou simplesmente mesofase N_d .

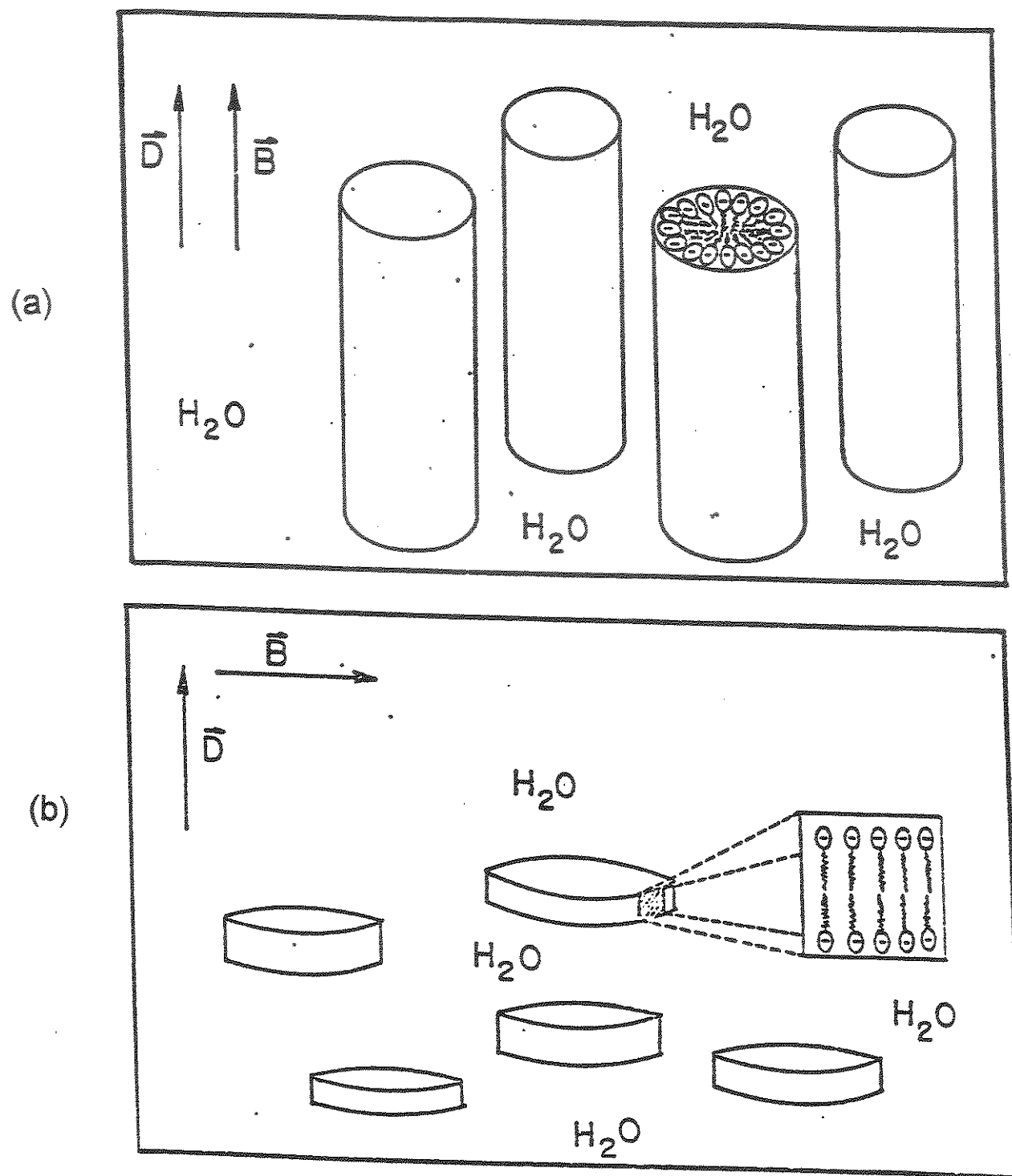
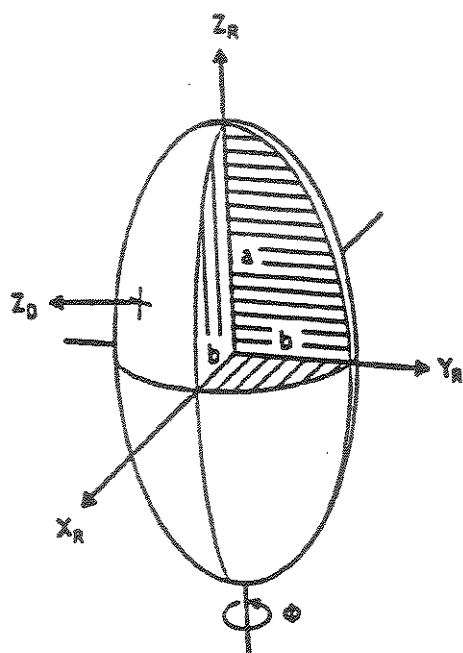


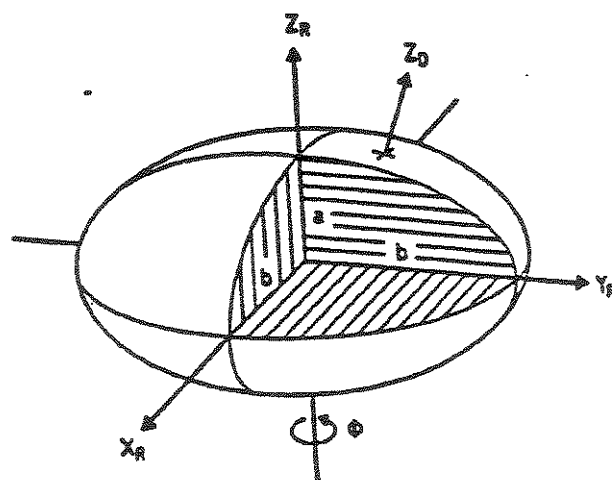
Figura 1.3. Representação esquemática, mostrando o alinhamento do eixo diretor $\bar{D}$ da mesofase com o campo magnético externo $\vec{B}_0$: (a) da fase liotrópica nemática calamítica (tipo I, N_c); (b) da fase liotrópica nemática discótica (tipo II, N_d).

Uma forma alternativa de conceber a forma das micelas das mesofases liotrópicas nemáticas, consiste em considerar que as micelas das mesofases N_c tenham a forma de um elipsóide prolato e que as micelas das mesofases liotrópicas N_d tenham a forma de um elipsóide oblato (vide Fig.1.4). A partir destas suposições, estudos mais recentes [65,66] das mesofases liotrópicas N_c e N_d , formadas pelo sistema ternário decilssulfato de sódio / água / decanol, utilizando a relaxação quadrupolar longitudinal e os desdobramentos quadrupolares de ^{23}Na e ^2H , concluíram que as micelas não têm uma forma muito anisotrópica. Os resultados desses trabalhos mostraram que a razão $\rho=b/a$ (vide Fig.1.4) varia entre 3 e 4, em ambas as mesofases (N_c e N_d). Estes mesmos estudos mostraram que a razão $\rho=b/a$ é próxima de 6, nas mesofases, em temperaturas pouco inferiores à temperatura de transição para fase isotrópica e que o valor de $\rho=b/a$ sobe para 8, em fase isotrópica, em temperaturas pouco acima da temperatura de transição de fase. Ao contrário desses resultados, medidas feitas de espalhamento de nêutrons [67] não detectaram mudanças significativas no tamanho e na forma das micelas, na transição de fase liotrópico nemático-isotrópico.

Foi constatado [68], para o sistema ternário decilssulfato de sódio / água / decanol, através de estudos por RMN de ^{23}Na , ^{133}Cs e ^2H , que a troca do íon sódio, por cézio, rubídio, potássio, amônio ou etilamônio, faz com que a mesofase do tipo I converta-se em uma mesofase do tipo II. Em outro trabalho [69], verificou-se que a adição de eletrólitos, mesmo em concentrações muito baixas, também induz à transição da mesofase do tipo I, acima descrita, em mesofase do tipo II. No diagrama de fase desse sistema ternário [64,70], as fases isotrópicas, lamelar e hexagonal encontram-se ao redor das mesofases nemáticas tipo I e tipo II, o que leva à conclusão de que exista um balanço delicado entre as forças intermoleculares que determinam a forma das micelas.



(a)



(b)

Figura 1.4. Representação esquemática de micela elipsoidal: (a) prolata, característica da mesofase liotrópica nemática calamítica (tipo I, N_c); (b) característica da mesofase liotrópica nemática discótica (tipo II, N_d).

As mesofases liotrópicas lamelar e hexagonal, discutidas anteriormente, apresentam muita resistência à orientação, na presença de campos magnéticos, podendo levar várias semanas para se orientar, em alguns casos, ou até não se orientar, dependendo da viscosidade do meio. Ao contrário destas, as mesofases liotrópicas nemáticas orientam-se bem mais facilmente, na presença de um campo magnético externo.

A discussão da orientação de mesofases liotrópicas em campos magnéticos exige que se faça uma breve explanação de alguns conceitos pertencentes à teoria geral do eletromagnetismo. Na presença de um campo magnético de intensidade $\vec{H}_0$, uma porção de matéria adquire magnetização $\vec{M}$, que é o seu momento de dipolo magnético macroscópico, por unidade de volume. A magnetização da amostra é proporcional à intensidade do campo magnético aplicado: $\vec{M} = \chi \cdot \vec{H}_0$, sendo χ a suscetibilidade magnética da amostra. A indução magnética $\vec{B}_0$ na amostra, que representa a densidade de linhas de força magnéticas que passam pela amostra, é dada por: $\vec{B}_0 = \mu_0(1 + \chi)\vec{H}_0$, onde μ_0 é a permeabilidade do vácuo. Amostras paramagnéticas possuem suscetibilidade magnética positiva ($\chi > 0$), sendo que a magnetização $\vec{M}$ aumenta a indução $\vec{B}_0$ na amostra. Amostras diamagnéticas possuem suscetibilidade magnética negativa ($\chi < 0$) e a magnetização $\vec{M}$ diminui a indução $\vec{B}_0$ na amostra. Normalmente, em física e em RMN é comum chamar $\vec{B}_0$ de campo magnético, mas por razões históricas, essa denominação cabe oficialmente ao vetor $\vec{H}_0$. [71,72]

As mesofases estudadas no presente trabalho são diamagnéticas. Portanto, χ será referida como a suscetibilidade diamagnética da mesofase. A anisotropia diamagnética é definida como $\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$, onde $\chi_{//}$ e $\chi_{\perp}$ são as suscetibilidades diamagnéticas nas direções paralela e perpendicular ao eixo diretor da mesofase, respectivamente. Um campo magnético aplicado produz um torque $\tau = -\frac{1}{2}(\Delta\chi \cdot B_0^2 \cdot \sin 2\Omega)$, onde Ω é o ângulo entre o diretor da mesofase e o campo magnético. Este torque orienta o eixo com maior suscetibilidade da mesofase, na sua direção (vide Fig.1.3). As forças viscosas do meio opõem-se ao torque magnético, dificultando a orientação em alguns casos e até impedindo a

mesma, em outros casos. Para mesofases uniaxiais, a configuração de menor energia é dada com o diretor paralelo ao campo magnético, quando a anisotropia diamagnética for positiva e com o diretor perpendicular ao campo, quando a anisotropia diamagnética for negativa. [73,74,75]

A anisotropia diamagnética macroscópica de uma mesofase é uma consequência das contribuições das suscetibilidades diamagnéticas das moléculas parcialmente orientadas, presentes na mesofase. Em mesofases compostas por moléculas de surfatantes, a anisotropia diamagnética macroscópica surge da contribuição da anisotropia diamagnética molecular das cadeias hidrocarbônicas, as quais estão orientadas, em média, perpendicular à interface micelar. A suscetibilidade diamagnética molecular das cadeias hidrocarbônicas (que é negativa) é maior, em valor absoluto, na direção paralela ao eixo da cadeia estendida [76], portanto, nas mesofases uniformemente orientadas, as cadeias dentro das micelas estão perpendiculares ao campo magnético externo. Outros componentes da mesofase, tais como a água e o eletrólito, apresentam uma anisotropia diamagnética pequena e um baixo grau de orientação, não contribuindo de forma significativa para a anisotropia diamagnética macroscópica. Logo, para micelas cilíndricas (mesofase N_c), o diretor orienta-se paralelo ao campo magnético e para micelas discóticas (mesofase N_d), o diretor orienta-se perpendicular ao campo magnético externo (vide Fig.1.3).

O sinal da anisotropia diamagnética macroscópica de uma mesofase liotrópica pode ser invertido, pela adição de certos solutos, notadamente os compostos aromáticos [77,78,79,80]. Os anéis aromáticos apresentam grandes valores de anisotropia diamagnética molecular, sendo a suscetibilidade diamagnética perpendicular ao anel, muito maior, em valor absoluto, que as componentes no plano do anel. Assumindo-se que um íon aromático monossustituído, p.ex. benzenossulfonato, seja incorporado na micela, com o eixo C_2 perpendicular à interface, temos que a contribuição da anisotropia diamagnética molecular do íon será oposta à das cadeias hidrocarbônicas do surfatante e pode inverter o sinal da anisotropia diamagnética da mesofase, sem mudar a forma da micela. Contudo, a inversão do sinal da anisotropia diamagnética macroscópica só ocorre quando a concentração do íons aromático adicionado estiver acima de um determinado valor. Em baixas concentrações do soluto, tais como as que são utilizadas no presente trabalho, não ocorre inversão de sinal na anisotropia diamagnética da mesofase.

1.1.3. Graus de Ordem

As moléculas que compõem uma mesofase são parcialmente orientadas. Isto significa que os eixos principais de cada molécula flutuam no espaço e no tempo, em torno de uma direção preferencial, dada pelo diretor $\bar{D}$ da mesofase. A orientação de uma molécula pode ser descrita em termos dos três ângulos θ_x , θ_y e θ_z , entre os eixos cartesianos (x,y,z) fixos na molécula e o diretor da mesofase, como mostrado na Fig.1.5.

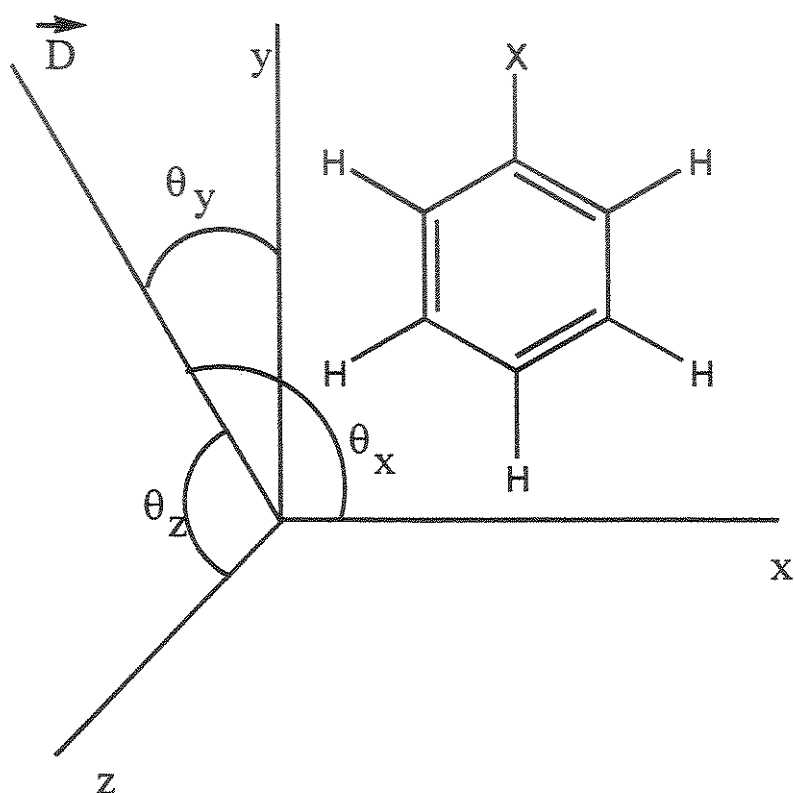


Figura 1.5. Sistema de eixos cartesianos moleculares (x,y,z) e definição dos ângulos (θ_x , θ_y , θ_z) entre esse eixos e o diretor $\bar{D}$ da mesofase.

É necessário definir parâmetros que representem, como média estatística, o grau de orientação molecular, em torno do diretor da mesofase. Estes parâmetros são dados por um tensor ($\tilde{S}$) de segunda ordem, representado por uma matriz 3×3, chamada matriz de ordem de Saupe [81]:

$$\tilde{S} = \begin{pmatrix} S_{xx} & S_{xy} & S_{xz} \\ S_{yx} & S_{yy} & S_{yz} \\ S_{zx} & S_{zy} & S_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

cujos nove elementos, denominados graus de ordem, são dados por:

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos \theta_{\alpha} \cos \theta_{\beta} - \delta_{\alpha\beta} \rangle \quad (1.2)$$

onde $(\alpha, \beta = x, y, z)$ e $\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 0 & \text{quando } \alpha \neq \beta \\ 1 & \text{quando } \alpha = \beta \end{cases}$.

O sinal $\langle \rangle$, na Eq.1.2, denota a média sobre as orientações da molécula rígida no meio anisotrópico. A matriz de ordem possui traço nulo, $S_{xx}+S_{yy}+S_{zz}=0$ e é simétrica, $S_{xy}=S_{yx}$, $S_{xz}=S_{zx}$ e $S_{yz}=S_{zy}$. Por isso, a matriz de ordem possui no máximo cinco elementos independentes. Para moléculas com simetria C_{2v} , pode-se encontrar um sistema de eixos moleculares, denominado sistema de eixos principais, em que $\tilde{S}$ seja diagonal:

$$\tilde{S} = \begin{pmatrix} S_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & S_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & S_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

Neste caso, considerando que o eixo C_2 esteja definido com o eixo y, o tensor $\tilde{S}$ possuirá apenas dois elementos independentes: S_{yy} e $(S_{xx} - S_{zz})$. Para simetria cilíndrica, assumindo que o eixo de simetria esteja definido com o eixo y, o tensor $\tilde{S}$ possuirá apenas um elemento independente: $S_{xx} = S_{zz} = -\frac{1}{2} S_{yy}$.

Pode-se relacionar o grau de ordem S_{ij} de um eixo internuclear ij com os graus de ordem $S_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$) dos eixos moleculares, através da equação:

$$S_{ij} = \sum_{\alpha, \beta} \cos \phi_{\alpha}^{ij} \cdot \cos \phi_{\beta}^{ij} \cdot S_{\alpha\beta} \quad (1.4)$$

onde ϕ_{α}^{ij} é o ângulo entre o eixo internuclear ij e o eixo molecular α . O Símbolo Σ denota somatória.

Os graus de ordem dos eixos moleculares podem ser obtidos a partir de um espectro de ressonância magnética nuclear (RMN). O espectro de RMN depende da orientação da molécula em relação ao campo magnético externo. Por isso, os graus de ordem $S'_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$) são medidos em relação ao campo magnético externo, podendo ser expressos em termos dos graus de ordem $S_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$), com respeito ao diretor da mesofase, por:

$$S'_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \Omega - 1) \cdot S_{\alpha\beta} \quad (1.5)$$

onde Ω é o ângulo entre o diretor da mesofase e a direção do campo magnético externo.

A função $P(\theta, \phi)$, que representa a probabilidade por unidade de ângulo sólido de que o diretor da mesofase assuma os ângulos θ e ϕ , com o sistema de eixos moleculares, tem uma relação com os elementos do tensor de ordem $\tilde{S}$. A função $P(\theta, \phi)$ pode ser expandida em harmônicas esféricas $Y_{L,m}(\theta, \phi)$:

$$P(\theta, \phi) = \sum_{L,m} a_{L,m} Y_{L,m}(\theta, \phi) \quad (1.6)$$

e os elementos do tensor $\tilde{S}$ podem ser relacionados aos coeficientes da expansão. A discussão mais aprofundada desta relação pode ser encontrada na literatura. [82,83,84,85]

1.2. INTERAÇÕES DE SPINS NUCLEARES

Pelo formalismo da Mecânica Quântica, pode-se calcular a magnitude do vetor momento angular de spin $\vec{I}$ de um núcleo, através da equação:

$$|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1.7)$$

onde $I (= 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots)$ é o número quântico de spin e h é a constante de Planck.

Núcleos com $I > 0$ possuem um momento magnético ($\vec{\mu}$), proporcional ao momento angular de spin nuclear:

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{I} \quad (1.8)$$

onde γ é a razão magnetogírica, característica para cada núcleo. O momento magnético de um núcleo interage com os momentos magnéticos de outros núcleos e com um campo magnético externo.

Um núcleo com $I > 1/2$, além do momento magnético, possui um momento de quadrupolo elétrico (Q), que interage com o gradiente de campo elétrico na sua posição.

As interações de spins nucleares determinam a posição, a intensidade e a multiplicidade dos sinais em um espectro de ressonância magnética nuclear (RMN). Para descrever as várias interações de spins nucleares, recorre-se à Mecânica Quântica. Deve-se estabelecer o operador hamiltoniano ($\hat{H}$) que descreva as interações do sistema de spins em estudo e então resolver a equação de Schrödinger independente do tempo, a fim de se encontrar os estados estacionários do sistema de spins nucleares.

O hamiltoniano total que descreve as interações presentes em um conjunto de spins nucleares de uma amostra diamagnética, colocado na presença de um campo magnético $\vec{B}_0$ de intensidade elevada e aplicado segundo o eixo cartesiano z , pode ser decomposto em uma soma de várias parcelas, correspondentes à cada interação:

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_J + \hat{H}_D + \hat{H}_Q \quad (1.9)$$

onde $\hat{H}_Z$ descreve a interação de Zeeman, do momento magnético nuclear com o campo magnético externo ($\vec{B}_0$), incluindo a blindagem magnética dos elétrons circundantes,

responsável pelo deslocamento químico; $\hat{H}_J$ denota a interação de acoplamento escalar entre os spins nucleares, mediada pelos elétrons das ligações químicas; $\hat{H}_D$ descreve a interação direta, através do espaço, entre os momentos magnéticos nucleares, chamada interação dipolar; $\hat{H}_Q$ descreve a interação quadrupolar do núcleo com o gradiente de campo elétrico na sua posição. A seguir, estas interações de spin são abordadas de forma mais detalhada, dando-se maior ênfase ao caso de moléculas parcialmente orientadas em mesofases.

1.2.1. Anisotropia do deslocamento químico

Classicamente, a interação de Zeeman do momento magnético nuclear ($\vec{\mu}_i$) com o campo magnético externo ($\vec{B}_0$) é descrita pela energia potencial U_i , calculada através do produto escalar:

$$U_i = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{B}_0 \quad (1.10)$$

Esta interação define a polarização do spin nuclear, na presença de um campo magnético externo de intensidade B_0 , bem como a frequência de precessão de Larmor (ν_0) do spin nuclear:

$$\nu_0 = \frac{|\gamma|}{2\pi} B_0 \quad (1.11)$$

A interação do campo magnético externo com os elétrons produz correntes eletrônicas na molécula, que induzem um campo magnético ($\vec{B}_{ind}$) na posição do núcleo. Este efeito é denominado blindagem magnética. Em consequência, a frequência de precessão nuclear é alterada. Esta alteração no valor da frequência, denominada deslocamento químico, é um dos grandes responsáveis pela espectroscopia de RMN ser uma técnica extremamente útil para a determinação estrutural em Química.

O efeito de blindagem magnética é anisotrópico, ou seja, o deslocamento químico depende da orientação da molécula com respeito à direção do campo magnético externo. Considere, por exemplo, uma molécula contendo um anel aromático (p.ex. fenol). Se o campo magnético externo estiver perpendicular ao plano do anel aromático, a corrente eletrônica criada no anel irá induzir um campo magnético local diferente daquele que é induzido quando o campo externo está no plano do anel. Devido à anisotropia, a blindagem magnética é descrita por um tensor de segunda ordem, denominado tensor de blindagem magnética ($\tilde{\sigma}$):

$$\tilde{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.12)$$

onde x, y e z são eixos cartesianos fixos na molécula.

O campo magnético $\vec{B}_{ind}$ na posição dos núcleos, induzido pelos elétrons circundantes, é proporcional ao campo magnético externo $\vec{B}_o$, de acordo com a equação:

$$\vec{B}_{ind} = -\tilde{\sigma} \cdot \vec{B}_o \quad (1.13)$$

Os elementos do tensor de proteção magnética ($\tilde{\sigma}$) dependem da escolha dos eixos moleculares (ou cristalográficos). No sistema de eixos principais, o tensor $\tilde{\sigma}$ é diagonal:

$$\tilde{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

onde os elementos principais são definidos de tal forma que: $\sigma_{11} < \sigma_{22} < \sigma_{33}$.

Pode-se definir um escalar σ , que represente a blindagem magnética dos elétrons circundantes, em termos dos elementos principais da Eq.1.14, de acordo com a seguinte equação:

$$\sigma = \sigma_{11} \cos^2 \theta_1 + \sigma_{22} \cos^2 \theta_2 + \sigma_{33} \cos^2 \theta_3 \quad (1.15)$$

onde θ_1 , θ_2 e θ_3 são, respectivamente, os ângulos entre os eixos principais e a direção do campo magnético externo. [86]

No caso de moléculas parcialmente orientadas em mesofases, rearranjando-se a Eq.1.15, σ pode ser escrito como:

$$\sigma = \bar{\sigma} + \frac{2}{3} (\sigma_{11} S'_{11} + \sigma_{22} S'_{22} + \sigma_{33} S'_{33}) \quad (1.16)$$

onde $\bar{\sigma} = \frac{1}{3} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$ e $S'_{jj} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta_{jj} - 1 \rangle$ é o grau de ordem do eixo principal molecular j ($=1,2,3$) em relação ao campo magnético.

Em líquidos isotrópicos, devido aos movimentos brownianos, os graus de ordem S_{jj} são nulos e a Eq.1.16 se reduz à $\sigma = \bar{\sigma}$. Dessa forma, o sinal de RMN isotrópico define a constante de blindagem magnética $\bar{\sigma}$. Em mesofases, o segundo termo da Eq.1.16, que inclui os graus de ordem S_{jj} não-nulos, representa a contribuição anisotrópica à blindagem magnética.

Assumindo que o campo magnético externo ($\vec{B}_0$) esteja definido com o eixo z, de um sistema cartesiano fixo no laboratório, pode-se escrever o hamiltoniano de interação Zeeman ($\hat{H}_z$), incluindo a blindagem magnética dos elétrons circundantes, em termos do escalar σ , definido na Eq.1.15, de acordo com a equação

$$\hat{H}_z = -\gamma \frac{h}{2\pi} (1 - \sigma) B_0 \hat{I}_z \quad (1.17)$$

onde $\hat{I}_z$ é o operador quântico da componente do momento angular de spin nuclear, na direção z, em unidades de $h/2\pi$. Esta interação produz um desvio na frequência ν de ressonância do núcleo (vide Eq.1.18), que depende da orientação dos eixos moleculares com o campo magnético externo. Este efeito é denominado anisotropia do deslocamento químico.

$$\nu = \gamma \frac{h}{2\pi} (1 - \sigma) B_0 \quad (1.18)$$

1.2.2. Interação dipolar

Consideremos dois núcleos, i e j , com momentos magnéticos $\bar{\mu}_i$ e $\bar{\mu}_j$, respectivamente, precessando em torno de um campo magnético externo ($\bar{B}_0$) e separados pela distância r_{ij} , conforme mostrado na Fig.1.6.

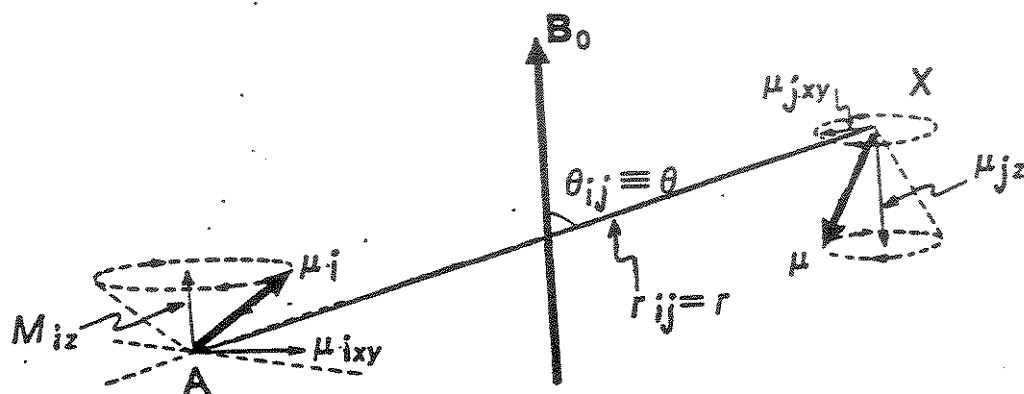


Figura 1.6. Interação dipolar entre os momentos magnéticos nucleares $\bar{\mu}_i$ e $\bar{\mu}_j$ dos núcleos i e j , respectivamente. Cada momento magnético precessa em torno do campo magnético externo $\bar{B}_0$.

A energia potencial da interação dipolar entre os dois momentos magnéticos ($\bar{\mu}_i$ e $\bar{\mu}_j$), mostrados na Fig.1.6, é dada pela expressão clássica:

$$U = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\bar{\mu}_i \cdot \bar{\mu}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\bar{\mu}_i \cdot \bar{r})(\bar{\mu}_j \cdot \bar{r})}{r_{ij}^5} \right] \quad (1.19)$$

O hamiltoniano ($\hat{H}_D$) para a interação dipolar entre dois núcleos, i e j, pode ser escrito, utilizando a Eq.1.19, onde $\bar{\mu} = \gamma \cdot \bar{I}$ e substituindo o momento angular de spin nuclear $\bar{I}$, pelo respectivo operador quântico de spin nuclear $\hat{I}_i$, em unidades de $h/2\pi$, onde h é a constante de Planck:

$$\hat{H}_D = \left(\frac{\mu_o}{4\pi} \right) \gamma_1 \gamma_2 \frac{h^2}{4\pi^2} \left[\frac{\hat{I}_i \cdot \hat{I}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\hat{I}_i \cdot \hat{r})(\hat{I}_j \cdot \hat{r})}{r_{ij}^5} \right] \quad (1.20)$$

No caso de dois núcleos, i e j, pertencentes à uma mesma molécula rígida, parcialmente orientada em uma mesofase, expandindo os produtos escalares da Eq.1.20, considerando um sistema de coordenadas polares e assumindo a utilização de um campo magnético intenso, pode-se demonstrar [87] que o hamiltoniano dipolar assume a forma:

$$\hat{H}_D = h \cdot D_{ij} \cdot \left[\hat{I}_{iz} \cdot \hat{I}_{jz} - \frac{1}{4} (\hat{I}_i^+ \cdot \hat{I}_j^- + \hat{I}_i^- \cdot \hat{I}_j^+) \right] \quad (1.21)$$

onde h é a constante de Planck, $\hat{I}_{iz}$ é a componente do operador de spin nuclear do núcleo i, na direção z. Os operadores $\hat{I}^+ = \hat{I}_x + i \cdot \hat{I}_y$ e $\hat{I}^- = \hat{I}_x - i \cdot \hat{I}_y$ são os operadores escada, de subida e de descida, respectivamente e $i = \sqrt{-1}$. O fator D_{ij} , denominado constante de acoplamento dipolar entre os núcleos i e j, é dado, em unidades de frequência ($\text{Hz} \equiv \text{s}^{-1}$), por:

$$D_{ij} = - \left(\frac{\mu_o}{4\pi} \right) \frac{\gamma_i \gamma_j h}{2\pi^2} \cdot \frac{S'_{ij}}{r_{ij}^3} \quad (1.22)$$

onde $S'_{ij} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$ é o grau de ordem do eixo internuclear ij com respeito ao campo magnético externo. Em líquidos isotrópicos, os graus de ordem são nulos, o que faz com que os acoplamentos dipolares tenham média nula. Em conseqüência, em líquidos isotrópicos, não se vê os desdobramentos devidos aos acoplamentos dipolares no espectro de RMN.

1.2.3. Anisotropia do acoplamento escalar

O acoplamento escalar é uma interação entre os momentos magnéticos dos spins nucleares, que se dá por mecanismos indiretos nos quais intervêm os elétrons das ligações químicas. Nesse caso, o valor médio do campo magnético em cada núcleo depende da orientação dos spins dos núcleos vizinhos. Este acoplamento indireto de spins nucleares conduz, normalmente, a desdobramentos nos sinais de RMN de cada núcleo (ou grupo de núcleos equivalentes), pois a condição de ressonância para um núcleo será atingida para um valor de frequência que varia conforme os estados de spin dos outros núcleos da molécula.

Classicamente, o acoplamento escalar é dado pela energia potencial de interação (U_{ij})

$$U_{ij} = hJ_{ij} \vec{I}_i \cdot \vec{I}_j \quad (1.23)$$

onde h é a constante de Planck, J_{ij} é a constante de acoplamento escalar entre os núcleos i e j e $\vec{I}$ é o vetor de momento angular de spin nuclear.

O acoplamento escalar é anisotrópico, podendo ser descrito por um tensor de segunda ordem $\tilde{J}$ que, no sistema de eixos principais, pode ser escrito como:

$$\tilde{J} = \begin{pmatrix} J_{11} & 0 & 0 \\ 0 & J_{22} & 0 \\ 0 & 0 & J_{33} \end{pmatrix} \quad (1.24)$$

Pode-se definir um escalar J_{ij} , denominado constante de acoplamento escalar entre os núcleos i e j , em termos dos elementos principais da Eq.1.24, de acordo com a equação:

$$J_{ij} = J_{11} \cos^2 \theta_1 + J_{22} \cos^2 \theta_2 + J_{33} \cos^2 \theta_3 \quad (1.25)$$

onde θ_1 , θ_2 e θ_3 são, respectivamente, os ângulos entre os eixos principais e a direção do campo magnético externo.

No caso de moléculas parcialmente orientadas em mesofases, rearranjando-se a Eq.1.25, J_{ij} pode ser escrito como:

$$J_{ij} = \bar{J}_{ij} + \frac{2}{3} (J_{11} S'_{11} + J_{22} S'_{22} + J_{33} S'_{33}) \quad (1.26)$$

onde $\bar{J}_{ij} = \frac{1}{3}(J_{11} + J_{22} + J_{33})$ e $S'_{ij} = \frac{1}{2}\langle 3\cos^2\theta_{ij} - 1 \rangle$ é o grau de ordem do eixo molecular principal j ($=1,2,3$) em relação ao campo magnético. À semelhança do que foi feito para o caso da anisotropia do deslocamento químico (vide Eq.16), o acoplamento escalar (J_{ij}) possui um termo isotrópico ($\bar{J}_{ij}$) e um termo anisotrópico, que depende dos graus de ordem dos eixos principais. Cálculos teóricos e resultados experimentais [88,89] indicam que o termo anisotrópico, para acoplamentos escalares entre hidrogênios ($^1\text{H}-^1\text{H}$) é praticamente nulo.

O hamiltoniano para a interação escalar entre dois núcleos i e j pode ser escrito como:

$$\hat{H}_J = h \cdot J_{ij} \left[\hat{I}_{iz} \cdot \hat{I}_{jz} + \frac{1}{2} (\hat{I}_i^+ \cdot \hat{I}_j^- + \hat{I}_i^- \cdot \hat{I}_j^+) \right] \quad (1.27)$$

onde $\hat{I}_{iz}$ é a componente do operador de spin nuclear do núcleo i , na direção z . Os operadores $\hat{I}^+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y$ e $\hat{I}^- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y$ são os operadores escada, de subida e de descida, respectivamente e $i = \sqrt{-1}$. A constante J_{ij} , dada em unidades de frequência ($\text{Hz} \equiv \text{s}^{-1}$), é definida pela Eq.1.25.

1.2.4. Interação quadrupolar

Um núcleo com número quântico de spin $I > 1/2$ tem uma distribuição não-esférica de carga elétrica. Em consequência, possui um momento de quadrupolo elétrico (Q , em unidades de m^2 , no S.I.) que interage com o gradiente de campo elétrico na sua posição. Esta interação provoca desdobramentos nos sinais de RMN em sólidos e cristais líquidos.

O hamiltoniano ($\hat{H}_Q$) para a interação quadrupolar é dado pela equação:

$$\hat{H}_Q = \left[\frac{e \cdot Q}{(2I-1)h} \right] \cdot \hat{I} \cdot \tilde{V} \cdot \hat{I} \quad (1.28)$$

onde e é a carga elementar, $\hat{I} = (\hat{I}_x \quad \hat{I}_y \quad \hat{I}_z)$ é o operador vetorial de momento angular de spin nuclear e $\tilde{V}$ é um tensor de segunda ordem, denominado tensor de gradiente de campo elétrico, que no sistema de eixos principais é dado pela equação:

$$\tilde{V} = \begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.29)$$

onde $(V_{xx}, V_{yy}, V_{zz}) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 U}{\partial y^2}, \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} \right)$ são as segundas derivadas parciais do potencial elétrico U com respeito às coordenadas espaciais, na posição do núcleo. Por convenção, assume-se que a componente V_{zz} tenha a maior magnitude. As unidades do gradiente de campo elétrico são dadas em $JC^{-1}m^{-2}$, no S.I.

Para um núcleo com $I > 1/2$, quando a interação de Zeeman for muito maior que a interação quadrupolar, o hamiltoniano da interação quadrupolar $\hat{H}_Q$ será dado pela Eq.1.30.

$$\hat{H}_Q = \frac{\chi \cdot h}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^2) \right] \quad (1.30)$$

onde:

$$\chi = \frac{e \cdot Q \cdot V_{zz}}{h} \quad e \quad \eta = \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}}$$

são, respectivamente, a constante de acoplamento quadrupolar nuclear (em unidades de s^{-1} , no S.I.) e o parâmetro de assimetria do gradiente de campo elétrico (adimensional). Neste caso, uma transição no espectro de RMN é desdobrada em $2I$ transições, com separação dada pela equação:

$$\Delta\nu_Q = \frac{3\chi}{2I(2I-1)} \left[S'_{zz} + \frac{\eta}{3} (S'_{xx} - S'_{yy}) \right] \quad (1.31)$$

onde S'_{zz} é o grau de ordem do eixo da componente de maior magnitude (V_{zz}) do gradiente de campo elétrico e S'_{xx} e S'_{yy} são os graus de ordem dos dois eixos perpendiculares, em relação ao campo magnético. Para hidrocarbonetos deuterados, o eixo de V_{zz} é bem próximo do eixo da ligação C-D e na prática, assume-se como sendo iguais. No caso do núcleo de deutério 2H ($I=1$) de moléculas orientadas, o sinal de RMN aparecerá como um dubleto, cuja separação é a medida do desdobramento quadrupolar ($\Delta\nu_Q$).

Hidrocarbonetos saturados geralmente possuem parâmetro de assimetria η muito pequeno. Para o ciclohexano, por exemplo, o valor medido [90] é menor que 0,01. Na prática, pode-se fazer a aproximação $\eta \approx 0$, que simplifica bastante a Eq.1.31, permitindo determinar o valor de S_{zz} diretamente, a partir do desdobramento quadrupolar $\Delta\nu$. Isto é bastante útil na determinação dos graus de ordem de segmentos deuterados ($-CD_2-$) da cadeia hidrocarbônica de um surfatante, em mesofase liotrópica.

Em moléculas aromáticas, derivadas do benzeno, o parâmetro de assimetria η não pode ser desprezado, assumindo valores entre 0,04 e 0,06. Na prática, pode-se fazer a aproximação $\eta \approx 0,05$ para tais moléculas. [90,91]

1.2.5. Espectros de RMN de solutos parcialmente orientados.

O espectro de RMN de um soluto parcialmente orientado em uma mesofase pode ser calculado, a partir dos deslocamentos químicos e das constantes de acoplamento. Para tanto, é necessário conhecer o hamiltoniano das interações de spin do sistema. Em seguida, a equação de Schrödinger independente do tempo deve ser resolvida, a fim de se determinar os estados estacionários e as energias do sistema de spins nucleares.

O hamiltoniano total de interações de spins nucleares ($\hat{H}$), definido pela Eq.1.9, pode ser escrito levando-se em conta as quatro parcelas dadas pelas Eqs.1.17, 1.27, 1.21 e 1.30, respectivamente. Na Eq.1.32, apresenta-se a forma do hamiltoniano total, generalizado para o caso de N spins nucleares pertencentes a uma mesma molécula rígida.

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{h}{2\pi} B_o \sum_i [\gamma_i (1 - \sigma_i) \cdot \hat{I}_{zi}] + h \sum_{i < j} \left\{ J_{ij} \left[\hat{I}_{iz} \cdot \hat{I}_{jz} + \frac{1}{2} (\hat{I}_i^+ \cdot \hat{I}_j^- + \hat{I}_i^- \cdot \hat{I}_j^+) \right] \right\} + \\ & + h \sum_{i < j} \left\{ D_{ij} \cdot \left[\hat{I}_{iz} \cdot \hat{I}_{jz} - \frac{1}{4} (\hat{I}_i^+ \cdot \hat{I}_j^- + \hat{I}_i^- \cdot \hat{I}_j^+) \right] \right\} + \\ & + h \sum_i \left\{ \frac{\chi_i}{4I_i(2I_i - 1)} \left[3\hat{I}_{zi}^2 - \hat{I}_i^2 + \eta(\hat{I}_{xi}^2 + \hat{I}_{yi}^2) \right] \right\} \end{aligned} \quad (1.32)$$

A RMN de moléculas parcialmente orientadas em mesofases tem sido bastante aplicada a problemas estruturais e conformacionais de grande interesse em áreas de pesquisa interdisciplinares, envolvendo a Química, a Física e a Biologia. O estudo de solutos orientados em mesofases, especialmente as liotrópicas, é uma área de pesquisa importante, tendo em vista as similaridades estruturais entre as micelas dessas mesofases e as membranas biológicas. [92]

O que torna interessante a RMN de solutos parcialmente orientados em mesofases é o fato de que estes apresentam espectros de RMN de hidrogênio (^1H) bem mais resolvidos do que os respectivos espectros medidos em fase sólida. Isto ocorre em consequência dos movimentos moleculares de rotação e translação dos solutos na mesofase, que faz com que os acoplamentos dipolares intermoleculares sejam, em média, nulos. Dessa forma, apenas os acoplamentos dipolares intramoleculares são observados nos espectros de RMN.

Saupe e Englert [93] foram os primeiros a reportar um espectro de RMN bem resolvido de um soluto dissolvido em um cristal líquido. Eles mediram o espectro de RMN de hidrogênio (^1H), à temperatura de 361K, do benzeno dissolvido no cristal líquido termotrópico nemático *p*-azoxianisol. Lawson e Flautt [54] foram os primeiros a reportar um espectro de RMN bem resolvido de um soluto dissolvido em uma mesofase liotrópica. Eles mediram o espectro de RMN de hidrogênio (^1H), à frequência de 100MHz, do metanol dissolvido em uma mesofase liotrópica nemática, formada por alquilssulfato de sódio (C_8 ou C_{10}), álcool de cadeia longa (C_8 ou C_{10}), sulfato de sódio e água deuterada (D_2O).

Os acoplamentos dipolares, entre os núcleos de uma molécula parcialmente orientada, podem ser obtidos a partir da análise de um espectro de RMN. Como esses acoplamentos dependem das distâncias internucleares (vide Eq.1.22), a estrutura de moléculas de soluto, em solução, pode ser obtida com alta precisão, desde que se assumam pelo menos uma distância r_{ij} . [94,95,96,97,98]

1.3. RELAXAÇÃO DE SPINS NUCLEARES

Estudos envolvendo a relaxação de spins nucleares couberam quase que exclusivamente à Física, durante muitos anos. Contudo, ao longo das últimas duas décadas, a medida dos tempos de relaxação nucleares (T_1 e T_2) e a sua interpretação em termos moleculares têm se tornado cada vez mais populares na Química e na Bioquímica, com importantes aplicações na área médica, notadamente na técnica de tomografia por ressonância magnética nuclear (RMN), que permite obter imagens de tecidos do interior do corpo humano, além de dar informações a respeito da dinâmica dos processos químicos que ocorrem nesses tecidos.

A interpretação dos tempos de relaxação de spins nucleares é bem diferente daquela que pode ser feita para os demais parâmetros de RMN, tais como os deslocamentos químicos e as constantes de acoplamento de spins nucleares. Enquanto que estes últimos relacionam-se com a estrutura das moléculas, os tempos de relaxação são relacionados com as propriedades dinâmicas de um conjunto de núcleos magnéticos interagindo com o ambiente, requerendo por isso, métodos de estudo baseados na Termodinâmica e na Mecânica Estatística.

A seguir serão descritos os mecanismos de relaxação de spins nucleares, com ênfase à relaxação longitudinal (medida pelo tempo de relaxação T_1), ao mecanismo quadrupolar e à relação da relaxação quadrupolar com a difusão rotacional molecular.

1.3.1. Processos de relaxação de spins nucleares

Em termos gerais, a relaxação pode ser definida como o retorno ao equilíbrio, de um sistema que tenha experimentado uma perturbação (normalmente pequena) de uma de suas variáveis de estado, por um agente externo. Dessa forma, a relaxação corresponde a um processo irreversível, estudado através de sua evolução temporal, após uma perturbação súbita de uma variável física do sistema. Naturalmente, o sistema deve dispor de mecanismos adequados para que a relaxação possa ocorrer.

Para se discutir a relaxação de spins nucleares, é preciso introduzir a visão quântica de um sistema de spins nucleares, em termos das distribuições e redistribuições das populações nos níveis de energia do sistema. Ao mesmo tempo, faz-se necessário discutir o problema em termos dos movimentos do vetor magnetização, em um sistema de coordenadas girantes, o que corresponde a uma visão clássica do sistema. [99]

Em um experimento de RMN, os spins nucleares estão submetidos a um campo magnético externo, de intensidade (B_0) elevada, direcionado (por convenção) ao longo do eixo cartesiano z, fixo no laboratório. Nessa situação, de acordo com a Mecânica Quântica, um sistema de spins nucleares (considerando núcleos com número quântico de spin $I=1/2$) possui apenas dois estados ($|\alpha\rangle$, com $m_I=+1/2$ e $|\beta\rangle$, com $m_I=-1/2$) com energias dadas por:

$$E_{m_I} = -m_I \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 \quad (1.33)$$

onde m_I é o número quântico magnético, γ é a razão magnetogírica do núcleo e h é a constante de Planck. No equilíbrio, esses dois estados energéticos estão populados de acordo com a distribuição de Boltzmann:

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \text{Exp}\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] \quad (1.34)$$

onde $\Delta E = E_\beta - E_\alpha = \frac{|\gamma| h B_0}{2\pi}$, k é constante de Boltzmann e T é a temperatura termodinâmica do sistema. Dessa forma, a temperaturas não muito altas, haverá um ligeiro excesso de spins nucleares populando o estado $|\alpha\rangle$, de menor energia.

Cada spin nuclear possui um vetor momento magnético que precessa em torno do campo magnético externo $\vec{B}_0$ à frequência de Larmor (ν_0), dada por:

$$\nu_0 = \frac{|\gamma|}{2\pi} B_0 \quad (1.35)$$

Classicamente, um sistema de spins nucleares pode ser descrito em termos do vetor magnetização $\vec{M}_0$, que é a resultante macroscópica dos momentos magnéticos nucleares $\vec{\mu}_i$, por unidade de volume (V) da amostra:

$$\vec{M}_0 = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (1.36)$$

No equilíbrio, o vetor magnetização alinha-se (na direção z) no sentido do campo magnético externo $\vec{B}_0$, como mostrado na Fig.1.7.a. A razão da magnetização alinhar-se no sentido do campo magnético é devido: (1) à distribuição aleatória dos vetores $\vec{\mu}_i$ no cone de precessão em torno de $\vec{B}_0$; (2) ao fato de que há um excesso de núcleos com vetores $\vec{\mu}_i$ no sentido de $\vec{B}_0$, correspondentes ao estado $|\alpha\rangle$, de menor energia.

A aplicação de um pulso de radiofrequência (R.F.) provoca uma perturbação no sistema de spins nucleares, que absorve energia da radiação de acordo com a condição de ressonância:

$$\Delta E = h\nu \quad (1.37)$$

onde ν é a frequência da radiação. Considerando a componente magnética $\vec{B}_1$ da R.F., polarizada no plano x'y', perpendicular a $\vec{B}_0$, em um sistema de coordenadas girantes cuja frequência é igual à frequência de Larmor, o vetor magnetização passará a precessar em torno de $\vec{B}_1$, como mostrado na Fig1.7.b. A aplicação de um pulso R.F. durante o tempo t, desviará a magnetização do eixo z de um ângulo θ (em radianos), dado por:

$$\theta = |\gamma| B_1 t \quad (1.38)$$

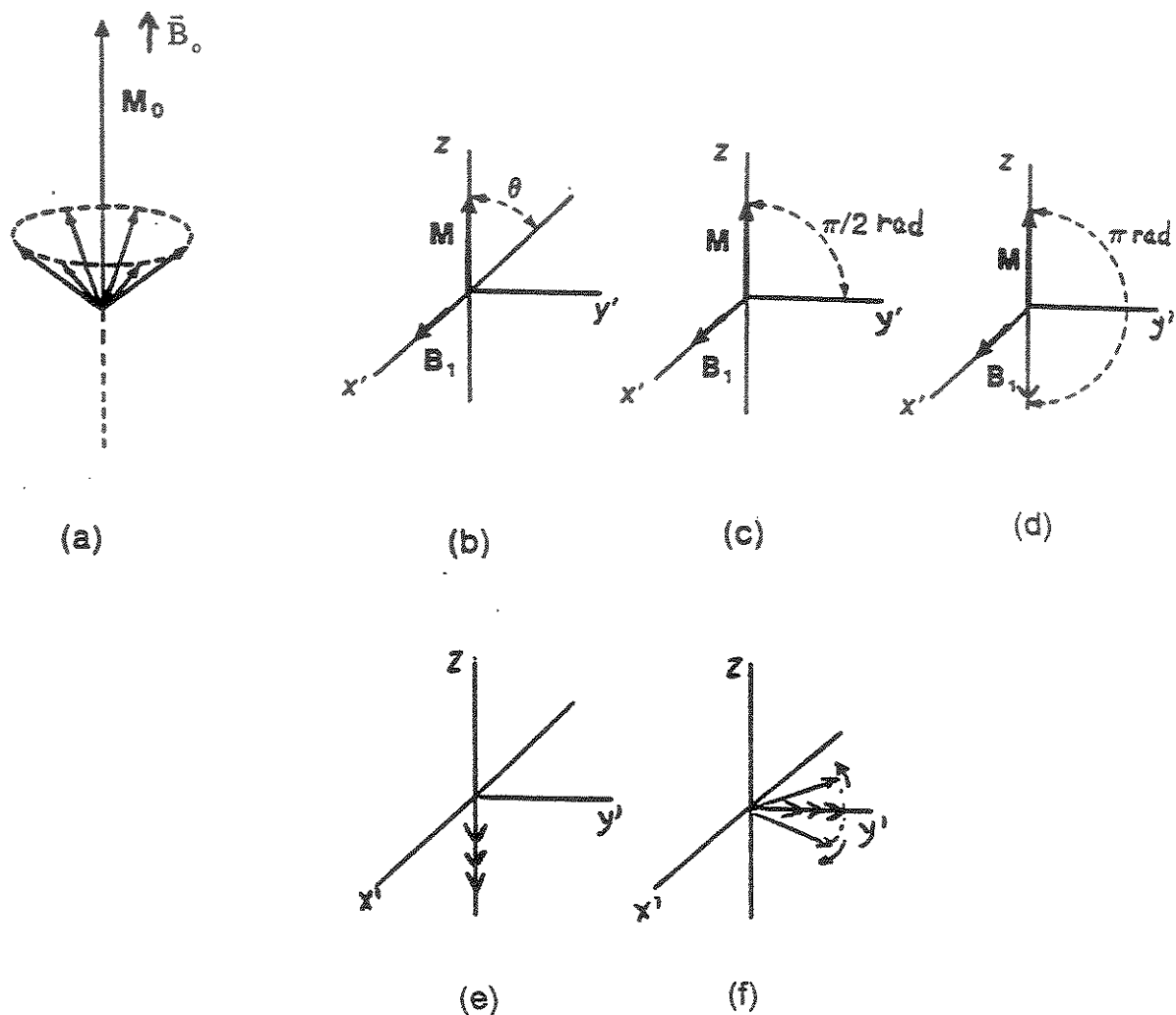


Figura 1.7. (a) Representação do vetor magnetização $\vec{M}_0$ como a resultante dos momentos magnéticos nucleares, polarizados na presença de um campo magnético $\vec{B}_0$; (b) Precessão da magnetização em torno do campo R.F. $\vec{B}_1$; (c) Posição do vetor magnetização, após um pulso R.F. de 90° , aplicado ao longo do eixo x; (d) Posição do vetor magnetização, após um pulso R.F. de 180° , aplicado ao longo do eixo x. (e) Relaxação longitudinal; (f) Relaxação transversal.

Um pulso R.F. cuja duração seja suficiente para girar a magnetização para o plano xy é denominado pulso de 90°. Um pulso de 180° coloca a magnetização no sentido contrário ao do campo $\vec{B}_0$, ou seja, em $-z$. As Figs. 1.7.c e 1.7.d ilustram essas situações.

Consideremos o caso de um sistema de spins nucleares ($I=1/2$), em um experimento de RMN, onde foi aplicado um pulso R.F. de 90°. Neste caso, após a aplicação do pulso, o vetor magnetização encontra-se no plano $x'y'$ (coordenadas girantes). Vamos assumir que esteja no eixo y' . Ao contrário da situação de equilíbrio, onde não existia coerência de fase dos momentos magnéticos nucleares no plano $x'y'$, ou seja $M_x=M_y=0$, a rotação da magnetização gera coerência de fase na precessão dos momentos magnéticos e, portanto $M_y \neq 0$. Nesta situação, o sistema tenderá naturalmente a retornar ao equilíbrio, com a magnetização alinhada com $\vec{B}_0$ (direção z). Este retorno ao equilíbrio se dá por dois processos distintos, denominados relaxação longitudinal (ou spin-rede) e relaxação transversal (ou spin-spin). Cada uma destas será discutida a seguir.

Na relaxação longitudinal, considera-se a componente na direção z (M_z) do vetor magnetização. Após um pulso R.F. de 90°, o valor de M_z é zero. Durante a relaxação longitudinal, o valor desta componente cresce até o valor de equilíbrio M_0 (vide Fig.1.7.e.), de acordo com a equação diferencial de primeira ordem:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{(M_z - M_0)}{T_1} \quad (1.39)$$

onde o parâmetro T_1 é denominado tempo de relaxação longitudinal. A integração da Eq.1.39, usando a condição inicial $M_z(0)=0$, fornece a dependência temporal de M_z :

$$\frac{M_z(t)}{M_0} = 1 - \text{Exp}\left[-\frac{t}{T_1}\right] \quad (1.40)$$

Microscopicamente, o processo da relaxação longitudinal é descrito da seguinte forma: Após o pulso de R.F., o sistema de spins nucleares ($I=1/2$) absorveu energia e ocorreram transições para o estado de maior energia, $|\beta\rangle$. Durante a relaxação longitudinal, o sistema de spins deve retornar à distribuição de Boltzmann (Eq.1.34), ocorrendo transições onde o sistema cede energia para as vizinhanças. Desta forma, ocorre um aumento na

temperatura das vizinhanças que, por ser extremamente pequeno, não pode ser detectado. A relaxação longitudinal é então acompanhada pela medida da variação temporal da componente $M_z(t)$, de onde se obtém o tempo de relaxação longitudinal T_1 .

Na relaxação transversal considera-se as componentes no plano $x'y'$ (M_x e M_y) do vetor magnetização, em um sistema de coordenadas girantes. Vamos assumir que após um pulso R.F. de 90° , a magnetização esteja no eixo y' . Nesse caso, o valor de M_y é máximo. Durante a relaxação transversal, o valor desta componente decresce até o valor zero (vide Fig.1.7.f.), de acordo com a equação diferencial de primeira ordem:

$$\frac{dM_{y'}}{dt} = -\frac{M_{y'}}{T_2} \quad (1.41)$$

onde o parâmetro T_2 é denominado tempo de relaxação transversal. A integração da Eq.1.41, usando a condição inicial $M_y(0)=M_0$, fornece o decaimento exponencial da componente M_y com o tempo:

$$\frac{M_{y'}(t)}{M_0} = \text{Exp}\left[-\frac{t}{T_2}\right] \quad (1.42)$$

Microscopicamente, a relaxação transversal caracteriza-se pela perda de coerência de fase dos momentos magnéticos nucleares, no plano $x'y'$, correspondendo a um aumento na entropia do sistema. Portanto, a relaxação transversal é fundamentalmente diferente da relaxação longitudinal.

A largura de um sinal de RMN, de forma lorentziana, depende do valor de T_2 . Considerando um campo magnético externo homogêneo, a largura à meia-altura $\Delta\nu_{1/2}$ do sinal de RMN será dada por:

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \quad (1.43)$$

Na prática, a falta de homogeneidade do campo magnético externo provoca um alargamento adicional no sinal de RMN. Por isso, a medida da largura do sinal de RMN não se constitui em uma medida direta e confiável de T_2 .

1.3.2. O método da inversão-recuperação, para medir T_1

Um dos métodos mais utilizados para a medida de T_1 é o método da inversão-recuperação [100,101]. Este consiste na seqüência $[180^\circ - \tau - 90^\circ]$ de pulsos de R.F., ilustrada na Fig.1.8.a. Primeiramente, um pulso de R.F. de 180° inverte o vetor magnetização, de intensidade inicial M_0 , colocando-o na direção $-z$ (vide Fig.1.8.b). A seguir, a relaxação longitudinal começa a ocorrer (vide Fig.1.8.c), fazendo com que a componente M_z , de intensidade $-M_0$ aumente, passando pelo zero ($M_z=0$) e retornando ao seu valor de equilíbrio M_0 . A integração da Eq.1.39, usando a condição inicial $M_z(0) = -M_0$, fornece o crescimento exponencial da componente M_z com o tempo, nesse experimento:

$$\frac{M_z(t)}{M_0} = 1 - 2 \cdot \text{Exp}\left[-\frac{t}{T_1}\right] \quad (1.44)$$

Se τ segundos após o pulso de 180° , for aplicado um outro pulso de 90° , a magnetização será girada para o plano $x'y'$, digamos, no sentido $-y'$ (vide Fig.1.8.d). Um sinal de RMN pode então ser medido, sendo sua intensidade proporcional a $M_z(\tau)$. Após a medida, deve-se esperar um tempo suficiente para a magnetização retornar ao valor de equilíbrio, antes de se aplicar um novo pulso de 180° . A Eq.1.40 pode ser usada para calcular um tempo de espera conveniente. Por exemplo, para um tempo de espera $t = 3 \cdot T_1$, tem-se que $(M_z / M_0) \approx 0,95$ e para um tempo de espera $t = 5 \cdot T_1$, tem-se que $(M_z / M_0) \approx 0,99$.

A Fig.1.9 mostra resultados de um experimento hipotético, onde a intensidade do sinal de RMN, medida no tempo τ , é colocada em um gráfico, em função do tempo τ , considerando um caso em que o tempo de relaxação seja $T_1=1\text{s}$. Os pontos descrevem a curva de crescimento exponencial dada pela Eq.1.44. Nesse gráfico, a intensidade do sinal de RMN é zero quando $\tau = (\ln 2)T_1 \approx (0,693)T_1$, resultado que pode ser derivado a partir da Eq.1.44. Contudo, esse ponto deve ser utilizado apenas para estimar T_1 , pois somente um ponto não pode fornecer um valor preciso de T_1 . Em um experimento real, obtém-se um gráfico semelhante ao da Fig.1.9. A partir de uma regressão não-linear dos pontos experimentais, obtém-se o valor de T_1 que, de acordo com a Eq.1.44, melhor os descreve.

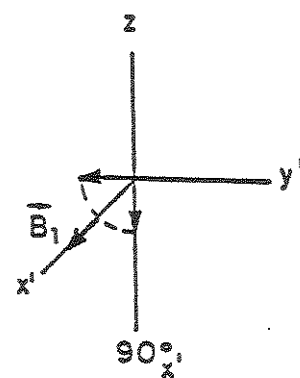
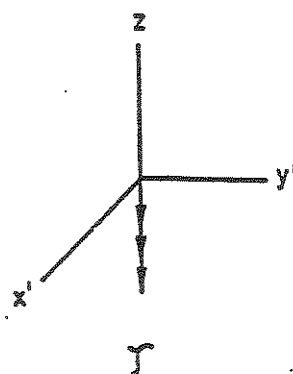
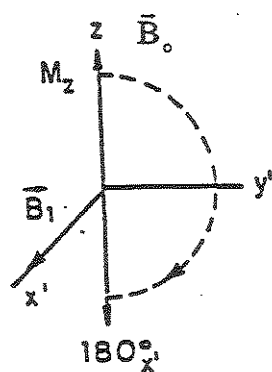
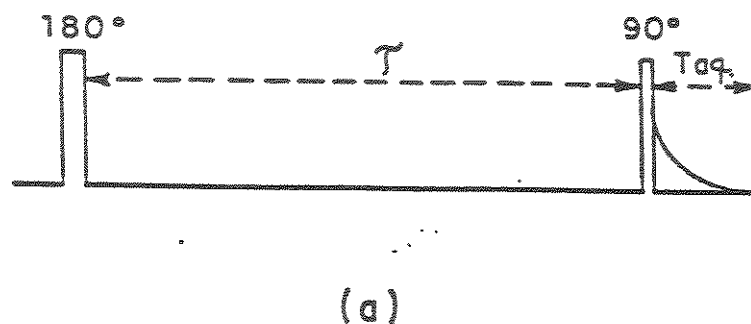


Figura 1.8. (a) A seqüência $[180^\circ - \tau - 90^\circ]$ de pulsos R.F. utilizada no experimento de inversão-recuperação para a medida de T_1 ; (b) Efeito do pulso R.F. de 180° sobre a magnetização; (c) Relaxação longitudinal durante o tempo τ ; (d) Efeito do pulso R.F. de 90° sobre a magnetização, após o tempo τ .

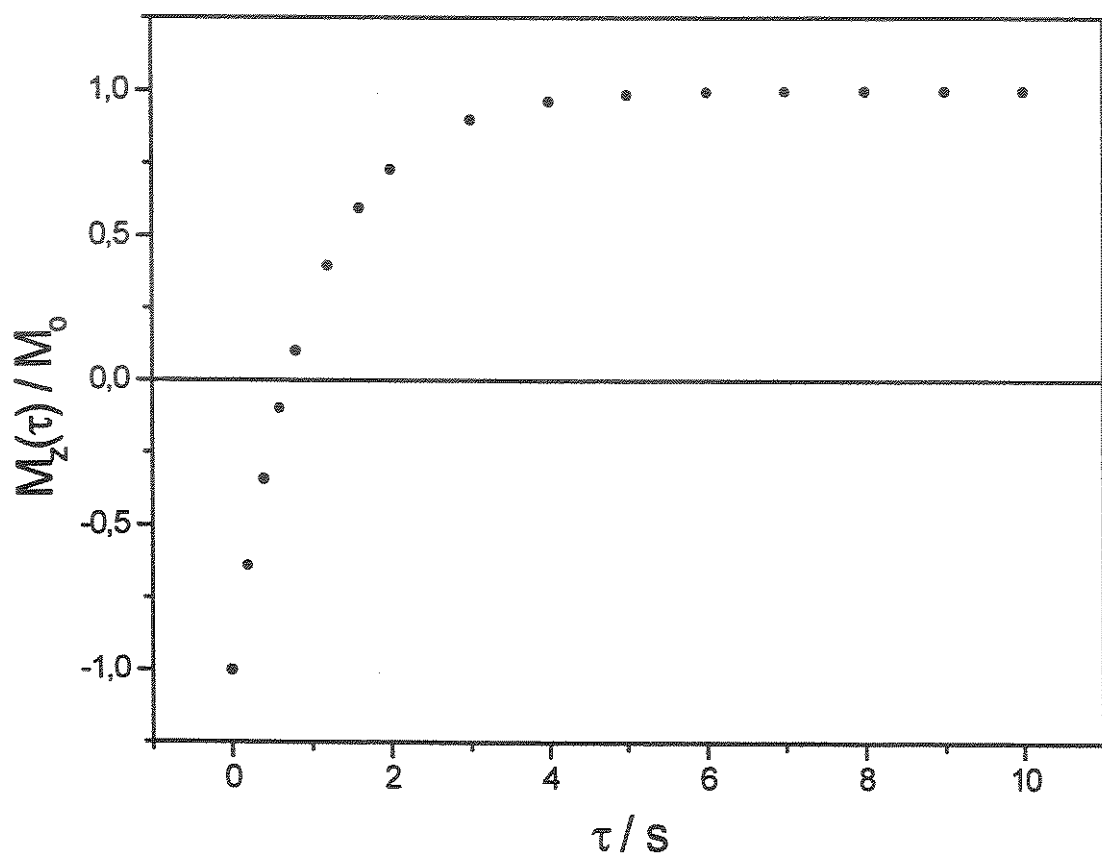


Figura 1.9. Variação da intensidade do sinal de RMN com o tempo τ , em um experimento hipotético de inversão recuperação ($180^\circ\text{--}\tau\text{--}90^\circ$), para um caso em que $T_1 = 1\text{s}$. Os pontos descrevem a curva exponencial dada pela Eq.1.44. A Intensidade do sinal de RMN é zero quando $\tau = (\ln 2)T_1 \approx (0,693)T_1$.

1.3.3. Mecanismos de relaxação e movimentos moleculares

A relaxação de spin nuclear consiste em transições, entre os estados de spin nuclear, estimuladas por campos magnéticos (ou elétricos, para núcleos quadrupolares) locais com uma dependência temporal periódica, a frequências apropriadas. Os movimentos moleculares são os responsáveis por esses campos locais com flutuação temporal. Estes campos flutuantes podem ser resolvidos, por análise de Fourier, em várias componentes que oscilam a diferentes frequências, refletindo a vasta gama de frequências dos movimentos moleculares. Assim, uma condição essencial para que ocorra a relaxação é que os movimentos moleculares ocorram dentro de uma escala temporal adequada. Para a ressonância magnética nuclear (RMN), esta escala temporal é definida pela frequência de Larmor ν_0 (vide Eq.1.11) que, nos equipamentos atuais, é da ordem de 10^7 – 10^8 s⁻¹. Em líquidos, os movimentos brownianos translacionais e rotacionais das moléculas são muito importantes para a relaxação de spin nuclear. Contudo, os movimentos vibracionais das moléculas não são eficientes para a relaxação em líquidos, visto que são muito rápidos em relação a $1/\nu_0$. [99]

Pode-se expressar um campo magnético local $\vec{h}$, dependente do tempo, pelas suas componentes cartesianas (h_x , h_y , h_z), em um sistema de coordenadas cujos eixos x' e y' giram à volta de z , com a frequência de Larmor (ν_0), denominado referencial rotativo:

$$\vec{h} = h_x \hat{i} + h_y \hat{j} + h_z \hat{k} \quad (1.45)$$

onde $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$ são os vetores unitários, respectivamente nas direções x', y', z . No referencial rotativo (x', y', z), as componentes do campo local $\vec{h}$ são estáticas, isto é, não dependem do tempo. Entretanto, no referencial do laboratório (x, y, z) as componentes h_x , h_y giram à volta do eixo z , apresentando portanto dependência temporal. A componente h_z é estática em ambos os referenciais.

A seguir, será demonstrado que os movimentos moleculares importantes para a relaxação de spins nucleares ocorrem às frequências ν_0 , $2\nu_0$ e zero. Supondo que o campo magnético externo $\vec{B}_0$ esteja definido com o eixo z do laboratório, então $h_z \hat{k}$ é paralelo a

$\vec{B}_0$, enquanto que $h_x \hat{i}$ e $h_y \hat{j}$ são perpendiculares ao campo. Se o vetor magnetização $\vec{M}$, do sistema de spins nucleares, for deslocado de sua posição de equilíbrio, terá então componentes (M_x e M_y) no plano $x'y'$. Para ocorrer a relaxação, o campo local $\vec{h}$ terá de exercer um torque sobre $\vec{M}$, dado pelo seguinte produto vetorial:

$$(\vec{h} \times \vec{M})_{\text{rot.}} = (h_y M_z - h_z M_y) \cdot \hat{i} + (h_z M_x - h_x M_z) \cdot \hat{j} + (h_x M_y - h_y M_x) \cdot \hat{k} \quad (1.46)$$

onde o índice rot. indica que o torque é considerado no referencial rotativo.

Na Eq.1.46, pode ser visto que, no referencial rotativo, a componente h_x causa a relaxação de M_y e M_z , enquanto que a componente h_y causa a relaxação de M_x e M_z . Portanto, as componentes h_x e h_y são ativas em ambos os processos de relaxação, longitudinal (T_1) e transversal (T_2). No entanto, a componente h_z interage apenas com M_x e M_y , sendo ativa apenas na relaxação transversal (T_2).

Visto que a componente h_z do campo local é estática tanto no referencial rotativo, quanto no referencial do laboratório, há uma contribuição à frequência zero para a relaxação transversal (T_2), denominada contribuição adiabática, ou secular. Nesta, não há troca de energia do sistema de spins nucleares com as vizinhanças, mas apenas alterações no valor de $\vec{B}_0$, causando modulação da interação de Zeeman e da largura do sinal de RMN. É esta contribuição à frequência nula que faz com que T_1 nunca seja inferior a T_2 .

As componentes (M_x e M_y) do campo local $\vec{h}$, perpendiculares ao eixo z , que oscilam à frequência de Larmor (ν_0) no referencial do laboratório, induzem transições entre os níveis de energia de spin nuclear, originando uma contribuição não-adiabática, ou não-secular, para as relaxações longitudinal (T_1) e transversal (T_2). A contribuição para T_1 resulta da alteração das populações dos níveis de energia, provocada pelas transições de spin nuclear. A contribuição para T_2 resulta da redução dos tempos de vida dos estados de spin nucleares envolvidos na transição, o que aumenta a incerteza das suas energias. Existe também uma contribuição para T_1 e T_2 à frequência $2\nu_0$, resultante de um efeito Doppler molecular.

Vários tipos de interação são capazes de originar campos flutuantes na posição do núcleo, constituindo mecanismos possíveis para a relaxação de spins nucleares. Estas incluem a interação da anisotropia do deslocamento químico (ADQ), a interação dipolar (DD), a interação de acoplamento escalar (AE), a interação spin-rotação (SR) e a interação quadrupolar (Q). Uma vez que a velocidade de relaxação, dada por $1/T_1$ (ou $1/T_2$), é aditiva, pode-se escrever:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1(\text{ADQ})} + \frac{1}{T_1(\text{DD})} + \frac{1}{T_1(\text{AE})} + \frac{1}{T_1(\text{SR})} + \frac{1}{T_1(\text{Q})} \quad (1.47)$$

Uma vez que os processos de relaxação nuclear dependem da existência de movimentos moleculares que geram campos magnéticos flutuantes no tempo ($\bar{h}$), é possível obter informação sobre esses movimentos a partir dos tempos de relaxação medidos experimentalmente. Para isso, faz-se necessário obter relações quantitativas entre os tempos de relaxação (T_1 e T_2) e parâmetros característicos dos movimentos moleculares. Um desses parâmetros, muito utilizado, é o tempo de correlação molecular (τ_c), o qual será definido a seguir.

As flutuações temporais do campo magnético local, de intensidade $h(t)$, são aleatórias e sua média é nula: $\overline{h(t)} = 0$. Nesse caso, pode-se definir uma função $G(\tau)$ denominada função de autocorrelação, dada pela média dos produtos $h(t+\tau) \cdot h(t)$, para um conjunto de spins nucleares, como mostrado na Eq.1.48: [99]

$$G(\tau) = \overline{h(t+\tau) \cdot h(t)} \quad (1.48)$$

Normalmente, assume-se que a função de autocorrelação seja expressa por um decaimento exponencial [102], como mostrado na Eq.1.49:

$$G(\tau) = \overline{h^2(t)} \cdot \text{Exp} \left[-\frac{\tau}{\tau_c} \right] \quad (1.49)$$

onde o parâmetro τ_c é denominado tempo de correlação. Se, por exemplo, $G(\tau)$ decair para zero em um tempo curto, o movimento molecular será caracterizado por um tempo de

correlação τ_c curto, indicando um movimento rápido. Da mesma forma, τ_c longo indica um movimento lento. Em líquidos não muito viscosos, o tempo de correlação molecular (τ_c) apresenta valores típicos da ordem de 10^{-12} – 10^{-11} s.

A transformada de Fourier de $G(\tau)$, conhecida por densidade espectral $J(\omega)$, descreve o espectro de frequências $\omega=2\pi\nu$ das flutuações do campo local $h(t)$.

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) \cdot e^{i\omega\tau} d\tau \quad , \quad i = \sqrt{-1} \quad (1.50)$$

Considerando o decaimento exponencial de $G(\tau)$, dado pela Eq.1.49, a densidade espectral será dada por uma função Lorentziana, como mostrado na Eq.1.51:

$$J(\omega) = \overline{h^2(t)} \cdot \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (1.51)$$

A densidade espectral $J(\omega)$ apresenta um máximo em $\omega=0$, igual a $2 \cdot \overline{h^2(t)} \tau_c$. Quando $\omega \cdot \tau_c \ll 1$, chamada condição de estreitamento extremo, a densidade espectral $J(\omega)$ é constante e igual a $2\overline{h^2(t)}\tau_c$.

A Fig.1.10.a mostra o gráfico da densidade espectral $J(\omega)$ para três casos: (1) τ_c longo ($\omega_0 \cdot \tau_c \gg 1$), correspondendo a movimentos moleculares lentos; (2) τ_c intermediário ($\omega_0 \cdot \tau_c \approx 1$); (3) τ_c curto, correspondendo a movimentos moleculares rápidos ($\omega_0 \cdot \tau_c \ll 1$).

Desde que a densidade espectral $J(\omega)$ expressa a magnitude do campo flutuante local, pode-se concluir que a relaxação será mais eficiente no caso em que a frequência do movimento molecular for comparável à frequência de Larmor ($\omega_0=2\pi\nu_0$). Pela Fig.1.10.a, percebe-se que o maior valor de $J(\omega)$ à frequência ω_0 ocorre para o caso de τ_c intermediário ($\omega_0 \cdot \tau_c \approx 1$). Portanto, neste caso o valor de T_1 deve ser mínimo, como mostrado na Fig.1.10.b.

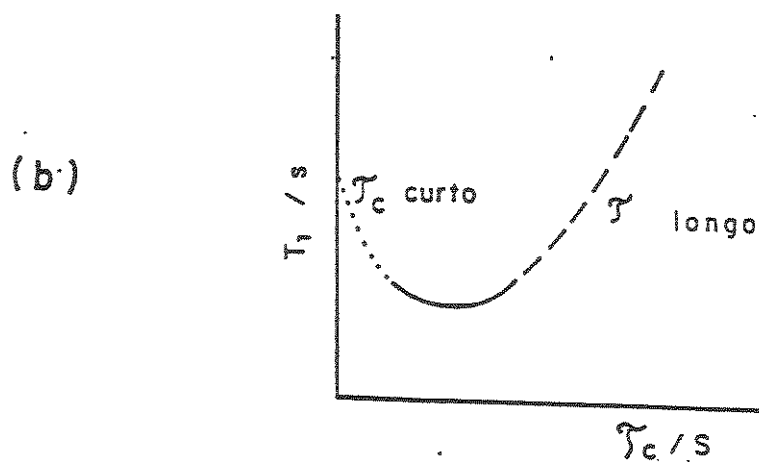
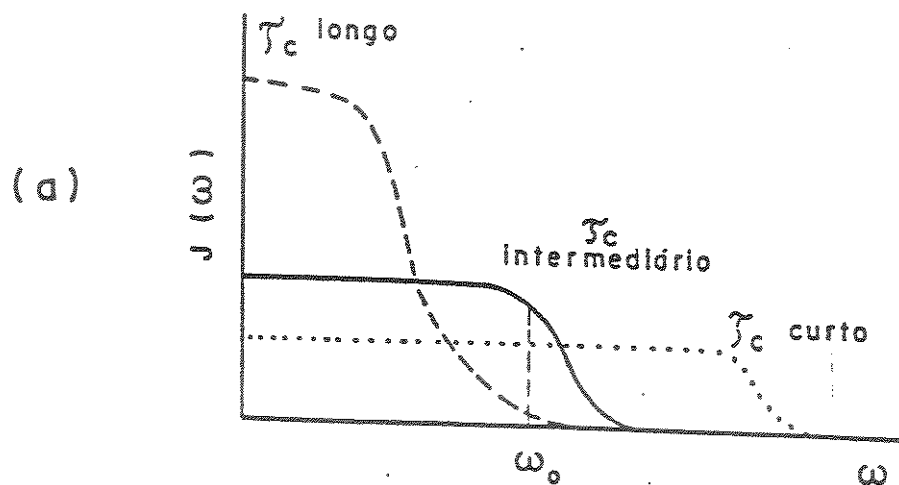


Figura 1.10. (a) Variação da densidade espectral $J(\omega)$ com a frequência $\omega=2\pi\nu$, para tempo de correlação τ_c longo, intermediário e curto. (b) Variação do tempo de relaxação longitudinal (T_1) com o tempo de correlação τ_c . Adaptado da Ref. 99.

1.3.4. Relaxação quadrupolar e anisotropia da difusão rotacional molecular

Quando um núcleo ($I > 1/2$) de momento quadrupolar Q é colocado em um campo magnético intenso $\vec{B}_0$, os níveis de Zeeman nucleares são perturbados pela interação quadrupolar do núcleo com o gradiente de campo elétrico na posição do núcleo. Esta interação quadrupolar, além de originar desdobramentos no espectro de RMN, causa relaxação entre os níveis de Zeeman.

A direção do gradiente de campo elétrico é fixa na molécula. Quando a molécula se reorienta, a energia quadrupolar é modulada com o tempo de correlação molecular τ_c , definido pela Eq.1.49. Este processo constitui um mecanismo eficiente de relaxação de spin nuclear, denominada relaxação quadrupolar, através do qual, energia é transferida do sistema de spins nucleares para o movimento rotacional da molécula. Em geral, o mecanismo quadrupolar predomina na relaxação de núcleos com spin $I > 1/2$.

Shimizu [103] obteve a relação entre o tempo de relaxação longitudinal devido ao mecanismo quadrupolar $T_1(Q)$ e o tempo de correlação τ_c , para uma molécula de simetria esférica, no limite de estreitamento extremo $\omega_0 \cdot \tau_c \ll 1$, dada pela Eq.1.52:

$$\frac{1}{T_1(Q)} = \frac{3\pi^2}{10} \cdot \frac{(2I+3)}{I^2(2I-1)} \cdot \left(1 + \frac{\eta^3}{3}\right) \cdot \chi^2 \cdot \tau_c \quad , \quad \text{simetria esférica} \quad (1.52)$$

onde χ é a constante de acoplamento quadrupolar e η é o parâmetro de assimetria do gradiente de campo elétrico (vide Seção 1.2.4, para definição de χ e η).

O tempo de correlação τ_c está relacionado à difusão molecular. No caso da difusão rotacional browniana de partículas esféricas de raio a , em um meio contínuo de viscosidade η , o coeficiente de difusão rotacional D_R é dado pela equação de Stokes-Einstein:

$$D_R = \frac{kT}{8\pi\eta a^3} \quad , \quad \text{simetria esférica} \quad (1.53)$$

onde k é a constante de Boltzmann e T é temperatura termodinâmica do sistema. Dessa forma, a relação entre o tempo de correlação τ_c e o coeficiente de difusão rotacional D_R é dada pela equação:

$$\tau_c = \frac{1}{6D_R}, \quad \text{simetria esférica.} \quad (1.54)$$

A Eq.1.52 supõe que exista apenas um tempo de correlação τ_c para a molécula, situação que só se aplica a moléculas rígidas de simetria esférica. Moléculas sem simetria esférica executam rotações anisotrópicas, ou seja, giram com velocidades diferentes em torno de cada um dos três eixos moleculares (x,y,z). Por isso, a rotação deve ser descrita por um tensor de segunda ordem, denominado tensor de difusão rotacional $\tilde{D}$, que no sistema de eixos principais é dado por:

$$\tilde{D} = \begin{pmatrix} D_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & D_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & D_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.55)$$

onde os elementos principais D_{xx} , D_{yy} e D_{zz} são os coeficientes de difusão rotacional em torno dos eixos moleculares x, y e z, respectivamente. Estes elementos relacionam-se com os tempos de correlação dos eixos principais moleculares, através da equação:

$$\tau_{c,x} = \frac{1}{6D_{xx}}, \quad \tau_{c,y} = \frac{1}{6D_{yy}}, \quad \tau_{c,z} = \frac{1}{6D_{zz}} \quad (1.56)$$

Huntress [104] derivou a relação entre $T_1(Q)$ e os coeficientes de difusão rotacionais para moléculas não-esféricas. Nesse caso, a equação para $T_1(Q)$ assume a forma:

$$\frac{1}{T_1(Q)} = \frac{3\pi^2}{10} \cdot \frac{(2I+3)}{I^2(2I-1)} \cdot \left(1 + \frac{\eta^3}{3}\right) \cdot \chi^2 \cdot \tau_{c,ef.} \quad (1.57)$$

onde se utiliza um tempo de correlação efetivo $\tau_{c,ef.}$, o qual é função dos elementos principais (D_{xx} , D_{yy} e D_{zz}) do tensor de difusão rotacional.

Consideremos o caso de moléculas com simetria cilíndrica. Estas possuem dois coeficientes de difusão rotacionais independentes: (1) $D_{//}$, o coeficiente de difusão rotacional do eixo de simetria; (2) $D_{\perp}$, o coeficiente de difusão rotacional de um eixo perpendicular ao eixo de simetria. Neste caso, segundo Woessner [105,106], $\tau_{c,ef.}$ é dado por:

$$\tau_{c,ef.} = \left[\frac{(3 \cos^2 \theta - 1)^2}{24D_{\perp}} + \frac{3 \sin^2 \theta \cos^2 \theta}{5D_{\perp} + D_{//}} + \frac{3 \sin^4 \theta}{8D_{\perp} + 16D_{//}} \right], \quad \text{simetria cilíndrica} \quad (1.58)$$

onde θ é o ângulo entre o eixo de simetria da molécula e o eixo principal z do tensor de gradiente de campo elétrico na posição do núcleo.

A medida de $T_1(Q)$ para dois núcleos quadrupolares de uma mesma molécula, com θ diferentes e χ conhecidos fornece duas equações (Eq.1.57) e duas incógnitas: $D_{//}$ e $D_{\perp}$ que podem então ser determinadas. Bopp [107] efetuou medidas de $T_1(Q)$ de deutério (2H) e de nitrogênio-14 (^{14}N) para a acetonitrila- d_3 (CD_3CN) líquida a 25°C, obtendo os valores: $T_1(^2H)=6,2\pm0,3s$ e $T_1(^{14}N)=3,9\pm0,4ms$. Através da Eq.1.55, utilizando $\chi(^2H)=160kHz$ [108] e $\chi(^{14}N)=3,7MHz$ [109] e conhecendo a geometria da molécula, pode-se obter os coeficientes de difusão translacionais para a acetonitrila perdeuterada líquida a 25°C: $D_{//}=1,2\times10^{12} s^{-1}$ e $D_{\perp}=1,35\times10^{11} s^{-1}$. Este resultado mostrou que a rotação da acetonitrila na fase líquida é anisotrópica.

A relação entre $T_1(Q)$ e os coeficientes de difusão rotacionais D_{xx} , D_{yy} e D_{zz} para um rotor assimétrico pode ser encontrada na literatura [104]. Para se determinar os valores de D_{xx} , D_{yy} e D_{zz} , é necessário medir pelo menos três valores diferentes de $T_1(Q)$, o que nem sempre isto é possível. Entretanto, para moléculas pequenas, pode-se interpretar os valores de $T_1(Q)$ de uma forma semi-quantitativa, em termos da anisotropia da difusão rotacional molecular. Esse é o caso de uma molécula de benzeno monossustituída (C_6D_6X), ilustrada na Fig.1.11., onde há somente dois valores diferentes de $T_1(Q)$ para os deutérios do anel aromático: $T_1(orto)=T_1(meta)$ e $T_1(para)$.

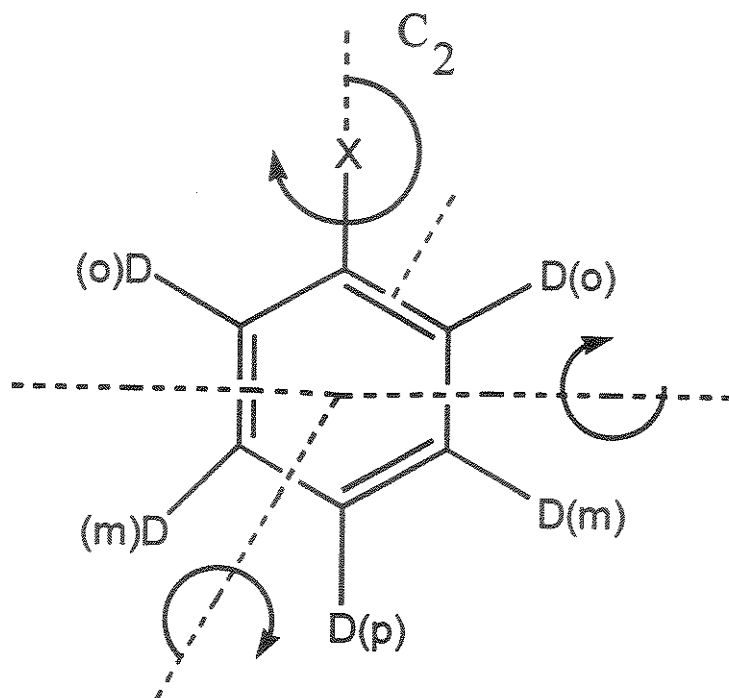


Figura 1.11. Eixos principais de rotação de uma molécula de benzeno perdeuterado monossustituído (C_6D_6X), indicando os deutérios $D_{(o)}$, $D_{(m)}$ e $D_{(p)}$, nas posições *orto*, *meta* e *para*, respectivamente. ($D \equiv {}^2H$)

Apesar de haver um número insuficiente de tempos de relaxação $T_1(Q)$ de deutério (2H) para determinar os três coeficientes de difusão rotacionais D_{xx} , D_{yy} e D_{zz} da molécula de benzeno monossustituído, a razão (α) entre $T_1(\text{orto ou meta})$ e $T_1(\text{para})$ dos deutérios do anel aromático, reflete a anisotropia do movimento rotacional da molécula:

$$\alpha = \frac{T_1(\text{orto, meta})}{T_1(\text{para})}, \quad \text{benzenos monossustituídos} \quad (1.59)$$

1.4. DIFUSÃO TRANSLACIONAL MOLECULAR MEDIDA POR RMN

1.4.1. Difusão molecular translacional

A difusão molecular consiste nos movimentos aleatórios (brownianos) das moléculas, devidos à energia térmica do sistema. Na difusão, as moléculas possuem uma distribuição aleatória de velocidades. [110,111]

Verifica-se experimentalmente que a probabilidade $p(x,t)dx$ de uma molécula, inicialmente na posição x , ter se deslocado para uma nova posição $x+dx$, bem próxima da inicial, após o tempo t , é dada pela Eq.1.60:

$$p(x,t)dx = \left(\frac{1}{4\pi Dt} \right)^{\frac{1}{2}} \text{Exp} \left(\frac{-x^2}{4Dt} \right) dx \quad (1.60)$$

onde D é o coeficiente de difusão translacional da molécula. Valores típicos de coeficientes de difusão em líquidos, a temperaturas moderadas (25-30°C), vão desde $10^{-12} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (polímeros de alta massa molar, em solução) até $10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (moléculas pequenas, em soluções pouco viscosas). [116]

O valor do coeficiente de difusão obtido experimentalmente depende da temperatura, da pressão e da composição da solução. Além disso, há mais de uma maneira de se definir a medida de coeficiente de difusão. Em uma solução binária A/B pode-se acompanhar a difusão dos componentes sob um gradiente de concentração, medindo-se o chamado coeficiente de difusão mútuo: $D_{AB}=D_{BA}$. Considerando uma solução sem gradientes térmicos ou de concentração, pode-se acompanhar a difusão de moléculas isotopicamente marcadas de um dos componentes e medir o chamado coeficiente de difusão de traçador D^* . Para uma substância pura, o valor medido de D^* é chamado de coeficiente de autodifusão (do inglês, "Self-diffusion coefficient"). Como será visto mais adiante, através de técnicas de RMN, podem-se medir coeficientes de difusão de traçadores e coeficientes de autodifusão em líquidos.

Em um sistema isotrópico e sem gradientes térmicos ou de concentração, o deslocamento médio $\langle x \rangle$, em uma direção arbitrária x , de uma molécula que se difunde durante o tempo t é zero, já que é igualmente provável o deslocamento nos dois sentidos. Contudo, o deslocamento médio quadrático $\langle x^2 \rangle$ não é nulo, podendo ser calculado a partir da Eq.1.60, pela integração de $x^2 p(x,t) dx$, conforme mostrado na Eq.1.61:

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 p(x,t) dx = 2Dt \quad (1.61)$$

O deslocamento de uma molécula na direção x , após o tempo t , pode ser estimado pela raiz quadrada do deslocamento médio quadrático: $x_{rms} = (\langle x^2 \rangle)^{1/2}$. Assim, na água pura a 25°C, após 1h, o deslocamento x_{rms} de uma molécula de H_2O ($D^* = 2,5 \times 10^{-9} m^2 s^{-1}$) será de 4,2mm. [110]

Para partículas esféricas que sejam bem maiores que as moléculas do solvente e que estejam em solução à diluição infinita, p.ex. micelas em solução aquosa próxima da c.m.c., a equação de Stokes-Einstein (Eq.1.62) relaciona o coeficiente de difusão D da partícula com a energia térmica kT (k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura termodinâmica da solução), com a viscosidade η do solvente e com o raio hidrodinâmico r da partícula. [110]

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (1.62)$$

1.4.2. O método dos ecos de spin, para medir difusão molecular

Medidas de coeficientes de difusão por RMN foram feitas desde a descoberta dos ecos de spin por Hahn [112], no início da década de 1950. Naquele trabalho pioneiro, vários efeitos sobre os ecos de spin foram descobertos e corretamente interpretados, em especial o efeito da difusão molecular sobre as amplitudes dos ecos de spin. Em sua forma básica, a técnica de ecos de spin para medir coeficientes de difusão monitora as amplitudes dos ecos de spin, obtidos na presença de um gradiente de campo magnético.

Na seqüência de ecos de spin de Hahn $[90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau - (\text{eco}) -]_n$ (vide Fig.1.12.a) um pulso de radiofrequência (R.F.) de 90° é aplicado ao sistema de spins nucleares, na direção x' de um sistema de coordenadas girantes. Com isso, o vetor magnetização, inicialmente na direção z , gira para o eixo y' , conforme ilustrado na Fig.1.12.b. Durante o tempo τ , a falta de homogeneidade do campo magnético $\vec{B}_0$ provoca a desfocalização da magnetização, no plano $x'y'$ (vide Fig.1.12.c). A aplicação de um novo pulso R.F. de 180° provoca a rotação dos vetores que compõem a magnetização, em torno do eixo x' (vide Fig.1.12.d). Durante um novo tempo τ , ocorre a refocalização da magnetização na direção $-y'$, como ilustrado na Fig.1.12.e. O sinal, então medido, é denominado eco de spin e sua amplitude é atenuada pela relaxação transversal (T_2) e pela difusão molecular.

Na seqüência de ecos de spin de Hahn, a perfeita refocalização do vetor magnetização em $-y'$, τ segundos após o pulso de 180° , só ocorre se cada spin nuclear se mantiver sob a ação de um campo magnético homogêneo, durante o tempo 2τ . Na prática, o campo magnético não é perfeitamente homogêneo e a difusão molecular provoca o movimento dos spins nucleares, através de um gradiente de campo magnético (G). Portanto, a refocalização da magnetização não será perfeita e a amplitude $A(2\tau)$ do eco de spin será reduzida, de acordo com a seguinte equação:

$$\frac{A(2\tau)}{A(0)} = \text{Exp} \left[- \left(\frac{2\tau}{T_2} \right) - \frac{2}{3} \gamma^2 G^2 D \tau^3 \right] \quad (1.63)$$

onde γ é a constante magnetogírica do núcleo e D é o coeficiente de difusão molecular. [99]

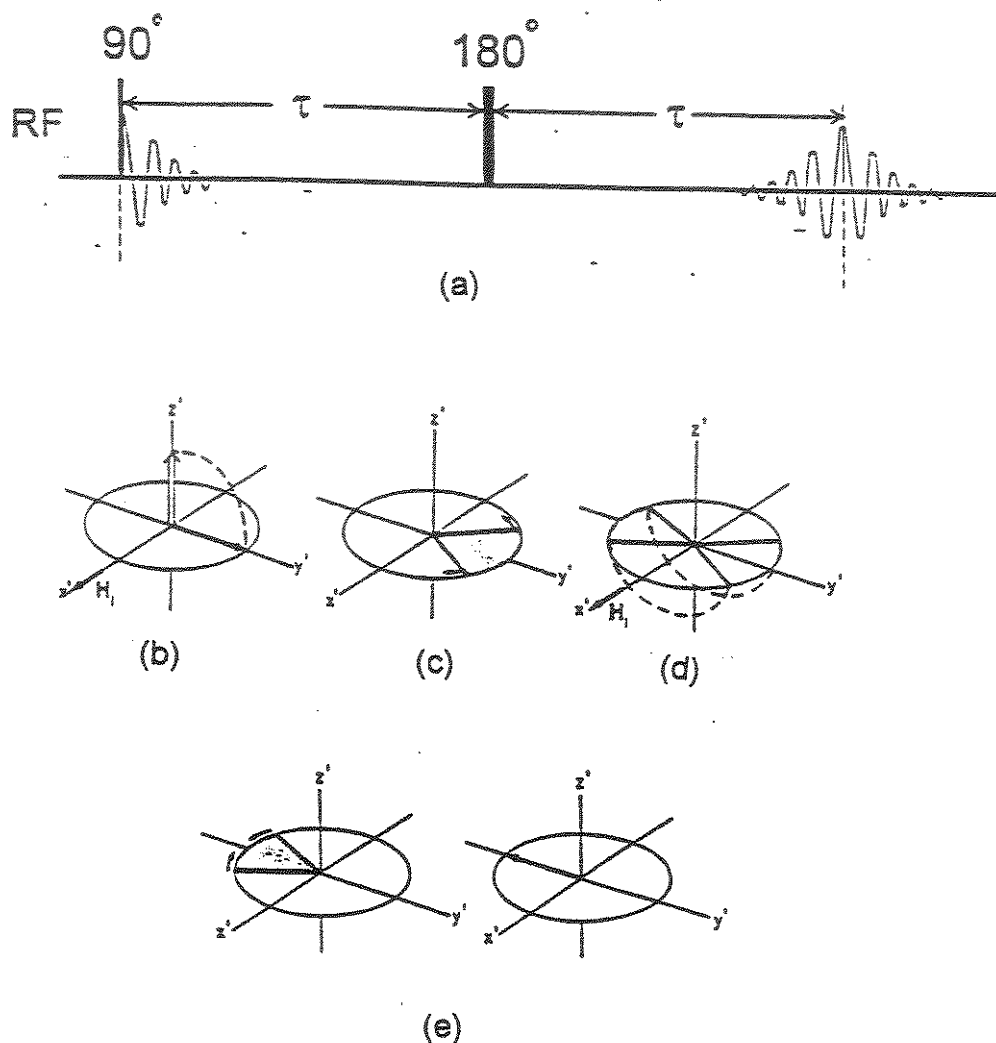


Figura 1.12. (a) Seqüência de ecos de spin de Hahn $[90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau - (\text{eco}) -]_n$; (b) a aplicação de um pulso R.F. de 90° , ao longo do eixo x' , gira a magnetização para o eixo y' ; (c) durante o tempo τ , a magnetização se desfocaliza, devido à falta de homogeneidade no campo magnético externo; (d) a aplicação de um novo pulso R.F. de 180° gira os vetores que compõem a magnetização, em torno do eixo x' ; (e) após o tempo τ , a magnetização se refocaliza na direção $-y$. O sinal então medido é denominado eco de spin e sua intensidade é atenuada pela relaxação longitudinal (T_2) e pela difusão molecular.

A medida da difusão molecular pode ser feita, em princípio, pela seqüência de ecos de spin de Hahn, usando a Eq.1.63. Contudo, na prática é difícil separar os efeitos de atenuação do eco de spin, devidos à relaxação longitudinal (T_2) e à difusão (D). Além disso, após cada aquisição, é necessário esperar entre $3T_1$ e $5T_1$ para o sistema de spins nucleares retornar ao equilíbrio.

A seqüência desenvolvida por Carr e Purcell [113], constitui-se em uma modificação da seqüência de Hahn, de forma que não se precisa esperar o sistema retornar ao equilíbrio. Dessa forma, os experimentos são menos demorados. A contribuição de T_2 para o decaimento da intensidade do eco de spin também é um problema para as medidas de difusão, neste caso. A seqüência de Carr e Purcell pode ser escrita como: $90^\circ - \tau - [180^\circ - \tau - (\text{eco}) - \tau - 180^\circ - \tau - (\text{eco}) -]_n$. Nesse caso, a amplitude $A(t)$ do eco de spin, no tempo t , é dada pela seguinte equação:

$$\frac{A(t)}{A(0)} = \text{Exp}\left[-\frac{t}{T_2}\right] \cdot \text{Exp}\left[-\frac{1}{3}\gamma^2 G^2 D \tau^2 t\right] \quad (1.64)$$

A medida do coeficiente de difusão molecular (D) pode ser feita pela seqüência de Carr e Purcell, mantendo τ constante e variando G. Assim, Carr e Purcell [113] puderam (em 1954) medir, por RMN, o coeficiente de autodifusão da água pura a 25°C , obtendo o valor $(2,5 \pm 0,3) \times 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

1.4.3. Técnicas que utilizam gradientes de campo magnético pulsados

Na prática, a gama de valores de coeficientes de difusão que podem ser medidos usando gradientes de campo magnético estáticos encontra-se limitada. Por exemplo, valores elevados de gradientes devem ser utilizados para medir coeficientes de difusão pequenos, o que provoca um grande alargamento do eco obtido, com conseqüente diminuição da sua amplitude e da razão sinal-ruído, aumentando a dificuldade de detecção. Contudo, o experimento de ecos de spin foi aperfeiçoado significativamente na década de 1960 pela introdução de gradientes pulsados, solucionando os problemas decorrentes do uso de gradientes estáticos. A utilização de gradientes pulsados na determinação de coeficientes de difusão por RMN vem sendo praticada nas últimas quatro décadas. [114,115,116]

A técnica de ecos de spin com gradientes de campo magnético pulsados consiste em uma seqüência de ecos de spin, $90^\circ - \tau - 180^\circ$, onde se aplicam dois pulsos de gradiente, um antes e outro após o pulso RF de 180° (vide Fig.1.13). A intensidade g do pulso de gradiente deve ser muito superior ao gradiente estático g_0 , proveniente da não-homogeneidade do campo magnético B_0 : $g \gg g_0$. A duração δ do pulso de gradiente deve ser curta quando comparada com o tempo τ entre os pulsos RF: $\delta \ll \tau$. Assim, a amplitude do eco será dada pela Eq.1.65:

$$\frac{A(2\tau)}{A(0)} = \text{Exp}\left[-\frac{2\tau}{T_2}\right] \cdot \text{Exp}\left[-D(\gamma g \delta)^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right] \quad (1.65)$$

onde Δ é o intervalo de tempo entre os inícios dos dois pulsos de gradiente consecutivos (vide Fig.1.13). O termo de correção $-\delta/3$ é uma conseqüência da forma retangular dos pulsos de gradiente. As vantagens desta técnica, em relação às que utilizam gradientes estáticos, são duas: (1) O efeito de atenuação do eco, devido à difusão, pode ser separado do efeito devido à relaxação spin-spin T_2 , conduzindo-se o experimento em um intervalo τ fixo, entre os pulsos RF e variando-se a chamada área do pulso de gradiente: $\gamma g \delta$; (2) A detecção do eco de spin é feita sob um campo magnético homogêneo. [116,117]

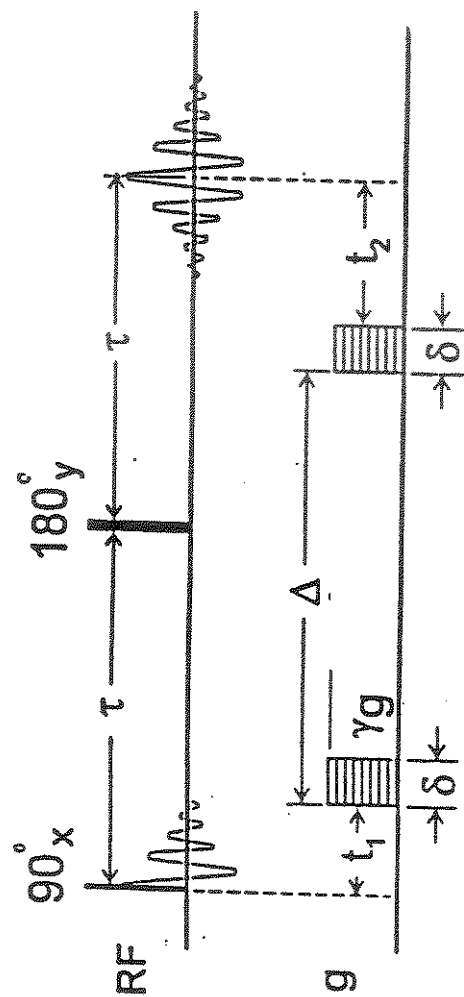


Figura 1.13. Sequência de pulsos para o experimento de ecos de spin com gradientes de campo magnético pulsados (PFGSE).

Uma variação importante da técnica de ecos de spin com gradientes de campo magnético pulsados é a chamada seqüência de ecos de spin estimulados. Esta técnica consiste em uma seqüência de três pulsos RF de 90°, onde é aplicado um pulso de gradiente entre os dois primeiros pulsos RF e um segundo pulso de gradiente após o terceiro pulso RF (vide Fig.1.14). Hahn, em seu trabalho de 1950, já discutia o conceito de ecos estimulados e a sua utilização para medidas de difusão. Até cinco ecos de spin podem resultar de uma seqüência de três pulsos RF de 90°. O conceito importante desta técnica, para as medidas de difusão, é que a atenuação, pela difusão, do primeiro eco - chamado de eco estimulado - compete tanto com a relaxação spin-spin T_2 quanto com a relaxação longitudinal T_1 . Quando ocorre troca química, por exemplo, T_2 pode ser bem menor que T_1 e pode ser mais vantajoso usar a técnica baseada em ecos estimulados. A atenuação do eco estimulado é dada pela Eq.1.66:

$$\frac{A(T+2\tau)}{A(0)} = \frac{1}{2} \cdot \text{Exp}\left[-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{T}{T_1}\right] \cdot \text{Exp}\left[-D(\gamma g \delta)^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right] \quad (1.66)$$

onde T é o tempo entre o segundo e o terceiro pulso RF de 90° (vide Fig.1.14). Da mesma forma que antes, mantendo-se τ e T constantes, consegue-se separar os efeitos de T_1 e T_2 do efeito da difusão, na atenuação do eco. [112,116,117]

Um dos principais problemas do experimento de ecos estimulados são as chamadas "eddy currents", que são correntes elétricas induzidas na amostra, pelo pulso de gradiente de campo magnético, as quais provocam distorções nos sinais de RMN. Qualquer distorção na forma dos sinais leva a erros sérios nas medidas de coeficientes de difusão. Uma forma engenhosa de corrigir este problema consiste em se aplicar os pulsos de gradientes com polaridades invertidas, alternadamente, pois um pulso compensa o efeito do outro.

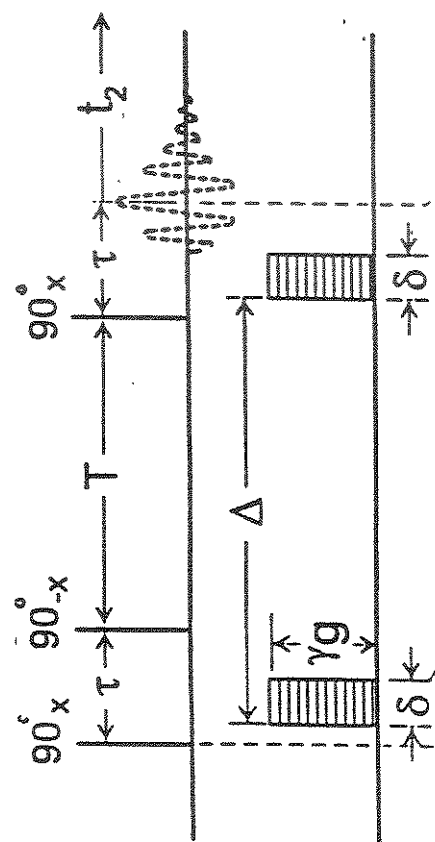


Figura 1.14. Sequência de pulsos para o experimento de ecos de spin estimulados.

A Fig.1.15 mostra a seqüência de pulsos CGSTESL (do Inglês, "Compensated Gradient Stimulated Spin-Lock") [117], a qual faz uso dos pulsos de gradientes com polaridades invertidas. Esta seqüência utiliza uma trava de spin ("spin locking"), de duração τ_{SL} , que corrige as formas das linhas, eliminando as coerências quânticas nulas ("zero quantum coherences"), mas não elimina os efeitos de troca química. Uma outra grande vantagem desta seqüência está na redução da ciclagem de fase, necessária para corrigir distorções de fase dos sinais de RMN. Como esta seqüência baseia-se nos ecos de spin estimulados, o decaimento dos sinais de RMN, neste caso, também é governado pela Eq.1.66.

Com base nas técnicas de ecos de spin com gradientes de campo magnético pulsados, Morris e Johnson Jr. desenvolveram a técnica DOSY (do Inglês, "Diffusion Orded Spectroscopy") [117,118,119,120]. Trata-se de uma técnica de análise por RMN que produz um espectro em duas dimensões: na primeira, obtém-se os deslocamentos químicos e na segunda, os coeficientes de difusão dos diversos componentes presentes em uma mistura. Por isso, esta técnica vem sendo chamada, pelos químicos, de "cromatografia de spins".

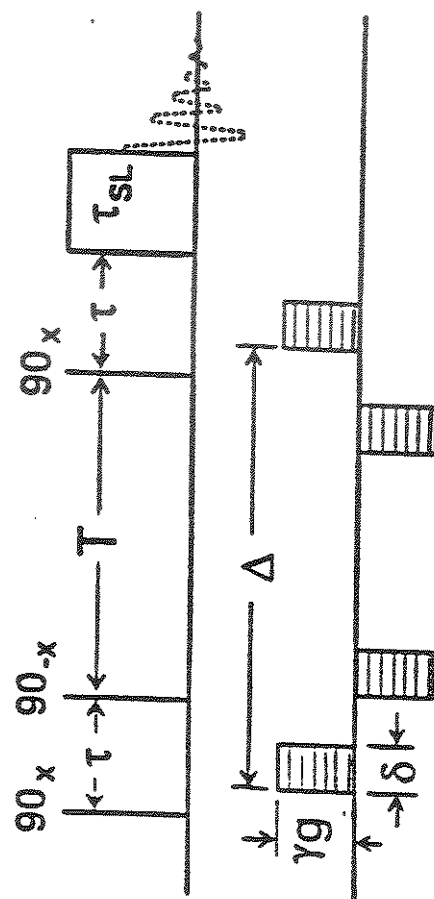


Figura 1.15. Seqüência de pulsos GCSTESL ("Gradient Compensated Stimulated Spin-Lock").

1.5. PARTIÇÃO DE SOLUTOS EM SOLUÇÕES MICELARES

As soluções micelares são microscopicamente heterogêneas, podendo ser divididas em três regiões distintas, conforme ilustrado na Fig.1.16: (1) o interior hidrofóbico da micela, contendo as cadeias hidrocarbônicas do surfatante; (2) a interface micelar, compreendendo a dupla-camada elétrica, com os grupos iônicos e os contra-íons do surfatante; (3) a região aquosa, constituída basicamente pela água e por íons dissolvidos.

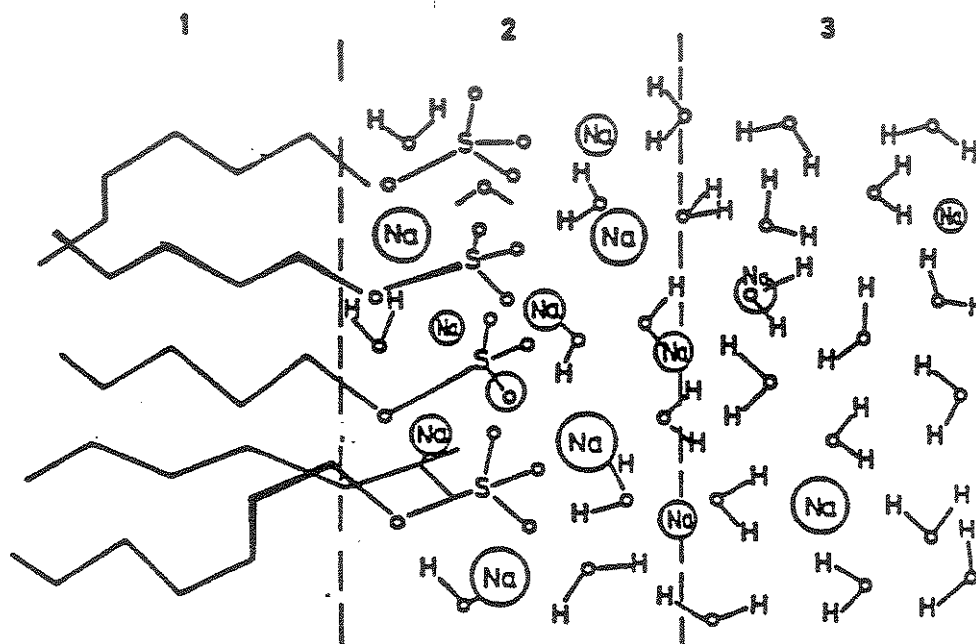


Figura 1.16. Representação das três regiões de uma solução micelar: (1) interior hidrofóbico da micela; (2) interface micelar; (3) região aquosa.

Dois aspectos bastante importantes no estudo das soluções micelares são as questões da solubilização e da localização de solutos. A solubilização refere-se à dissolução de substâncias insolúveis ou pouco solúveis em água, pela adição de um surfatante. O critério mais simples de localização preferencial de um soluto em uma solução micelar é em função de sua solubilidade. Assim, solutos pouco solúveis em água estariam localizados preferencialmente no interior das micelas, enquanto que os mais solúveis permaneceriam ou na região aquosa, ou próximos à interface micelar.

Vários estudos envolvendo solutos neutros e iônicos sugeriram sua localização em função de suas características hidrofóbicas ou hidrofílicas. Estudos com íons, tais como acetato [121], metilamônio [122], metilestanho e metilchumbo [123], mostraram que estes estariam localizados preferencialmente na região aquosa. Por outro lado, estudos com moléculas neutras, tais como benzeno [124], furano [125] e difluorobenzeno [126], mostraram que estas estariam preferencialmente localizadas no interior das micelas.

A previsão da localização preferencial de solutos em soluções micelares, através do critério da solubilidade, torna-se mais difícil se a solubilidade em água não for muito diferente da solubilidade em solução orgânica. Por isso, diferentes métodos têm sido propostos para estimar a partição de moléculas pequenas em soluções micelares. Em um desses métodos, são medidos os coeficientes de difusão moleculares e, assumindo um modelo de dois sítios, determina-se a partição do soluto na solução micelar.

O modelo de dois sítios considera duas situações diferentes para o soluto: (1) no primeiro sítio, o soluto está associado à micela, podendo estar incorporado à micela ou próximo à interface micelar; (2) no segundo sítio, o soluto não está associado à micela, permanecendo na região aquosa. Cada propriedade física medida para o soluto, em solução, representa uma média dos valores devidos ao soluto em cada sítio, ponderada pela fração de moléculas presente em cada sítio.

Assumindo um modelo de dois sítios, o coeficiente de difusão (D_s) de um soluto, medido em solução micelar, pode ser escrito como:

$$D_s = f \cdot D_M + (1 - f) \cdot D_A \quad (1.67)$$

onde D_M e D_A são os coeficientes de difusão do soluto, associado e não-associado, respectivamente. O parâmetro f é a fração de moléculas de soluto associadas às micelas. O coeficiente de difusão D_M pode ser obtido pela medida da difusão da micela, já que o soluto associado acompanha o movimento translacional da mesma. O coeficiente de difusão D_A pode ser estimado através da medida da difusão do soluto em solução aquosa não-micelar. A partir dos valores de D_S , D_M e D_A , o valor de f pode ser encontrado.

Burkey e colaboradores [127] realizaram um estudo sobre a partição de moléculas neutras em soluções aquosas micelares, com o surfatante dodecilssulfato de sódio. A partição foi determinada experimentalmente através de medidas de coeficientes de difusão translacionais, feitas com o auxílio da técnica da dispersão de Taylor [128,129,130,131]. Eles obtiveram, dentre outros: $f=0,64\pm0,02$ para o benzeno, $f=0,895\pm0,09$ para o naftaleno e $f=1$ para o antraceno, mostrando a contribuição do efeito hidrofóbico na associação desses compostos aromáticos com as micelas.

Medidas de coeficientes de difusão por ressonância magnética nuclear (RMN) foram realizadas para uma série de compostos orgânicos, tais como aromáticos, álcoois, ésteres e cetonas, em soluções micelares contendo os surfatantes dodecilssulfato, dodecanoato, octilbenzenossulfonato e dodeciltrimetilamônio [132,133,134,135]. A partir destas medidas, pode-se determinar a partição dos solutos nas soluções.

Outras técnicas foram usadas para investigar vários aspectos da solubilização em soluções micelares, tais como a diálise de semi-equilíbrio, a relaxação ultrassônica, a difusão de moléculas marcadas isotopicamente e a condutância elétrica. A seguir são discutidos alguns trabalhos da literatura, envolvendo essas técnicas.

Medidas de diálise de semi-equilíbrio [136] foram usadas para estimar a localização e a associação do íon benzoato em micelas de cloreto de hexadecilpiridínio. A partir dos resultados obtidos, foi concluído que o íon benzoato solubiliza-se da mesma maneira que moléculas neutras, como fenol e ácidos carboxílicos, com a cabeça polar na região interfacial e a parte aromática na região hidrofóbica da micela.

Estudos de relaxação ultrassônica permitem calcular a compressibilidade adiabática molar aparente, a partir das medidas de velocidade ultrassônica e de densidade. A compressibilidade observada para a solução micelar depende da compressibilidade das

regiões das cadeias hidrocarbônicas, das interações entre as cabeças dos surfatantes, da associação dos contra-íons e da quantidade de água na região interfacial. Portanto, a solubilização de um soluto modifica a compressibilidade da região onde ele estiver localizado. Esse método foi utilizado [137] para medir a partição de um soluto no agregado micelar.

A solubilização do fenol e do benzeno, em micelas catiônicas de brometo de decilamônio foi estudada através de técnicas de difusão de moléculas isotopicamente marcadas, de condutância elétrica e de absorção no ultravioleta [138]. Foram obtidas informações sobre a localização e número de moléculas de surfatantes agregados na micela. Os resultados indicaram que o benzeno é solubilizado predominantemente dentro da micela, enquanto que o fenol está distribuído entre a região interfacial e a aquosa.

Estudos de RMN por relaxação paramagnética também foram utilizados em trabalhos sobre solubilização. Dependendo da região onde se localiza um íon paramagnético, este pode ter maior ou menor influência nos tempos de relaxação das moléculas que interagem com ele. Esta técnica foi aplicada, por exemplo, para medir o coeficiente de difusão de solutos em sistemas micelares [139] e para estimar a localização de pequenos álcoois alifáticos [140].

A solubilização de solutos também foi estudada através dos graus de ordem, que descrevem a orientação parcial do soluto em uma mesofase (vide seção 1.1.3). A seguir são discutidos alguns trabalhos da literatura, envolvendo esta técnica.

Em um estudo realizado por Diehl e Tracey [141], em mesofase liotrópica N_d contendo o surfatante decilssulfato de sódio (SDeS), por RMN de 2H , foi proposto que o cátion anilínio encontra-se incorporado à estrutura micelar. Esta conclusão foi feita, mediante a proximidade do valor obtido para o grau de ordem do eixo de simetria C_2 do anilínio ($S_{C_2}=0,1528$) com o valor obtido para o grau de ordem ao longo do segmento rígido metilênico ($-CD_2-$) da cadeia hidrocarbônica do SDeS ($S_{ch}=0,1613$) na posição alfa, ou seja, próximo da interface micelar.

Lee e Reeves [142] estudaram, por RMN de 1H , o ânion *p*-nitrobenzoato e seu ácido conjugado, em mesofases liotrópicas N_d contendo o surfatante catiônico cloreto de decilamônio e em mesofases contendo o surfatante aniônico decilssulfato de cézio. A análise

da função de probabilidade $P(\theta, \phi)$ – vide final da seção 1.1.3 – indicou que a orientação mais provável do íon *p*-nitrobenzoato é com o eixo de simetria C_2 perpendicular à interface micelar. Foi observado um maior grau de ordem do eixo C_2 do ânion *p*-nitrobenzoato em mesofase catiônica, refletindo a interação eletrostática favorável, entre o ânion e a interface micelar. Quando o pH do meio foi variado, não se verificou influência significativa sobre o grau de ordem do eixo C_2 nas mesofases catiônicas, mostrando que não há forças de orientação preferenciais na interface positiva, ou seja, a carga do soluto tem pouca influência sobre a sua orientação. Nas mesofases aniônicas, foi observado um aumento significativo do grau de ordem do eixo C_2 , em pH baixo. Nesse caso, o aumento pôde ser associado à remoção da carga negativa quando o ânion é protonado, o que diminui a repulsão eletrostática com os grupos sulfato do surfatante aniônico.

Long Jr e Goldstein [143] mediram espectros de RMN de ^1H , à frequência de 90MHz e à temperatura de 302K, para uma série de benzenos monossustituídos e fenóis *para*-sustituídos, em mesofases liotrópicas contendo o surfatante laurato de potássio. Os espectros foram analisados e os respectivos graus de ordem, calculados. Todas as moléculas estudadas eram neutras. Foi concluído que a orientação mais provável do eixo C_2 dessas moléculas aromáticas coincide com a do eixo ao longo da cadeia hidrocarbônica do surfatante. Estudou-se o efeito da ionização do grupo fenólico e foi verificado que este afetava a orientação dos fenóis *para*-sustituídos na mesofase. Verificou-se que os compostos aromáticos capazes de estabelecer ligações de hidrogênio apresentaram-se mais orientados na mesofase.

Na década de 1990, pode-se destacar os trabalhos de Weiss-Lopes e colaboradores [144,145,146,147] sobre a solubilização, a localização e a orientação parcial de compostos aromáticos dissolvidos em mesofases liotrópicas nemáticas.

2. OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a influência dos efeitos eletrostáticos e hidrofóbicos sobre a orientação e a partição de íons aromáticos, em cristais líquidos liotrópicos N_d e em soluções micelares isotrópicas, utilizando a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). Trata-se de um estudo fundamental, uma contribuição para a Química de colóides e de superfícies, cujos resultados podem vir a ser relevantes em ciências aplicadas como, por exemplo, nas investigações sobre as interações entre fármacos e membranas com estrutura de bicamada de surfatante.

Serão estudados os íons aromáticos benzoato, benzenossulfonato, anilínio e *p*-toluenossulfonato em sistemas micelares contendo os surfatantes dodecanoato (Laurato) de potássio, decilssulfato de sódio (SDeS), brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB) e cloreto de decilamônio (DACI). Pretende-se obter informações concernentes:

1. à orientação parcial dos íons aromáticos dissolvidos em cristais líquidos liotrópicos N_d , medida através dos graus de ordem (S_{xx} , S_{yy} e S_{zz}) de seus eixos moleculares, obtidos pela análise de seus respectivos espectros de RMN de hidrogênio (1H);
2. a mudanças na anisotropia da difusão rotacional dos íons aromáticos perdeuterados, devidas às suas interações com as micelas, em cristais líquidos liotrópicos N_d , medidas pela razão α dos tempos de relaxação longitudinais de deutério (2H):
$$\alpha = T_1(\text{orto,meta}) / T_1(\text{para});$$
3. à partição dos íons aromáticos em soluções micelares isotrópicas, adotando um modelo simplificado de dois sítios, estimada através de medidas de coeficientes de difusão translacionais dos íons aromáticos e das micelas, pela técnica DOSY ("Diffusion Ordered Spectroscopy"). No caso do *p*-toluenossulfonato, apenas estas medidas serão efetuadas.

Além disso, pretende-se medir a constante de acoplamento quadrupolar χ para os deutérios aromáticos dos íons perdeuterados, parcialmente orientados em cristais líquidos liotrópicos N_d , a partir da análise de seus respectivos espectros de RMN de deutério (2H).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E METODOLOGIA

3.1. OBTENÇÃO E PURIFICAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS UTILIZADAS

Os sais benzoato de sódio, benzenossulfonato de sódio, *p*-toluenossulfonato de sódio, benzoato de potássio e benzenossulfonato de potássio foram preparados pela neutralização dos ácidos benzóico (Labsynth, P.A. – ACS), benzenossulfônico (Eastman Kodak) e *p*-toluenossulfônico (Eastman Kodak), respectivamente, com hidróxido de sódio (Merck, P.A. – ACS) e hidróxido de potássio (Fischer, P.A. – ACS), recristalizados a partir de etanol e secados sob vácuo, por 48h. De forma similar, os sais brometo de anilínio, cloreto de anilínio e sulfato de anilínio foram preparados pela neutralização da anilina (Analar) – previamente destilada à temperatura de 458K (1atm) – com ácido bromídrico (Vetec, 48%), clorídrico (Merck, 37%) e sulfúrico (Merck, 96%), respectivamente.

Os sais perdeuterados de benzoato e benzenossulfonato foram sintetizados a partir do benzeno- d_6 (Aldrich, C_6D_6 99,5%). O benzoato- d_5 de potássio foi preparado pela acilação de Friedel-Crafts do benzeno- d_6 , usando anidrido acético (Merck) e brometo de alumínio (Aldrich, 99,9%), com a subsequente oxidação da carbonila pelo hipoclorito de sódio e posterior neutralização com hidróxido de potássio (Fischer, P.A. – ACS), conforme procedimento descrito na literatura [148]. O benzenossulfonato- d_5 de potássio foi preparado pela sulfonação do benzeno- d_6 , com ácido sulfúrico fumegante (Merck, 7–8% SO_3) e posterior neutralização com hidróxido de potássio (Fischer, P.A. – ACS), conforme procedimento descrito na literatura [148]. Os sais perdeuterados de anilínio foram obtidos pela neutralização da anilina- d_5 (Aldrich, $C_6D_5NH_2$ 99,5%) com ácido bromídrico (Vetec, 48%), clorídrico (Merck, 37%) e sulfúrico (Merck, 96%).

O surfatante dodecanoato (laurato) de potássio foi preparado pela neutralização do ácido láurico (Aldrich, 99,5%) com hidróxido de potássio (Fischer, P.A.), posteriormente recristalizado, duas vezes, a partir de etanol P.A. e secado sob vácuo, por 48h.

O surfatante decilsulfato de sódio (SDeS) foi preparado pela reação do ácido clorossulfônico (Aldrich) com *n*-decanol (Eastman Kodak) em éter etílico anidro, conforme

procedimento descrito na literatura [149]. O ácido formado foi neutralizado com hidróxido de sódio (Merck, P.A.). Depois de seco, o produto foi extraído com etanol absoluto, recristalizado, duas vezes, a partir da mistura etanol / água e secado sob vácuo, por 48h.

O surfatante cloreto de decilamônio (DACl) foi preparado pela reação da decilamina (Aldrich, 95%) com ácido clorídrico (Merck, 37%) em etanol absoluto, posteriormente recristalizado, duas vezes, a partir de uma mistura de etanol absoluto / hexano e secado sob vácuo, por 48h.

O surfatante brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB, Sigma, 99%) foi recristalizado, duas vezes, a partir de etanol P.A. e secado sob vácuo, por 48h.

O n-decanol (Eastman Kodak) foi destilado à temperatura de 463K, sob vácuo da trompa de água, antes do uso. Os eletrólitos cloreto de sódio (Ecibra, P.A. – ACS), cloreto de potássio (Qeel, P.A. – ACS), brometo de sódio (Vetec, P.A.), brometo de potássio (Qeel, P.A. – ACS) e sulfato de sódio (Reanal, P. A.) foram secados antes do uso, em estufa à temperatura de 373K, por 24h.

3.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram utilizados cinco componentes no preparo das mesofases liotrópicas N_d e das soluções micelares isotrópicas: água, surfatante, eletrólito, n-decanol e sal de íon aromático. Para as medidas de RMN de hidrogênio (1H), utilizou-se água deuterada (D_2O , Isotec, 99,9%) e para as medidas de RMN de deutério (2H), utilizou-se água destilada (H_2O).

As amostras foram preparadas pela pesagem dos componentes em tubos de ensaio, usando balança analítica, com precisão de $\pm 0,1mg$. Foi feita a agitação manual das amostras, até a completa homogeneização, utilizando uma pequena vara de aço inoxidável, sob aquecimento entre 50 e 60°C (em banho de água), para facilitar a dissolução. Os tubos foram fechados com parafilme, a fim de evitar a saída de vapor de água pelo aquecimento. Foi necessário centrifugar as amostras para remover a espuma resultante da agitação.

As amostras, colocadas entre polarizadores cruzados, foram observadas em temperaturas entre 25 e 30°C. A observação de birrefringência indicou a presença de

mesofase liotrópica. A observação da textura e do aparecimento de cores, enquanto a amostra escoava pelas paredes do tubo de ensaio, indicou a presença de mesofase liotrópica nemática.

As soluções micelares isotrópicas foram preparadas da mesma forma que as mesofases, porém adicionando-se água em quantidade suficiente para ocorrer a transição de fase N_d -isotrópica. A ausência de birrefringência, entre 25 e 30°C, indicou a presença de fase isotrópica. As soluções isotrópicas foram utilizadas para as medidas de difusão translacional (DOSY).

Para as amostras contendo o íon anilínio, ajustou-se a acidez do meio para $\text{pH} \approx 1$. Para as amostras contendo cloreto de decilamônio, ajustou-se o $\text{pH} \approx 3$. Esses ajustes no pH tiveram por finalidade reduzir a troca química de íons H^+ entre a água e os grupos $-\text{NH}_3^+$. Devido à precipitação de ácido láurico em meio ácido, não foi possível preparar mesofase contendo laurato de potássio e íon anilínio. Devido à protonação do benzoato em meio ácido, não se preparou mesofase contendo cloreto de decilamônio e íon benzoato. Utilizou-se laurato de potássio deuterado (10%, $\alpha\text{-d}_2$), nas mesofases contendo benzoato- d_5 .

As composições das mesofases liotrópicas N_d utilizadas para as medidas dos espectros de RMN de hidrogênio (^1H) são apresentadas nas Tabs.3.1–3.6. As composições das mesofases liotrópicas N_d utilizadas para as medidas dos espectros de RMN e de T_1 de deutério (^2H) são apresentadas nas Tabs.3.7–3.12. Foram preparadas três amostras com composição semelhante, para cada mesofase.

As composições das soluções micelares isotrópicas utilizadas para as medidas de difusão (DOSY) são apresentadas nas Tabs.3.13–3.20. Foram preparadas duas amostras com composição semelhante, para cada solução. Uma terceira amostra, mais diluída, foi preparada utilizando o dobro da quantidade de água, para cada solução.

A escolha do eletrólito foi feita de acordo com o surfatante e com o sal de íon aromático utilizado, de forma a ter o menor número de íons diferentes em solução. Nas Tabs.3.1–3.20 são indicados os eletrólitos que foram utilizados em cada caso.

Tabela 3.1. Composições de mesofases, contendo o ânion benzoato^(b) (Bz), utilizadas nas medidas de espectros de RMN de hidrogênio (¹H), em porcentagem de massa.

Amostra	D ₂ O	Decanol	Laurato	SDeS	TTAB	Eletrólito ^(a)	Bz ^(b)
BzH01	58,83	5,95	29,21	—	—	4,02	1,99
BzH02	59,62	6,00	28,41	—	—	4,04	1,93
BzH03	59,94	5,07	29,27	—	—	3,82	1,90
BzH04	51,44	5,48	—	38,72	—	3,48	0,88
BzH05	51,72	5,15	—	38,55	—	3,68	0,90
BzH06	51,58	5,22	—	38,63	—	3,64	0,93
BzH07	61,64	4,16	—	—	30,00	2,77	1,43
BzH08	61,21	3,98	—	—	30,12	3,33	1,36
BzH09	61,11	4,22	—	—	30,45	2,89	1,33

(a) Nas amostras com laurato ou TTAB, utilizou-se brometo de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de sódio; (b) Nas amostras com laurato ou TTAB, utilizou-se benzoato de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se benzoato de sódio.

Tabela 3.2. Composições de mesofases, contendo o ânion benzoato^(b) (Bz), utilizadas nas medidas de espectros de RMN de hidrogênio (¹H), em fração molar (×100%).

Amostra	D ₂ O	Decanol	Laurato	SDeS	TTAB	Eletrólito ^(a)	Bz ^(b)
BzH01	93,44	1,20	3,90	—	—	1,07	0,39
BzH02	93,62	1,19	3,75	—	—	1,07	0,38
BzH03	93,78	1,00	3,85	—	—	1,00	0,37
BzH04	92,30	1,24	—	5,35	—	0,88	0,23
BzH05	92,40	1,16	—	5,30	—	0,93	0,21
BzH06	92,35	1,18	—	5,32	—	0,92	0,23
BzH07	95,42	0,81	—	—	2,77	0,72	0,28
BzH08	95,30	0,78	—	—	2,79	0,87	0,26
BzH09	95,34	0,83	—	—	2,82	0,76	0,25

(a) Nas amostras com laurato ou TTAB, utilizou-se brometo de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de sódio; (b) Nas amostras com laurato ou TTAB, utilizou-se benzoato de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se benzoato de sódio.

Tabela 3.3. Composições de mesofases, contendo o ânion benzenossulfonato^(b) (Bs), utilizadas nas medidas de espectros de RMN de hidrogênio (¹H), em porcentagem de massa.

Amostra	D ₂ O	Decanol	Laurato	SDeS	TTAB	DACl	Eletrólito ^(a)	Bs ^(b)
BsH01	59,36	6,02	29,53	—	—	—	4,04	1,05
BsH02	59,35	6,11	29,48	—	—	—	4,07	0,99
BsH03	60,45	5,78	28,94	—	—	—	3,85	0,98
BsH04	51,68	5,20	—	38,74	—	—	3,47	0,91
BsH05	51,62	5,31	—	38,59	—	—	3,60	0,88
BsH06	51,67	5,17	—	38,64	—	—	3,64	0,88
BsH07	62,12	4,14	—	—	30,22	—	2,81	0,71
BsH08	61,89	4,25	—	—	30,42	—	2,75	0,69
BsH09	61,91	4,39	—	—	30,16	—	2,81	0,73
BsH10	56,13	—	—	—	—	39,73	3,24	0,91
BsH11	56,20	—	—	—	—	39,64	3,23	0,94
BsH12	56,09	—	—	—	—	39,77	3,35	0,79

(a) Nas amostras com laurato ou TTAB, utilizou-se brometo de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de sódio. Nas amostras com DACl, utilizou-se cloreto de potássio; (b) Nas amostras com laurato, TTAB ou DACl, utilizou-se benzenossulfonato de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se benzenossulfonato de sódio.

Tabela 3.4. Composições de mesofases, contendo o ânion benzenossulfonato^(b) (Bs), utilizadas nas medidas de espectros de RMN de hidrogênio (¹H), em fração molar (×100%).

Amostra	D ₂ O	Decanol	Laurato	SDeS	TTAB	DACl	Eletrólito ^(a)	Bs ^(b)
BsH01	93,65	1,20	3,91	—	—	—	1,07	0,17
BsH02	93,66	1,20	3,90	—	—	—	1,08	0,16
BsH03	93,92	1,14	3,77	—	—	—	1,01	0,16
BsH04	92,43	1,18	—	5,33	—	—	0,88	0,18
BsH05	92,38	1,22	—	5,31	—	—	0,91	0,18
BsH06	92,41	1,17	—	5,32	—	—	0,92	0,18
BsH07	95,57	0,82	—	—	2,77	—	0,73	0,11
BsH08	95,54	0,83	—	—	2,80	—	0,72	0,11
BsH09	95,53	0,86	—	—	2,77	—	0,73	0,11
BsH10	91,71	—	—	—	—	6,71	1,42	0,15
BsH11	91,74	—	—	—	—	6,69	1,42	0,16
BsH12	91,68	—	—	—	—	6,72	1,47	0,13

(a) Nas amostras com laurato ou TTAB, utilizou-se brometo de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de sódio. Nas amostras com DACl, utilizou-se cloreto de potássio; (b) Nas amostras com laurato, TTAB ou DACl, utilizou-se benzenossulfonato de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se benzenossulfonato de sódio.

Tabela 3.5. Composições de mesofases, contendo o cátion anilínio^(b) (An), utilizadas nas medidas de espectros de RMN de hidrogênio (¹H), em porcentagem de massa.

Amostra	D ₂ O	Decanol	SDeS	TTAB	DACl	Eletrólito ^(a)	An ^(b)
AnH01	51,65	5,25	38,77	—	—	3,46	0,87
AnH02	51,56	5,22	38,87	—	—	3,47	0,88
AnH03	51,73	5,17	38,73	—	—	3,48	0,89
AnH04	62,18	4,16	—	30,21	—	2,77	0,68
AnH05	61,95	4,28	—	30,26	—	2,82	0,69
AnH06	61,94	4,12	—	30,38	—	2,88	0,68
AnH07	56,12	—	—	—	39,80	3,29	0,79
AnH08	56,10	—	—	—	39,77	3,34	0,79
AnH09	55,78	—	—	—	40,04	3,30	0,88

(a) Nas amostras com TTAB, utilizou-se brometo de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de sódio. Nas amostras com DACl, utilizou-se cloreto de potássio. (b) Nas amostras com TTAB, utilizou-se brometo de anilínio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de anilínio. Nas amostras com DACl, utilizou-se cloreto de anilínio.

Tabela 3.6. Composições de mesofases, contendo o cátion anilínio^(b) (An), utilizadas nas medidas de espectros de RMN de hidrogênio (¹H), em fração molar ($\times 100\%$).

Amostra	D ₂ O	Decanol	SDeS	TTAB	DACl	Eletrólito ^(a)	An ^(b)
AnH01	92,47	1,19	5,35	—	—	0,88	0,11
AnH02	92,47	1,18	5,36	—	—	0,88	0,11
AnH03	92,49	1,18	5,34	—	—	0,88	0,11
AnH04	95,58	0,81	—	2,77	—	0,72	0,12
AnH05	95,53	0,84	—	2,78	—	0,73	0,12
AnH06	95,55	0,80	—	2,79	—	0,74	0,12
AnH07	91,64	—	—	—	6,72	1,44	0,20
AnH08	91,62	—	—	—	6,71	1,46	0,20
AnH09	91,53	—	—	—	6,79	1,45	0,22

(a) Nas amostras com TTAB, utilizou-se brometo de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de sódio. Nas amostras com DACl, utilizou-se cloreto de potássio. (b) Nas amostras com TTAB, utilizou-se brometo de anilínio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de anilínio. Nas amostras com DACl, utilizou-se cloreto de anilínio.

Tabela 3.7. Composições de mesofases, contendo benzoato perdeuterado^(b) (Bz-d₅), utilizadas nas medidas de espectros de RMN e de T₁ de deutério (²H), em porcentagem de massa.

Amostra	H ₂ O	Decanol	Laurato ^(c)	SDeS	TTAB	Eletrólito ^(a)	Bz-d ₅ ^(b)
BzD01	58,18	6,14	29,69	—	—	3,96	2,03
BzD02	58,89	5,77	29,50	—	—	3,88	1,96
BzD03	59,35	5,98	28,79	—	—	3,96	1,92
BzD04	50,87	6,02	—	38,70	—	3,54	0,87
BzD05	50,80	6,47	—	38,19	—	3,68	0,86
BzD06	51,26	6,40	—	38,06	—	3,43	0,84
BzD07	51,85	5,20	—	—	37,78	3,43	1,73
BzD08	52,14	4,89	—	—	37,61	3,60	1,76
BzD09	51,60	5,38	—	—	37,80	3,49	1,73

(a) Nas amostras com laurato ou TTAB, utilizou-se brometo de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de sódio. Nas amostras com DACI, utilizou-se cloreto de potássio; (b) Nas amostras com laurato, TTAB ou DACI, utilizou-se benzenossulfonato-d₅ de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se benzenossulfonato-d₅ de sódio. (c) Utilizou-se uma mistura de laurato de potássio / laurato de potássio deuterado (α -d₂), na razão 9:1, em massa.

Tabela 3.8. Composições de mesofases, contendo benzoato perdeuterado^(b) (Bz-d₅), utilizadas nas medidas de espectros de RMN e de T₁ de deutério (²H), em fração molar ($\times 100\%$).

Amostra	H ₂ O	Decanol	Laurato ^(c)	SDeS	TTAB	Eletrólito ^(a)	Bz-d ₅ ^(b)
BzD01	93,92	1,13	3,62	—	—	0,97	0,36
BzD02	94,12	1,05	3,55	—	—	0,94	0,34
BzD03	94,18	1,08	3,46	—	—	0,95	0,33
BzD04	92,86	1,25	—	4,89	—	0,82	0,17
BzD05	92,80	1,35	—	4,83	—	0,85	0,17
BzD06	92,95	1,32	—	4,78	—	0,79	0,17
BzD07	93,98	1,07	—	—	3,67	0,94	0,34
BzD08	94,03	1,00	—	—	3,63	0,98	0,35
BzD09	93,89	1,11	—	—	3,69	0,96	0,34

(a) Nas amostras com laurato ou TTAB, utilizou-se brometo de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de sódio. Nas amostras com DACI, utilizou-se cloreto de potássio; (b) Nas amostras com laurato, TTAB ou DACI, utilizou-se benzenossulfonato-d₅ de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se benzenossulfonato-d₅ de sódio. (c) Utilizou-se uma mistura de laurato de potássio / laurato de potássio deuterado (α -d₂), na razão 9:1, em massa.

Tabela 3.9. Composições de mesofases, contendo benzenossulfonato perdeuterado^(b) (Bs-d₅), utilizadas nas medidas de espectros de RMN e de T₁ de deutério (²H), em porcentagem de massa.

Amostra	H ₂ O	Decanol	Laurato	SDeS	TTAB	DACl	Eletrólito ^(a)	Bs-d ₅ ^(b)
BsD01	59,65	6,00	29,45	—	—	—	3,93	0,97
BsD02	59,38	5,88	29,78	—	—	—	3,94	1,02
BsD03	59,41	6,02	29,57	—	—	—	4,01	1,00
BsD04	49,43	6,06	—	40,32	—	—	3,30	0,89
BsD05	51,75	5,17	—	38,76	—	—	3,45	0,89
BsD06	51,60	5,29	—	38,68	—	—	3,53	0,90
BsD07	61,81	4,46	—	—	30,27	—	2,73	0,72
BsD08	61,72	4,29	—	—	30,22	—	3,07	0,70
BsD09	59,05	4,54	—	—	32,54	—	3,11	0,77
BsD10	52,14	—	—	—	—	44,11	2,99	0,76
BsD11	51,53	—	—	—	—	44,71	3,02	0,74
BsD12	51,89	—	—	—	—	44,70	2,73	0,69

(a) Nas amostras com laurato ou TTAB, utilizou-se brometo de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de sódio. Nas amostras com DACl, utilizou-se cloreto de potássio; (b) Nas amostras com laurato, TTAB ou DACl, utilizou-se benzenossulfonato-d₅ de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se benzenossulfonato-d₅ de sódio.

Tabela 3.10. Composições de mesofases, com benzenossulfonato perdeuterado^(b) (Bs-d₅), utilizadas nas medidas de espectros de RMN e de T₁ de deutério (²H), em fração molar (×100%).

Amostra	H ₂ O	Decanol	Laurato	SDeS	TTAB	DACI	Eletrólito ^(a)	Bs-d ₅ ^(b)
BsD01	94,32	1,08	3,52	—	—	—	0,94	0,14
BsD02	94,27	1,06	3,57	—	—	—	0,95	0,15
BsD03	94,26	1,09	3,55	—	—	—	0,96	0,14
BsD04	92,55	1,29	—	5,23	—	—	0,78	0,15
BsD05	93,18	1,06	—	4,83	—	—	0,79	0,14
BsD06	93,13	1,09	—	4,83	—	—	0,81	0,15
BsD07	95,96	0,79	—	—	2,52	—	0,64	0,10
BsD08	95,91	0,76	—	—	2,52	—	0,72	0,10
BsD09	95,48	0,84	—	—	2,82	—	0,76	0,11
BsD10	91,42	—	—	—	—	7,19	1,27	0,12
BsD11	91,23	—	—	—	—	7,36	1,29	0,12
BsD12	91,41	—	—	—	—	7,32	1,16	0,11

(a) Nas amostras com laurato ou TTAB, utilizou-se brometo de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de sódio. Nas amostras com DACI, utilizou-se cloreto de potássio; (b) Nas amostras com laurato, TTAB ou DACI, utilizou-se benzenossulfonato-d₅ de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se benzenossulfonato-d₅ de sódio.

Tabela 3.11. Composições de mesofases, contendo anilínio perdeuterado^(b) (An-d₅), utilizadas nas medidas de espectros de RMN e de T₁ de deutério (²H), em porcentagem de massa.

Amostra	H ₂ O	Decanol	SDeS	TTAB	DACl	Eletrólito ^(a)	An-d ₅ ^(b)
AnD01	51,58	5,37	38,56	—	—	3,57	0,92
AnD02	51,51	5,42	38,69	—	—	3,48	0,89
AnD03	51,25	5,57	38,82	—	—	3,40	0,97
AnD04	62,19	4,23	—	30,11	—	2,76	0,70
AnD05	61,90	4,17	—	30,33	—	2,92	0,68
AnD06	62,09	4,15	—	30,25	—	2,77	0,74
AnD07	51,48	—	—	—	44,72	2,93	0,87
AnD08	51,87	—	—	—	44,29	3,05	0,79
AnD09	51,06	—	—	—	45,29	2,91	0,74

(a) Nas amostras com TTAB, utilizou-se brometo de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de sódio. Nas amostras com DACl, utilizou-se cloreto de potássio. (b) Nas amostras com TTAB, utilizou-se brometo de anilínio-d₅. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de anilínio-d₅. Nas amostras com DACl, utilizou-se cloreto de anilínio-d₅.

Tabela 3.12. Composições de mesofases, contendo anilínio perdeuterado^(b) (An-d₅), utilizadas nas medidas de espectros de RMN e de T₁ de deutério (²H), em fração molar (×100%).

Amostra	H ₂ O	Decanol	SDeS	TTAB	DACl	Eletrólito ^(a)	An-d ₅ ^(b)
AnD01	93,15	1,10	4,82	—	—	0,82	0,10
AnD02	93,14	1,12	4,84	—	—	0,80	0,10
AnD03	93,08	1,15	4,88	—	—	0,78	0,11
AnD04	96,02	0,74	—	2,49	—	0,64	0,11
AnD05	95,95	0,74	—	2,52	—	0,69	0,11
AnD06	96,00	0,73	—	2,51	—	0,65	0,12
AnD07	91,22	—	—	—	7,37	1,25	0,16
AnD08	91,31	—	—	—	7,25	1,30	0,14
AnD09	91,10	—	—	—	7,52	1,25	0,13

(a) Nas amostras com TTAB, utilizou-se brometo de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de sódio. Nas amostras com DACl, utilizou-se cloreto de potássio. (b) Nas amostras com TTAB, utilizou-se brometo de anilínio-d₅. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de anilínio-d₅. Nas amostras com DACl, utilizou-se cloreto de anilínio-d₅.

Tabela 3.13. Composições de soluções micelares isotrópicas, contendo o ânion benzoato^(b) (Bz), utilizadas nas medidas de difusão (DOSY), em porcentagem de massa.

Amostra	D ₂ O	Decanol	Laurato	SDeS	TTAB	Eletrólito ^(b)	Bz ^(a)
Bzl01	73,98	3,79	18,44	—	—	2,46	1,33
Bzl02	73,79	3,68	18,74	—	—	2,47	1,32
Bzl03	84,91	2,12	10,78	—	—	1,46	0,73
Bzl04	64,23	3,92	—	28,59	—	2,62	0,64
Bzl05	63,78	3,92	—	28,91	—	2,68	0,71
Bzl06	78,10	2,37	—	17,22	—	1,92	0,39
Bzl07	78,44	2,43	—	—	16,77	1,60	0,76
Bzl08	78,08	2,34	—	—	17,19	1,56	0,83
Bzl09	87,62	1,37	—	—	9,70	0,87	0,44

(a) Nas amostras com laurato ou TTAB, utilizou-se brometo de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de sódio; (b) Nas amostras com laurato ou TTAB, utilizou-se benzoato de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se benzoato de sódio.

Tabela 3.14. Composições de soluções micelares isotrópicas, contendo o ânion benzoato^(b) (Bz), utilizadas nas medidas de difusão (DOSY), em fração molar ($\times 100\%$).

Amostra	D ₂ O	Decanol	Laurato	SDeS	TTAB	Eletrólito ^(a)	Bz ^(a)
Bzl01	96,59	0,63	2,02	—	—	0,54	0,22
Bzl02	96,57	0,61	2,06	—	—	0,54	0,22
Bzl03	98,25	0,31	1,05	—	—	0,28	0,11
Bzl04	95,32	0,74	—	3,26	—	0,55	0,13
Bzl05	95,23	0,74	—	3,32	—	0,56	0,15
Bzl06	97,56	0,37	—	1,66	—	0,34	0,07
Bzl07	97,91	0,38	—	—	1,25	0,34	0,12
Bzl08	97,89	0,37	—	—	1,28	0,37	0,13
Bzl09	98,92	0,20	—	—	0,65	0,17	0,06

(a) Nas amostras com laurato ou TTAB, utilizou-se brometo de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de sódio; (b) Nas amostras com laurato ou TTAB, utilizou-se benzoato de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se benzoato de sódio.

Tabela 3.15. Composições de soluções micelares isotrópicas, contendo o ânion benzenossulfonato^(b) (Bs), utilizadas nas medidas de difusão (DOSY), em porcentagem de massa.

Amostra	D ₂ O	Decanol	Laurato	SDeS	TTAB	DACl	Eletrólito ^(a)	Bs ^(b)
Bsl01	74,05	3,69	18,97	—	—	—	2,67	0,62
Bsl02	74,40	3,72	18,73	—	—	—	2,53	0,62
Bsl03	84,99	2,56	10,65	—	—	—	1,45	0,35
Bsl04	64,20	4,02	—	28,56	—	—	2,57	0,65
Bsl05	64,05	3,84	—	28,86	—	—	2,60	0,65
Bsl06	77,47	2,44	—	17,82	—	—	1,84	0,43
Bsl07	78,36	2,42	—	—	17,24	—	1,59	0,39
Bsl08	78,41	2,39	—	—	17,21	—	1,59	0,40
Bsl09	87,77	1,29	—	—	9,67	—	1,03	0,24
Bsl10	64,66	—	—	—	—	32,04	2,66	0,64
Bsl11	64,69	—	—	—	—	32,00	2,59	0,72
Bsl12	78,40	—	—	—	—	19,59	1,58	0,43

(a) Nas amostras com laurato ou TTAB, utilizou-se brometo de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de sódio. Nas amostras com DACl, utilizou-se cloreto de potássio; (b) Nas amostras com laurato, TTAB ou DACl, utilizou-se benzenossulfonato de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se benzenossulfonato de sódio.

Tabela 3.16. Composições de soluções micelares isotrópicas, contendo o ânion benzenossulfonato^(b) (Bs), utilizadas nas medidas de difusão (DOSY), em fração molar ($\times 100\%$).

Amostra	D ₂ O	Decanol	Laurato	SDeS	TTAB	DACl	Eletrólito ^(a)	Bs ^(b)
Bsl01	96,64	0,61	2,08	—	—	—	0,59	0,08
Bsl02	96,72	0,61	2,04	—	—	—	0,55	0,08
Bsl03	98,28	0,37	1,03	—	—	—	0,28	0,04
Bsl04	95,33	0,76	—	3,26	—	—	0,54	0,11
Bsl05	95,32	0,72	—	3,30	—	—	0,55	0,11
Bsl06	97,49	0,39	—	1,73	—	—	0,33	0,06
Bsl07	97,96	0,38	—	—	1,28	—	0,33	0,05
Bsl08	97,96	0,38	—	—	1,28	—	0,33	0,05
Bsl09	98,94	0,18	—	—	0,65	—	0,20	0,03
Bsl10	94,05	—	—	—	—	4,82	1,04	0,09
Bsl11	94,07	—	—	—	—	4,81	1,01	0,11
Bsl12	96,92	—	—	—	—	2,50	0,52	0,05

(a) Nas amostras com laurato ou TTAB, utilizou-se brometo de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de sódio. Nas amostras com DACl, utilizou-se cloreto de potássio; (b) Nas amostras com laurato, TTAB ou DACl, utilizou-se benzenossulfonato de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se benzenossulfonato de sódio.

Tabela 3.17. Composições de soluções micelares isotrópicas, contendo o cátion anilínio^(b) (An), utilizadas nas medidas de difusão (DOSY), em porcentagem de massa.

Amostra	D ₂ O	Decanol	SDeS	TTAB	DACl	Eletrólito ^(a)	An ^(b)
Anl01	64,00	3,97	28,75	—	—	2,61	0,67
Anl02	64,03	3,87	28,70	—	—	2,75	0,65
Anl03	78,24	2,34	17,36	—	—	1,62	0,44
Anl04	78,36	2,36	—	17,25	—	1,64	0,39
Anl05	78,39	2,35	—	17,24	—	1,61	0,41
Anl06	87,71	1,37	—	9,69	—	1,00	0,23
Anl07	64,47	—	—	—	32,21	2,67	0,65
Anl08	64,42	—	—	—	32,31	2,61	0,65
Anl09	78,22	—	—	—	19,78	1,56	0,44

(a) Nas amostras com TTAB, utilizou-se brometo de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de sódio. Nas amostras com DACl, utilizou-se cloreto de potássio. (b) Nas amostras com TTAB, utilizou-se brometo de anilínio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de anilínio. Nas amostras com DACl, utilizou-se cloreto de anilínio.

Tabela 3.18. Composições de soluções micelares isotrópicas, contendo o cátion anilínio^(b) (An), utilizadas nas medidas de difusão (DOSY), em fração molar ($\times 100\%$).

Amostra	D ₂ O	Decanol	SDeS	TTAB	DACl	Eletrólito ^(a)	An ^(b)
Anl01	95,34	0,75	3,29	—	—	0,55	0,07
Anl02	95,34	0,73	3,28	—	—	0,58	0,07
Anl03	97,65	0,37	1,66	—	—	0,28	0,04
Anl04	97,93	0,37	—	1,29	—	0,35	0,06
Anl05	97,95	0,37	—	1,28	—	0,34	0,06
Anl06	98,94	0,19	—	0,65	—	0,19	0,03
Anl07	93,96	—	—	—	4,85	1,04	0,15
Anl08	94,96	—	—	—	4,87	1,02	0,15
Anl09	96,87	—	—	—	2,53	0,52	0,08

(a) Nas amostras com TTAB, utilizou-se brometo de potássio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de sódio. Nas amostras com DACl, utilizou-se cloreto de potássio. (b) Nas amostras com TTAB, utilizou-se brometo de anilínio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de anilínio. Nas amostras com DACl, utilizou-se cloreto de anilínio.

Tabela 3.19. Composições de soluções micelares isotrópicas, contendo o sal (Na *p*-Ts) *p*-toluenossulfonato de sódio, utilizadas nas medidas de difusão (DOSY), em porcentagem de massa.

Amostra	D ₂ O	Decanol	Laurato	SDeS	TTAB	DACl	Eletrólito ^(a)	Na <i>p</i> -Ts
Tsl01	76,02	3,56	17,48	—	—	—	2,34	0,59
Tsl02	75,61	3,72	17,61	—	—	—	2,45	0,60
Tsl03	86,22	2,05	9,99	—	—	—	1,38	0,36
Tsl04	64,21	3,94	—	28,65	—	—	2,56	0,64
Tsl05	63,97	3,93	—	28,81	—	—	2,66	0,63
Tsl06	77,83	2,69	—	17,40	—	—	1,64	0,45
Tsl07	78,52	2,43	—	—	17,11	—	1,55	0,39
Tsl08	79,27	2,40	—	—	16,42	—	1,52	0,39
Tsl09	87,87	1,32	—	—	9,68	—	0,90	0,23
Tsl10	66,95	—	—	—	—	29,97	2,47	0,61
Tsl11	68,55	—	—	—	—	28,56	2,32	0,57
Tsl12	78,29	—	—	—	—	19,67	1,59	0,45

(a) Nas amostras com laurato ou TTAB, utilizou-se brometo de sódio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de sódio. Nas amostras com DACl, utilizou-se cloreto de sódio.

Tabela 3.20. Composições de soluções micelares isotrópicas, contendo o sal (Na *p*-Ts) *p*-toluenossulfonato de sódio, utilizadas nas medidas de difusão (DOSY), em fração molar ($\times 100\%$).

Amostra	D ₂ O	Decanol	Laurato	SDeS	TTAB	DACI	Eletrólito ^(a)	Na <i>p</i> -Ts
Tsl01	96,97	0,57	1,87	—	—	—	0,50	0,08
Tsl02	96,89	0,60	1,89	—	—	—	0,61	0,08
Tsl03	98,39	0,30	0,96	—	—	—	0,31	0,04
Tsl04	95,36	0,74	—	3,27	—	—	0,54	0,10
Tsl05	95,30	0,74	—	3,30	—	—	0,56	0,10
Tsl06	97,54	0,43	—	1,68	—	—	0,29	0,06
Tsl07	97,92	0,38	—	—	1,27	—	0,38	0,05
Tsl08	98,00	0,38	—	—	1,21	—	0,37	0,05
Tsl09	98,94	0,19	—	—	0,65	—	0,20	0,03
Tsl10	94,35	—	—	—	—	4,37	1,19	0,09
Tsl11	94,74	—	—	—	—	4,08	1,10	0,08
Tsl12	96,76	—	—	—	—	2,51	0,67	0,06

(a) Nas amostras com laurato ou TTAB, utilizou-se brometo de sódio. Nas amostras com SDeS, utilizou-se sulfato de sódio. Nas amostras com DACI, utilizou-se cloreto de sódio.

3.3. MEDIDA E ANÁLISE DE ESPECTROS DE RMN DE HIDROGÊNIO

Foram medidos espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de hidrogênio (^1H), para os íons aromáticos: benzoato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$), benzenossulfonato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$) e anilínio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$), em fases isotrópicas não-micelares e em mesofases liotrópicas N_d contendo os surfatantes: dodecanoato (laurato) de potássio, decilssulfato de sódio (SDeS), brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB) e cloreto de decilamônio (DACl). As amostras foram preparadas usando água deuterada (D_2O , 99,9%).

Os espectros de RMN de ^1H foram medidos à temperatura de 300K, em tubos de RMN de 5mm de diâmetro, em um espectrômetro Varian Unity Inova 500, com campo magnético de indução $B_0=11,75\text{T}$, à frequência de 500MHz, pela técnica da transformada de Fourier, usando pulsos R.F. de 30° . Para as amostras isotrópicas, utilizou-se tempo de aquisição de 3,0s, largura espectral de 3.000Hz, tempo de espera de 1,0s entre pulsos e 16 transientes. Para as amostras contendo mesofases, utilizaram-se parâmetros de RMN diferentes para cada mesofase: tempos de aquisição entre 0,3 e 1,0s, larguras espectrais entre 8.000 e 15.000Hz, tempo de espera de 1,0s entre pulsos e 64 ou 128 transientes. Não se utilizou trava ("lock") para a razão campo magnético / frequência. A homogeneidade do campo foi otimizada, utilizando o sinal de ^1H do solvente (HOD). Os deslocamentos químicos foram referenciados com respeito ao ^1H na posição *para* dos íons aromáticos estudados, ao qual assumiu-se o valor 0Hz (0ppm).

Os espectros de RMN de ^1H dos íons benzoato, benzenossulfonato e anilínio, parcialmente orientados em mesofase, são típicos de um sistema de spins nucleares $\text{AA}'\text{BB}'\text{C}$ e são de segunda ordem [150,151]. Portanto, não se pôde obter os parâmetros que definem os espectros – os deslocamentos químicos (ν_i) e as constantes de acoplamento escalar (J_{ij}) e dipolar (D_{ij}) – pela simples inspeção dos mesmos, requerendo a análise dos espectros pela metodologia da Mecânica Quântica. Entretanto, as expressões analíticas para as transições de spin de um sistema $\text{AA}'\text{BB}'\text{C}$ são muito complexas. Por isso, a análise dos espectros foi feita através de simulação espectral, utilizando o programa computacional denominado Xsim [152].

Na simulação espectral, um conjunto inicial de parâmetros (ν_i , J_{ij} e D_{ij}) é fornecido e o programa computacional calcula as freqüências e as intensidades das transições de spin. Quando se utiliza um bom conjunto inicial de parâmetros, o espectro calculado será relativamente próximo ao experimental. Então, atribuem-se as transições calculadas às freqüências dos sinais de RMN experimentais e o programa faz novos cálculos, variando os parâmetros, de forma iterativa, a fim de minimizar a soma dos quadrados dos desvios entre as freqüências calculadas e as observadas.

A dificuldade na análise espectral está em fornecer ao programa computacional um conjunto inicial de parâmetros que corresponda a um espectro de RMN razoavelmente parecido com o experimental. Sem ter um conjunto inicial de parâmetros razoável a análise torna-se praticamente impossível, pois ao todo, são oito parâmetros a serem ajustados: $\nu_1=\nu_2$, $\nu_3=\nu_4$, ν_5 , $D_{12}=D_{34}$, $D_{13}=D_{24}$, $D_{14}=D_{23}$, $D_{15}=D_{25}$ e $D_{35}=D_{45}$ (vide Fig.3.1, para numeração dos hidrogênios aromáticos). Felizmente, usando a relação entre as constantes dipolares D_{ij} e os graus de ordem S_{ij} dos eixos internucleares (vide Eq.1.22), pode-se encontrar um conjunto inicial de D_{ij} razoável. O procedimento para se encontrar um conjunto inicial de parâmetros razoável é descrito a seguir.

A maior constante dipolar para os sistemas aqui estudados é $D_{13}=D_{24}$. Ela é responsável por uma separação de $\Delta\nu=3\cdot D_{13}$, que pode ser facilmente estimada no espectro experimental (vide Fig.4.2). Através da Eq.1.22, assumindo para a distância internuclear 1,3 (vide Fig.3.1) o valor $r_{13}=0,248\text{nm}$ [97] estima-se o grau de ordem S_{13} do eixo entre os núcleos 1 e 3. Assumindo que o eixo entre os núcleos 1 e 3 seja paralelo ao eixo principal molecular C_2 (vide Fig.3.1), pode-se fazer a aproximação $S_{13}\approx S_{yy}$, que fornece uma estimativa do grau de ordem S_{yy} .

Para estimar o valor de um outro grau de ordem (S_{xx} ou S_{zz}), emprega-se o programa computacional denominado UEA [153], que permite calcular os D_{ij} , a partir de valores de S_{xx} e S_{yy} e das distâncias internucleares fornecidas. Na prática, mantém-se S_{yy} fixo (no valor já estimado) e varia-se S_{xx} , calculando-se, dessa forma uma série de espectros, ou seja, uma série de conjuntos de D_{ij} . Pela comparação visual direta entre esses espectros calculados e o espectro experimental, escolhe-se um conjunto razoável de D_{ij} .

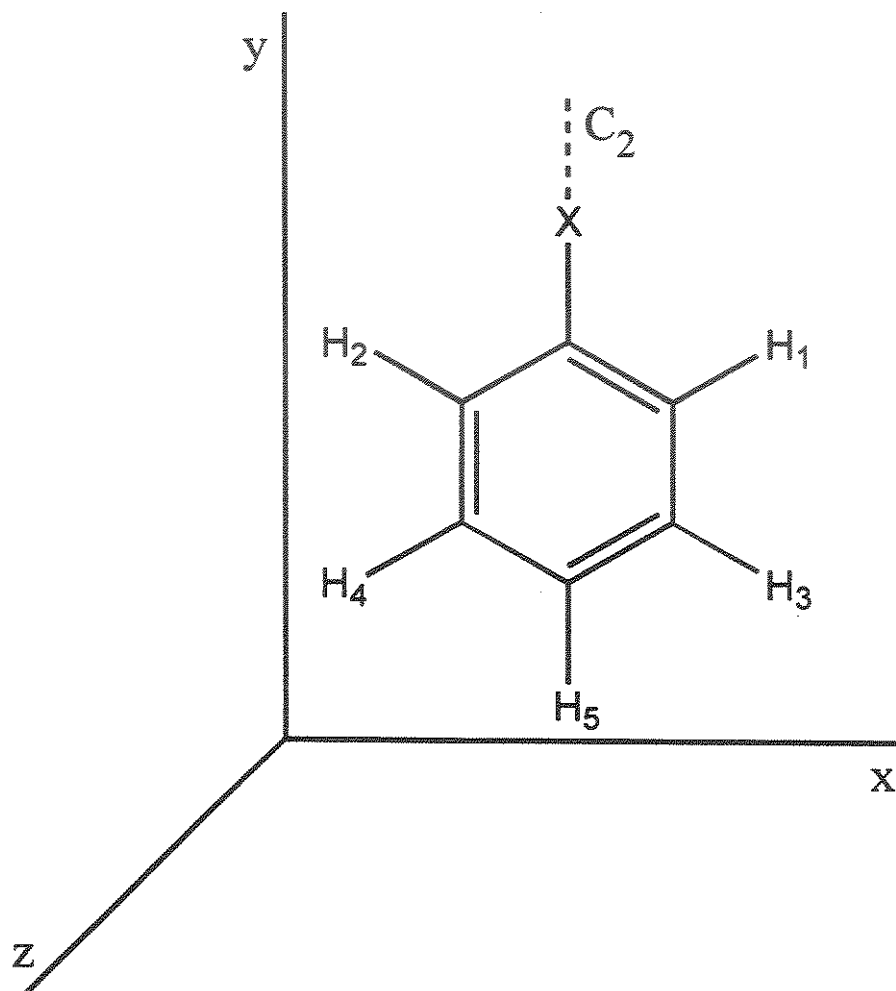


Figura 3.1. Numeração dos hidrogênios aromáticos dos íons benzoato ($X=\text{COO}^-$), benzenossulfonato ($X=\text{SO}_3^-$) e anilínio ($X=\text{NH}_3^+$) e sistema de eixos principais moleculares (x,y,z). O eixo de simetria C_2 também está indicado.

Deve-se ressaltar neste ponto que, apesar do procedimento descrito ser metódico e fornecer um conjunto inicial de D_{ij} razoável, os cálculos iterativos nem sempre convergem na primeira tentativa. Quase sempre é necessário modificar “manualmente” alguns dos parâmetros do conjunto inicial e tentar novamente. Em resumo, pode-se dizer que a análise de cada espectro é bastante trabalhosa, demorada e requer muita paciência.

O hamiltoniano total de spin nuclear (Eq.1.32) depende dos sinais relativos das constantes de acoplamento J_{ij} e D_{ij} , mas é invariante com respeito à inversão de todos os sinais. Os acoplamentos escalares (J_{ij}) entre os hidrogênios de um anel aromático são positivos [88,154] e por isso, os sinais dos acoplamentos dipolares (D_{ij}) podem ser determinados.

Para a análise dos espectros de RMN dos íons aromáticos nas mesofases, utilizaram-se os valores das constantes de acoplamento escalar (J_{ij}), previamente determinadas pela análise espectral para os íons aromáticos em solução isotrópica não-micelar. Durante os cálculos iterativos para os espectros dos íons aromáticos nas mesofases, não foram variados os acoplamentos escalares, mas apenas os deslocamentos químicos (ν_i) e os acoplamentos dipolares (D_{ij}).

Os espectros foram analisados assumindo que as constantes dipolares D_{12} e D_{34} são iguais: $D_{12} = D_{34}$. Esta suposição não é válida em geral, visto que as distâncias r_{12} e r_{34} não são necessariamente iguais em benzenos monossustituídos. Contudo, quando se tentou analisar alguns dos espectros, separando os dois parâmetros, o erro da análise foi bastante elevado. Portanto, assumiu-se a igualdade $r_{12} = r_{34}$, em todas as análises. Estudos de determinação de estruturas em vários benzenos monossustituídos mostraram que esta suposição é válida em diversos casos [143,155].

3.4. MEDIDA E ANÁLISE DE ESPECTROS DE RMN DE DEUTÉRIO

Foram medidos espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de deutério (^2H), para os íons aromáticos perdeuterados: benzoato- d_5 ($\text{C}_6\text{D}_5\text{COO}^-$), benzenossulfonato- d_5 ($\text{C}_6\text{D}_5\text{SO}_3^-$) e anilínio- d_5 ($\text{C}_6\text{D}_5\text{NH}_3^+$), em fases isotrópicas não-micelares e em mesofases liotrópicas N_d contendo os surfatantes: dodecanoato (laurato) de potássio, decilssulfato de sódio (SDeS), brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB) e cloreto de decilamônio (DACl). As amostras foram preparadas usando água destilada (H_2O).

Os espectros de RMN de ^2H foram medidos à temperatura de 300K, em tubos de RMN de 5mm de diâmetro, em um espectrômetro Varian Unity Inova 500, com campo magnético de indução $B_0=11,75\text{T}$, à frequência de 76,6MHz, pela técnica da transformada de Fourier, usando pulsos R.F. de 90° . Para as amostras isotrópicas, utilizou-se tempo de aquisição de 1,0s, largura espectral de 500Hz, tempo de espera de 1,0s entre pulsos e 16 transientes. Para as amostras contendo mesofases, utilizaram-se parâmetros de RMN diferentes, para cada mesofase: tempos de aquisição entre 0,03 e 0,30s, larguras espectrais entre 10.000 e 50.000Hz, tempo de espera de 0s entre pulsos 512 transientes. Não se utilizou trava ("lock") para a razão campo magnético / frequência. A homogeneidade do campo foi otimizada, utilizando o sinal de ^1H do solvente (HOD). Os deslocamentos químicos foram referenciados com respeito ao ^2H na posição *para* dos íons aromáticos estudados, ao qual assumiu-se o valor 0Hz (0ppm).

A análise dos espectros de RMN de ^2H para os íons aromáticos estudados é bem mais simples do que aquela feita para os espectros de ^1H . Neste caso, os espectros de ^2H são essencialmente de primeira ordem. Portanto, os deslocamentos químicos, os desdobramentos quadrupolares e a constante de acoplamento dipolar $D_{13}=D_{24}$ entre os deutérios aromáticos (vide Fig.3.2) puderam ser encontrados pela simples inspeção dos espectros. As demais constantes dipolares $^2\text{H}-^2\text{H}$ não puderam ser resolvidas.

3.5. CÁLCULO DOS GRAUS DE ORDEM

Os graus de ordem (S_{ij}) dos eixos internucleares ($^1\text{H}-^1\text{H}$), dos íons aromáticos estudados, podem ser calculados a partir das distâncias (r_{ij}) entre os hidrogênios do anel aromático e das constantes de acoplamento dipolar (D_{ij}), obtidas pela análise dos espectros de RMN de hidrogênio, através da Eq.1.22.

A numeração dos hidrogênios e os eixos principais moleculares dos íons aromáticos estudados são apresentados na Fig.3.1.

Devido à simetria dos íons aromáticos estudados ser C_{2v} , há três graus de ordem diferentes de zero (S_{xx} , S_{yy} e S_{zz}) para os eixos principais moleculares. Usando a propriedade de traço nulo: $S_{xx} + S_{yy} + S_{zz} = 0$, verifica-se que apenas dois graus de ordem são independentes: p.ex., S_{yy} e ($S_{xx}-S_{zz}$).

Os graus de ordem dos eixos principais podem ser obtidos, através da Eq.1.4, a partir dos graus de ordem dos eixos internucleares (S_{ij}). As mesofases liotrópicas N_d estudadas orientam-se com o diretor perpendicular ao campo magnético externo. Portanto, os graus de ordem (S_{xx} , S_{yy} e S_{zz}) dos eixos principais moleculares, em relação ao diretor da mesofase, podem ser obtidos pela Eq.1.5, usando $\Omega=90^\circ$.

O cálculo dos graus de ordem (S_{ij}) dos eixos internucleares, a partir das constantes dipolares (D_{ij}), envolve a determinação das distâncias internucleares (r_{ij}) da molécula. Como existe um número mais que suficiente de constantes dipolares, ou seja, seis valores: D_{12} , D_{34} , $D_{13}=D_{24}$, $D_{14}=D_{23}$, $D_{15}=D_{25}$ e $D_{35}=D_{45}$, podem-se obter relações entre os D_{ij} e as razões das distâncias internucleares: (r_{12} / r_{23}) , (r_{12} / r_{23}) , (r_{12} / r_{23}) , (r_{12} / r_{23}) , independentes dos graus de ordem. Essas relações são dadas pelas seguintes Eqs.3.1–3.5 [151]:

$$\frac{r_{12}}{r_{34}} = \left(\frac{D_{34}}{D_{12}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.1)$$

$$D_{13} \left(\frac{r_{13}}{r_{34}} \right)^5 - D_{14} \left[\left(\frac{D_{34}}{D_{12}} \right)^{\frac{1}{3}} + \left(\frac{r_{13}}{r_{34}} \right)^2 \right]^{\frac{5}{2}} = -D_{34} \left(\frac{D_{34}}{D_{12}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.2)$$

$$\left(\frac{r_{14}}{r_{34}} \right)^2 - \left(\frac{r_{13}}{r_{12}} \right)^2 = \left(\frac{D_{34}}{D_{12}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.3)$$

$$\frac{4D_{15} \left(\frac{r_{15}}{r_{34}} \right)^5 - D_{34} \left(\frac{D_{34}}{D_{12}} \right)^{\frac{2}{3}}}{4 \left(\frac{r_{15}}{r_{34}} \right)^2 - \left(\frac{D_{34}}{D_{12}} \right)^{\frac{2}{3}}} = \frac{4D_{35} \left(\frac{r_{35}}{r_{34}} \right)^5 - D_{34}}{4 \left(\frac{r_{35}}{r_{34}} \right)^5 - 1} \quad (3.4)$$

$$\left[4 \left(\frac{r_{15}}{r_{34}} \right)^2 - \left(\frac{D_{34}}{D_{12}} \right)^{\frac{2}{3}} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[4 \left(\frac{r_{35}}{r_{34}} \right)^2 - 1 \right]^{\frac{1}{2}} + \left[4 \left(\frac{r_{13}}{r_{34}} \right)^2 - \left(\frac{D_{34}}{D_{12}} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.5)$$

Há mais acoplamentos dipolares experimentais do que o mínimo necessário para resolver estas equações. Por isso, utilizou-se o programa computacional denominado SHAPE [156], que, através do método da regressão linear, encontra um conjunto de coordenadas nucleares que minimiza a diferença entre os acoplamentos dipolares experimentais e os calculados a partir da estrutura molecular. Este programa também calcula os graus de ordem, quando se assume uma das distâncias internucleares $^1\text{H}-^1\text{H}$. Assumiu-se a distância $r_{35} = 0,248\text{nm}$ para os íons aromáticos estudados. Este valor corresponde à distância, calculada por Diehl e colaboradores [97], entre dois hidrogênios vizinhos (r_{orto}) do benzeno parcialmente orientado em um cristal líquido termotrópico nemático.

Através de espectros de RMN de ^2H ($I=1$) de segmentos deuterados ($-\text{CD}_2-$) da cadeia hidrocarbônica de surfatantes, em mesofases liotrópicas orientadas, é possível calcular o grau de ordem ($S_{\text{C-D}}$) do eixo principal (V_{zz}) do gradiente de campo elétrico, na posição do deutério (vide seção 1.2.4). Para tanto, utilizam-se os desdobramentos quadrupolares ($\Delta\nu_D$) medidos nos espectros de RMN e assume-se a constante quadrupolar $\chi=170\text{kHz}$ [157], o parâmetro de assimetria $\eta=0$ e que o eixo principal do gradiente de campo elétrico coincida com a ligação C-D. Assim, usando as Eqs. 1.5 e 1.31, obtém-se:

$$\Delta\nu_D = \frac{3}{4}(170\text{kHz}) \cdot S_{\text{C-D}} \quad (3.6)$$

onde $S_{\text{C-D}}$ é dado em relação ao diretor da mesofase N_d , o qual é perpendicular ao campo magnético externo.

A partir do grau de ordem $S_{\text{C-D}}$, pode-se calcular, pela Eq.3.7, o grau de ordem (S_{ch}) do eixo ao longo do segmento rígido metilênico deuterado ($-\text{CD}_2-$) da cadeia hidrocarbônica do surfatante (vide Fig.3.2.a), considerando o ângulo entre os eixos de $S_{\text{C-D}}$ e S_{ch} igual a 90° . Neste caso, deve-se assumir que o grupo metilênico ($-\text{CD}_2-$) tem efetivamente simetria cilíndrica, devido à rotação em torno do eixo da cadeia hidrocarbônica estendida.

$$S_{\text{C-D}} = \frac{1}{2}(3 \cdot \cos^2 90^\circ - 1) \cdot S_{\text{ch}} = -\frac{1}{2} S_{\text{ch}} \quad (3.7)$$

A partir do desdobramento quadrupolar de deutério, para o surfatante brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB), deuterado nas N-metilas, pode-se encontrar o grau de ordem $S_{\text{C-D}}$, através da Eq.3.6. Então, utilizando equações semelhantes à Eq.3.7, onde são usados os ângulos mostrados na Fig.3.2.b, pode-se encontrar o grau de ordem S_{ch} do eixo ao longo do segmento rígido metilênico deuterado ($-\text{CD}_2-$) da cadeia hidrocarbônica do TTAB.



121

3.6. DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE QUADRUPOLAR (χ) PARA OS DEUTÉRIOS AROMÁTICOS

As Eqs.3.8–3.10 descrevem os desdobramentos quadrupolares ($\Delta\nu_{D1}=\Delta\nu_{D2}$, $\Delta\nu_{D3}=\Delta\nu_{D4}$ e $\Delta\nu_{D5}$) dos deutérios aromáticos de benzenos monossustituídos, em função dos graus de ordem (S_{xx} , S_{yy} e S_{zz}) dos eixos principais moleculares, em relação ao diretor de uma mesofase N_d , o qual é perpendicular ao campo magnético externo. Elas foram derivadas [141,158] a partir das Eqs. 1.5 e 1.31 e da propriedade $S_{xx}+S_{yy}+S_{zz}=0$. A Fig.3.3 apresenta as numerações dos deutérios aromáticos, as definições dos ângulos θ_1 e θ_3 e os sistemas de eixos considerados. Nessas equações, χ é a constante de acoplamento quadrupolar de deutério e η é o parâmetro de assimetria do gradiente de campo elétrico.

$$\Delta\nu_{D1} = -\frac{3}{4}\chi \cdot \left[S_{yy} - (S_{yy} - S_{xx}) \cdot \cos^2 \theta_1 + \frac{\eta}{3} \cdot (2 \cdot S_{xx} + S_{yy} + (S_{yy} - S_{xx}) \cdot \cos^2 \theta_1) \right] \quad (3.8)$$

$$\Delta\nu_{D3} = -\frac{3}{4}\chi \cdot \left[S_{yy} - (S_{yy} - S_{xx}) \cdot \cos^2 \theta_3 + \frac{\eta}{3} \cdot (2 \cdot S_{xx} + S_{yy} + (S_{yy} - S_{xx}) \cdot \cos^2 \theta_3) \right] \quad (3.9)$$

$$\Delta\nu_{D5} = -\frac{3}{4}\chi \cdot \left[S_{yy} + \frac{\eta}{3} \cdot (2 \cdot S_{xx} + S_{yy}) \right] \quad (3.10)$$

Pretendíamos calcular os graus de ordem dos eixos principais moleculares para íons aromáticos perdeuterados, parcialmente orientados em mesofases liotrópicas N_d , a partir dos desdobramentos quadrupolares medidos nos respectivos espectros de RMN de deutério. Para tanto, usaríamos valores representativos para a constante quadrupolar (χ) e para o parâmetro de assimetria (η) do gradiente de campo elétrico. Além disso, assumiríamos que:

- (1) o valor de χ fosse o mesmo para os deutérios em todas as posições do anel aromático;
- (2) o eixo principal do gradiente de campo elétrico coincidisse com o eixo da ligação C–D.

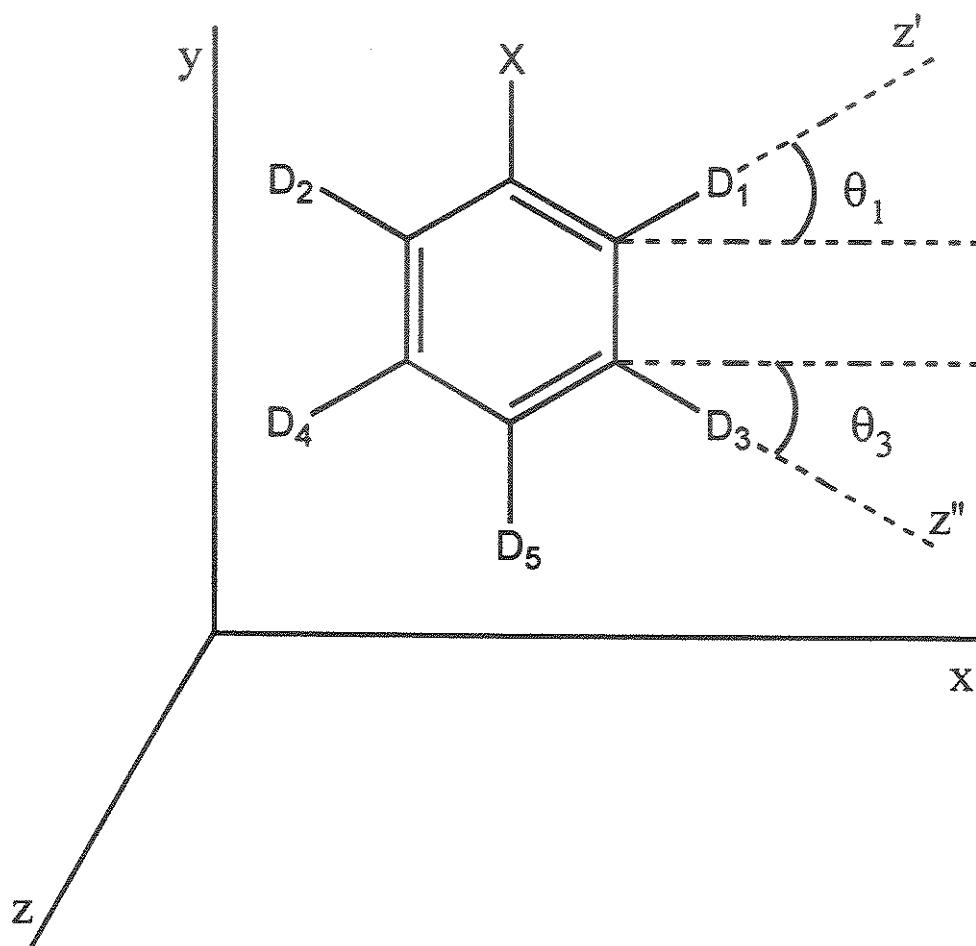


Figura 3.3. Sistemas de eixos utilizados, ângulos e numeração dos deutérios aromáticos, para os íons perdeuterados: benzoato- d_5 ($X=\text{COO}^-$), benzenossulfonato- d_5 ($X=\text{SO}_3^-$) e anilínio- d_5 ($X=\text{NH}_3^+$). Na figura, θ_1 e θ_3 são os ângulos entre o eixo molecular x e os eixos principais z' e z'' do gradiente de campo elétrico, respectivamente nas posições dos deutérios D_1 e D_3 . Os eixos z' e z'' não coincidem necessariamente com os eixos das ligações $\text{C}-D_1$ e $\text{C}-D_3$.

A literatura [91] apresenta o valor $\chi = 183 \pm 10 \text{ kHz}$, determinado para o benzeno perdeuterado (C_6D_6) dissolvido em uma mesofase nemática. Diehl e Tracey [141] encontraram o valor $\chi = 188 \pm 1 \text{ kHz}$, para o cátion anilínio perdeuterado ($\text{C}_6\text{D}_5\text{NH}_3^+$), parcialmente orientado em mesofase liotrópica N_d , contendo o surfatante decilssulfato de sódio (SDeS). Em benzenos monossustituídos, o valor de χ pode variar dependendo do substituinte. Contudo, nestes casos, pode-se assumir o valor $\eta = 0,05$ para o parâmetro de assimetria do gradiente de campo elétrico [90,91].

Se assumíssemos que o eixo principal z' do gradiente de campo elétrico coincide com o eixo da ligação C–D, os ângulos θ_1 e θ_3 (vide Fig.3.3) deveriam ser iguais. Em consequência, pelas Eqs.3.8 e 3.9, esperaríamos que os desdobramentos quadrupolares $\Delta\nu_{D1}$ e $\Delta\nu_{D3}$ fossem iguais. De fato, observou-se que esses valores diferem ($\Delta\nu_{D1} \neq \Delta\nu_{D3}$), nos casos estudados. Portanto, conclui-se que o eixo principal z' do gradiente de campo elétrico desvia-se do eixo da ligação C–D.

Pela dificuldade em se assumir valores para χ , θ_1 e θ_3 , não se pôde calcular os graus de ordem a partir dos desdobramentos quadrupolares. Entretanto, os espectros de ^2H obtidos forneceram dados suficientes para estimar os acoplamentos quadrupolares (χ) e a direção (θ_1 e θ_3) dos eixos principais do gradiente de campo elétrico. O grau de ordem (S_{13}) do eixo internuclear 1,3 (vide Fig.3.3) pôde ser determinado a partir da constante dipolar (^2H – ^2H) D_{13} , nos casos em que esta pôde ser resolvida. Assumindo que o eixo internuclear 1,3 seja paralelo ao eixo de simetria C_2 , calculou-se, pela Eq.1.22, assumido $r_{13} = 0,248 \text{ nm}$ [97], o grau de ordem $S_{yy} = S_{13}$. Em seguida, utilizaram-se os valores das razões $(S_{xx} - S_{zz})/S_{yy}$, previamente obtidas a partir dos espectros de hidrogênio (vide Tabs.4.10–4.12), e a propriedade $S_{xx} + S_{yy} + S_{zz} = 0$ para calcular S_{xx} e S_{zz} . Assumiu-se que a razão $(S_{xx} - S_{zz})/S_{yy}$ não varia de amostra para amostra, para mesofases com composições semelhantes. Então, através da Eq.3.10, calcularam-se as constantes quadrupolares (χ) de deutério, assumindo $\eta = 0,05$. Finalmente, a partir das Eqs.3.8 e 3.9, calcularam-se os ângulos θ_1 e θ_3 .

3.7. MEDIDA DE TEMPOS DE RELAXAÇÃO T_1 DE DEUTÉRIO

Os tempos de relaxação longitudinais (T_1), para os deutérios (^2H) aromáticos dos íons perdeuterados benzoato- d_5 ($\text{C}_6\text{D}_5\text{COO}^-$), benzenossulfonato- d_5 ($\text{C}_6\text{D}_5\text{SO}_3^-$) e anilínio- d_5 ($\text{C}_6\text{D}_5\text{NH}_3^+$) em solução isotrópica não-micelar e em mesofases liotrópicas N_d , foram medidos em um espectrômetro de RMN Varian Inova 500, através do método da inversão-recuperação (vide seção 1.3.2), a partir dos espectros de ^2H medidos à temperatura de 300K e à frequência de 76,6MHz, usando tubos de RMN de 5mm de diâmetro. Para as amostras isotrópicas, utilizou-se tempo de aquisição de 1,0s, largura espectral de 500Hz, tempo de espera de 1,5s entre pulsos e 16 transientes. Para as amostras contendo mesofases, utilizaram-se parâmetros de RMN diferentes para cada mesofase: tempos de aquisição entre 0,05 e 0,50s, larguras espectrais entre 10.000 e 50.000Hz, tempos de espera de 0,1 a 0,8s entre pulsos e 512 transientes.

Neste método, que utiliza a seqüência de pulsos [$180^\circ - \tau - 90^\circ$], variou-se o tempo τ e mediram-se as áreas dos sinais de RMN de ^2H , para cada valor de τ . Em cada experimento, mediram-se entre 7 e 12 pontos, correspondendo aos diferentes valores de τ . A seguir, efetuou-se uma regressão não-linear dos pontos experimentais, a fim de determinar os tempos de relaxação T_1 , utilizando o programa computacional instalado no espectrômetro.

A Fig.3.4 apresenta o espectro de RMN de ^2H medido para o benzoato de potássio perdeuterado, em água. Devido à superposição dos sinais devidos aos deutérios *meta* e *para*, nas amostras isotrópicas, foi necessário efetuar a deconvolução dos sinais, antes de se proceder o cálculo de T_1 . As deconvoluções foram feitas mediante programa computacional instalado no espectrômetro.

Para se evitar o problema da superposição dos sinais, as medidas de T_1 em soluções micelares foram feitas em mesofases liotrópicas N_d , onde os sinais dos deutérios aromáticos nas posições *orto*, *meta* e *para* estão separados, devido aos desdobramentos quadrupolares.

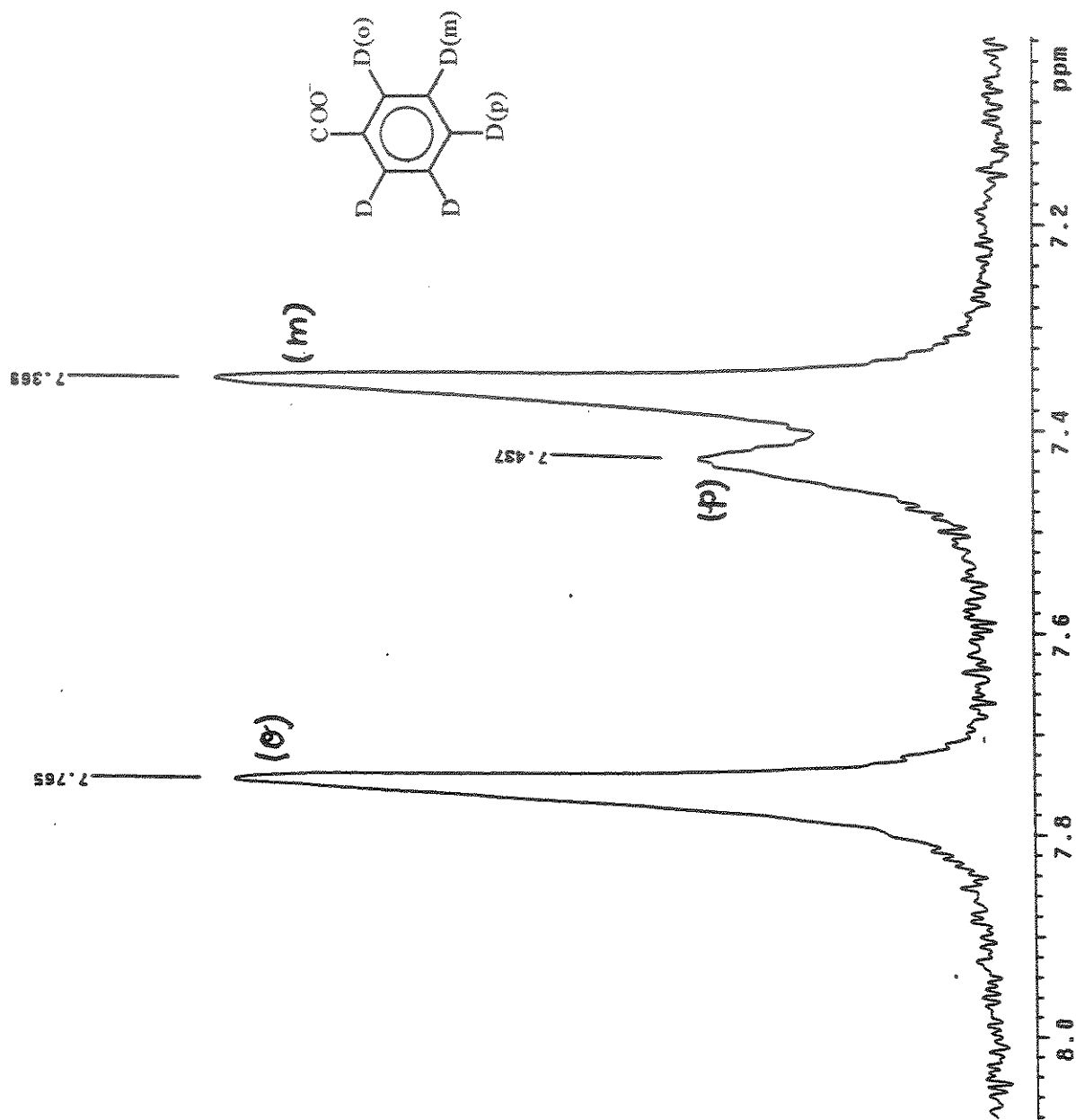


Figura 3.4. (a) Espectro experimental de RMN de deutério (^2H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 76,6MHz, para benzoato de potássio perdeuterado, em H_2O .

3.8. MEDIDA DA DIFUSÃO TRANSLACIONAL POR RMN: DOSY

As medidas de difusão translacional foram feitas pela técnica DOSY (vide seção 1.4.3), em um espectrômetro Varian Inova 500, utilizando os espectros de hidrogênio (^1H) ressonando à frequência de 500MHz, à temperatura de 300K. Utilizaram-se tubos de RMN de 5mm de diâmetro. A sequência de pulsos utilizada foi a GCSTESL [117]. A Fig.1.15 apresenta as definições de alguns dos parâmetros mencionados nesta seção.

Foram utilizados entre 25 e 30 valores das intensidades de gradientes de campo magnético pulsados, na faixa $g=1,2-76,8$ gauss/cm ($1\text{gauss}=10^{-4}\text{T}$), aplicados na direção z. A duração de cada pulso de gradiente foi de $\delta=1,0\text{ms}$. O número de trantientes utilizados, a cada valor de intensidade de gradiente, foi $n_t=16$. O tempo entre os dois primeiros pulsos R.F. de 90° foi $\tau=1,176\text{ms}$ e o tempo entre o segundo e o terceiro pulsos R.F. de 90° foi $T=98,0\text{ms}$. A duração da trava de spin ("Spin lock") foi $\tau_{\text{SL}}=2,0\text{ms}$. O tempo entre o primeiro e o último pulso de gradiente foi $\Delta=99,176\text{ms}$. O intervalo de repetição foi $d_1=1\text{s}$ e o tempo de aquisição foi $a_t=4,0\text{s}$. Não foi feita rotação da amostra, para evitar correntes de convecção.

O espectrômetro utilizado dispõe de um procedimento próprio para calibrar os gradientes de campo magnético pulsados. Este consiste em se medir a largura do espectro de RMN de deutério (^2H) de uma amostra padrão, contendo água deuterada (D_2O) 99%, dopada com cloreto de gadolínio (GdCl_3) à $0,1\text{mg/mL}$, na presença do gradiente de campo magnético. Contudo, verificou-se que os coeficientes de difusão medidos, após a calibração dos gradientes por este método, não correspondiam aos valores esperados. Por isso, adotou-se um procedimento alternativo, o qual é descrito a seguir.

Os gradientes de campo magnético pulsados foram calibrados, utilizando o valor do coeficiente de difusão da água pura (H_2O), bastante conhecido na literatura [113,159,160,161,162,163,164,165]. Na prática, determinou-se o valor de g_{cal} , que é uma constante do equipamento, que transforma as unidades arbitrárias do conversor analógico-digital para unidades de gauss/cm. Assim, obteve-se o valor $g_{\text{cal}}=0,00384$ quando se considerou o valor $(25,03\pm0,07)\times10^{-10}\text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para o coeficiente de difusão de H_2O , à temperatura de 298K. O cálculo dos coeficientes de difusão, a partir do decaimento das intensidades dos sinais de RMN de ^1H , foi feito por regressão não-linear, utilizando um programa computacional instalado no espectrômetro.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. DIFUSÃO TRANSLACIONAL

Mediram-se os coeficientes de difusão translacionais de micelas, íons aromáticos e moléculas de água (HOD) em soluções isotrópicas, à temperatura de 300K, através da técnica de RMN denominada DOSY. A partir destes resultados, assumindo um modelo de dois sítios (vide seção 1.1.2), calculou-se a fração (f) de íons aromáticos associados às micelas, através da equação: $D_{ion} = f \cdot D_{micela} + (1-f) \cdot D_{livre}$, onde D_{ion} é coeficiente de difusão do íon aromático, medido em solução micelar, D_{micela} é o coeficiente de difusão da micela e D_{livre} é o coeficiente de difusão do íon aromático, medido em solução não-micelar. Para determinar a partição dos íons aromáticos em solução, é necessário assumir que o coeficiente de difusão do íon aromático (D_{livre}) medido em solução não-micelar corresponda ao coeficiente de difusão do íon aromático não-associado à micela.

Estudou-se a dependência da difusão do íon benzoato com a concentração, em solução não-micelar. Estes resultados estão apresentados na Tab.4.1. A faixa de concentrações escolhidas para este estudo, compreende as concentrações do benzoato nas soluções micelares estudadas (115mmol/kg, para KBz e 70mmol/kg, para NaBz). Verificou-se que a difusão do íon varia muito pouco com a concentração e com o contra-íon.

As Tabs.4.2–4.5 apresentam os coeficientes de difusão translacionais dos íons aromáticos (D_{ion}), das micelas (D_{micela}) e das moléculas de água (D_{HOD}), medidos em solução micelar isotrópica, bem como os coeficientes de difusão dos íons aromáticos (D_{livre}), medidos em solução não-micelar. Também são apresentadas as frações (f) calculadas de íons aromáticos associados às micelas. Nas Tabs.4.2–4.5 são apresentados resultados de três amostras, para cada surfatante. As duas primeiras possuem composição semelhante e foram preparadas a partir de mesofases liotrópicas N_d , acrescentando mais água, em quantidade suficiente para torná-las isotrópicas. A terceira amostra é mais diluída, contendo o dobro da quantidade de água utilizadas nas outras duas amostras. As composições das soluções micelares isotrópicas utilizadas estão apresentadas nas Tabs.3.13–3.20.

Tabela 4.1. Coeficientes de difusão ($\times 10^{10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$) medidos a 300K pela técnica DOSY, para soluções aquosas (não-micelares) de benzoato de potássio (KBz) e benzoato de sódio (NaBz) em função da molalidade do sal (mmol/Kg). As incertezas correspondem a duas vezes o desvio padrão da análise de regressão.

SAL	MOLALIDADE	D_{HOD}	D_{Bz}
KBz	24,8	$21,6 \pm 0,4$	$7,5 \pm 0,2$
KBz	55,0	$22,8 \pm 0,8$	$8,0 \pm 0,2$
KBz	107	$23,5 \pm 0,8$	$8,1 \pm 0,2$
KBz	208	$22,7 \pm 0,4$	$8,2 \pm 0,2$
KBz	413	$24,4 \pm 0,8$	$8,0 \pm 0,4$
NaBz	28,5	$20,5 \pm 0,4$	$7,3 \pm 0,2$
NaBz	57,7	$20,5 \pm 0,6$	$7,6 \pm 0,2$
NaBz	116	$21,2 \pm 0,4$	$7,8 \pm 0,2$
NaBz	230	$21,8 \pm 0,8$	$7,9 \pm 0,2$
NaBz	462	24 ± 1	$8,0 \pm 0,2$
Média	—	22 ± 3	$7,8 \pm 0,6$

Tabela 4.2. Coeficientes de difusão ($\times 10^{10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$) medidos à 300K pela técnica DOSY, para soluções isotrópicas contendo o íon benzoato (Bz). f = fração de íons aromáticos associados às micelas. As incertezas correspondem a duas vezes o desvio padrão da análise de regressão.

Amostra (Íon/Surfatante)	D_{HOD}	D_{Micela}	D_{Bz}	$f^{(b)}$
Bzl01 (Bz/Laurato)	14,6 $\pm$ 0,4	0,13 $\pm$ 0,02	4,4 $\pm$ 0,1	0,44
Bzl02 (Bz/Laurato)	16,2 $\pm$ 0,1	0,13 $\pm$ 0,02	4,60 $\pm$ 0,06	0,41
Bzl03 (Bz/Laurato) (‡)	19,4 $\pm$ 0,4	0,36 $\pm$ 0,1	6,2 $\pm$ 0,1	0,22
Bzl04 (Bz/SDeS)	11,86 $\pm$ 0,08	0,13 $\pm$ 0,02	2,78 $\pm$ 0,08	0,65
Bzl05 (Bz/SDeS)	11,4 $\pm$ 0,2	0,14 $\pm$ 0,01	2,68 $\pm$ 0,08	0,67
Bzl06 (Bz/SDeS) (‡)	15,7 $\pm$ 0,2	0,22 $\pm$ 0,01	4,6 $\pm$ 0,1	0,42
Bzl07 (Bz/TTAB)	17,0 $\pm$ 0,8	0,26 $\pm$ 0,04	1,10 $\pm$ 0,08	0,89
Bzl08 (Bz/TTAB)	17,2 $\pm$ 0,2	0,234 $\pm$ 0,008	1,12 $\pm$ 0,08	0,88
Bzl09 (Bz/TTAB) (‡)	19,2 $\pm$ 0,4	0,22 $\pm$ 0,02	1,28 $\pm$ 0,04	0,86
Bz ⁻ não-associado (a)	22	—	7,8	—

(a) Valores médios, obtidos da Tab.4.1. (b) Fração f calculada usando $D_{\text{livre}} = 7,8 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

(‡) Preparada com o dobro da quantidade de água.

Tabela 4.3. Coeficientes de difusão ($\times 10^{10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$) medidos à 300K pela técnica DOSY, para soluções isotrópicas contendo o íon benzenossulfonato (Bs). f = fração de íons aromáticos associados às micelas. As incertezas correspondem a duas vezes o desvio padrão da análise de regressão.

Amostra (Íon/Surfatante)	D_{HOD}	D_{Micela}	D_{Bs}	$f^{(d)}$
Bsl01 (Bs/Laurato)	15,4 $\pm$ 0,4	0,12 $\pm$ 0,02	5,0 $\pm$ 0,1	0,42
Bsl02 (Bs/Laurato)	15,8 $\pm$ 0,4	0,13 $\pm$ 0,02	5,1 $\pm$ 0,2	0,41
Bsl03 (Bs/Laurato) (‡)	19,0 $\pm$ 0,8	0,30 $\pm$ 0,04	6,6 $\pm$ 0,2	0,24
Bsl04 (Bs/SDeS)	12,4 $\pm$ 0,2	0,13 $\pm$ 0,02	3,1 $\pm$ 0,4	0,65
Bsl05 (Bs/SDeS)	12,1 $\pm$ 0,2	0,12 $\pm$ 0,02	3,1 $\pm$ 0,1	0,65
Bsl06 (Bs/SDeS) (‡)	15,3 $\pm$ 0,1	0,21 $\pm$ 0,02	4,8 $\pm$ 0,1	0,45
Bsl07 (Bs/TTAB)	16,1 $\pm$ 0,4	0,25 $\pm$ 0,04	0,99 $\pm$ 0,08	0,91
Bsl08 (Bs/TTAB)	16,5 $\pm$ 0,4	0,25 $\pm$ 0,04	1,0 $\pm$ 0,1	0,91
Bsl09 (Bs/TTAB) (‡)	18,7 $\pm$ 0,6	0,21 $\pm$ 0,02	1,04 $\pm$ 0,06	0,90
Bsl10 (Bs/DACI)	15,93 $\pm$ 0,06	0,55 $\pm$ 0,04	1,0 $\pm$ 0,2	0,94
Bsl11 (Bs/DACI)	14,08 $\pm$ 0,04	0,57 $\pm$ 0,04	1,0 $\pm$ 0,1	0,95
Bsl12 (Bs/DACI) (‡)	18,11 $\pm$ 0,04	0,54 $\pm$ 0,06	0,97 $\pm$ 0,04	0,95
NaBs (a)	24 $\pm$ 1	—	8,9 $\pm$ 0,2	—
NaBs (b)	20,6 $\pm$ 0,1	—	8,2 $\pm$ 0,1	—

(a) Valor medido para KBs = Benzenossulfonato de Potássio, em solução não-micelar. (b) Valor medido para NaBs = Benzenossulfonato de Sódio, em solução não-micelar. (c) Médias dos valores obtidos para KBs e NaBs. (c) Fração f calculada usando $D_{\text{livre}}=8,6 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$. (‡) Preparada com o dobro da quantidade de água.

Tabela 4.4. Coeficientes de difusão ($\times 10^{10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$) medidos à 300K pela técnica DOSY, para soluções isotrópicas contendo o íon anilínio (An). f = fração de íons aromáticos associados às micelas. As incertezas correspondem a duas vezes o desvio padrão da análise de regressão.

Amostra (Íon/Surfatante)	D_{HOD}	D_{Micela}	D_{An}	$f^{(d)}$
Anl01 (An/SDeS)	$11,6 \pm 0,1$	$0,136 \pm 0,008$	$0,74 \pm 0,08$	0,93
Anl02 (An/SDeS)	$11,52 \pm 0,08$	$0,14 \pm 0,01$	$0,73 \pm 0,06$	0,93
Anl03 (An/SDeS) (‡)	$15,7 \pm 0,1$	$0,21 \pm 0,01$	$0,73 \pm 0,01$	0,94
Anl04 (An/TTAB)	$17,0 \pm 0,2$	$0,227 \pm 0,002$	$5,7 \pm 0,2$	0,35
Anl05 (An/TTAB)	$16,8 \pm 0,1$	$0,23 \pm 0,04$	$6,0 \pm 0,1$	0,32
Anl06 (An/TTAB) (‡)	$19,1 \pm 0,1$	$0,22 \pm 0,02$	$7,1 \pm 0,4$	0,19
Anl07 (An/DACl)	$15,37 \pm 0,06$	$0,53 \pm 0,02$	$4,8 \pm 0,8$	0,48
Anl08 (An/DACl)	$14,98 \pm 0,04$	$0,53 \pm 0,04$	$4,7 \pm 0,1$	0,49
Anl09 (An/DACl) (‡)	$16,07 \pm 0,04$	$0,54 \pm 0,04$	$6,47 \pm 0,08$	0,27
AnBr (a)	$22,1 \pm 0,2$	—	$9,1 \pm 0,1$	—
An ₂ SO ₄ (b)	$21,0 \pm 0,1$	—	$8,3 \pm 0,2$	—

(a) Valor medido para AnBr = Brometo de Anilínio, em solução não-micelar. (b) Valor medido para An₂SO₄= Sulfato de Anilínio em solução não-micelar. (c) Médias dos valores obtidos para AnBr e An₂SO₄. (c) Fração f calculada, usando $D_{\text{livre}} = 8,7 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$. (‡) Preparada com o dobro da quantidade de água.

Tabela 4.5. Coeficientes de difusão ($\times 10^{10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$) medidos à 300K pela técnica DOSY, para soluções isotrópicas contendo o íon *p*-toluenossulfonato (*p*-Ts). *f* = fração de íons aromáticos associados às micelas. As incertezas correspondem a duas vezes o desvio padrão da análise de regressão.

Amostra (Íon/Surfatante)	D_{HOD}	D_{Micela}	$D_{p\text{-Ts}}$	$f^{(b)}$
Tsl01 (<i>p</i> -Ts/Laurato)	16,6±0,2	0,15±0,01	4,2±0,1	0,48
Tsl02 (<i>p</i> -Ts/Laurato)	16,76±0,08	0,14±0,01	3,95±0,04	0,51
Tsl03 (<i>p</i> -Ts/Laurato) (‡)	20,0±0,2	0,38±0,06	5,8±0,1	0,28
Tsl04 (<i>p</i> -Ts/SDeS)	11,9±0,1	0,13±0,01	2,09±0,04	0,75
Tsl05 (<i>p</i> -Ts/SDeS)	12,1±0,1	0,12±0,01	1,99±0,02	0,76
Tsl06 (<i>p</i> -Ts/SDeS) (‡)	16,1±0,1	0,23±0,01	4,0±0,2	0,51
Tsl07 (<i>p</i> -Ts/TTAB)	17,8±0,2	0,26±0,04	0,569±0,002	0,96
Tsl08 (<i>p</i> -Ts/TTAB)	17,6±0,1	0,26±0,04	0,564±0,004	0,96
Tsl09 (<i>p</i> -Ts/TTAB) (‡)	20,1±0,2	0,27±0,04	0,532±0,004	0,97
Tsl10 (<i>p</i> -Ts/DACI)	15,1±0,1	0,51±0,02	0,67±0,04	0,98
Tsl11 (<i>p</i> -Ts/DACI)	14,63±0,06	0,514±0,002	0,63±0,06	0,98
Tsl12 (<i>p</i> -Ts/DACI) (‡)	17,4±0,1	0,516±0,004	0,68±0,06	0,98
<i>p</i> -TsNa (a)	22,0±0,1	—	7,9±0,1	—

(a) Valor medido para *p*-TsNa = *p*-Toluenossulfonato de Sódio, em solução não-micelar.

(b) fração *f* calculada, usando $D_{\text{livre}} = 7,9 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$. (‡) Preparada com o dobro da quantidade de água.

Nas Tabs.4.2–4.5, pode-se analisar, para as duas primeiras amostras de cada série, os valores da fração (f) de íons aromáticos associados às micelas, considerando duas situações distintas, de acordo com os sinais relativos das cargas elétricas do íon aromático e da interface micelar. Nas soluções em que o íon aromático e a interface micelar possuem sinais de carga elétrica opostos, ou seja, quando a interação eletrostática íon–micela é favorável, pelo menos 90% dos íons aromáticos estão associados às micelas, chegando a 98% no caso *p*-toluenossulfonato / DACI (vide Tab.4.5). Nas soluções em que o íon aromático e a interface micelar têm o mesmo sinal de carga elétrica, ou seja, quando a interação eletrostática íon–micela é desfavorável, a fração de íons associados às micelas não é pequena, variando desde 32% (anilínio / TTAB, vide Tab.4.4) até 76% (*p*-toluenossulfonato / SDeS, vide Tab.4.5).

Quando a interação eletrostática entre o íon aromático e a interface micelar for favorável, é esperado que uma fração elevada desses íons esteja associada às micelas. Entretanto, para explicar a constatação de que haja uma fração significativa de íons aromáticos associados às micelas, no caso da interação eletrostática ser desfavorável, é necessário considerar um outro tipo de interação íon–micela. Uma possibilidade é a de que ocorra incorporação do anel aromático do íon na estrutura micelar, mediante interação hidrofóbica. Essa possibilidade é ainda mais evidente no caso do íon *p*-toluenossulfonato. Neste caso, a presença de um grupo metila torna o anel aromático mais hidrofóbico, aumentando a tendência do íon a se incorporar na micela. De fato, observa-se um maior valor da fração f para o íon *p*-toluenossulfonato, em relação aos íons benzoato e benzenossulfonato, nas soluções contendo os surfatantes aniônicos laurato ou SDeS.

Nas Tabs.4.2–4.5, pode-se analisar o efeito da diluição da solução sobre a fração (f) de íons aromáticos associados às micelas, considerando a terceira amostra de cada série. Observa-se que o efeito da diluição, sobre partição (f) dos íons aromáticos, depende dos sinais relativos das cargas elétricas do íon aromático e da interface micelar. Nos casos em que a interação eletrostática íon–micela é favorável, a partição dos íons aromáticos (f) não depende significativamente da diluição da solução. Contudo, a diluição da solução modifica consideravelmente a partição dos íons aromáticos, nos casos em que a interação eletrostática íon–micela é desfavorável.

Quando a interação eletrostática é favorável, o potencial atrativo da interface micelar faz com que uma fração elevada dos íons aromáticos da solução situe-se próximo à interface. De fato, observa-se, nas Tabs. 4.2–4.5, para estes casos, que o coeficiente de difusão do íon aromático não varia muito com a diluição da amostra. Pode-se pensar que, nestes casos, também poderia estar ocorrendo uma incorporação dos anéis aromáticos nas micelas. Contudo, esta informação não pode ser obtida a partir dos dados de difusão apenas. De qualquer forma, os resultados obtidos mostraram que, quando a interação eletrostática é favorável, a diluição da amostra não tem influência significativa sobre a partição dos íons aromáticos entre a região da interface micelar e a região aquosa. Por outro lado, quando a interação eletrostática é desfavorável, o aumento de volume da região aquosa, decorrente da diluição da amostra, tem um efeito na partição do soluto.

Nas Tabs.4.2–4.5, pode ser observado que os coeficientes de difusão, das micelas formadas pelos surfatantes aniônicos laurato de potássio e SDeS, aumentam com a diluição da amostra. Este efeito pode ser explicado, através do modelo de Stokes-Einstein (Eq.1.62), se a diluição da amostra causar a diminuição da viscosidade (η) da solução e/ou a diminuição do raio hidrodinâmico (r) das micelas, ambas as hipóteses sendo bastante razoáveis. Entretanto, verifica-se nessas tabelas, o resultado surpreendente de que os coeficientes de difusão das micelas formadas pelos surfatantes catiônicos TTAB ou DACI não dependem significativamente da diluição da amostra.

Em resumo, pode-se concluir, a partir dos dados de difusão translacional, que haja incorporação de íons aromáticos na estrutura micelar, nos casos em que a interação eletrostática íon-micela for desfavorável. Verifica-se também, que a interação eletrostática favorável faz com que uma fração alta dos íons aromáticos esteja associada às micelas, não se podendo afirmar, nesse caso, se há incorporação dos íons às micelas.

4.2. GRAUS DE ORDEM

Foram medidos espectros de RMN de alta resolução de hidrogênio (^1H), à temperatura de 300K e à frequência de 500MHz, para os íons aromáticos benzoato, benzenossulfonato e anilínio, em mesofases liotrópicas N_d , contendo surfatantes catiônicos e aniônicos. Os espectros experimentais de RMN de ^1H são apresentados em apêndice. As Figs.4.1 e 4.2 ilustram um caso particular.

A Fig.4.1 mostra o espectro de RMN de ^1H para uma mesofase liotrópica N_d , orientada no campo magnético, contendo o surfatante dodecanoato (laurato) de potássio, água deuterada (D_2O , 99,9%), n-decanol, o eletrólito brometo de potássio e o soluto benzoato de potássio. A água deuterada foi utilizada para que a intensidade do sinal de RMN do solvente não fosse muito grande a ponto de obscurecer os demais sinais. Ainda assim, observa-se um sinal intenso, devido às moléculas de HOD. O espectro de RMN do soluto aromático (benzoato) aparece como uma série de sinais bem resolvidos. Os espectros do surfatante e do decanol aparecem como um sinal bastante alargado.

A Fig.4.2 mostra a expansão do espectro da Fig.4.1, na região dos hidrogênios aromáticos. Foi feita correção na linha de base e portanto, não aparece o espectro do surfatante nessa figura. Observa-se um espectro bem resolvido para os íon benzoato, parcialmente orientado na mesofase.

Os deslocamentos químicos ν_i e as constantes de acoplamento escalar J_{ij} , obtidas pela análise dos espectros de RMN de ^1H para os íons aromáticos, em soluções isotrópicas, são apresentados na Tab.4.6. Os deslocamentos químicos ν_i e as constantes de acoplamento dipolar D_{ij} , obtidas pela análise dos espectros de RMN de ^1H em mesofases N_d , são apresentados nas Tabs.4.7–4.9. As composições das mesofases utilizadas estão apresentadas nas Tabs.3.1–3.6. A Fig.3.1. ilustra as numerações dos ^1H aromáticos e os eixos moleculares utilizados.

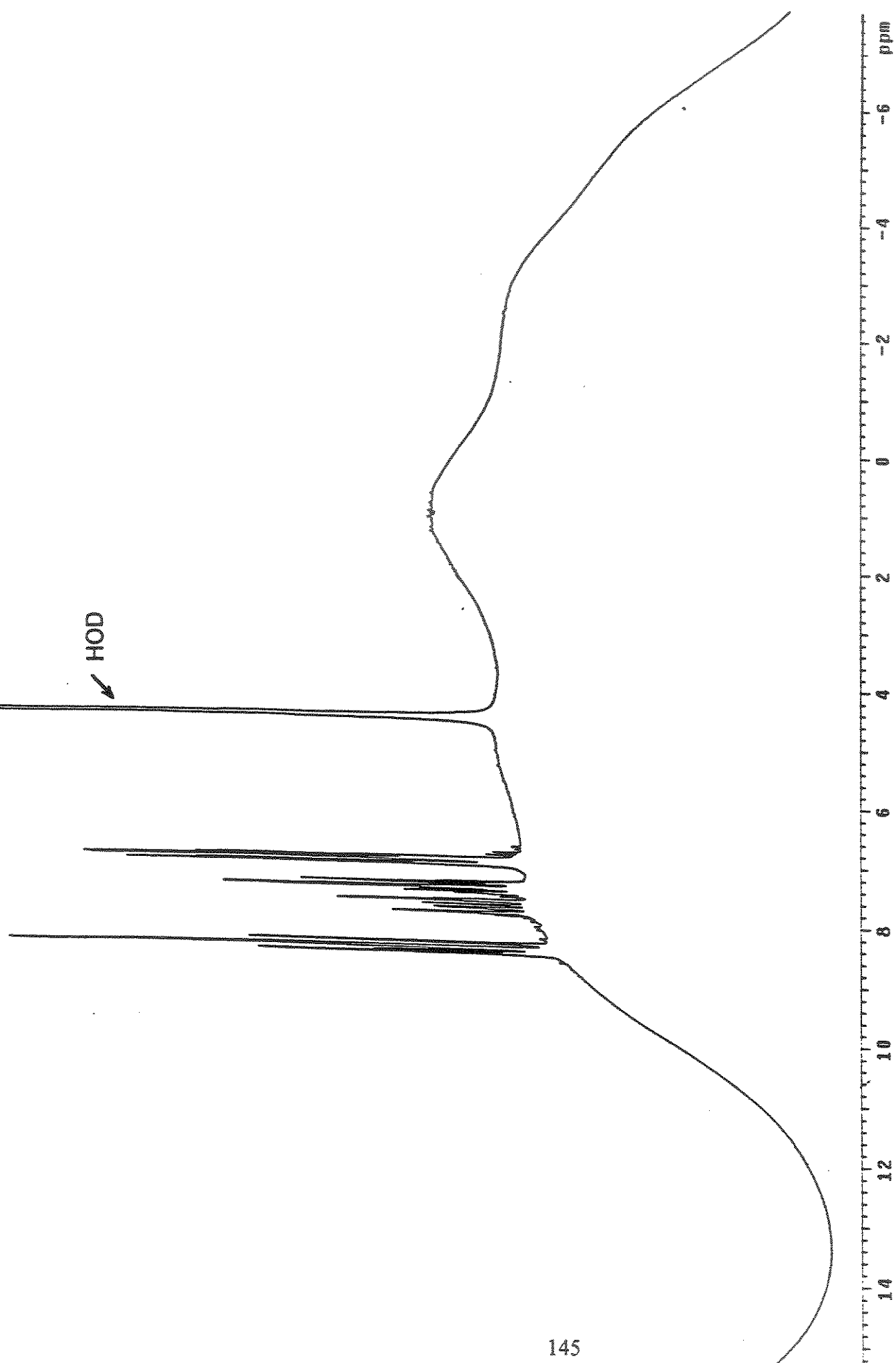


Figura 4.1. Espectro experimental de RMN de hidrogênio (^1H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 500MHz, para a mesofase liotrópica N_d formada por: laurato de potássio / n-decanol / brometo de potássio / benzoato de potássio / D_2O .

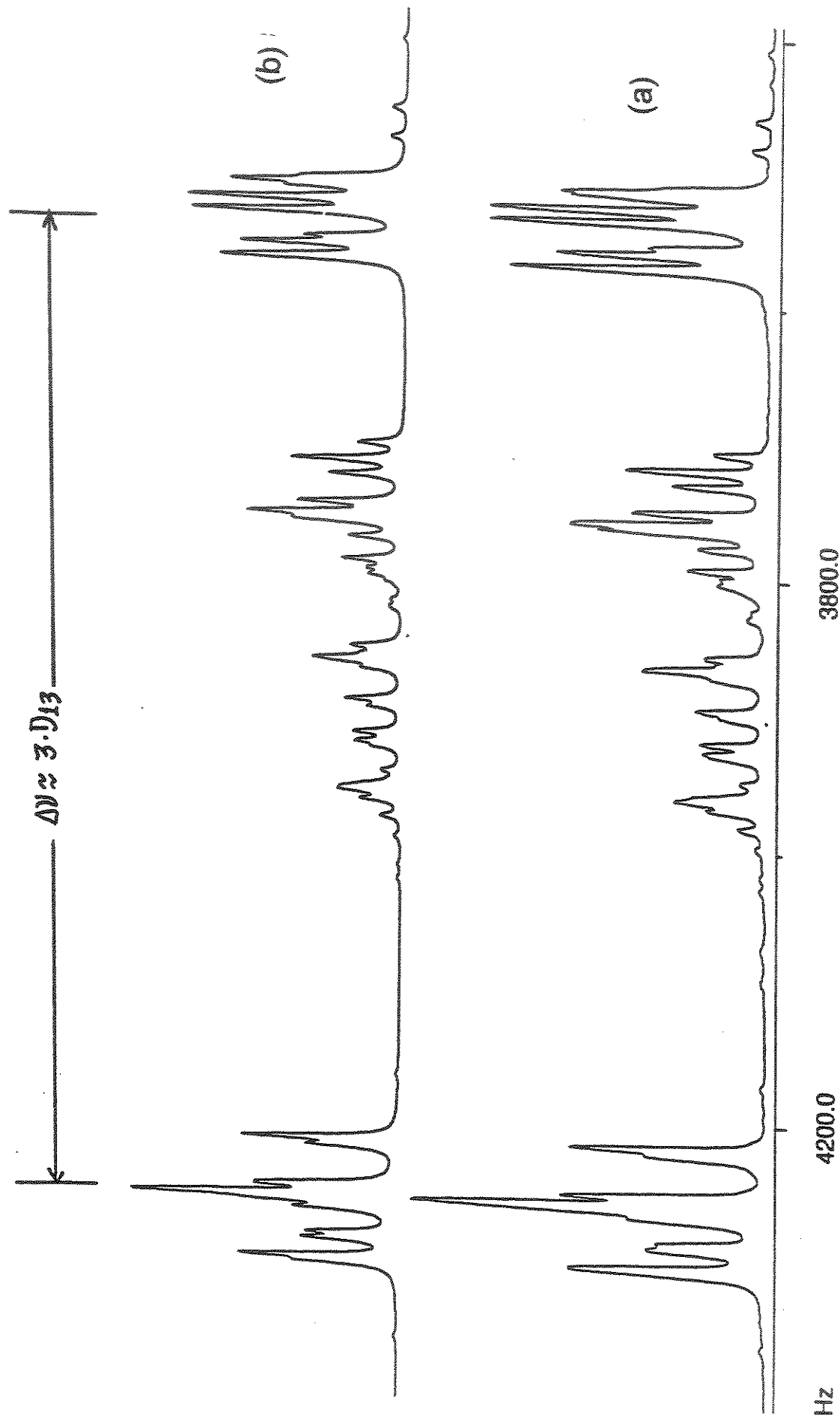


Figura 4.2. (a) Espectro experimental de RMN de hidrogênio (^1H), medido à temperatura de 300K e frequência de 500MHz, para benzoato de potássio em mesofase liotrópica N_d composta por: dodecanoato (laurato) de potássio / n-decanol / brometo de potássio / D_2O . $\Delta\nu = 3 \cdot D_{13}$. (b) Espectro simulado.

Tabela 4.6. Deslocamentos químicos de ^1H , ν_i (em Hz) e constantes de acoplamento escalar $^1\text{H} - ^1\text{H}$, J_{ij} (em Hz) para os íons aromáticos dissolvidos em água deuterada (D_2O) 99.9%, medidos à 300K. Os índices referem-se às numerações dos ^1H aromáticos (vide Fig.3.1). As incertezas correspondem a duas vezes o desvio padrão do ajuste de mínimos quadrados.

	Benzoato	Benzenossulfonato	Anilínio
$\nu_1 - \nu_5 = \nu_2 - \nu_5$	166,5	110,51	-55,45
$\nu_3 - \nu_5 = \nu_4 - \nu_5$	-33,6	-21,35	13,47
J_{12}	$1,85 \pm 0,02$	$2,00 \pm 0,02$	$2,54 \pm 0,02$
J_{34}	$1,85 \pm 0,02$	$2,00 \pm 0,02$	$1,61 \pm 0,02$
$J_{13} = J_{24}$	$7,78 \pm 0,02$	$7,90 \pm 0,02$	$8,06 \pm 0,02$
$J_{14} = J_{23}$	$0,60 \pm 0,02$	$0,59 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,02$
$J_{15} = J_{25}$	$1,31 \pm 0,02$	$1,22 \pm 0,02$	$1,12 \pm 0,02$
$J_{35} = J_{45}$	$7,45 \pm 0,02$	$7,52 \pm 0,02$	$7,52 \pm 0,02$
desvio r.m.s	0,02	0,03	0,09
Nº de transições ajustadas	64	65	47

Tabela 4.7. Constantes de acoplamento dipolar (^(*) ¹H – ¹H, D_{ij} (em Hz) e deslocamentos químicos de ¹H, ν_i (em Hz) para o íon benzoato em mesofase liotrópica N_d, medidos à 300K. Os índices referem-se aos ¹H aromáticos (vide Fig.3.1). As incertezas correspondem a duas vezes o desvio padrão do ajuste de mínimos quadrados.

Amostra	D ₁₂ = D ₃₄	D ₁₃ = D ₂₄	D ₁₄ = D ₂₃	D ₁₅ = D ₂₅	D ₃₅ = D ₄₅	ν ₁ –ν ₅	ν ₃ –ν ₅
BzH01	–16,3±0,4	200,6±0,2	–1,6±0,2	24,9±0,2	–16,4±0,4	261,6	12,6
BzH02	–14,8±0,4	178,7±0,2	–1,2±0,2	22,2±0,2	–12,6±0,2	251,4	8,4
BzH03	–11,4±0,2	140,1±0,2	–1,1±0,2	24,9±0,2	–16,4±0,4	248,9	4,2
BzH04	–21,4±0,1	286,21±0,08	–1,52±0,08	36,24±0,08	–11,38±0,08	331,4	46,0
BzH05	–17,7±0,2	237,7±0,1	–1,0±0,1	30,0±0,1	–9,1±0,1	321,3	39,1
BzH06	–23,5±0,8	322,3±0,4	–1,2±0,6	39,0±0,4	–12,4±0,4	348,1	54,6
BzH07	–45,9±0,6	716,9±0,2	0,0±0,2	92,8±0,4	2,9±0,4	490,3	129,1
BzH08	–42,5±0,4	669,8±0,2	0,0±0,2	86,8±0,4	3,3±0,2	479,4	122,2
BzH09	–45,9±0,6	720,8±0,2	0,0±0,2	93,5±0,4	2,8±0,4	490,9	130,3

(*) Desvio (r.m.s) e N^o de transições ajustadas, respectivamente, para as amostras: BzH01 0,65Hz e 74; BzH02 0,46Hz e 71; BzH03 0,24Hz e 67; BzH04 0,24Hz e 72; BzH05 0,39Hz e 69; BzH06 0,67Hz e 73; BzH07 0,65Hz e 72; BzH08 0,57Hz e 72; BzH09 0,69Hz e 72.

Tabela 4.8. Constantes de acoplamento dipolar $(^*)$ $^1\text{H} - ^1\text{H}$, D_{ij} (em Hz) e deslocamentos químicos de ^1H , ν_i (em Hz) para o íon benzenossulfonato em mesofase liotrópica N_d , medidos à 300K. Os índices referem-se aos ^1H aromáticos (vide Fig.3.1). As incertezas correspondem a duas vezes o desvio do ajuste de mínimos quadrados.

Amostra	$D_{12} = D_{34}$	$D_{13} = D_{24}$	$D_{14} = D_{23}$	$D_{15} = D_{25}$	$D_{35} = D_{45}$	$\nu_1 - \nu_5$	$\nu_3 - \nu_5$
BsH01	$-13,5 \pm 0,2$	$153,9 \pm 0,2$	$-2,0 \pm 0,2$	$18,7 \pm 0,2$	$-15,1 \pm 0,2$	179,6	18,5
BsH02	$-14,0 \pm 0,2$	$158,4 \pm 0,2$	$-2,2 \pm 0,2$	$19,5 \pm 0,2$	$-16,0 \pm 0,2$	179,7	18,7
BsH03	$-11,9 \pm 0,2$	$134,7 \pm 0,2$	$-1,8 \pm 0,2$	$16,4 \pm 0,2$	$-13,4 \pm 0,2$	173,7	14,8
BsH04	$-14,2 \pm 0,2$	$173,73 \pm 0,08$	$-1,61 \pm 0,1$	$21,45 \pm 0,08$	$-12,98 \pm 0,8$	224,4	41,3
BsH05	$-15,9 \pm 0,4$	$193,5 \pm 0,2$	$-1,6 \pm 0,2$	$23,6 \pm 0,2$	$-14,2 \pm 0,2$	228,9	44,2
BsH06	$-14,1 \pm 0,4$	$175,3 \pm 0,2$	$-1,5 \pm 0,2$	$21,3 \pm 0,2$	$-12,5 \pm 0,2$	225,7	42,2
BsH07	$-12,9 \pm 0,6$	$521,2 \pm 0,2$	$9,7 \pm 0,2$	$72,6 \pm 0,4$	$76,7 \pm 0,4$	320,9	125,3
BsH08	$-14,6 \pm 0,2$	$543,56 \pm 0,06$	$10,26 \pm 0,08$	$75,48 \pm 0,1$	$79,2 \pm 0,1$	332,1	117,7
BsH09	$-15,0 \pm 0,9$	$574,6 \pm 0,4$	$10,7 \pm 0,4$	$80,1 \pm 0,6$	$82,6 \pm 0,6$	339,8	119,5
BsH10	$-40,4 \pm 0,2$	$1057,9 \pm 0,1$	$13,9 \pm 0,1$	$143,2 \pm 0,2$	$105,0 \pm 0,2$	450,1	169,7
BsH11	$-40,4 \pm 0,4$	$1054,8 \pm 0,1$	$13,9 \pm 0,1$	$143,1 \pm 0,2$	$104,2 \pm 0,2$	447,9	173,4
BsH12	$-40,5 \pm 0,4$	$1067,9 \pm 0,1$	$13,90 \pm 0,08$	$144,4 \pm 0,2$	$105,3 \pm 0,2$	449,5	176,0

(*) Desvio (r.m.s) e N° de transições ajustadas, respectivamente, para as amostras: **BsH01** 0,49Hz e 74; **BsH02** 0,29Hz e 76; **BsH03** 0,37Hz e 75; **BsH04** 0,26Hz e 73; **BsH05** 0,59Hz e 71; **BsH06** 0,56Hz e 72; **BsH07** 0,54Hz e 71; **BsH08** 0,20Hz e 71; **BsH09** 0,58Hz e 72; **BsH10** 0,21Hz e 57; **BsH11** 0,20Hz e 57; **BsH12** 0,17Hz e 57.

Tabela 4.9. Constantes de acoplamento dipolar (^(*) ¹H – ¹H, D_{ij} (em Hz) e deslocamentos químicos de ¹H, ν_i (em Hz) para o íon anilínio em mesofase liotrópica N_d, medidos à 300K. Os índices referem-se aos ¹H aromáticos (vide Fig.3.1). As incertezas correspondem a duas vezes o desvio padrão do ajuste de mínimos quadrados.

Amostra	D ₁₂ = D ₃₄	D ₁₃ = D ₂₄	D ₁₄ = D ₂₃	D ₁₅ = D ₂₅	D ₃₅ = D ₄₅	ν ₁ –ν ₅	ν ₃ –ν ₅
AnH01	–76,5±0,8	1061,9±0,2	–3,5±0,2	135,7±0,9	–31,7±0,9	295,9	215,3
AnH02	–76,3±0,8	1061,9±0,2	–3,6±0,2	135,0±0,8	–30,8±0,8	309,3	193,9
AnH03	–76,5±0,9	1008,5±0,2	–3,6±0,2	129,0±0,6	–34,8±0,6	282,1	197,1
AnH04	–6,1±0,1	98,7±0,1	0,1±0,1	12,7±0,4	0,7±0,4	24,1	45,8
AnH05	–6,4±0,1	102,1±0,1	0,1±0,1	13,0±0,4	0,6±0,4	24,1	47,0
AnH06	–6,2±0,1	102,4±0,1	0,1±0,1	13,4±0,4	0,8±0,4	27,5	48,0
AnH07	–12,4±0,2	259,5±0,2	2,2±0,2	35,1±0,6	15,7±0,6	96,1	82,0
AnH08	–11,73±0,06	250,03±0,06	2,10±0,06	34,5±0,6	15,3±0,6	97,0	87,0
AnH09	–11,9±0,1	253,1±0,1	2,1±0,1	34,8±0,8	15,7±0,8	93,2	84,0

(*) Desvio (r.m.s) e N° de transições ajustadas, respectivamente, para as amostras: AnH01 0,49Hz e 49; AnH02 0,46Hz e 49; AnH03 0,59Hz e 49; AnH04 0,34Hz e 60; AnH05 0,30Hz e 59; AnH06 0,24Hz e 59; AnH07 0,34Hz e 51; AnH08 0,14Hz e 53; AnH09 0,26Hz e 52.

Os espectros de RMN de ^1H foram analisados supondo a igualdade $D_{12}=D_{34}$, conforme discutido no final da seção 3.3. Entretanto, também foi efetuado um cálculo das razões entre as distâncias $^1\text{H}-^1\text{H}$ para o íon benzoato, em mesofase liotrópica N_d contendo o surfatante desilssulfato de sódio (vide Tab.4.7, amostra BzH04), considerando $D_{12}\neq D_{34}$. Dessa forma, utilizando o programa computacional SHAPE, encontraram-se os seguintes valores:

$$\frac{r_{12}}{r_{34}} = 0,9995$$

$$\frac{r_{34}}{r_{35}} = 1,7329$$

$$\frac{r_{15}}{r_{35}} = 1,7285$$

$$\frac{r_{14}}{r_{35}} = 1,9986$$

$$\frac{r_{12}}{r_{35}} = 1,7319$$

Verifica-se que a estrutura calculada para o íon benzoato desvia-se pouco da estrutura de um hexágono regular, onde:

$$\frac{r_{12}}{r_{34}} = 1, \quad , \quad \frac{r_{15}}{r_{35}} = \frac{r_{12}}{r_{35}} = \frac{r_{34}}{r_{35}} = \sqrt{3} \approx 1,73205 \quad \text{e} \quad \frac{r_{14}}{r_{35}} = 2$$

Assim, a partir das constantes dipolares (D_{ij}), razões entre as distâncias $^1\text{H}-^1\text{H}$ obtidas e assumindo $r_{35}=0,248\text{nm}$ calcularam-se os graus de ordem (S_{xx} , S_{yy} e S_{zz}) para os eixos principais moleculares dos íons aromáticos estudados, através do programa SHAPE, conforme descrito na seção 3.5.

Os graus de ordem S_{xx} , S_{yy} e S_{zz} , para os eixos principais moleculares dos aromáticos, em relação ao diretor da mesofase, calculados a partir dos acoplamentos dipolares $^1\text{H}-^1\text{H}$, são apresentados nas Tabs.4.10–4.12.

Tabela 4.10. Graus de ordem S_{xx} , S_{yy} e S_{zz} , em relação ao diretor da mesofase, para o íon benzoato (Bz) dissolvido em mesofase liotrópica N_d , calculados a partir dos acoplamentos dipolares $^1H-^1H$, medidos à 300K. (Vide Fig.3.1 para definição dos eixos principais moleculares: x, y e z)

Amostra (Íon/Surfatante)	S_{xx}	S_{yy}	S_{zz}	$\frac{(S_{xx} - S_{zz})}{S_{yy}}$
BzH01 (Bz/Laurato)	-0,0216	0,0514	-0,0298	0,160
BzH02 (Bz/Laurato)	-0,0194	0,0462	-0,0268	0,160
BzH03 (Bz/Laurato)	-0,0150	0,0360	-0,0210	0,167
BzH04 (Bz/SDeS)	-0,0280	0,0720	-0,0440	0,222
BzH05 (Bz/SDeS)	-0,0239	0,0617	-0,0378	0,225
BzH06 (Bz/SDeS)	-0,0294	0,0764	-0,0470	0,230
BzH07 (Bz/TTAB)	-0,0590	0,1790	-0,1200	0,341
BzH08 (Bz/TTAB)	-0,0552	0,1680	-0,1128	0,343
BzH09 (Bz/TTAB)	-0,0594	0,1810	-0,1216	0,344

Tabela 4.11. Graus de ordem S_{xx} , S_{yy} e S_{zz} , em relação ao diretor da mesofase, para o íon benzenosulfonato (Bs) dissolvido em mesofase liotrópica N_d , calculados a partir dos acoplamentos dipolares $^1H-^1H$, medidos à 300K. (Vide Fig.3.1 para definição dos eixos principais moleculares: x, y e z)

Amostra (íon / Surfatante)	S_{xx}	S_{yy}	S_{zz}	$\frac{(S_{xx} - S_{zz})}{S_{yy}}$
BsH01 (Bs/Laurato)	-0,0151	0,0330	-0,0179	0,0848
BsH02 (Bs/Laurato)	-0,0142	0,0314	-0,0172	0,0955
BsH03 (Bs/Laurato)	-0,0134	0,0292	-0,0158	0,0822
BsH04 (Bs/SDeS)	-0,0190	0,0442	-0,0252	0,140
BsH05 (Bs/SDeS)	-0,0212	0,0493	-0,0281	0,140
BsH06 (Bs/SDeS)	-0,0188	0,0441	-0,0253	0,147
BsH07 (Bs/TTAB)	-0,0217	0,1549	-0,1332	0,720
BsH08 (Bs/TTAB)	-0,0145	0,1160	-0,1015	0,750
BsH09 (Bs/TTAB)	-0,0199	0,1479	-0,1280	0,731
BsH10 (Bs/DACI)	-0,0534	0,2714	-0,2180	0,606
BsH11 (Bs/DACI)	-0,0532	0,2714	-0,2182	0,608
BsH12 (Bs/DACI)	-0,0543	0,2753	-0,2210	0,606

Tabela 4.12. Graus de ordem S_{xx} , S_{yy} e S_{zz} , em relação ao diretor da mesofase, para o íon anilínio (An) dissolvido em mesofase liotrópica N_d , calculados a partir dos acoplamentos dipolares $^1H-^1H$, medidos à 300K. (Vide Fig.3.1 para definição dos eixos principais moleculares: x, y e z)

Amostra (íon / Surfatante)	S_{xx}	S_{yy}	S_{zz}	$\frac{(S_{xx} - S_{zz})}{S_{yy}}$
AnH01 (An/SDeS)	-0,1141	0,3014	-0,1873	0,243
AnH02 (An/SDeS)	-0,1145	0,3020	-0,1875	0,242
AnH03 (An/SDeS)	-0,1050	0,2756	-0,1706	0,238
AnH04 (An/TTAB)	-0,0067	0,0214	-0,01470	0,374
AnH05 (An/TTAB)	-0,0089	0,0269	-0,0180	0,338
AnH06 (An/TTAB)	-0,0064	0,0213	-0,0149	0,399
AnH07 (An/DACI)	-0,0138	0,0591	-0,0452	0,531
AnH08 (An/DACI)	-0,0106	0,0491	-0,0385	0,568
AnH09 (An/DACI)	-0,0107	0,0497	-0,0389	0,567

Verifica-se, nas Tabs.4.10–4.12, que S_{yy} é o grau de ordem de maior magnitude, em todos os casos. Este corresponde ao grau de ordem do eixo de simetria C_2 dos íons aromáticos estudados. Também, observam-se sinais positivos para S_{yy} , indicando que, em média, o eixo C_2 orienta-se perpendicularmente à interface micelar, em todos os casos estudados.

Uma questão importante que pode ser abordada a partir dos graus de ordem é a da localização do íon aromático, na mesofase. Uma solução micelar pode ser dividida em três partes distintas: (1) interior hidrofóbico da micela; (2) interface micelar e (3) região aquosa, conforme foi discutido na seção 1.5 e ilustrado na Fig.1.16. Para determinar a localização de um soluto em uma mesofase, deve-se conhecer os valores típicos de graus de ordem obtidos em cada uma das três regiões. Há dados na literatura a esse respeito. Nos próximos parágrafos serão discutidos alguns desses trabalhos e logo em seguida será feita uma comparação entre os graus de ordem S_{yy} obtidos no presente trabalho e os dados da literatura, a fim de se determinar a localização dos íons aromáticos nas mesofases.

Lee e Reeves [166] obtiveram, à temperatura de 304K, valores próximos à 0,0009 para o grau de ordem do eixo de simetria C_∞ do cátion dimetiltílio ($\text{CH}_3\text{Ti}^+\text{CH}_3$) em mesofases liotrópicas nemáticas, utilizando um surfatante catiônico (tetrafluorborato de decilamônio) e valores próximos a 0,07 em mesofases liotrópicas nemáticas, utilizando um surfatante aniônico (decilssulfato de cézio). A interação desse cátion com a micela deve ser principalmente de natureza eletrostática, pois sua parte apolar é pequena. Portanto, é esperado que esse cátion permaneça próximo à interface de uma micela aniônica e distante da interface de uma micela catiônica, na região aquosa da mesofase.

A partir dos desdobramentos quadrupolares de ^2H , de segmentos rígidos deuterados ($-\text{CD}_2-$) da cadeia hidrocarbônica do decilssulfato de sódio (SDeS), em mesofase liotrópica N_d , Diehl e Tracey [141] encontraram, à 300K, os valores de S_{ch} , para as posições C_2 , C_3 e C_9 , respectivamente iguais a: 0,1613 ; 0,1489 e 0,0761. Logo, para o SDeS, o valor de grau de ordem 0,16 é típico da região próxima à interface micelar. Esses resultados também mostram que o interior da micela é mais desordenado que a interface.

Suzuki [167] encontrou valores para os graus de ordem (S_{ch}) de segmentos rígidos deuterados ($-CD_2-$) das cadeias hidrocarbônicas de laurato de potássio e de cloreto de decilamônio (DACl), em mesofases liotrópicas N_d , à 300K, a partir de espectros de RMN de deutério (vide seção 3.5). Em ambos os surfatantes, foram encontrados valores próximos de 0,2 para o segmento rígido na posição C_1 . Também, foram encontrados valores próximos de 0,04 para o segmento rígido na posição C_{12} do laurato de potássio e valores próximos de 0,02 para o segmento rígido na a posição C_{10} do DACl.

A partir dos desdobramentos quadrupolares ($\Delta\nu_D$), medidos para os deutérios ligados ao carbono alfa dos surfatantes aniônicos laurato de potássio e decilssulfato de sódio (SDeS) e ao grupo N-metila deuterado do surfatante catiônico TTAB, calculamos o grau de ordem (S_{ch}) para o eixo ao longo do segmento rígido metilênico deuterado ($-CD_2-$) da cadeia hidrocarbônica do surfatante (vide Fig.3.2), conforme procedimento descrito no final da seção 3.5. Os resultados são apresentados na Tab.4.13. Estes resultados concordam com os valores obtidos por Suzuki [167], para o laurato de potássio em mesofase liotrópica N_d , à 300K. A Fig.4.3 apresenta um espectro de RMN de 2H , em mesofase N_d , mostrando o desdobramento quadrupolar devido ao grupo α -metilênico do laurato de potássio.

Tabela 4.13. Desdobramentos quadrupolares ($\Delta\nu_D$) medidos para os deutérios ligados ao carbono alfa do surfatante laurato de potássio e ao grupo N-metila deuterado do surfatante TTAB, à temperatura de 300K e grau de ordem (S_{ch}) calculado para o eixo ao longo do segmento rígido metilênico deuterado ($-CD_2-$) da cadeia hidrocarbônica do surfatante (vide Fig.3.2).

Amostra (Ion/Surfatante)	$\Delta\nu_D$ / kHz	S_{ch}
BzD01 (Bz-d ₂ /Laurato)	12,97	0,206
BzD02 (Bz-d ₂ /Laurato)	14,49	0,230
BzD03 (Bz-d ₂ /Laurato)	14,75	0,235
BsD04 (Bs-d ₂ /SDeS)	11,01	0,173
TTAB / Decanol / H ₂ O (*)	0,99	0,140

(*) Este resultado foi obtido da referência [168], para uma mesofase ternária N_d contendo 0,3346g de TTAB; 0,0155g de TTAB (com as N-metilas deuteradas); 0,0572g de decanol e 0,7232g de D₂O (0,05%), à temperatura de 300K.

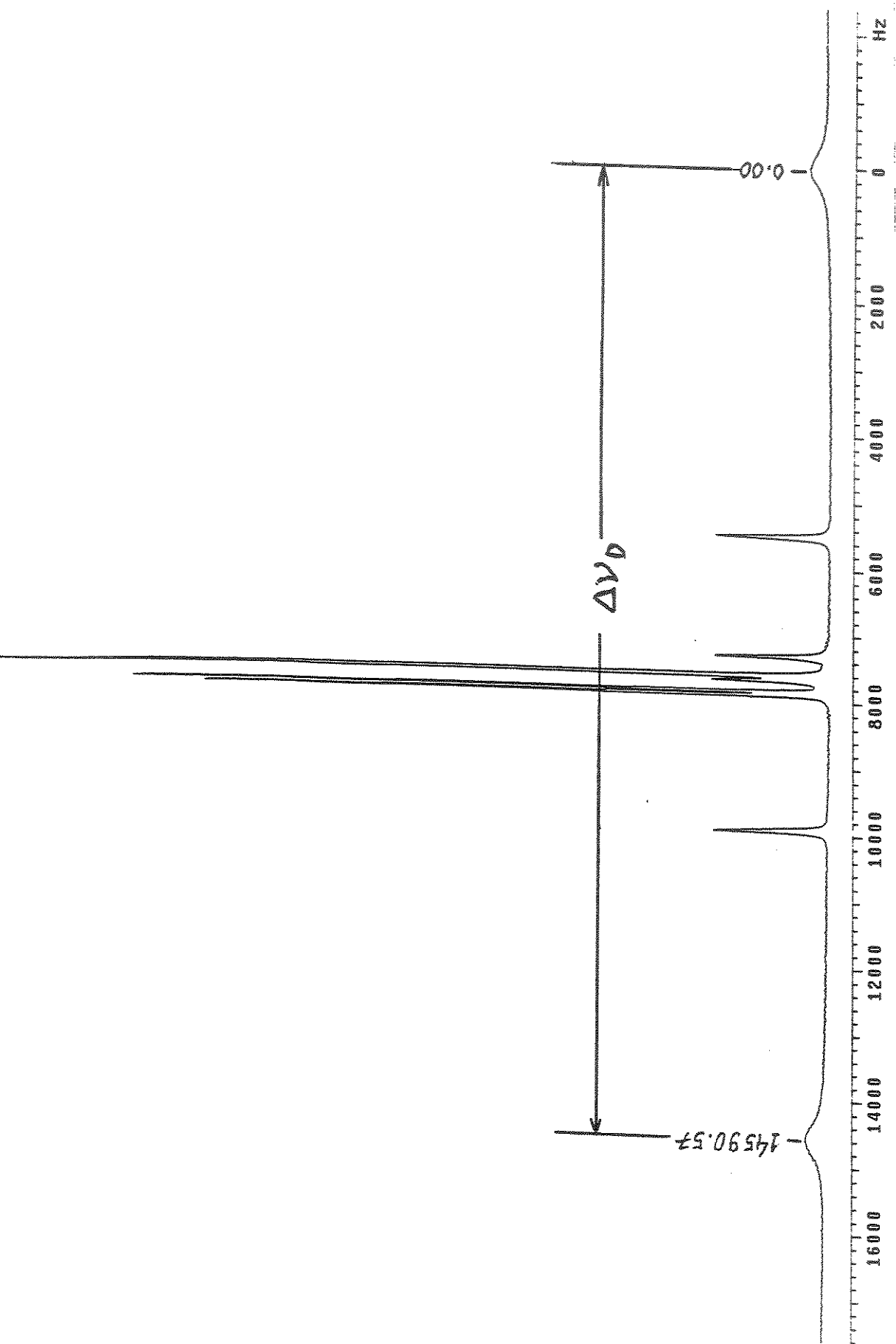


Figura 4.3. Espectro experimental de RMN de deutério (^2H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 76,6MHz, para benzoato de potássio perdeuterado, parcialmente orientado em uma mesofase liotrópica N_d formada por dodecanoato (laurato) de potássio- αd_2 / decanol / $\text{KBr} / \text{H}_2\text{O}$. O desdobramento quadrupolar dos deutérios ($\Delta\nu_\text{D}$) do segmento rígido metilênico ($-\text{CD}_2-$), deuterado na posição alfa do surfatante, é mostrado na figura.

Nas Tabs.4.10–4.12, pode-se verificar que, nos casos onde a interação do íon aromático com a interface micelar é favorável, o grau de ordem S_{yy} assume valores entre 0,12–0,30. Estes valores são próximos aos graus de ordem (S_{ch}) do surfatante, na região próxima à interface micelar. Estes resultados estão em concordância com a alta fração de íons aromáticos associados às micelas de carga elétrica oposta, mostrada na seção 4.1.

Nos casos em que a interação eletrostática íon-micela é desfavorável, observa-se que os valores de S_{yy} são bem menores, estando na faixa 0,02–0,07, o que é consistente com uma partição do soluto entre a região interfacial e a região aquosa, conforme resultados apresentados na seção 4.1.

A orientação dos íons aromáticos estudados, nas mesofases, tende a dois extremos. Em um extremo, onde a razão $(S_{xx}-S_{zz})/S_{yy}$ tende a zero, os dois graus de ordem perpendiculares ao eixo de simetria C_2 são iguais e o soluto orienta-se como se tivesse simetria cilíndrica. Este tipo de orientação seria esperada para um benzeno monossustituído incorporado à micela, onde haveria uma rotação mais livre em torno do eixo C_2 e uma rotação mais impedida em torno dos dois eixos perpendiculares. Os ânions aromáticos benzoato e benzenossulfonato, em mesofases contendo micelas aniônicas, apresentam valores baixos para essa razão, o que é consistente com a incorporação desses íons, sugerida pelos dados de partição, da seção 4.1.

Em um outro extremo, onde a razão $(S_{xx}-S_{zz})/S_{yy}$ é grande, $|S_{zz}|$ aproxima-se de $|S_{yy}|$ e S_{xx} tende a zero. Os ânions aromáticos benzoato e benzenossulfonato, em mesofases contendo micelas catônicas, apresentam valores altos para essa razão. Neste caso, é difícil visualizar a orientação do íon aromático, mas os dados indicam que a orientação parcial do soluto é muito diferente daquela encontrada nas mesofases contendo micelas aniônicas.

No caso do cátion anilínio, as diferenças entre as razões $(S_{xx}-S_{zz})/S_{yy}$ não são tão nítidas. Por isso, é difícil concluir se há ou não incorporação do anilínio na micela, através destes dados.

4.3. ANISOTROPIA DA DIFUSÃO ROTACIONAL

Mediram-se os tempos de relaxação longitudinais (T_1) para os deutérios (^2H) do anel aromático dos íons perdeuterados: benzoato- d_5 , benzenossulfonato- d_5 e anilínio- d_5 , em mesofases liotrópicas N_d , contendo surfatantes catiônicos e aniônicos e em soluções não-micelares. A partir destes resultados, calculou-se o parâmetro $\alpha = T_1^{(o,m)} / T_1^{(p)}$ (vide Eq.1.59). A razão ($\alpha_{Nd} / \alpha_{aq}$) entre o parâmetro α_{Nd} , medido em mesofase liotrópica N_d e o parâmetro α_{aq} , medido em solução aquosa não-micelar, reflete as diferenças na anisotropia rotacional dos íons aromáticos, devidas às suas interações com as micelas.

Estudou-se a variação de T_1 de deutério, do íon benzenossulfonato, com a concentração, em solução não-micelar. A faixa de concentrações escolhidas para este estudo (20–330mmol/kg), compreende as concentrações do benzoato nas mesofases estudadas (50–80mmol/kg). Estes resultados estão apresentados na Tab.4.14. Verificou-se que o parâmetro α_{aq} – em média 1,57 – varia muito pouco com a concentração da solução, na faixa de concentrações considerada.

As Tabs.4.15–4.17 apresentam os tempos de relaxação T_1 medidos para os deutérios aromáticos dos íons perdeuterados, em mesofase liotrópica N_d e em solução não-micelar, bem como os parâmetros α_{Nd} e α_{aq} e a razão $\alpha_{Nd} / \alpha_{aq}$, calculados. Os T_1 foram medidos em três mesofases de composição semelhante, para cada surfatante. As composições das mesofases utilizadas estão apresentadas nas Tabs.3.7–3.12.

Tabela 4.14. Dependência dos tempos de relaxação longitudinais T_1 dos deutérios (^2H) *orto*, *meta* e *para*, do benzenossulfonato de potássio perdeuterado KBs-d_5 ($\text{KC}_6\text{D}_5\text{SO}_3^-$), medidos a 300K, com a concentração, em solução aquosa não-micelar. As incertezas correspondem a duas vezes o desvio padrão da análise de regressão.

MOLALIDADE (mmol/kg)	$T_1(o,m)$ / ms	$T_1(p)$ / ms	$\alpha = \frac{T_1(\text{orto,meta})}{T_1(\text{para})}$
20,70	278±6	176±5	1,58±0,06
41,40	280±7	188±4	1,49±0,05
82,80	279±7	167±4	1,67±0,06
165,6	273±8	177±3	1,54±0,05
331,2	260±7	166±2	1,57±0,05

Tabela 4.15. Tempos de relaxação longitudinais T_1 dos deutérios (^2H) *orto*, *meta* e *para*, do íon benzoato perdeuterado Bz-d_5 ($\text{C}_6\text{D}_5\text{COO}^-$), medidos à 300K, em mesofase liotrópica N_d e em solução não-micelar. As incertezas correspondem a duas vezes o desvio padrão da análise de regressão.

Amostra (Íon/Surfatante)	$T_1(o,m)$ / ms	$T_1(p)$ / ms	$\alpha = \frac{T_1(\text{orto,meta})}{T_1(\text{para})}$	$\frac{\alpha_{\text{Nd}}}{\alpha_{\text{aq}}} \text{ (b)}$
BzD01 (Bz-d₅/Laurato)	93±2	32,7±0,4	2,84±0,07	1,8
BzD02 (Bz-d₅/Laurato)	95±2	32,7±0,4	2,91±0,7	1,8
BzD03 (Bz-d₅/Laurato)	97±2	34,9±0,2	2,78±0,06	1,7
BzD04 (Bz-d₅/SDeS)	44,6±0,6	21±1	2,1±0,1	1,3
BzD05 (Bz-d₅/SDeS)	45,1±0,4	20±2	2,2±0,2	1,4
BzD06 (Bz-d₅/SDeS)	49±2	22±4	2,3±0,4	1,4
BzD07 (Bz-d₅/TTAB)	19,9±0,4	15±1	1,33±0,09	0,83
BzD08 (Bz-d₅/TTAB)	20,2±0,4	15,4±0,6	1,31±0,06	0,82
BzD09 (Bz-d₅/TTAB)	19,8±0,2	15,1±0,4	1,31±0,04	0,82
KBz-d₅ ^(a)	171±3	107±5	1,60±0,08	—

(a) KBz-d₅ = Solução aquosa não-micelar de benzoato de potássio perdeuterado.

(b) $\alpha_{\text{aq}}=1,60\pm0,08$.

Tabela 4.16. Tempos de relaxação longitudinais T_1 dos deutérios (^2H) *orto*, *meta* e *para*, do íon benzenossulfonato perdeuterado Bs-d_5 ($\text{C}_6\text{D}_5\text{SO}_3^-$), medidos a 300K, em mesofase liotrópica N_d e em solução não-micelar. As incertezas correspondem a duas vezes o desvio padrão da análise de regressão.

Amostra (Íon/Surfatante)	$T_1(o,m)$ / ms	$T_1(p)$ / ms	$\alpha = \frac{T_1(\text{orto, meta})}{T_1(\text{para})}$	$\frac{\alpha_{\text{Nd}}}{\alpha_{\text{aq}}} \text{ (b)}$
BsD01 (Bs-d ₅ /Laurato)	161±2	39±2	4,2±0,2	2,5
BsD02 (Bs-d ₅ /Laurato)	148±2	38±1	3,9±0,1	2,3
BsD03 (Bs-d ₅ /Laurato)	150±1	43±6	3,5±0,5	2,1
BsD04 (Bs-d ₅ /SDeS)	76±1	23,9±0,2	3,18±0,05	1,9
BsD05 (Bs-d ₅ /SDeS)	87±2	24±4	3,6±0,6	2,2
BsD06 (Bs-d ₅ /SDeS)	87±3	28±2	3,1±0,2	1,9
BsD07 (Bs-d ₅ /TTAB)	33±1	19,4±0,2	1,70±0,05	1,0
BsD08 (Bs-d ₅ /TTAB)	30±1	18±2	1,7±0,2	1,0
BsD09 (Bs-d ₅ /TTAB)	30,3±0,6	18±2	1,7±0,2	1,0
BsD10 (Bs-d ₅ /DACI)	46±2	18±1	2,6±0,2	1,5
BsD11 (Bs-d ₅ /DACI)	45,2±0,4	18,0±0,8	2,5±0,1	1,5
BsD12 (Bs-d ₅ /DACI)	46±2	19,0±0,6	2,4±0,1	1,4
KBs-d ₅ ^(a)	279±7	167±4	1,67±0,06	—

(a) KBz-d₅ = Solução aquosa não-micelar de benzoato de potássio perdeuterado.

(b) $\alpha_{\text{aq}}=1,67\pm0,06$.

Tabela 4.17. Tempos de relaxação longitudinais T_1 dos deutérios (^2H) *orto*, *meta* e *para*, do íon anilínio perdeuterado An-d_5 ($\text{C}_6\text{D}_5\text{NH}_3^+$), medidos a 300K, em mesofase liotrópica N_d e em solução não-micelar. As incertezas correspondem a duas vezes o desvio padrão da análise de regressão.

Amostra (Íon/Surfatante)	$T_1(o,m)$ / ms	$T_1(p)$ / ms	$\alpha = \frac{T_1(\text{orto,meta})}{T_1(\text{para})}$	$\frac{\alpha_{\text{Nd}}}{\alpha_{\text{aq}}} \text{ (c)}$
AnD01 (An-d ₅ /SDeS)	54±4	20±4	2,7±0,6	1,3
AnD02 (An-d ₅ /SDeS)	53±4	19±1	2,8±0,3	1,3
AnD03 (An-d ₅ /SDeS)	52±2	19,55±0,04	2,7±0,1	1,3
AnD04 (An-d ₅ /TTAB)	110±4	42±1	2,6±0,1	1,2
AnD05 (An-d ₅ /TTAB)	108±4	41,9±0,6	2,6±0,1	1,2
AnD06 (An-d ₅ /TTAB)	110±4	41,5±0,8	2,7±0,1	1,3
AnD07 (An-d ₅ /DACI)	101±4	24,0±0,4	4,2±0,2	2,0
AnD08 (An-d ₅ /DACI)	100±4	25±1	4,0±0,2	1,9
AnD09 (An-d ₅ /DACI)	99±4	24,5±0,6	4,0±0,2	1,9
AnBr-d ₅ ^(a)	315±2	150±3	2,10±0,04	—
An ₂ SO ₄ -d ₅ ^(b)	296±6	143±6	2,1±0,1	—

(a) AnBr-d₅ = Solução aquosa não-micelar de brometo de anilínio perdeuterado.

(b) An₂SO₄-d₅ = Solução aquosa não-micelar de sulfato de anilínio perdeuterado.

(c) $\alpha_{\text{aq}}=2,1\pm0,1$.

Verifica-se, nas Tabs.4.15–4.17, através da razão α_{Nd}/α_{aq} , para as mesofases em que a interação eletrostática íon aromático-micela é desfavorável, que a anisotropia da rotação do íon aromático aumenta, em relação à da solução não-micelar. Nas Tab.4.15 e 4.16, por exemplo, observam-se valores da razão α_{Nd}/α_{aq} iguais a 1,8 para o ânion benzoato, e 2,5 para o ânion benzenossulfonato, em mesofases contendo o surfatante aniônico laurato de potássio. Na Tab.4.17, pode-se verificar o valor $\alpha_{Nd}/\alpha_{aq}=2,0$ para o cátion anilínio, em mesofase contendo o surfatante catiônico cloreto de decilamônio (DACl). Estas observações são consistentes com a incorporação do soluto, com o anel aromático dentro da micela e o grupo iônico na interface. As interações intermoleculares com os componentes da micela dificultam a rotação do soluto, em volta dos eixos perpendiculares ao eixo de simetria C_2 .

Nas mesofases em que a interação íon aromático-micela é favorável, verifica-se que a anisotropia rotacional dos solutos não muda muito, em relação ao valor medido em solução não-micelar. Nas Tabs.4.15 e 4.16, por exemplo, observam-se valores da razão α_{Nd}/α_{aq} iguais a 0,82 para o ânion benzoato, e 1,0 para o ânion benzenossulfonato, em mesofases contendo o surfatante catiônico brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB). Na Tab.4.17, pode-se verificar o valor $\alpha_{Nd}/\alpha_{aq}=1,3$ para o cátion anilínio, em mesofase contendo o surfatante aniônico decilssulfato de sódio (SDeS). Os resultados de T_1 , para estes casos, indicam que o soluto esteja em um meio aquoso, sem interações (com as micelas) que modifiquem a sua difusão rotacional. Nestes casos, os resultados de difusão translacional e graus de ordem indicaram uma fração elevada de íons aromáticos associados às micelas. Portanto, pode-se concluir, para estes casos, que o soluto não esteja incorporado à micela, mas permanece na parte aquosa da região interfacial.

Stark e colaboradores [169] mostraram que o nitrobenzeno, dissolvido em soluções micelares isotrópicas, comporta-se aproximadamente como um rotor cilíndrico, ou seja, os coeficientes de difusão rotacional dos dois eixos perpendiculares ao eixo de simetria não diferem muito entre si. Embora talvez não seja muito realístico, pode ser útil assumir uma simetria cilíndrica para os íons aromáticos aqui estudados e calcular os tempos de correlação, $\tau_c(o,m)$ e $\tau_c(p)$, dos eixos C–D e os coeficientes de difusão rotacional browniana, $D_{||}$ e $D_{\perp}$, respectivamente do eixo de simetria e dos eixos perpendiculares, a partir dos valores obtidos de $T_1(o,m)$ e $T_1(p)$ de deutério (vide Tabs.4.15–4.17). Os tempos de correlação, $\tau_c(o,m)$ e $\tau_c(p)$, podem ser calculados pela Eq.4.1, a qual é derivada da Eq.1.57,

usando $I=1$ e $\eta=0,05$. Pode-se utilizar os valores da constante quadrupolar (χ), determinados no presente trabalho (vide Tabs.4.22–4.24).

$$\tau_c = \frac{1}{14,80 \cdot \chi^2 \cdot T_1} \quad (4.1)$$

A partir dos valores de $\tau_c(o,m)$ e $\tau_c(p)$, podem-se calcular os coeficientes de difusão rotacionais, $D_{||}$ e $D_{\perp}$, pelas Eqs.4.2–4.3, as quais são derivadas da Eq.1.58. Usou-se o fato de que o eixo C–D_(para) faz um ângulo $\theta=0^\circ$ e que os eixos C–D_(orto) e C–D_(meta) fazem ângulos de $\theta=60^\circ$ e $\theta=120^\circ$ com o eixo de simetria (vide Fig.1.12). O cálculo de $D_{\perp}$, pela Eq.4.2, é simples e direto. O cálculo de $D_{||}$, pela Eq.4.3, envolve uma equação com polinômio de segundo grau, a qual possui solução analítica.

$$\tau_c^{(p)} = \frac{1}{6D_{\perp}} \quad (4.2)$$

$$\tau_c^{(o,m)} = \frac{1}{384 \cdot D_{\perp}} + \frac{0,5625}{5D_{\perp} + D_{||}} + \frac{0,2109375}{D_{\perp} + 2D_{||}} \quad (4.3)$$

A Tab.4.18 apresenta os resultados dos cálculos dos tempos de correlação, $\tau_c(o,m)$ e $\tau_c(p)$, dos eixos C–D e dos coeficientes de difusão rotacionais, $D_{||}$ e $D_{\perp}$, respectivamente do eixo de simetria e dos eixos perpendiculares, para os íons aromáticos perdeuterados benzoato-d₅, benzenossulfonato-d₅ e anilínio-d₅.

Para cada íon aromático, escolheu-se apenas uma das três amostras, contendo cada tipo de surfatante, a fim de efetuar esses cálculos. Nos casos em que não se determinou a constante quadrupolar (χ), os valores utilizados no cálculo foram estimados. Por exemplo, para o íon benzoato-d₅, em mesofase contendo o surfatante SDeS, considerou-se χ igual ao que fora determinado nas outras mesofases ($\chi \approx 200\text{kHz}$). Para os íons em solução aquosa não-micelar, procedeu-se da mesma forma. Os valores de χ , utilizados em cada caso, são dados na Tab.4.18.

Tabela 4.18. Valores calculados dos tempos de correlação $\tau_c(o,m)$ e $\tau_c(p)$ do eixo C–D e dos coeficientes de difusão rotacionais $D_{||}$ e $D_{\perp}$, para os íons aromáticos perdeuterados benzoato- d_5 (Bz- d_5), benzenossulfonato- d_5 (Bs- d_5) e Anilínio- d_5 (An- d_5), em mesofase liotrópica N_d e em solução não-micelar, considerando simetria cilíndrica. Os valores da constante quadrupolar (χ), utilizados no cálculo dos tempos de correlação (τ_c), são apresentados nesta tabela.

Amostra (ion/surfatante)	χ / kHz	$\tau_c(o,m) / 10^{-12} s$	$\tau_c(p) / 10^{-12} s$	$D_{ } / 10^9 s^{-1}$	$D_{\perp} / 10^9 s^{-1}$	$\sigma = \frac{D_{ }}{D_{\perp}}$
BzD01 (Bz- d_5 /Laurato)	200	18,2	51,6	25,6	3,23	7,93
BzD04 (Bz- d_5 /SDeS)	200	37,9	80,0	10,2	2,08	4,90
BzD07 (Bz- d_5 /TTAB)	200	84,9	111,8	2,91	1,49	1,95
KBz- d_5 / H ₂ O	200	9,86	15,8	31,1	10,5	2,96
BsD01 (Bs- d_5 /Laurato)	200	10,5	43,5	52,4	3,83	13,7
BsD04 (Bs- d_5 /SDeS)	200	22,2	70,8	22,1	2,35	9,40
BsD07 (Bs- d_5 /TTAB)	200	51,5	87,0	6,26	1,91	3,28
BsD10 (Bs- d_5 /DACI)	200	37,0	91,8	11,6	1,82	6,37
KBs- d_5 / H ₂ O	200	6,05	10,1	52,7	16,5	3,19
AnD01 (An- d_5 /SDeS)	200	31,3	84,4	14,5	1,97	7,36
AnD04 (An- d_5 /TTAB)	180	19,0	49,4	23,4	3,37	6,94
AnD07 (An- d_5 /DACI)	190	18,5	78,0	29,8	2,14	13,9
An ₂ SO ₄ - d_5 / H ₂ O	190	5,93	12,5	65,2	13,3	4,90
AnBr- d_5 / H ₂ O	190	6,31	13,1	60,4	12,8	4,72

A razão $\sigma = D_{//}/D_{\perp}$ é uma medida da anisotropia da difusão rotacional, para a simetria cilíndrica. Para benzenos monossustituídos, em fase líquida, a rotação em torno do eixo de simetria C_2 é favorecida, em relação aos outros eixos [170]. Isto resulta de dois fatores distintos: (1) o momento de inércia em torno do eixo C_2 é menor (efeito de inércia) e (2) um número menor de moléculas de solvente é deslocado pela rotação em torno do eixo C_2 (efeito friccional). O tamanho, a polaridade e a simetria do grupo substituinte determinam o grau de anisotropia da rotação. Portanto, espera-se uma anisotropia rotacional $\sigma > 1$. De fato, isto é o que se observa nos resultados da Tab.4.18. Nas soluções não-micelares, encontra-se $\sigma \approx 3$ para benzoato e benzenossulfonato e $\sigma \approx 5$, para anilínio.

Em soluções micelares, dependendo do tipo de interação entre o soluto e a micela, pode haver restrições adicionais aos movimentos do soluto, modificando a sua anisotropia rotacional. Verifica-se na Tab.4.18 que as anisotropias rotacionais (σ), calculadas para os íons aromáticos, em mesofases liotrópicas N_d , assumindo simetria cilíndrica, apresentam o mesmo comportamento exibido pela razão $\alpha = T_1^{(o,m)}/T_1^{(p)}$ entre os tempos de relaxação longitudinais dos deutérios aromáticos.

4.4. CONSTANTE QUADRUPOLEAR (χ) DOS DEUTÉRIOS AROMÁTICOS

Foram medidos espectros de RMN de alta resolução de deutério (^2H), à temperatura de 300K e à frequência de 76,6MHz, para os íons aromáticos perdeuterados benzoato- d_5 , benzenossulfonato- d_5 e anilínio- d_5 , em mesofases liotrópicas N_d , contendo surfatantes catiônicos e aniônicos. Os espectros experimentais de RMN de ^2H são apresentados em apêndice. A Fig.4.4 ilustra um caso particular.

A Fig.4.4 mostra o espectro de RMN de ^2H para uma mesofase liotrópica N_d , orientada no campo magnético, contendo o surfatante dodecanoato (laurato) de potássio, água destilada (H_2O), n-decanol, o eletrólito brometo de potássio e o soluto benzoato de potássio perdeuterado. Apesar de se utilizar H_2O como solvente, aparece um dubleto devido ao HOD. Isto ocorre, apesar da limpeza prévia efetuada nos tubos de RMN, provavelmente devido à adsorção de grupos $-\text{OD}$ às paredes dos tubos. Pode-se observar no espectro, o dubleto ($\Delta\nu=14,6\text{kHz}$) devido ao deutério do grupo alfa metilênico ($-\text{CD}_2-$) do laurato de potássio α -deuterado. Pode-se observar também o dubleto ($\Delta\nu_{\text{para}}=4,45\text{kHz}$) devido ao deutério aromático do íon benzoato, na posição *para*. Os sinais de RMN, devidos aos deutérios aromáticos *orto* e *meta*, aparecem no centro do espectro, sendo melhor visualizados na expansão mostrada na Fig.4.4.

A expansão mostrada na Fig.4.4 mostra a região dos deutérios aromáticos *orto* e *meta*. Observam-se quatro tripletos. A partir do sinal central de cada triplete, medem-se os desdobramentos quadrupolares de deutério. Dessa forma, obtêm-se os desdobramentos quadrupolares: $\Delta\nu_{\text{orto}} = 291,6\text{Hz}$ e $\Delta\nu_{\text{meta}} = 256,1\text{Hz}$. Os tripletos são devidos ao acoplamento dipolar $^2\text{H}-^2\text{H}$: $D_{13}=D_{24}=2,94\text{Hz}$ (vide Fig.3.3).

Os desdobramentos quadrupolares $\Delta\nu_i$ de deutério (^2H) e as constantes dipolares D_{ij} ($^2\text{H}-^2\text{H}$) para os íons aromáticos perdeuterados: benzoato ($\text{Bz}-\text{d}_5$), benzenossulfonato ($\text{Bs}-\text{d}_5$) e anilínio ($\text{An}-\text{d}_5$), dissolvidos em mesofases N_d , obtidos pela análise dos respectivos espectros de RMN de deutério (^2H), são apresentados nas Tabs.4.13–4.15. As composições das mesofases utilizadas foram apresentadas nas Tabs.3.7–3.12.

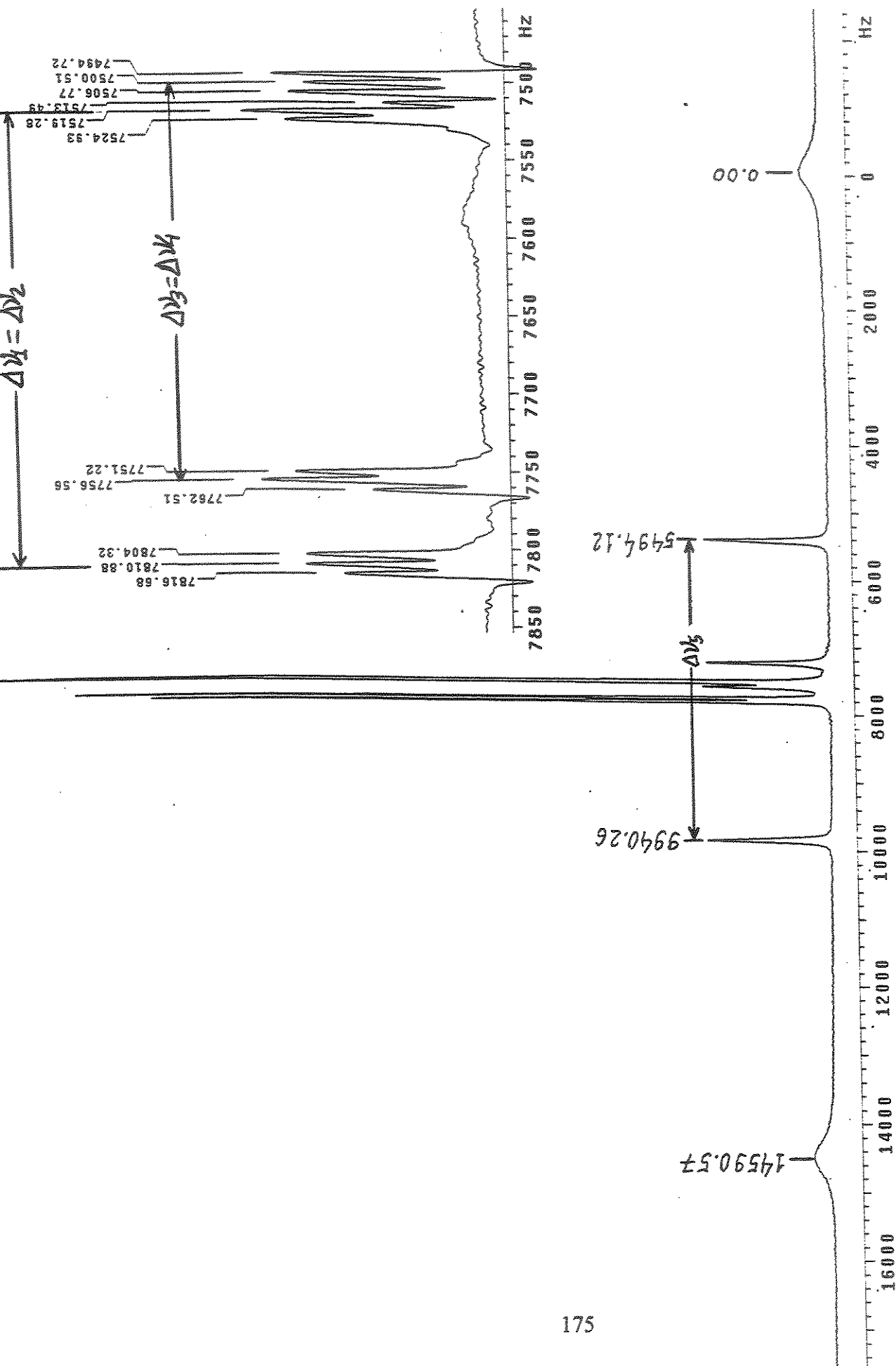


Figura 4.4. Espectro experimental de RMN de deutério (^2H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 76,6MHz, para benzoato de potássio perdeuterado, parcialmente orientado em uma mesofase liotrópica N_d formada por dodecanoato (laurato) de potássio / decanol / $\text{KBr} / \text{H}_2\text{O}$.

Tabela 4.19. Desdobramentos quadrupolares $\Delta\nu_i$, constantes de acoplamento dipolar $^2\text{H}-^2\text{H}$, $D_{13}=D_{24}$ para o íon benzoato perdeuterado, medidos a 300K. Os índices referem-se aos ^2H aromáticos (vide Fig.3.3).

Amostra	$\Delta\nu_1 = \Delta\nu_2 / \text{Hz}$	$\Delta\nu_3 = \Delta\nu_4 / \text{Hz}$	$\Delta\nu_5 / \text{kHz}$	$D_{13} = D_{24} / \text{Hz}$
BzD01	335,5±0,1	293,1±0,1	5,19±0,01	3,28±0,03
BzD02	271,4±0,1	237,5±0,1	4,30±0,01	2,521±0,005
BzD03	291,0±0,1	254,8±0,1	4,45±0,01	2,856±0,006
BzD04	255,8±0,1	199,6±0,1	10,02±0,01	—
BzD05	331,4±0,1	276,5±0,1	11,95±0,01	—
BzD06	224,0±0,1	172,2±0,1	8,17±0,01	—
BzD07	495,7±0,2	812,9±0,2	25,58±0,01	15,50±0,08
BzD08	470,3±0,2	740,3±0,2	22,21±0,01	13,42±0,08
BzD09	507,3±0,1	841,4±0,1	27,42±0,01	16,82±0,06

Tabela 4.20. Desdobramentos quadrupolares $\Delta\nu_i$, constantes de acoplamento dipolar $^2\text{H}-^2\text{H}$, $D_{13}=D_{24}$ para o íon benzenossulfonato perdeuterado, medidos a 300K. Os índices referem-se aos ^2H aromáticos (vide Fig.3.3).

Amostra	$\Delta\nu_1 = \Delta\nu_2 / \text{Hz}$	$\Delta\nu_3 = \Delta\nu_4 / \text{Hz}$	$\Delta\nu_5 / \text{kHz}$	$D_{13} = D_{24} / \text{Hz}$
BsD01	302,0 $\pm$ 0,1	306,2 $\pm$ 0,1	3,85 $\pm$ 0,01	2,51 $\pm$ 0,06
BsD02	303,4 $\pm$ 0,1	306,0 $\pm$ 0,1	3,95 $\pm$ 0,01	2,35 $\pm$ 0,03
BsD03	289,1 $\pm$ 0,1	292,6 $\pm$ 0,1	3,77 $\pm$ 0,01	2,21 $\pm$ 0,02
BsD04	381,4 $\pm$ 0,1	394,3 $\pm$ 0,1	7,98 $\pm$ 0,01	4,86 $\pm$ 0,03
BsD05	248,0 $\pm$ 0,1	270,0 $\pm$ 0,1	5,71 $\pm$ 0,01	3,76 $\pm$ 0,02
BsD06	221,1 $\pm$ 0,1	232,8 $\pm$ 0,1	4,86 $\pm$ 0,01	—
BsD07	2772,1 $\pm$ 0,1	2827,4 $\pm$ 0,1	17,83 $\pm$ 0,01	10,9 $\pm$ 0,1
BsD08	2663,0 $\pm$ 0,1	2726,5 $\pm$ 0,1	15,04 $\pm$ 0,01	—
BsD09	3342,5 $\pm$ 0,2	3381,8 $\pm$ 0,2	19,16 $\pm$ 0,01	11,4 $\pm$ 0,1
BsD10	4797,1 $\pm$ 0,1	4830,9 $\pm$ 0,1	36,21 $\pm$ 0,01	46,69 $\pm$ 0,05
BsD11	4876,6 $\pm$ 0,1	4908,6 $\pm$ 0,1	37,17 $\pm$ 0,01	47,24 $\pm$ 0,05
BsD12	4690,8 $\pm$ 0,1	4763,8 $\pm$ 0,1	35,20 $\pm$ 0,01	44,54 $\pm$ 0,05

Tabela 4.21. Desdobramentos quadrupolares $\Delta\nu_i$, constantes de acoplamento dipolar $^2\text{H}-^2\text{H}$, $D_{13}=D_{24}$ para o íon anilínio perdeuterado, medidos a 300K. Os índices referem-se aos ^2H aromáticos (vide Fig.3.3).

Amostra	$\Delta\nu_1 = \Delta\nu_2$ / Hz	$\Delta\nu_3 = \Delta\nu_4$ / Hz	$\Delta\nu_5$ / kHz	$D_{13} = D_{24}$
AnD01	328,0 $\pm$ 0,2	350,5 $\pm$ 0,2	29,03 $\pm$ 0,01	17,58 $\pm$ 0,01
AnD02	368,1 $\pm$ 0,2	392,5 $\pm$ 0,2	32,91 $\pm$ 0,01	20,27 $\pm$ 0,05
AnD03	430,3 $\pm$ 0,2	455,3 $\pm$ 0,2	37,12 $\pm$ 0,01	23,13 $\pm$ 0,04
AnD04	103,3 $\pm$ 0,1	94,1 $\pm$ 0,1	34,60 $\pm$ 0,01	2,37 $\pm$ 0,01
AnD05	101,1 $\pm$ 0,1	110,65 $\pm$ 0,1	34,31 $\pm$ 0,01	2,30 $\pm$ 0,01
AnD06	94,9 $\pm$ 0,1	104,56 $\pm$ 0,1	33,51 $\pm$ 0,01	2,28 $\pm$ 0,01
AnD07	972,86 $\pm$ 0,1	968,5 $\pm$ 0,1	96,02 $\pm$ 0,01	12,40 $\pm$ 0,05
AnD08	1002,6 $\pm$ 0,1	999,7 $\pm$ 0,1	97,63 $\pm$ 0,01	12,21 $\pm$ 0,05
AnD09	1053,9 $\pm$ 0,1	1049,4 $\pm$ 0,1	10,42 $\pm$ 0,01	13,12 $\pm$ 0,05

As Tabs. 4.22–4.24 apresentam os graus de ordem dos eixos moleculares, para os íons aromáticos perdeuterados benzoato (Bz-d₅), benzenossulfonato (Bs-d₅) e anilínio (An-d₅), dissolvidos em mesofases N_d. O grau de ordem S_{yy} foi calculado a partir da constante de acoplamento dipolar (²H–²H) D₁₃, pela Eq.1.22. Verifica-se que o grau de ordem S_{yy} apresenta comportamento similar ao observado nos valores obtidos pelos espectros de hidrogênio (¹H). Os graus de ordem S_{xx} e S_{zz} foram calculados, a partir de S_{yy}, pela propriedade S_{xx}+S_{yy}+S_{zz}=0 e assumindo os valores das razões (S_{xx}–S_{zz})/S_{yy} obtidas dos espectros de ¹H.

As Tabs. 4.22–4.24 também apresentam as constantes de acoplamento quadrupolar (χ) de deutério, calculadas a partir dos desdobramentos quadrupolares Δν_{D5} e dos graus de ordem, pela Eq.3.10, assumindo o parâmetro de assimetria do gradiente de campo elétrico η=0,05. Os ângulos θ₁ e θ₃ (vide Fig.3.3), que fornecem a direção do gradiente de campo elétrico, foram calculados a partir da constante quadrupolar (χ), dos desdobramentos quadrupolares Δν_{D1} e Δν_{D1} e dos graus de ordem, pelas Eqs. 3.8 e 3.9.

As constantes quadrupolares (χ) obtidas concordam com o valor médio de 185kHz, esperado para os benzenos monossustituídos [91]. Diehl e Tracey [141], mediante procedimento similar ao utilizado no presente trabalho, obtiveram para o íon anilínio, em mesofase liotrópica N_d, contendo o surfatante decilssulfato de sódio (SDeS), o valor da constante quadrupolar χ = 188kHz. Nesse mesmo trabalho, foram encontrados os ângulos θ₁=31,1° e θ₃= 29,9°, para o anilínio perdeuterado. Comparando com os os resultados que obtivemos para o anilínio em mesofase contendo SDeS (vide Tab.4.24), verifica-se uma concordância razoável.

Na Tab.4.23, verifica-se para o íon benzenossulfonato que ângulos θ₁ e θ₃ apresentam uma variação grande com a mesofase considerada. Esses valores vão desde 25,5 para mesofases contendo TTAB, até 36,3 em mesofases contendo laurato de potássio. Essa discrepância pode ser decorrente do fato de termos assumido o mesmo valor de χ para todos os deutérios do anel aromático.

Tabela 4.22. Graus de ordem S_{xx} , S_{yy} e S_{zz} , em relação ao diretor da mesofase, constante quadrupolar χ e ângulos θ_1 e θ_3 (vide Fig.3.3) para o íon benzoato perdeuterado (Bz-d₅) em mesofase liotrópica N_d, calculados a partir dos espectros de RMN de deutério, medidos a 300K.

Amostra (íon/Surfatante)	S_{xx}	S_{yy}	S_{zz}	$\frac{(S_{xx} - S_{zz})}{S_{yy}}$	χ / kHz	θ_1 graus	θ_3 graus
BzD01 (Bz-d₅/Laurato)	-0,0148	0,0354	-0,0206	0,162	195	34,9	34,7
BzD02 (Bz-d₅/Laurato)	-0,0114	0,0272	-0,0158	0,162	210	34,9	34,7
BzD03 (Bz-d₅/Laurato)	-0,0129	0,0308	-0,0179	0,162	192	34,9	34,7
BzD07 (Bz-d₅/TTAB)	-0,0549	0,167	-0,112	0,343	203	30,8	31,1
BzD08 (Bz-d/TTAB)	-0,0475	0,145	-0,0972	0,343	203	30,8	31,2
BzD09 (Bz-d₅/TTAB)	-0,0596	0,181	-0,122	0,343	200	30,8	31,1

Tabela 4.23. Graus de ordem S_{xx} , S_{yy} e S_{zz} , em relação ao diretor da mesofase, constante quadrupolar χ e ângulos θ_1 e θ_3 (vide Fig.3.3) para o íon benzenossulfonato perdeuterado (Bs-d₅) em mesofase liotrópica N_d, calculados a partir dos espectros de RMN de deutério, medidos a 300K.

Amostra (íon/Surfatante)	S_{xx}	S_{yy}	S_{zz}	$\frac{(S_{xx} - S_{zz})}{S_{yy}}$	χ / kHz	θ_1 graus	θ_3 graus
BsD01 (Bs-d ₅ /Laurato)	-0,0124	0,0271	-0,0147	0,0875	189	36,3	36,3
BsD02 (Bs-d ₅ /Laurato)	-0,0115	0,0253	-0,0138	0,0875	208	36,2	36,3
BsD03 (Bs-d ₅ /Laurato)	-0,0109	0,0238	-0,0129	0,0875	211	36,2	36,3
BsD04 (Bs-d ₅ /SDeS)	-0,0226	0,0526	-0,0300	0,142	202	34,8	34,9
BsD05 (Bs-d ₅ /SDeS)	-0,0174	0,0405	-0,0231	0,142	187	34,7	34,8
BsD07 (Bs-d ₅ /TTAB)	-0,0156	0,118	-0,102	0,734	200	25,8	25,9
BsD09 (Bs-d ₅ /TTAB)	-0,0163	0,122	-0,106	0,734	206	26,4	25,4
BsD10 (Bs-d ₅ /DACI)	-0,0495	0,252	-0,202	0,607	189	28,3	27,2
BsD11 (Bs-d ₅ /DACI)	-0,0500	0,255	-0,205	0,607	193	28,2	28,2
BsD12 (Bs-d ₅ /DACI)	-0,0472	0,240	-0,193	0,607	193	28,3	28,5

Tabela 4.24. Graus de ordem S_{xx} , S_{yy} e S_{zz} , em relação ao diretor da mesofase, constante quadrupolar χ e ângulos θ_1 e θ_3 (vide Fig.3.3) para o íon anilínio perdeuterado (An-d₅) em mesofase liotrópica N_d, calculados a partir dos espectros de RMN de deutério, medidos a 300K.

Amostra (Íon/Surfatante)	S_{xx}	S_{yy}	S_{zz}	$\frac{(S_{xx} - S_{zz})}{S_{yy}}$	χ / kHz	θ_1 graus	θ_3 graus
AnD01 (An-d ₅ /SDeS)	-0,0719	0,190	0,1176	0,241	203	32,5	32,5
AnD02 (An-d ₅ /SDeS)	-0,0830	0,219	-0,1356	0,241	200	32,5	32,5
AnD03 (An-d ₅ /SDeS)	-0,0946	0,249	-0,1547	0,241	198	32,5	32,5
AnD04 (An-d ₅ /TTAB)	-0,0081	0,0256	-0,0175	0,370	179	30,6	30,5
AnD05 (An-d ₅ /TTAB)	-0,0078	0,0247	-0,0169	0,370	184	30,6	30,6
AnD06 (An-d ₅ /TTAB)	-0,0077	0,0245	-0,0168	0,370	181	30,5	30,6
AnD07 (An-d ₅ /DACI)	-0,0149	0,0669	-0,0520	0,555	190	28,6	28,6
AnD08 (An-d ₅ /DACI)	-0,0146	0,0658	-0,0512	0,555	184	28,6	28,6
AnD09 (An-d ₅ /DACI)	-0,0157	0,0707	-0,0550	0,555	195	28,6	28,6

5. CONCLUSÃO

A elucidação das interações entre íons aromáticos e micelas iônicas, em solução aquosa, constituiu-se no objetivo principal do presente estudo. Este foi alcançado a partir dos resultados obtidos de: (1) coeficientes de difusão translacionais dos íons aromáticos e das micelas; (2) graus de ordem dos eixos moleculares dos íons aromáticos e (3) tempos de relaxação longitudinais T_1 dos deutérios aromáticos.

Basicamente, as interações envolvidas neste estudo podem ser classificadas em duas categorias: (1) a interação eletrostática entre os íons aromáticos e a interface micelar eletricamente carregada; (2) a interação de natureza hidrofóbica, entre os anéis aromáticos dos íons e as cadeias hidrocarbônicas do interior das micelas.

Os íons aromáticos estudados (benzoato, benzenossulfonato, *p*-toluenossulfonato e anilínio) são bastante solúveis em água. Devido à sua carga elétrica, pode-se esperar que esses íons localizem-se preferencialmente na região aquosa, ou próximos da interface micelar, dependendo da interação eletrostática ser favorável ou desfavorável. Contudo, devido ao anel aromático hidrofóbico, existe também a possibilidade de que esses íons incorporem-se à estrutura micelar.

Com os dados de coeficientes de difusão translacionais, assumindo um modelo simples de dois sítios, foi possível estimar a partição dos íons aromáticos em solução micelar isotrópica, determinando-se a fração de íons aromáticos associada às micelas. A partir dos resultados de graus de ordem, em mesofase liotrópica N_d , pôde-se obter informações mais detalhadas sobre a localização dos íons aromáticos, comparando os dados obtidos com resultados de graus de ordem típicos de cada região da mesofase. Através dos dados de tempos de relaxação T_1 de deutério, em mesofase liotrópica N_d , obteve-se informação sobre as mudanças na anisotropia da difusão rotacional dos íons aromáticos, devidas às suas interações com a interface micelar.

Os dados de graus de ordem indicaram, em todos os casos estudados, que o eixo de simetria C_2 dos íons aromáticos orienta-se, em média, perpendicular à interface micelar. Os resultados obtidos para a partição dos íons aromáticos, na solução micelar, mostraram que a associação desses íons às micelas depende não somente da sua interação eletrostática com a interface micelar, mas também de uma contribuição hidrofóbica, que implica, em alguns casos, na incorporação dos anéis aromáticos, na estrutura micelar.

Os dados da razão $(S_{xx}-S_{zz})/S_{yy}$, indicaram que a orientação do soluto na região interfacial depende da interação eletrostática com a interface micelar. Valores menores para esta razão foram obtidos para os ânions benzoato e benzenossulfonato, nas mesofases contendo surfatantes aniônicos. Isto significa uma tendência à simetria cilíndrica, onde os graus de ordem S_{xx} e S_{zz} são iguais, o que é compatível com a incorporação do soluto na micela. Para o cátion anilínio, as diferenças não são tão claras.

Nos casos em que a interação eletrostática, entre o íon aromático e a interface micelar, é desfavorável, as anisotropias rotacionais desse íons, medidas em mesofases, são bastante diferentes daquelas medidas em soluções não-micelares e os graus de ordem (S_{yy}) do eixo de simetria C_2 são consistentes com uma partição do soluto entre a região interfacial e a região aquosa. A partir desses dados, e da associação íon-micela considerável ($f=0,32-0,76$), apesar da interação eletrostática desfavorável, conclui-se que nestes casos há incorporação do anel aromático do soluto na estrutura micelar, sendo que o grupo iônico do soluto permanece na interface.

Nos sistemas em que a interação eletrostática é favorável, as anisotropias rotacionais desse íons, medidas em mesofases, são bastante similares àquelas medidas em soluções não-micelares e os valores de S_{yy} são próximos daqueles encontrados para a cadeia hidrocarbônica do surfatante, próximo à interface. A partir desses dados e da associação íon-micela bastante elevada ($f=0,86-0,98$), conclui-se que os íons aromáticos não se incorporam às micelas, mas permanecem na região aquosa da interface.

A partir dos espectros de RMN de alta resolução de deutério, dos íons aromáticos perdeuterados benzoato- d_5 , benzenossulfonato- d_5 e anilínio- d_5 , foi possível estimar a constante de acoplamento quadrupolar (χ) dos deutérios aromáticos e a direção do eixo principal do gradiente de campo elétrico.

6. REFERÊNCIAS

1. Attwood, D.; Florence, A. T.; *Surfactant Systems – Their Chemistry, Pharmacy and Biology*; Chapman and Hall; London, 1983.
2. Shinoda, K.; Nakagawa, T.; Tamamushi, B.; Isemura, T.; *Colloidal Surfactants – Some Physicochemical Properties*; Academic Press; New York, 1963.
3. Shaw, D. J.; *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 4th ed.; Butterworth Heinemann; Oxford, 1992.
4. Hunter, R. J.; *Introduction to Modern Colloid Science*; Oxford University Press; Oxford, 1996.
5. Datner, A.; *Surfactants in Textile Processing*; Marcel Dekker; New York, 1983.
6. Tanford, C.; *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*; John Wiley & Sons; New York, 1980.
7. Franks, F.; Ravenhill, J.; Egelstaff, P. A.; Page, D. I.; *Proc. Roy. Soc. London* **1970**, A319, 189.
8. Danielsson, I.; Lindman, B.; Odberg, L.; *Suomen Kemistilehti* **1969**, 42, 209.
9. Fendler, J. H.; *Membrane Mimetic Chemistry – Characterizations and Applications of Micelles, Microemulsions, Monolayers, Bilayers, Vesicles, Host-Guest Systems and Polyions*; John Wiley & Sons; New York, 1982.
10. Goddard, E. D.; Benson, G. C.; *Can. J. Chem.* **1957**, 35, 986.
11. Domínguez, A.; Fernández, A.; González, N.; Iglesias, E.; Montenegro, L.; *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 1227.
12. Diaz Garcia, M. E.; Sanz-Medel, A.; *Talanta* **1986**, 33, 255.
13. Armstrong, D. W.; *Sep. Purif. Methods* **1985**, 14, 213.
14. Lang, J.; Zana, R.; In *Surfactant Solutions*; Zana, R. ed.; Marcel Dekker; New York, 1987, cap.8.
15. Bennion, B. C. ; Tong, L. K.; Holmos, L. P.; Eyring, E. M.; *J.Phys.Chem.* **1969**, 73, 3280.
16. Stitger, D.; *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 3603.
17. Khorana, H. G.; *Bioorg. Chem.* **1980**, 9, 363.
18. Singer, S. J.; Nicolson, G. L.; *Science* **1972**, 175, 720.
19. Bretscher, M. S.; *Sci. Am.* **1985**, 253, 86.

20. Gaines, G. L. Jr.; *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*; Intersciences; New York, 1966.
21. Goddard, E. D.; *Monolayers, Advances in Chemistry Series*; vol.144; American Chemical Society; Washington, D.C., 1975.
22. Gershfeld, N. L.; *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1976**, *27*, 349.
23. Tien, H. T.; *Bilayer Lipid Membranes (BLM) Theory and Practice*; Marcel Dekker; New York, 1974.
24. Bangham, A.D.; *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **1968**, *18*, 29.
25. Tyrrel, D. A.; Heath, T. D.; Colley, C. M.; Ryman, B. E.; *Biochim. Biophys. Acta*; **1976**, *457*, 259.
26. Chapman, D.; *Studies Using Model Biomembrane Systems*; in *Membrane Structure and Function*; Bittar E. E., Ed.; John Wiley, New York, 1980, pp.103-152.
27. Quinn, P. J.; Chapman, D.; *CRC Crit. Rev. Biochem.* **1980**, *8*, 1.
28. Gruen, D. W. R.; *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 146 e 153.
29. Collings, P. J.; *Liquid Crystals - Nature's Delicate Phase of Matter*; Adam Hilger; Bristol, 1990.
30. Reinitzer, F.; *Monatsch. Chem.* **1888**, *9*, 421.
31. Reinitzer, F.; *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 1. (Tradução em Inglês)
32. Lehman, O.; *Z. Krist.* **1890**, *18*, 464.
33. Friedel, G.; *Ann. Phys.* **1922**, *18*, 273.
34. Lawrence, A. S. C.; *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **1969**, *7*, 1.
35. Winsor, P. A.; *Chem. Rev.* **1968**, *68*, 1.
36. Stewart, G. T.; *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **1969**, *7*, 75.
37. Ekwall, P.; Mandell, L.; Fontell, K.; *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **1969**, *8*, 157.
38. Stewart, G. T.; *Mol. Cryst.* **1966**, *1*, 563.
39. Flautt, T. J.; Lawson, K. D.; *Advan. Chem. Ser.* **1967**, *63*, 26.
40. Robinson, C.; *Trans. Faraday Soc.* **1956**, *52*, 571.
41. Robinson, C.; Ward, J. C.; *Nature* **1957**, *180*, 1183.
42. Parry, D. A. D.; Elliot, A.; *Nature* **1965**, *206*, 616.
43. Robinson, C.; *Mol. Cryst.* **1966**, *1*, 467.

44. Sabajima, S. J.; *J.Phys.Soc.Japan* **1967**, 23, 1070.
45. Panar, M.; Phillips, W.D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 3880.
46. We, E.; Miller, W. G. J.; *J.Phys.Chem.* **1971**, 75, 1446.
47. Luzzati, V.; Mustacchi, H.; Skoulios, A; *Disc. Faraday Soc.* **1958**, 25, 43.
48. Luzzati, V.; Mustacchi, H.; Skoulios, A.; Husson, F. R.; *Acta Cryst.* **1960**, 13, 660.
49. Husson, F. R.; Mustacchi, H.; Luzzati, V.; *Acta Cryst.* **1960**, 13, 668.
50. Husson, F. R.; Luzzati, V.; *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 3504.
51. Mc Bain, J. W.; Sierichs, W. C.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1948**, 25, 221.
52. Ekwall, P.; In *Advances in Liquid Crystals*; vol.1.; Brown, G. H. ed; Academic Press; New York, 1975, p.1.
53. Khetrapal, C. L.; Kunwar, A. C.; Tracey, A. S.; Diehl, P.; *Lyotropic Liquid Crystals; In NMR – Basic Principles and Progress*; vol.9; Diehl, P.; Fluck; E.; Kosfeld, R. ed.; Springer-Verlag, New York, 1975.
54. Lawson, K. D.; Flautt, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5489.
55. Radley, K.; Reeves, L. W.; *Can. J. Chem.* **1975**, 53, 2998.
56. Fujiwara, F. Y.; Reeves, L. W.; Suzuki, M.; Vanin, J. A.; In *Solution Chemistry of Surfactants*; vol.1; Mittal, K. L. ed.; Plenum Publishing Corp.; New York, 1979, p.63.
57. Fujiwara, F. Y.; Reeves, L. W.; *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 653.
58. Forrest, J. B.; Reeves, L. W.; *Chem. Rev.* **1981**, 81, 1.
59. Amaral, L. Q.; Pimentel, C. F.; Tavares, M. R.; *Acta Cryst.*; **1978**; A34, S-188.
60. Amaral, L. Q.; Pimentel, C. F.; Tavares, M. R.; Vanin, J. A.; *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 2940.
61. Charvolin, J.; Levelut, A. M.; Samulski, E. T.; *J. Phys. Lett.*; **1979**, 40, L-587.
62. Figueiredo, N. A. M.; Amaral, L. Q.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, 74, 109.
63. Boidart, M.; Hochapfel, A.; Laurent, M.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, 154, 61.
64. Hendrikx, Y.; Charvolin, J.; *J. Phys.* **1981**, 42, 1427.
65. Quist, P. O.; Halle, B.; Furó, I.; *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 3875.
66. Furó, I.; Halle, B.; *Phys. Rev.* **1995**, 51, 466.
67. Formoso, V.; Galerne, Y.; Nicoletta, F. P.; Pepy, G.; Picci, N.; Bartolino, R.; *J. Phys. (Paris) Colloq.* **1993**, 3, C-1; C-271.

68. Radley, K.; Reeves, L. W.; Tracey, A. S.; *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 174.
69. Chen, D. M.; Fujiwara, F. Y.; Reeves, L. W.; *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 2396.
70. Yu, L. J.; Saupe, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4879.
71. Sears, F. W.; Zemansky, M. W.; *Física – Eletricidade, Magnetismo e Tópicos de Física Moderna*; vol.3; Ao Livro Técnico S.A.; Rio de Janeiro, 1970.
72. Atkins, P.W.; *Physical Chemistry*, 4th Ed.; Oxford University Press; Oxford, 1992, cap.22.
73. De Gennes, P. G.; *The Physics of Liquid Crystals*; 2nd Ed.; Oxford University Press; Oxford, 1995.
74. Priestley, E. B.; Wojtowicz, P. J.; Sheng, P.; *Introduction to Liquid Crystals*; Plenum Press, New York, 1975.
75. Leslie, F. M.; Luckhurst, G. R.; Smith, H. J.; *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *13*, 368.
76. Lonsdale, K.; *Proc. Roy. Soc. (London)* **1939**, *A171*, 541.
77. Diniz, A. R.; *Contribuição do Íon Benzenossulfonato à Anisotropia Diamagnética nas Mesofases Liotrópicas Nemáticas*; Tese de Mestrado; Universidade Estadual de Campinas; Campinas; Brasil, 1984.
78. Custódio, A. R.; Fujiwara, F. Y.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, *139*, 321.
79. Radley, K.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, *132*, 245.
80. Radley, K.; Tracey, A. S.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, *182 B*, 177.
81. Saupe, A.; *Z. Naturforsch.* **1964**, *19a*, 161.
82. Snyder, L.C.; *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 4041.
83. Buckingham, A. D.; *Disc. Faraday Soc.* **1967**, *43*, 205.
84. Buckingham, A. D.; McLauchlan, K. A.; *Prog. Nucl. Magn. Res. Spectr.* **1967**, *2*, 63.
85. Rose, M. E.; *Elementary Theory of Angular Momentum*; Chapman and Hall; London, 1967.
86. Stejskal, E. O.; Memory, J. D.; *High Resolution NMR in the Solid State*; Oxford University Press; Oxford, 1994, p.111.
87. Slichter, C. P.; *Principles of Nuclear Magnetism*; Pergamon Press, New York, 1964.
88. Snyder, L. C.; Anderson, E. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5023.
89. Buckingham, A. D.; Burnell, E. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3341.
90. Barnes, R. G.; Bloom, J. W.; *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 3082.

91. Millet, F. S.; Dailey, B. P.; *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 3249.
92. Khetrapal, C. L.; Kunwar, A. C.; *Adv. Liq. Cryst.* **1983**, *6*, 173.
93. Saupe, A.; Englert, G.; *Phys. Rev. Lett.* **1963**, *11*, 462.
94. Fujiwara, F.; In *Recent Advances in Organic NMR Spectroscopy*; Lambert, J. B.; Rittner, R., Ed.; Editora da UNICAMP; Campinas, 1987; p.163.
95. Snyder, L. C.; Anderson, E. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5023.
96. Snyder, L. C.; Anderson, E. W.; *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3336.
97. Diehl, P.; Bösigler, H.; Zimmermann, H.; *J. Magn. Reson.* **1979**, *33*, 113.
98. Diehl, P.; Jokisaari, J.; *J. Mol. Struct.* **1979**, *53*, 55.
99. Gil, V. M. S.; Geraldies, C. F. G. C.; *Ressonância Magnética Nuclear - Fundamentos, Métodos e Aplicações*; Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.
100. Vold, R. L.; Waugh, J. S.; Klein, M. P.; Phelps, D. E. ; *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 3831.
101. Farrar, T. C.; Becker, E. D.; *Pulse and Fourier Transform NMR – Introduction to Theory and Methods*; Academic Press; New York, 1971.
102. Carrington, A.; McLachlan, A. D.; *Introduction to Magnetic Resonance*; Harpe & Rom; New York; 1967, cap.11.
103. Shimizu, H.; *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 754.
104. Huntress, W. T.; *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 3524.
105. Woessner, D. E.; *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 1.
106. Woessner, D. E.; *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1855.
107. Bopp, T. T.; *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 3621.
108. Rowell, J. C.; Phillips, W. D.; Malby, L. R.; Panar, M.; *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 3442.
109. Casabella, P. A.; Bray, P. J.; *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 1105.
110. Levine, I.; *Physical Chemistry*, 4th ed.; MacGraw-Hill; New York, 1995; pp.465-470.
111. Jost, W.; *Diffusion in Solids, Liquids and Gases*; Loebel, E. M., Ed.; Academic Press; New York, 1960.
112. Hahn, E. L.; *Phys. Rev.* **1950**, *80*, 580.
113. Carr, H. Y.; Purcell, E. M.; *Phys. Rev.* **1954**, *94*, 630.
114. McCall D. W. ; Douglas, D. C. ; Anderson, E. W.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 366.

115. Stejskal, E. O.; Tanner, J. E.; *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288.
116. Stilbs, P.; *Prog. Nucl. Magn. Res. Spectr.* **1987**, *19*, 1.
117. Johnson Jr., C. S.; *Prog. Nucl. Magn. Res. Spectr.* **1999**, *34*, 203.
118. Morris, K. F.; Johnson Jr., C. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3139.
119. Morris, K. F.; Stilbs, P.; Johnson Jr., C. S.; *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 211.
120. Pelta, M. D.; Barjat, H.; Morris, G. A.; Davis, A. L.; Hammond, S. J.; *Magn. Reson. Chem.* **1998**, *36*, 706.
121. Chen, D. M.; Reeves, L. W.; Tracey, A. S.; Tracey, M. M.; *J. Phys. Chem.* **1974**, *96*, 5349.
122. Reeves, L. W.; Tracey, A. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 365 e 1198.
123. Reeves, L. W.; Suzuki, M.; Vanin, J. A.; *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1035.
124. Long Jr., R. C.; *J. Magn. Reson.* **1973**, *12*, 216.
125. Long Jr., R. C.; Goldstein, J. H.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1973**, *23*, 137.
126. Den Otter, G. J.; Gerritsen, J.; Maclean, C.; *J. Mol. Struct.* **1973**, *16*, 379.
127. Burkey, T. J.; Griller, D.; Lindsay, D. A.; Scaiano, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1983.
128. Taylor, G. T.; *Proc. Roy. Soc. London* **1953**, A219, 186.
129. Taylor, G. T.; *Proc. Roy. Soc. London* **1954**, A223, 446.
130. Aris, R.; *Proc. Roy. Soc. London* **1956**, A235, 67.
131. Alizadeth, A.; Nieto de Castro, C. A.; Wakeham, W. A.; *Int. J. Thermophys.* **1980**, *1*, 243.
132. Stilbs, P.; *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, *87*, 385.
133. Stilbs, P.; *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, *89*, 547.
134. Stilbs, P.; *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *94*, 463.
135. Stilbs, P.; In *Surfactant Solutions*; Mittal, K. L.; Lindman, eds.; vol.2; Plenum Press; New York, 1984, p.917.
136. Mahmoud, F. Z.; Christian, S. D.; Tucker, E. E.; Taha, A. A.; Scamehorn; *J. Phys. Chem.* **1989**, *90*, 5903.
137. Alauddin, M.; Verrall, R. E.; *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3724.
138. Kandori, K.; McGreevy, R. J.; Schechter, R. S.; *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1506.

139. Gao, Z.; Wasylishen, R. E.; Kwak, J. C. T.; *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2190.
140. Jagannathan, N. R.; Venkatesvaran, K.; Herring, F. G.; Patey, D. C.; Walker, D. C.; *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4553.
141. Diehl, P.; Tracey, A. S.; *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 2755.
142. Lee, Y.; Reeves, L. W.; *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 500.
143. Long Jr, R. C.; Goldstein, J. H.; *J. Magn. Reson.* **1979**, *34*, 361.
144. Weiss-Lopes, B. E.; Gamboa, C.; *Langmuir* **1995**, *11*, 4844.
145. Weiss-Lopes, B. E.; Gonzáles, J. V.; Gamboa, C.; *Langmuir* **1996**, *12*, 4324.
146. Weiss-Lopes, B. E.; Saldaño, D.; Maturana, R. A.; Gamboa, C.; *Langmuir* **1997**, *13*, 7265.
147. Weiss-Lopes, B. E.; Miño, G.; Maturana, R. A.; Tracey, A. S.; *Langmuir* **2000**, *16*, 4040.
148. Vogel, A. I.; *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 4th Ed.; Longman; New York, 1979.
149. Livingston, J. R.; Drogin Jr, R.; Kelly, R. J.; *J. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* **1965**, *4*, 28.
150. Emsley, J. W.; Lindon, J. C.; *NMR Spectroscopy Using Liquid Crystal Solvents*; Pergamon Press; Oxford, 1975.
151. Diehl, P.; Khetrpal, C. L.; Kellershals, H. P.; *Mol. Phys.* **1968**, *15*, 333.
152. O programa XSim é distribuído gratuitamente, em versões para UNIX e para Windows®, pelo Prof. Kirk Marat, da Universidade de Manitoba, Winnipeg, Canadá. E-mail: kirk_marat@umanitoba.ca
153. Ferritti, J. A.; Harris, R. K.; Johannesen, R. B.; *J. Magn. Reson.* **1970**, *3*, 84.
154. Saupe, A.; *Z. Naturforsch* **1965**, *20b*, 572.
155. Tracey, A. S.; *Mol. Phys.* **1977**, *33*, 339.
156. Diehl, P.; Henrichs, P. M.; Niederberger, W.; *Mol. Phys.* **1971**, *20*, 139.
157. Burnet, L. J.; Müller, B. H.; *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 5829.
158. Reeves, L. W.; Tracey, A. S.; Tracey, M. M.; *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 747.
159. Simpson, J.H.; Carr, H.Y.; *Phys. Rev.* **1958**, *111*, 1201.
160. Trappeniers, N. J.; Gerritsma, C. J.; Oosting, P. H.; *Phys. Lett.* **1965**, *18*, 256.
161. Tanaka, K.; *J. Chem. Soc. Faraday I* **1976**, *72*, 1121.

162. Krynicki, K.; Green, C. D.; Sawyer, D. W.; *Faraday Discuss.* **1978**, 66, 199.
163. Wilbur, D. J.; DeFries, T.; Jonas, J.; *J. Chem. Phys.* **1976**, 65, 1783.
164. Harris, K. R.; Woolf, L. A.; *J. Chem. Soc. Faraday I* **1980**, 76, 377.
165. Leaist, D. G.; Hao, L.; *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4702.
166. Lee, Y.; Reeves, L. W.; *Can. J. Chem.* **1975**, 53, 161.
167. Suzuki, M.; *Estudos de Solubilização em Cristais Líquidos Liotrópicos por Ressonância Magnética Nuclear*, Tese de Doutorado; Universidade de São Paulo; São Paulo; Brasil, 1979.
168. Melo Filho, A. A.; *Comunicação Particular*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brasil, 2001.
169. Stark, R. E.; Kasakevich, M. L.; Granger, J. W.; *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 335.
170. Levy, C. J.; Cargioli, J. O.; Aret, F. A. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1527.

APÊNDICE A

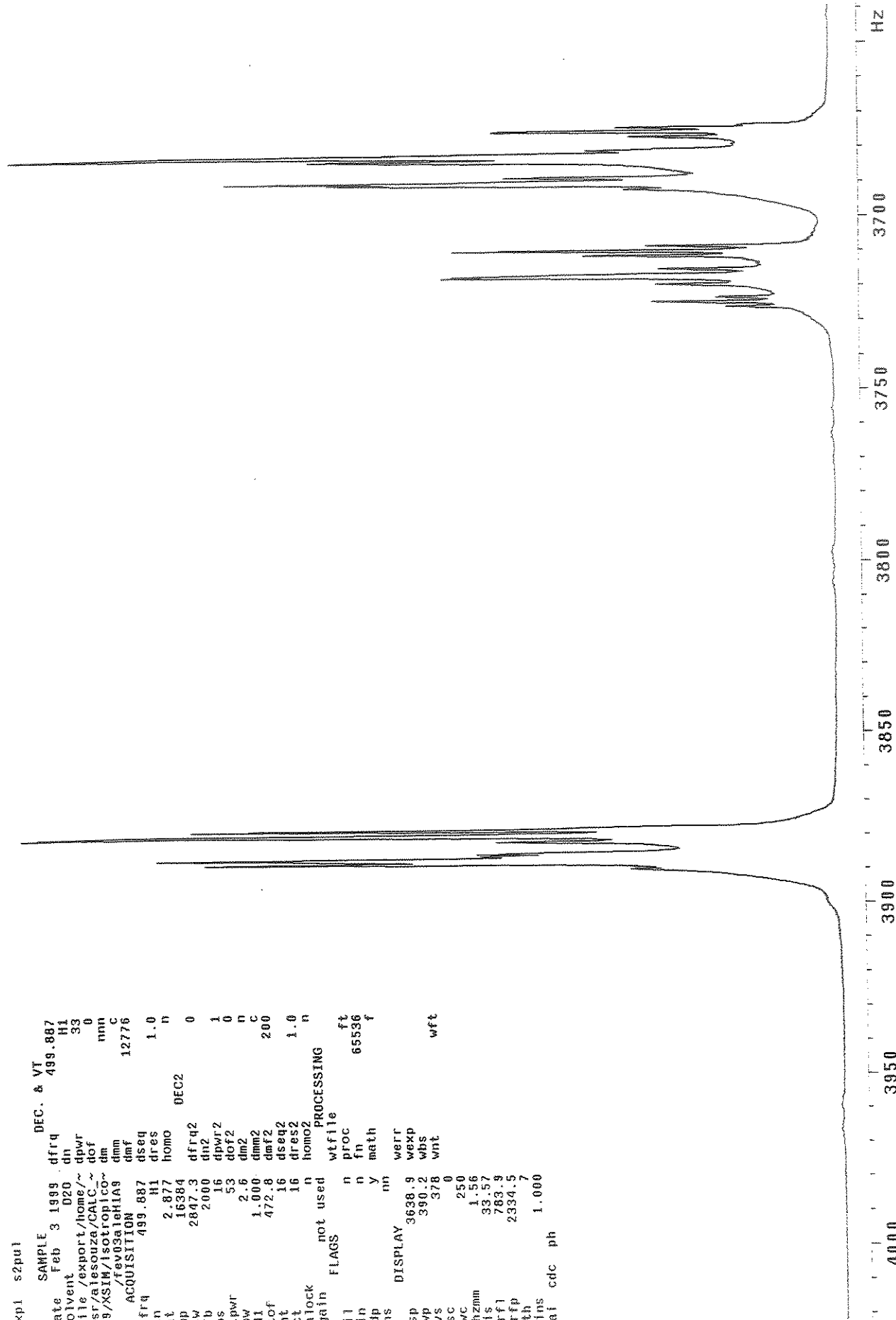
Espectros Experimentais de RMN de Hidrogênio (^1H)

KBz/020 - fev03aleHIA9

expl s2pul

```

SAMPLE DEC. & VT
date Feb 3 1999 dfrq 499.887
solvent D2O dn H1
file /export/home/~dpwr 33
usr/atesouza/CALC-~ 0
99/XSIN/isotropico~ dm nm
/fev03aleHIA9 c
ACQUISITION dmm 12776
sfrq 499.887 dseq
tn H1 dres 1.0
at 2.877 homo DEC2 n
np 16384
sw 2647.3 dfrq2 0
fb 2000 dh2 1
bs 16 dpwr2 0
tpwr 53 dof2 n
pw 2.6 dmm2 c
dl 1.000 dmm2 200
tof 472.8 dmf2
nt 16 dseq2 1.0
ct 16 dres2 n
alock not used homo2 n
gain PROCESSING
FLAGS wfile ft
ll n proc 65536
ln n fn f
dp n y math
hs nm werr
sp 3638.9 wexp
wp 390.2 wbs
vs 378 wnt wft
sc 0
wc 250
hzmm 1.56
ls 33.57
rf1 783.9
rfp 2334.5
th 1.000
ins
ai cdc ph
```



Espectro experimental de RMN de hidrogênio (¹H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 500MHz para benzoato de potássio em solução aquosa não-micelar.

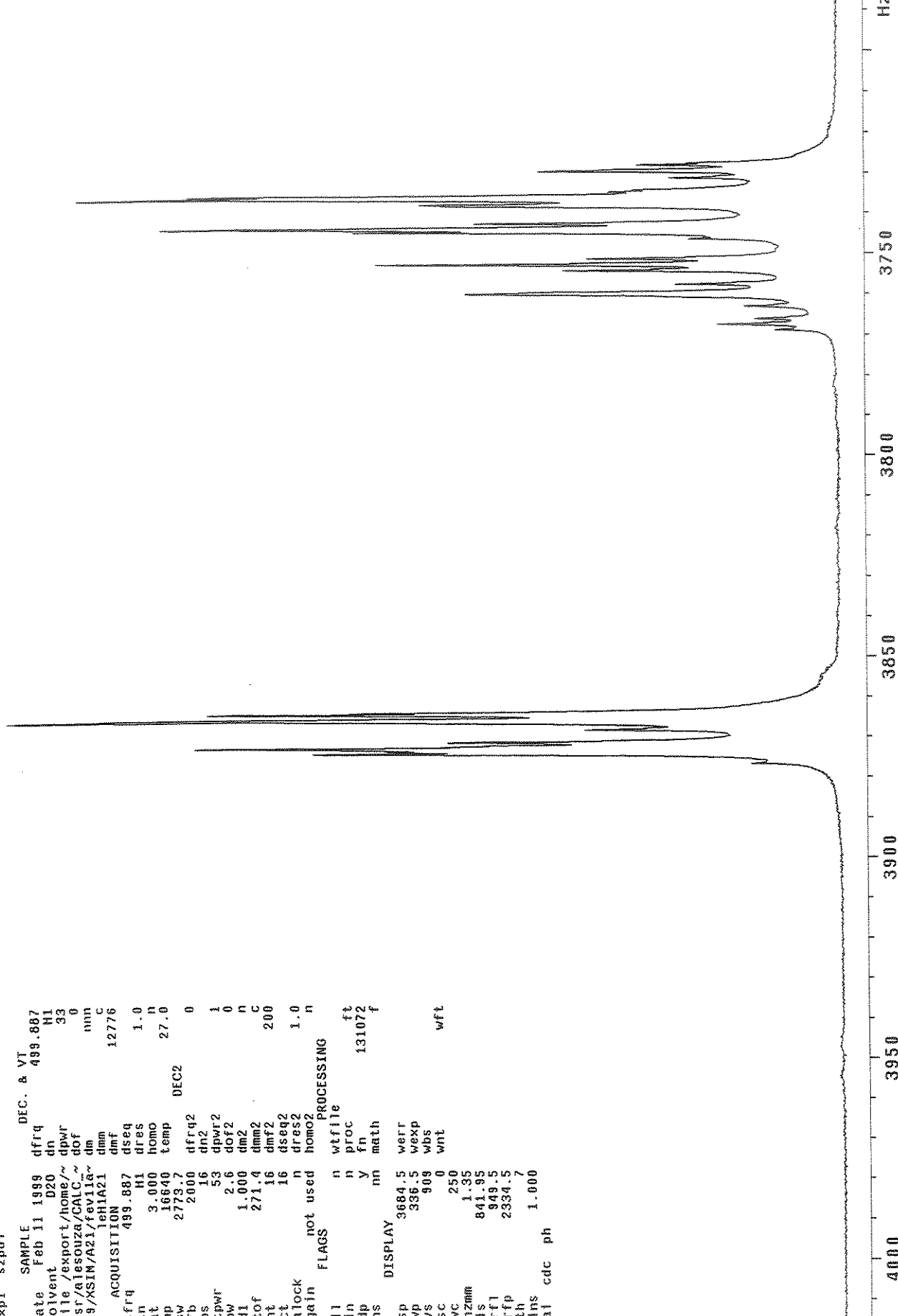
exp1 s2pu1

```

SAMPLE      DEC. & VI
date Feb 11 1999 dfrq 499.887
solvent      D2O dn H1
file /export/home/~ dpwr 33
usr/alesouza/CALC~ dof 0
99/XSIM/A21/fev11a~ dm nmh
1eh1A21 dnm c
12776 dmf

ACQUISITION
sfrq 499.887 dseq
tn H1 dres 1.0
at 3.000 homo n
np 16640 temp 27.0
sw 2773.7 DEC2
fb 2000 dfrq2 0
bs 16 dn2
tpwr 53 dpwr2 1
pw 2.6 dof2 0
di 1.000 dm2 n
tof 271.4 dnm2 c
nt 16 dmf2 200
ct 16 dseq2
alock n dres2 1.0
gain not used homo2 n
FLAGS      PROCESSING
ll n wfile
in n proc ft
dp y fn 131072
hs nn math f

DISPLAY
sp 3684.5 werr
wp 336.5 wexp
vs 903 wbs
sc 0 wnt
wc 250
hzmm 1.35
ts 841.95
rfl 949.5
rfp 2334.5
th
ins 1.000
ai cdc ph
    
```



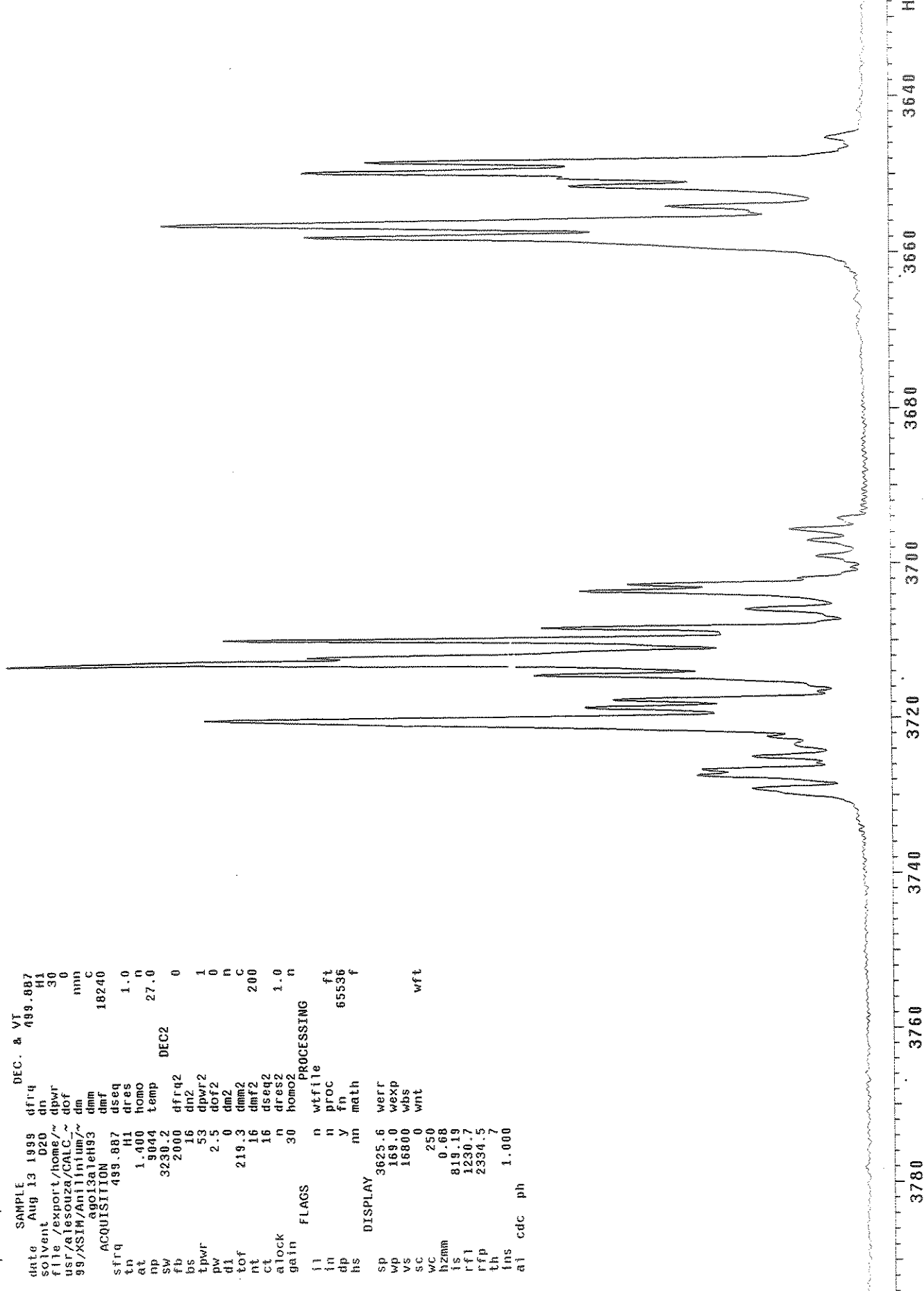
Espectro experimental de RMN de hidrogênio (¹H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 500MHz para benzenossulfonato de potássio em solução aquosa não-micelar.

exp1 s2pul

```

SAMPLE          DEC. & VI
date Aug 13 1999 dfrq 499.887
solvent D2O dn H1
file /export/home/~ dpwr 30
usr/alesouza/CALC~ dof 0
99/XSIM/Anilinium/~ dm mn
ago13aleH93 c 18240
ACQUISITION dmf 18240
sfrq 499.887 dseq 1.0
tn H1 dres n
at 1.400 homo 27.0
np 9044 temp DEC2 0
sw 3230.2 dfrq2 0
fb 2000 dn2 1
bs 16 53 dpwr2 1
tpwr 2.5 dof2 0
pw 0 dm2 n
d1 219.3 dmm2 c
tof 16 dmf2 200
nt 16 dseq2 1.0
ct n dres2 n
alock gain 30 homo2 n
PROCESSING
il n wtfile
in n proc ft
dp y fn 65536 f
hs nm math f
DISPLAY
sp 3625.6 werr wft
wp 169.0 wexp
vs 16800 wbs
sc 0 wnt
wc 250
hzmm 0.68
ls 819.19
rf1 1230.7
rfp 2334.5
th 1.000
ins
al cdc ph

```

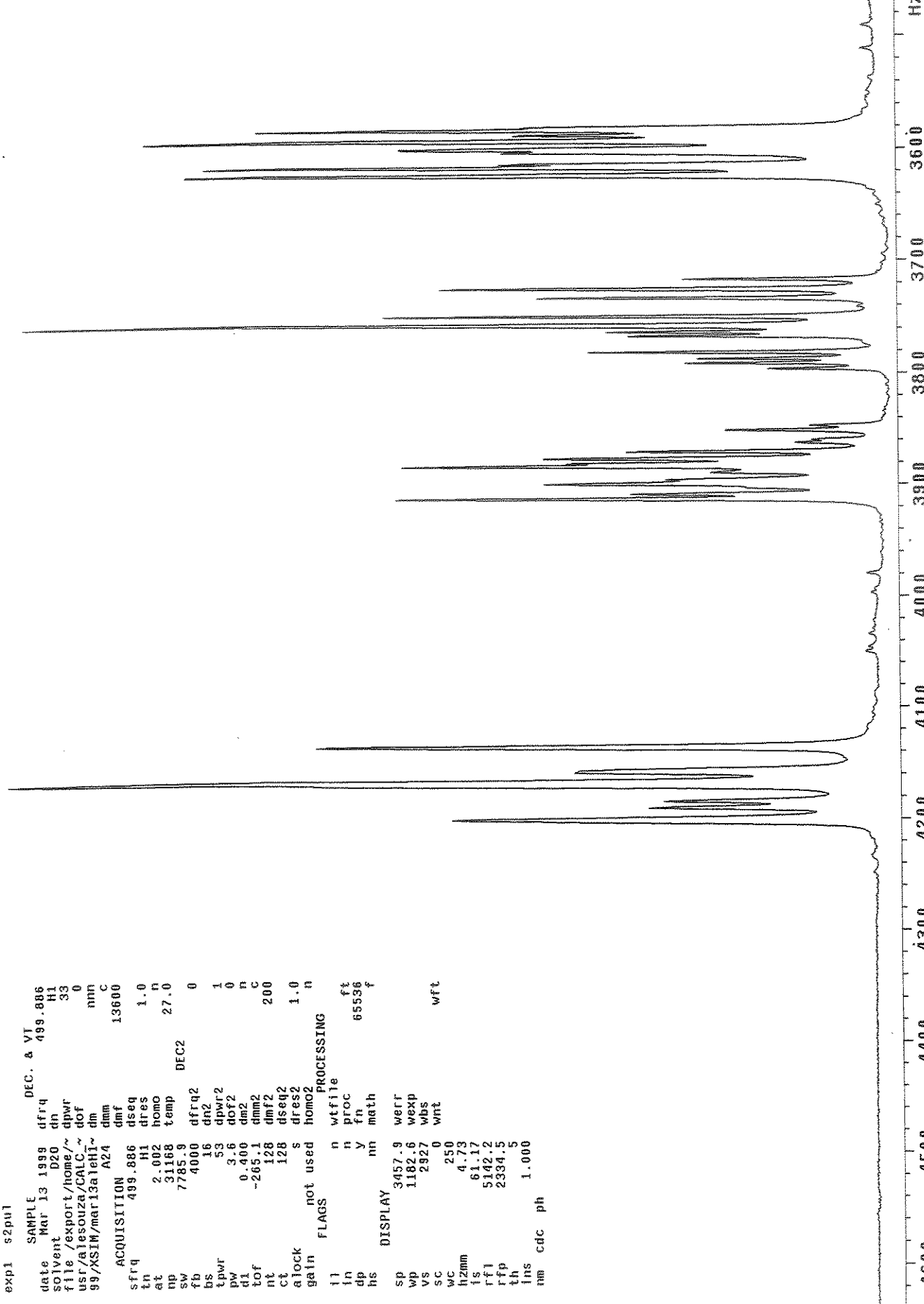


Espectro experimental de RMN de hidrogênio (^1H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 500MHz para sulfato de anilínio em solução aquosa não-micelar.

exp1 s2pul

date Mar 13 1999 DEC. & VI 499.886
 solvent D2O dn H1
 file /export/home/~ dpwr 33
 usr/alesouza/CALC~ dof 0
 99/XSIN/mar13a1eH1~ dm nm C
 A24 dmm 13600
 ACQUISITION
 sfrq 499.886 dseq
 tn H1 dres 1.0
 at 2.002 homo n
 np 3168 temp DEC2 27.0
 sw 7785.9
 fb 4000 dfrq2 0
 bs 16 da2 1
 tpwr 53 dpwr2 1
 dl 3.6 dof2 0
 d1 0.400 dm2 n
 tof -265.1 dmm2 C
 nt 128 dmf2 200
 ct 128 dseq2
 alock s dres2 1.0
 gain not used homo2 n
 FLAGS
 ll n wfile
 ln n proc ft
 dp y fn 65536
 hs nn math f
 DISPLAY
 sp 3457.9 werr
 wp 1182.6 wexp
 vs 2527 wbs
 sc 250 wnt
 wc 250
 hzmm 4.73
 fs 61.17
 rfl 5142.2
 rfp 2334.5
 th 5
 lns 1.000
 nm cdc ph

PROCESSING

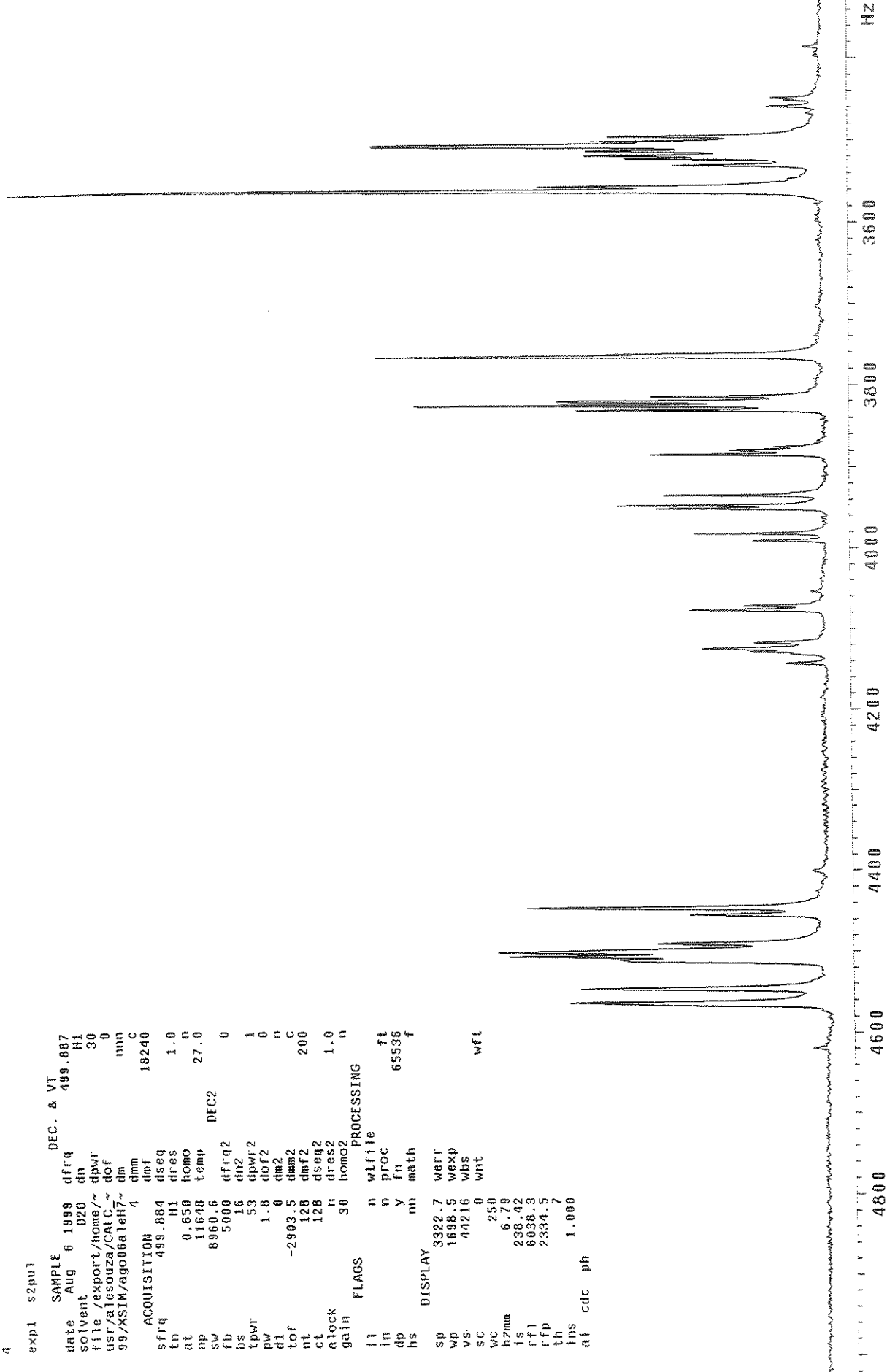


Espectro experimental de RMN de hidrogênio (¹H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 500MHz
 para benzoato de potássio em mesofase litrópica N_d composta por: dodecanoato (laurato) de potássio / n-decano
 / brometo de potássio / D₂O.

NaBz/SDS/decano1/Na2S04/D20 - ago06aleH7
4

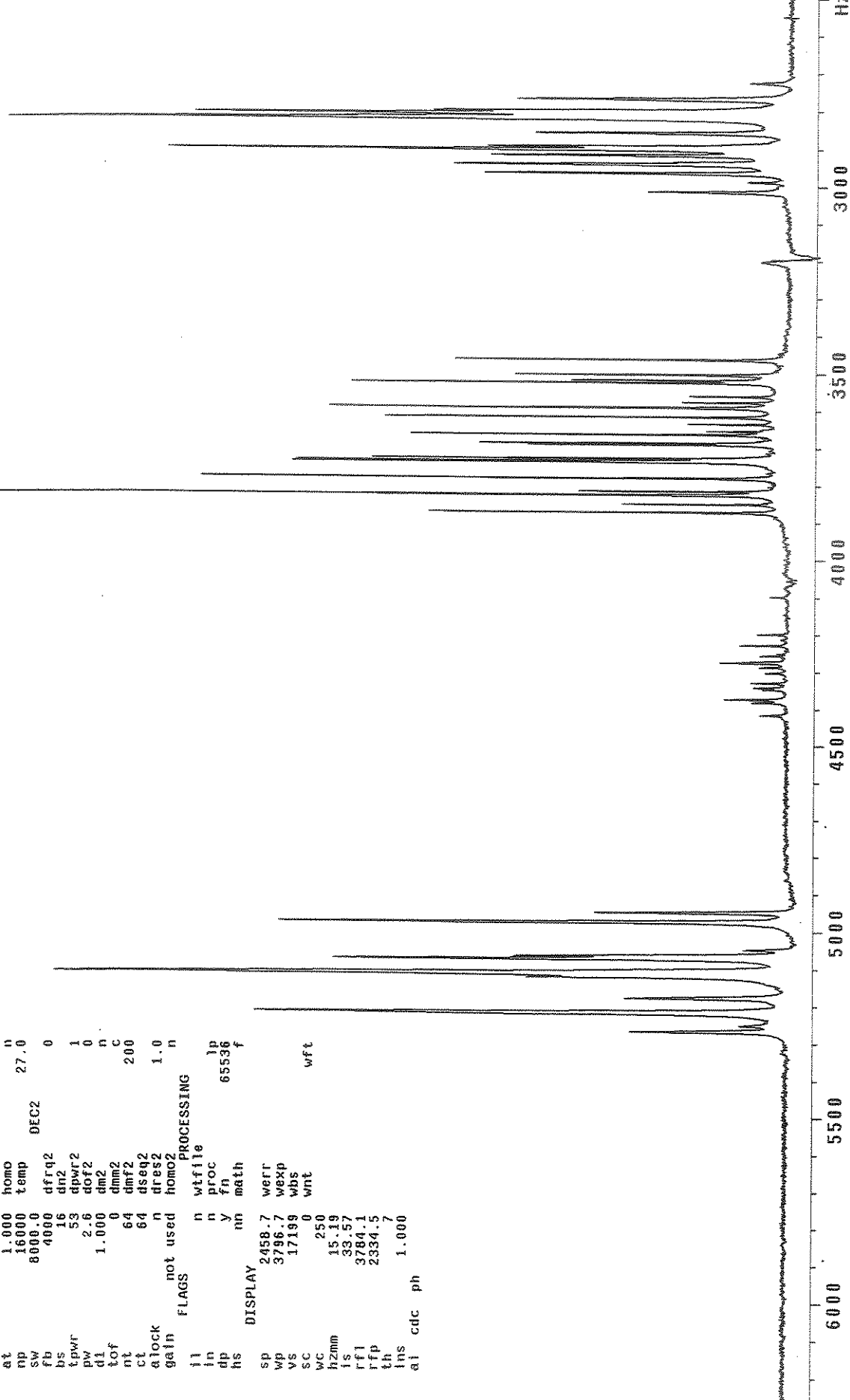
expl s2pul

SAMPLE		DEC. & VT	
date	Aug 6 1999	dfrq	499.887
solvent	D2O	dn	H1
file	/export/home/~	dpwr	30
usr	/alesouza/CALC~	dof	0
99/XSIN/ago06aleH7~		dm	mm
		dm	C
ACQUISITION		dm	18240
sfrq	499.884	dseq	
tn	H1	dres	1.0
at	0.650	homo	n
up	11648	temp	27.0
sw	8960.6	DEC2	
rb	5000	dfrq2	0
us	16	dm2	1
tpwr	53	dpwr2	0
pw	1.8	dof2	0
d1	0	dm2	n
tof	-2903.5	dm2	C
nt	128	dmf2	200
ct	128	dseq2	
alock	n	dres2	1.0
gain	30	homo2	n
PROCESSING			
l1	n	wtfile	ft
in	n	proc	65536
dp	y	fn	f
hs	m	math	
DISPLAY			
sp	3322.7	werr	
wp	1698.5	wexp	
vs.	04216	wbs	
sc	0	wht	wt
wc	250		
hzmm	6.79		
ls	238.42		
rfl	6038.3		
rfl	2334.5		
th			
ins	1.000		
af	cdc	ph	



Espectro experimental de RMN de hidrogênio (¹H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 500MHz para benzoato de sódio em mesofase isotrópica N_d composta por: decilssulfato de sódio (SdeS) / n-decanol sulfato de sódio / D₂O.

SAMPLE DEC. & VT
 date Dec 5 1998 dfrq 499.887
 solvent D2O dn H1
 file /export/home/~dpwr 33
 usr/alesouza/CALC~dof 0
 99/XSIM/A17/dez05a~dm nm
 leHIA17 dm 12776
 C
 ACQUISITION
 sfrq 499.887 dseq
 tn H1 dres 1.0
 at 1.000 homo n
 np 16000 temp 27.0
 sw 8000.0 DEC2
 fb 4000 dfrq2 0
 bs 16 dn2 1
 tpwr 53 dpwr2 1
 pw 2.6 dof2 0
 dl 1.000 dm2 n
 tof 0 dnm2 c
 nt 64 dm2 200
 ct 64 dseq2
 alock n dres2 1.0
 gain not used homo2 n
 FLAGS
 il n wfile
 in n proc lp
 dp y fn 65536
 hs nm math f
 DISPLAY
 sp 2458.7 werr
 wp 3796.7 wexp
 vs 17199 wbs
 sc 0 wnt
 wc 250
 hzmm 15.19
 ls 33.57
 rfl 3784.1
 rfp 2334.5
 th 7
 lns 1.000
 al cdc ph

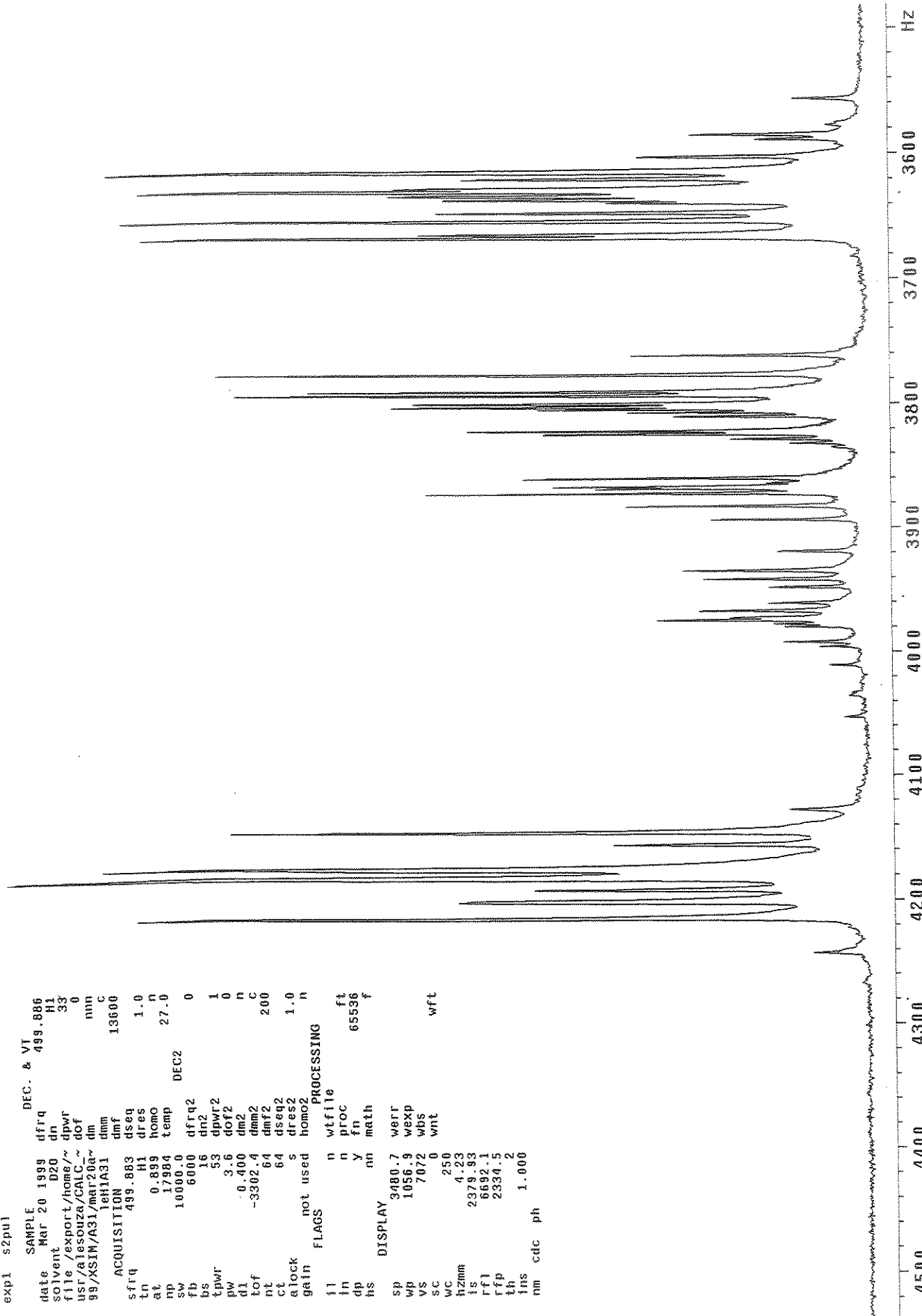


Espectro experimental de RMN de hidrogênio (¹H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 500MHz
 para benzoato de potássio em mesofase litrópica N₄ composta por: brometo de tetraciltrimetilamônio (TTAB)
 n-decanol / brometo de potássio / D₂O.

```

ar20aleh1A31
expl s2pul1
SAMPLE
date Mar 20 1999 DEC. & VI
solvent D2O dfrq 499.886
file /export/home/~ dpwr H1
usr/alesouza/CALC ~ dof 33
99/XSIN/A31/mar20a~ dm 0
1eh1A31 dmm c
ACQUISITION dmf 13600
sfrq 499.883 dseq
tn H1 dres 1.0
at 0.899 homo n
np 17984 temp 27.0
sw 10000.0 DEC2
fb 6000 dfrq2 0
bs 16 dn2 1
tpwr 53 dpwr2 1
pw 3.6 dof2 0
d1 0.400 dm2 n
tof -3302.4 dmm2 c
nt 64 dmf2 200
ct 64 dseq2
alock s dres2 1.0
gain not used homo2 n
PROCESSING
fl wtfile n
in n proc ft
dp y fn 65536
hs nm math f
DISPLAY
sp 3480.7 werr
wp 1056.9 wexp
vs 7072 wbs
sc 0 wnt
wc 250
hzmm 4.23
ls 2379.93
rfl 6892.1
rfp 2334.5
th 2
fns 1.000
nm cdc ph

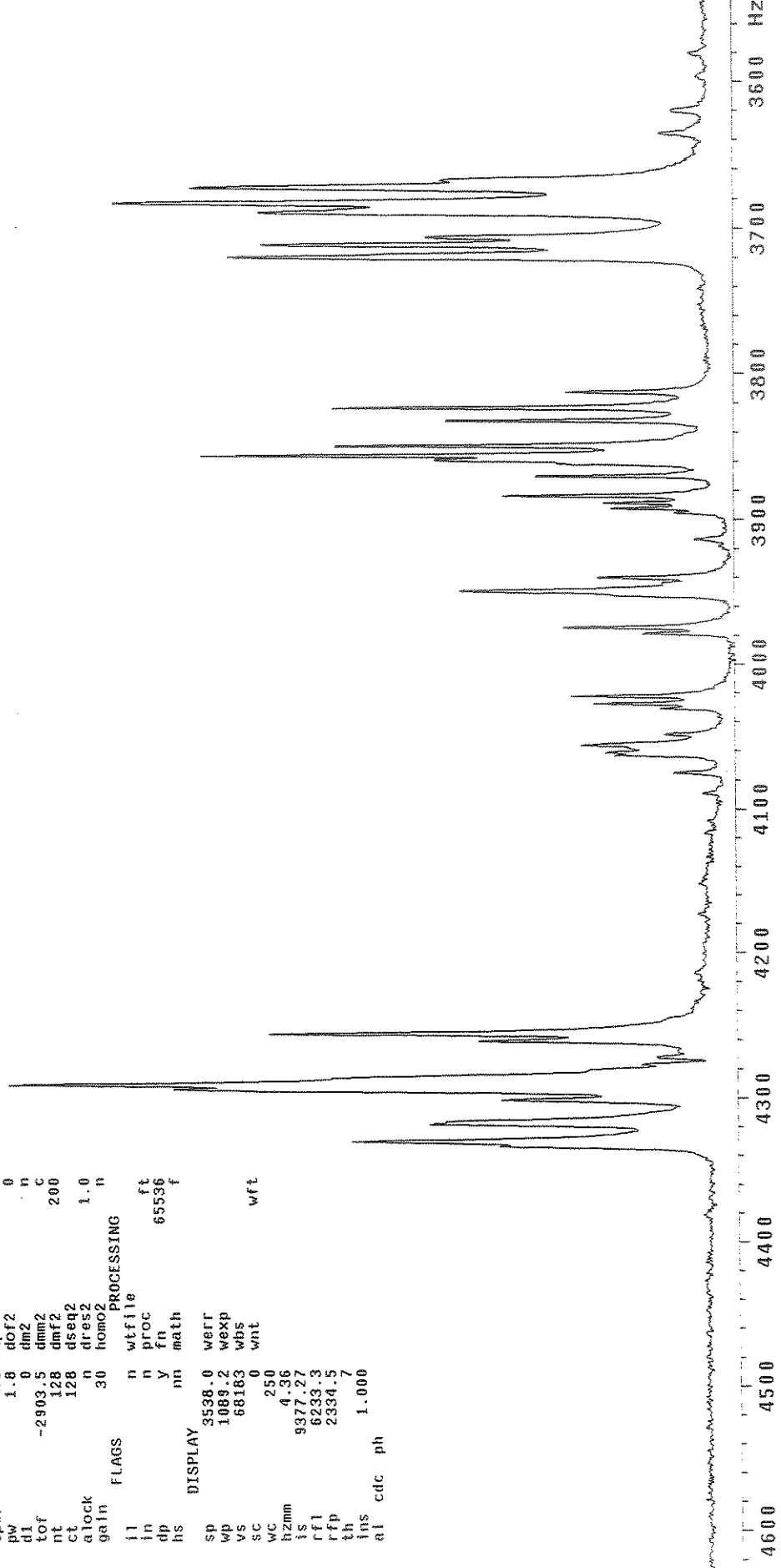
```



Espectro experimental de RMN de hidrogênio (¹H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 500MHz para benzenosulfonato de potássio em mesofase liotrópica N_d composta por: dodecanoato (laurato) de potássio n-decanol / brometo de potássio / D₂O.

exp1 s2pul

SAMPLE DEC. & VI
 date Aug 6 1999 dfrq 499.887
 solvent D2O dn H1
 file /export/home/~ dpwr 30
 usr/aiesouza/CALC~ dof 0
 99/XS1M/A76/ago06a~ dm nm
 1eH76 dmm C
 18240
 ACQUISITION
 sfrq 499.884 dseq
 tn H1 dres 1.0
 at 0.650 homo n
 np 11648 temp 27.0
 sw 8960.6 DEC2
 fb 5000 dfrq2 0
 bs 16 dn2
 tpwr 53 dpwr2 1
 pw 1.8 dof2 0
 d1 0 dm2 n
 -2903.5 dnm2 C
 nt 128 dmf2 200
 ct 128 dseq2
 alock n dres2 1.0
 gain 30 homo2 n
 PROCESSING
 fl n wtfile
 in n proc ft
 dp y fn 65586
 hs nn math f
 DISPLAY
 sp 3538.0 werr
 wp 1089.2 wexp
 vs 68183 wbs
 sc 0 wnt
 wc 250
 hzmm 4.36
 is 9377.27
 rfl 6233.3
 rfp 2334.5
 th 1.000
 ins
 al cdc ph



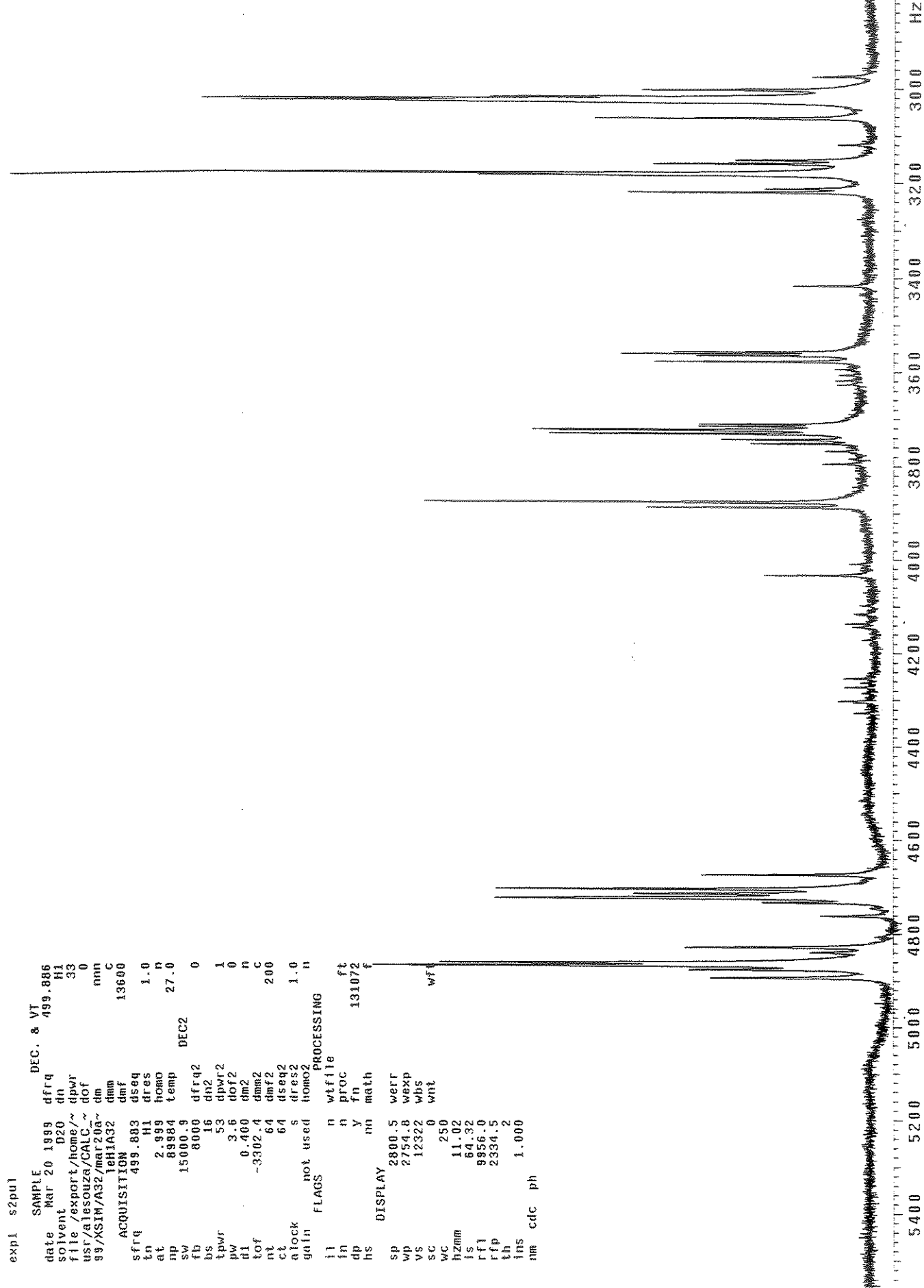
Espectro experimental de RMN de hidrogênio (¹H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 500MHz para benzenossulfonato de sódio em mesofase liotrópica N_d composta por: decilssulfato de sódio (SdeS) / n-decano-1 / Na₂SO₄ / D₂O.

expl szpu1

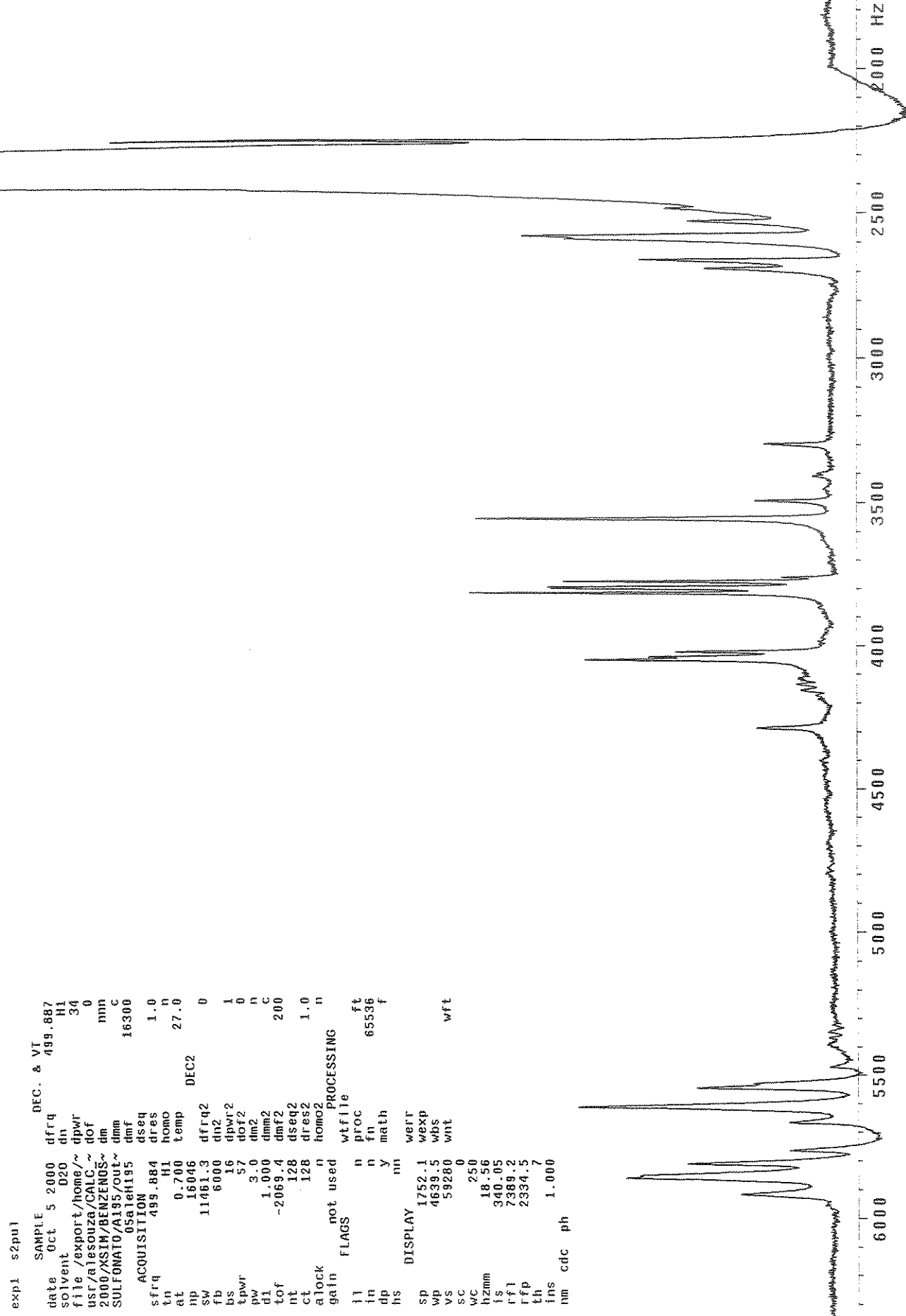
```

SAMPLE
date Mar 20 1999 dfrq 499.886
solvent D2O dn H1
file /export/home/~dpwr 33
usr/alesouza/CALC_~ dof 0
99/XSIM/A32/mar20a~ dm C
1eHIA32 dnm 13600
ACQUISITION
sfrq 499.883 dseq
tn H1 dres 1.0
at 2.999 homo n
np 89984 temp 27.0
sw 15000.9 dfrq2 0
fb 8000 dn2 16
bs 53 dpwr2 1
pw 3.6 dof2 0
d1 0.400 dm2 n
tof -3302.4 dnm2 c
nt 64 dmf2 200
ct 64 dseq2
atlock s dres2 1.0
gain not used homo2 n
PROCESSING
ll n wfile
in n proc ft
dp y fn 131072
hs nm math f
DISPLAY
sp 2800.5 werr
wp 2754.8 wexp
vs 12322 wbs
sc 0 wnt
wc 250
hzmm 11.02
ls 64.32
rfl 9956.0
rfp 2334.5
th 2
ins 1.000
nm cdc ph

```



Espectro experimental de RMN de hidrogênio (¹H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 500MHz para benzenossulfonato de potássio em mesofase liotrópica N₄ composta por: brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB) / n-decanol / brometo de potássio / D₂O.



Espectro experimental de RMN de hidrogênio (^1H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 500MHz para benzenossulfonato de potássio em mesofase litotrópica N_d composta por: cloreto de decilamônio (DACI)/cloreto de potássio / D_2O .

exp1 s2pul

```

SAMPLE      DEC. & VT
date Aug 13 1999 dfrq 499.887
solvent D2O dn H1
file /export/home/~ dpwr 30
usr/alesouza/CALC~ dof 0
2000/XSIM/ANILINIO~ dm nm
/A89/ago13aleH89 dmm c
ACQUISITION dmf 18240
sfreq 499.887 dseq
tn H1 dres 1.0
at 0.250 homo n
ap 6300 temp 27.0
sw 12500.4 DEC2
fb 7000 dfrq2 0
bs 16 dn2
tpwr 53 dpwr2 1
pw 1.8 dof2 0
d1 0 dm2 n
tof 493.9 dmm2 c
nt 512 dmf2 200
ct 512 dseq2
atlock n dres2 1.0
gain 30 homo2 n
PROCESSING
il n wfile
in n proc ft
dp y fn 65536
hs nn math f
DISPLAY
sp 2010.3 werr
wp 4900.3 wexp
vs 130184 wbs
sc 0 wnt
wc 250
hzmm 19.80
ts 819.19
rf1 7625.8
rfp 2334.5
th 7
tms 1.000
al cdc ph

```

6500 6000 5500 5000 4500 4000 3500 3000 2500 Hz

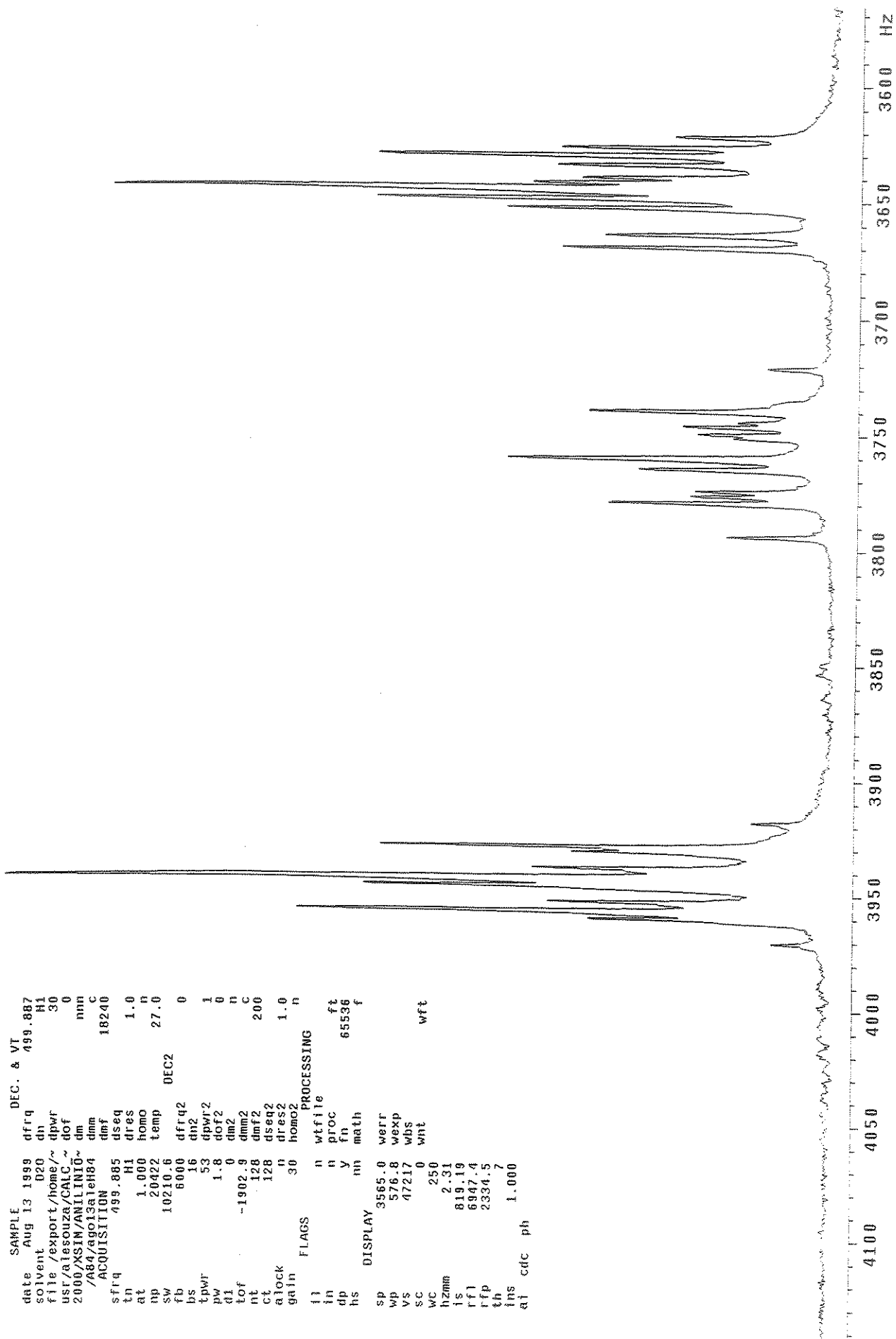
Espectro experimental de RMN de hidrogênio (^1H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 500MHz para sulfato de anilínio em mesofase litrópica N_d composta por: decilssulfato de sódio (SdeS) / n-decanol / sulfato de sódio / D_2O .

nmr / f1rb7/decanol/841/020 - ago13a1en04

expl s2pu1

```

SAMPLE
date Aug 13 1999 dfrq 499.887
solvent d2o dn H1
file /export/home/~ dpwr 30
usr/alasouza/CALC~ dof 0
2000/XSIN/ANILINIO~ dm nnn
/A84/ago13a1eH84 dmm C
ACQUISITION dmf 18240
sfrq 499.885 useq
tn H1 dres 1.0
at 1.000 homo n
np 20422 temp DEC2 27.0
sw 10210.6 dfrq2 0
fb 6000 dn2 16
tpwr 53 dpwr2 1
pw 1.8 dof2 0
d1 0 dm2 n
tof -1902.9 dmm2 C
nt 128 dmf2 200
ct 128 dseq2
alock n dres2 1.0
gain 30 homo2 n
PROCESSING
f1 n wfile
f2 n proc ft
dp y fn 65536
hs nn math f
DISPLAY
sp 3565.0 werr
wp 576.8 wexp
vs 47217 wbs wft
sc 0 wnt
wc 250
hzmm 2.31
is 819.19
rfl 6947.4
rfp 2334.5
tn 1.000
ins
ai cdc ph
```



Espectro experimental de RMN de hidrogênio (¹H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 500MHz para brometo de anilínio em mesofase líquida por: brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB) / n-decanol / brometo de potássio / D₂O.

exp1 s2pul

SAMPLE DEC. & VT
 date Oct 5 2000 dfrq 499.887
 solvent D2O dn H1
 file /export/home/~ dpwr 34
 ust/alesouza/CALC~ dof 0
 2000/XSIM/ANILINIO~ dm nnn
 /A194/out05aleh194 dmm c
 ACQUISITION dmf 16300
 sfrq 499.884 dseq
 tn H1 dres 1.0
 at 0.500 homo n
 np 11024 temp 27.0
 sw 11023.6
 fb 6000 dfrq2 0
 bs 16 dn2
 tpwr 57 dpwr2 1
 pw 3.0 dof2 0
 d1 1.000 dnm2 n
 tof -2068.2 dnm2 c
 nt 128 dmf2 200
 ct 128 dseq2
 alock n dres2 1.0
 gain not used homo2 n
 FLAGS
 lb n
 in n wfile
 dp y proc ft
 hs nn math 65536 f
 DISPLAY 3382.8
 sp 1272.4 werr
 wp 15310 wexp
 vs 0 wbs
 sc 250 wnt
 wc 5.09
 hzmm 14893.04
 ls 7208.0
 rfl 2334.5
 rfp
 th 7
 ins 1.000
 nm cdc ph

Espectro experimental de RMN de hidrogênio (¹H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 500MHz
 para cloreto de anilínio em mesofase litrópica N_d composta por: cloreto de decilamônio (DACl) / n-
 decanol / cloreto de potássio / D₂O.

APÊNDICE B

Espectros Experimentais de RMN de Deutério (^2H)

exp1 s2pul

SAMPLE		DEC. & VT		ACQUISITION ARRAYS	
date	Oct 22 1998	dfrq	499.887	array	d2
solvent	D2O	dn	33	arraydim	7
file	/export/home/~dpwr	nm	0		
usr	raisouza/deute-	dof	nm		
rio	out22a1e1IH	dm	12776		
ACQUISITION		dmm	12776		
sfrq	76.736	dmf	12776		
tn	H2	dseq	1.0		
at	2.014	dres	1.0		
up	1664	homo	n		
sw	413.2	DEC2	0		
fb	1000	dfrq2	0		
bs	4	dn2	1		
tpwr	58	dpwr2	0		
pw	9.3	dof2	n		
pl	18.6	dm2	c		
d1	0.800	dmm2	9900		
d2	arrayed	dmf2	1.0		
tof	1134.5	dseq2	1.0		
nt	4	dres2	n		
ct	4	homo2	n		
atlock	n	PROCESSING	1.00		
gain	60	lb	1.00		
FLAGS		wtfile	ft		
ll	y	proc	16384		
in	n	fn	f		
dp	y	math			
hs	nm	werr			
DISPLAY		wexp			
sp	544.6	wbs			
wp	78.4	wnt			
vs	30870				
sc	0				
wc	250				
hzmm	0.31				
ls	500.00				
rfl	99.6				
rfp	358.4				
th	18				
ins	1.000				
at	cdc				
ph					

565.61

570.55

565.62

620

610

600

590

580

570

560

550

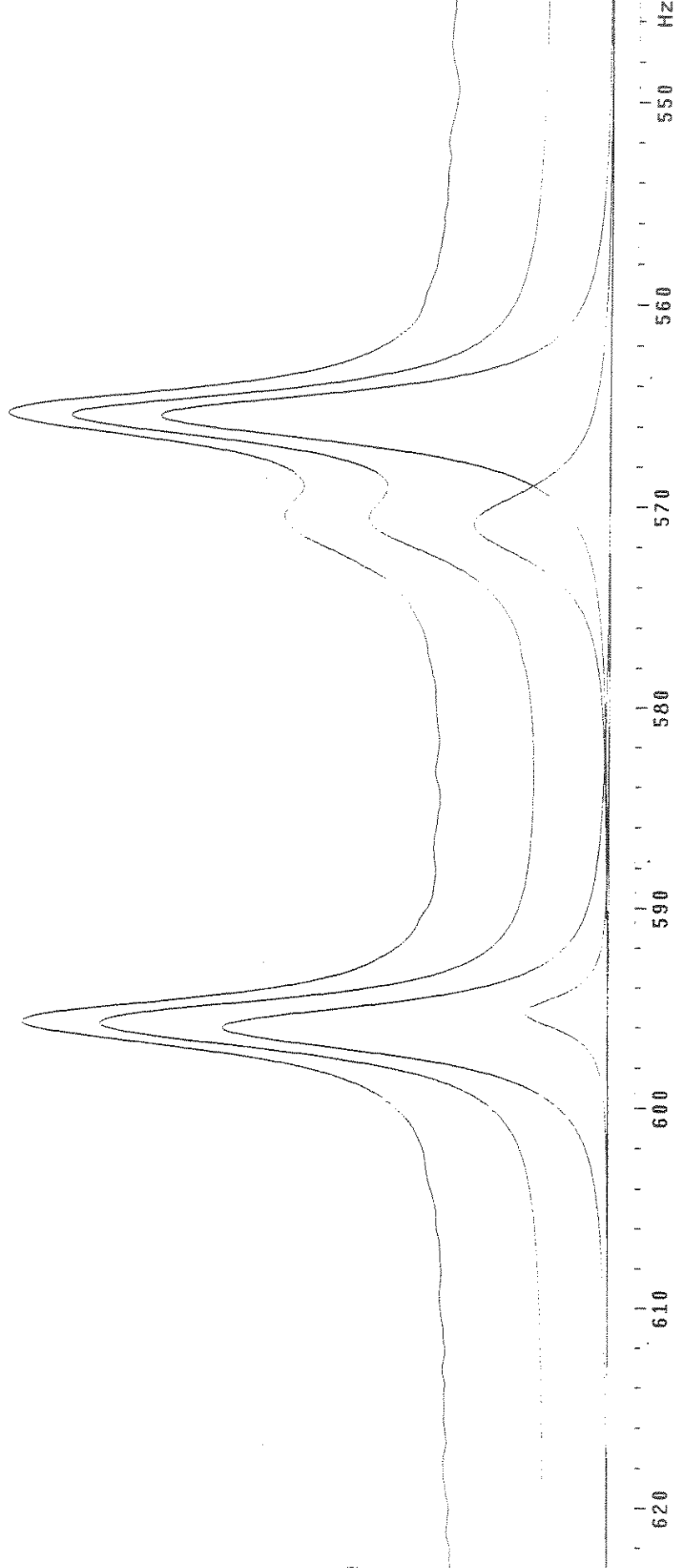
Hz

Espectro experimental de RMN de deutério (^2H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 76,7MHz para benzoato- d_5 de potássio em solução aquosa não-micelar.

MULTICOMPONENT FIT, AUTOMATIC PLOT

TOP: ACTUAL SPECTRUM
 CENTER: FULL FIT
 BOTTOM: INDIVIDUAL COMPONENT PLOTS

LINE	FREQ (HZ)	HEIGHT	WIDTH (HZ)	GAUSS FR.	INTEGRAL
1	585.84	70.61	3.08	0.000	342.16
2	570.91	21.96	4.45	0.000	153.35
3	577.56	0.35	0.99	0.000	0.54
4	581.40	-0.14	0.02	0.000	-0.00
5	595.27	13.36	2.09	0.000	43.87
6	596.11	60.53	3.02	0.000	286.92



Deconvolução do espectro experimental de RMN de deutério (^2H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 76,7MHz, para benzoato- d_5 de potássio em solução aquosa não-micelar.

KBs-d5/H2O mar20ale1A33

expl s2pul

SAMPLE		DEC. & VT		ACQUISITION ARRAYS	
date	Mar 20 1999	dfrq	499.886	array	d2
solvent	D2O	dn	33	arraydim	7
file	/export/home/~dpwr	dpwr	0		d2
usr/alesouza/deute~		dm	13600		0.025
rio/mar20ale1A33		dmm	13600		0.05
ACQUISITION		dmm	13600		0.05
sfrq	76.736	dfrq2	0		0.1
tn	H2	dn2	1		0.2
at	1.993	dres	1.0		0.4
np	1728	homo	27.0		0.8
sw	433.5	temp	DEC2		
fb	1000				
bs	4	dfrq2	0		
tpwr	58	dn2	1		
pw	8.9	dpwr2	0		
pl	17.8	dof2	0		
d1	0.800	dm2	n		
d2	arrayed	dmm2	c		
tof	1130.7	dmf2	9900		
nt	16	dseq2	1.0		
ct	16	dres2	1.0		
atock	n	homo2	n		
gain	30	PROCESSING			
fl	Y	lb	0.50		
in	n	wf1le			
dp	Y	proc	ft		
hs	nn	fn	32768		
sp	561.0	werr			
wp	51.9	wexp			
vs	160323	wbs			
sc	0	wnt			
wc	250				
h2mm	0.21				
ls	500.00				
rfl	70.3				
rfp	358.4				
th	19				
ins	1.000				
al	cdc	ph			

574.00

577.07

574.00

610

605

600

595

590

585

580

575

570

565

560

565

570

575

580

585

Espectro experimental de RMN de deutério (^2H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 76,7MHz

exp1 s2pu1

```

SAMPLE          DEC. & VI
date Nov 12 1999 dfrq 499.887
solvent D2O dn H1
file /export/home/~ dpwr 42
usr/alesouza/deute~ dof 0
rio/nov12a1eH2a117 dm nm
ACQUISITION    dmw 10000
sfrq 76.735 dmf 10000
tn H2 dseq 1.0
at 1.000 dres 27.0
np 520 homo n
sw 259.9 temp DEC2
fb 1000
bs 16 dfrq2 0
tpwr 55 dn2 1
pw 10.0 dpwr2 1
dl 927.5 dm2 0
tof 32 dmm2 C
ct 32 dmf2 9900
alock n dseq2 1.0
gain not used dres2 1.0
FLAGS          homo2 n
PROCESSING
il n gf 0.405
in n gfs 0.430
dp y wf file
hs nm wfile
DISPLAY
sp 550.6 fn ft
wp 35.3 math f
vs 73
sc 0 werr
wc 250 wexp
hzmm 0.14 wbs
fs 500.00 wnt
rf1 10.3
rfp 358.4
th 13
tms 1.000
nm cdc ph

```

571.60

569.25

561.20

585

580

575

570

565

560

555

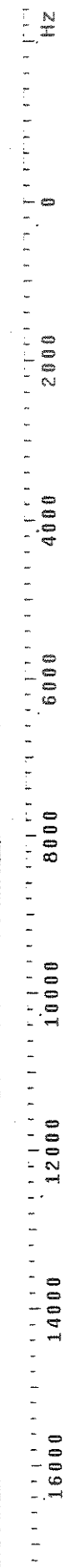
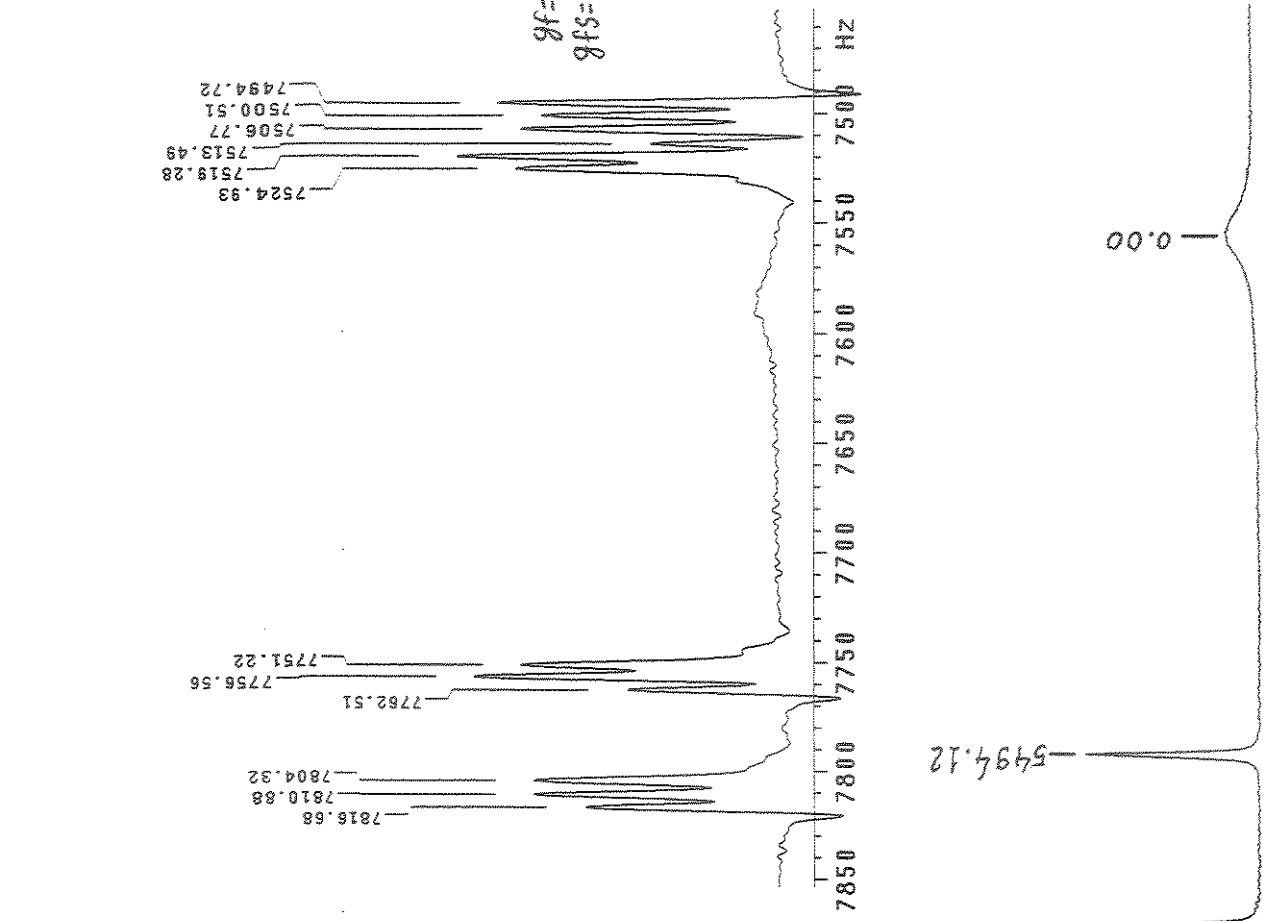
Hz

Espectro experimental de RMN de deutério (^2H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 76,7MHz para brometo de anilínio- d_5 em solução aquosa não-micelar.

Alexandre - K82-d5/KC12/decano1/KBr/H2O
- mar19aleH2A28a

expl s2pu1

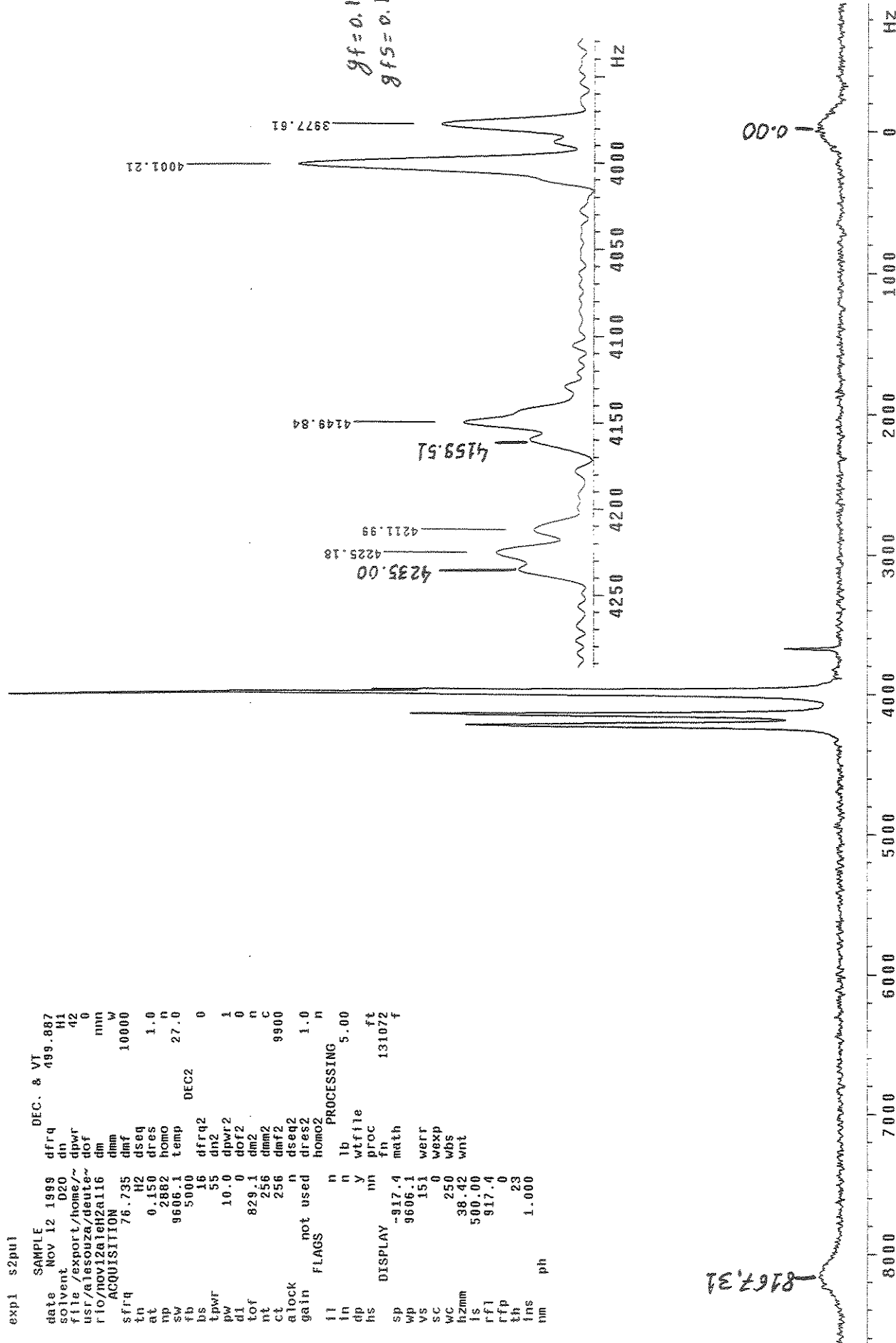
SAMPLE DEC. & VT
date Mar 19 1999 dfrq 499.886
solvent dn H1
file /export/home/~ dpwr 33
ust/alesouza/deute~ dof 0
rio/mar19aleH2A28a dm yyy w
ACQUISITION dmm 13600
sfrq 76.735 dmf
tn H2 dseq
at 0.248 dres 1.0
np 8920 homo n
sw 20000.0 temp 27.0
fb 11000
bs 4 dfrq2 0
tpwr 58 dn2
pw 5.0 dpwr2 1
di 0 dcf2 0
tof 979.8 dm2 n
nt 1024 dmm2 c
ct 1024 dm2 9900
alock n dseq2
gain 30 dres2 1.0
FLAGS homo2 n
l1 y lb
in n n wtfile 5.00
dp y wtfile
hs nm fn 262144
ft
sp -2480.9 math
wp 20000.0 werr
vs 63880 wexp
wc 250 wbs
h2mm 80.00 wnt
ls 500.00
rf1 2480.9
rfp 0
th 42
ins 1.000
ai cdc ph



Espectro experimental de RMN de deutério (²H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 76,7MHz, par benzoato-d₅ de potássio em mesofase liotrópica N_d composta por: dodecanoato (laurato) de potássio / n-decanol / brometo de potássio / H₂O.

expl s2pul

SAMPLE DEC. & VT
date Nov 12 1999 dfrq 499.887
solvent D2O dn H1
file /export/home/~dpwr 42
usr/alesouza/deute~ dof 0
rio/nov12a1eH2a116 dm mn
ACQUISITION dmm w
sfrq 76.735 dmf 10000
tn H2 dseq 1.0
at 0.150 dres n
np 2882 homo n
sw 9606.1 temp DEC2
fb 5000 dfrq2 0
bs 16 dn2 0
tpwr 55
pw 10.0 dpwr2 1
di 0 dof2 0
tof 829.1 dm2 n
nt 256 dmm2 C
ct 256 dmi2 9900
alock n dseq2
gain not used dres2 1.0
FLAGS homo2 n
PROCESSING
f1 n lb 5.00
f2 n y wfile ft
f3 nn proc 131072 f
DISPLAY
sp -917.4 math
wp 9606.1 werr
vs 151 wexp
sc 250 wbs
wc 38.42 wnt
h2mm
ls 500.00
rf1 917.4
rfp 0
th 23
fns 1.000
tm ph



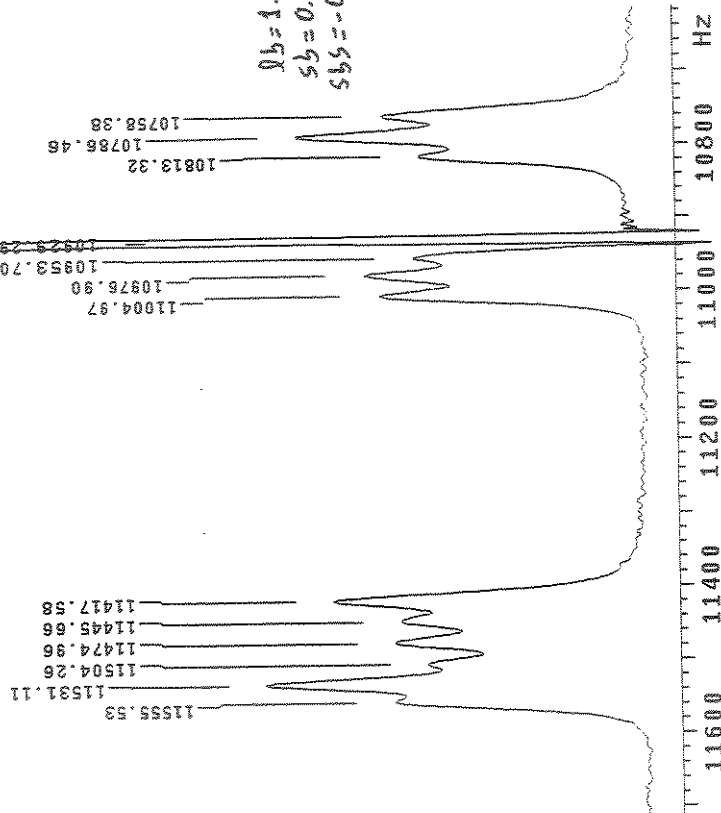
Espectro experimental de RMN de deutério (^2H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 76,7MHz para benzoato- d_5 de sódio em mesofase litrópica N_d composta por: decilssulfato de sódio (SdeS) / n-decanol / sulfato de sódio / H_2O .

Alexandre KBZ/TTABr/decano/KBr/H2O mar2
0a1e11A29

expl s2pu1

SAMPLE		DEC. & VI		ACQUISITION ARRAYS	
date	Mar 20 1999	dfrq	499.886	array	d2
solvent	D2O	dn	33	arraydim	7
file	/export/home/~	dpwr	0		
usr	alesouza/deute~	dm	0		
rio	mar20a1e11A29	dmm	13600		
ACQUISITION		dmm	13600		
sfrq	70.735	dmf	0		
tn	H2	dseq	0		
at	0.503	dres	1.0		
np	40256	homo	27.0		
sw	40000.0	temp	27.0		
fb	22000	DEC2	0		
bs	4	dfrq2	0		
tpwr	58	dn2	1		
pw	8.9	dpwr2	0		
pi	17.8	dof2	0		
d1	0.080	dmm2	9900		
d2	arrayed	dmm2	9900		
tof	860.6	dmf2	0		
nt	256	dseq2	1.0		
ct	256	dres2	0		
ct	256	homo2	0		
alock	n	homo2	0		
gain	30	lb	5.00		
FLAGS		lb	5.00		
l1	y	wtfile	ft		
in	n	proc	65536		
dp	y	fn	f		
hs	nn	math			
DISPLAY		math			
sp	-2833.3	werr			
wp	28884.0	wexp			
vs	25561	wbs			
sc	0	wnt			
wc	250				
hzm	115.94				
fs	500.00				
rfl	9177.5				
rfl	0				
th	23				
ins	1.000				
ai	cdc	ph			

6876288-22291.89



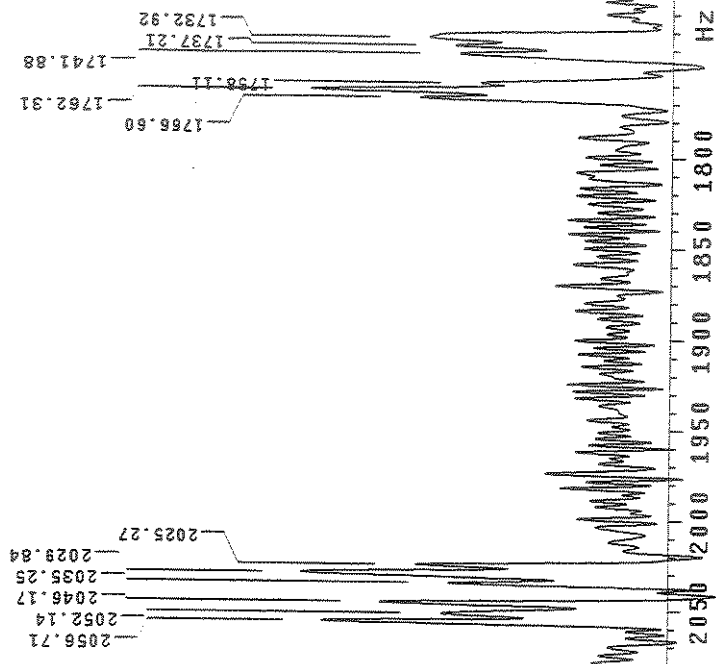
lb=1.00
sb=0.09
ss=-0.00

Espectro experimental de RMN de deutério (^2H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 76,7MHz para benzoato- d_5 de potássio em mesofase liotrópica N_d composta por: brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB) / n-decanol / brometo de potássio / H_2O .

expl s2pul

SAMPLE DEC. & VI
date Oct 28 1999 dfrq 499.887
solvent D2O H1
file /export/home/~dpwr 42
usr/alesouza/deute~ 0
rio/out28a1eH2all3 nnn
ACQUISITION w
sfrq 76.735 dmf 10000
tn H2 dseq 0
at 0.300 dres 1.0
tp 3870 homo n
sw 6115.3 temp DEC2 27.0
fb 3000
bs 16 dfrq2 0
tpwr 55 dn2
pw 5.0 dpwr2 1
dl 0 dof2 0
tof 839.9 dm2 n
nt 64 dnm2 C
ct 64 dm2 9900
alock n dseq2
gain 60 dres2 1.0
homo2
FLAGS
l1 n lb PROCESSING n
in n lb wtfile 10.00
dp y wfile
hs nm proc ft
DISPLAY fn 131072 f
sp -328.6 math
wp 4539.9
vs 151 werr
sc 0 wexp
wc 250 wbs
hzmm 4.21 wnt
ts 3387.49
rf1 1352.9
rfp 0
th 18
lms 1.000
nm ph

sb = 0.251
sb5 = -0.011



3772.74

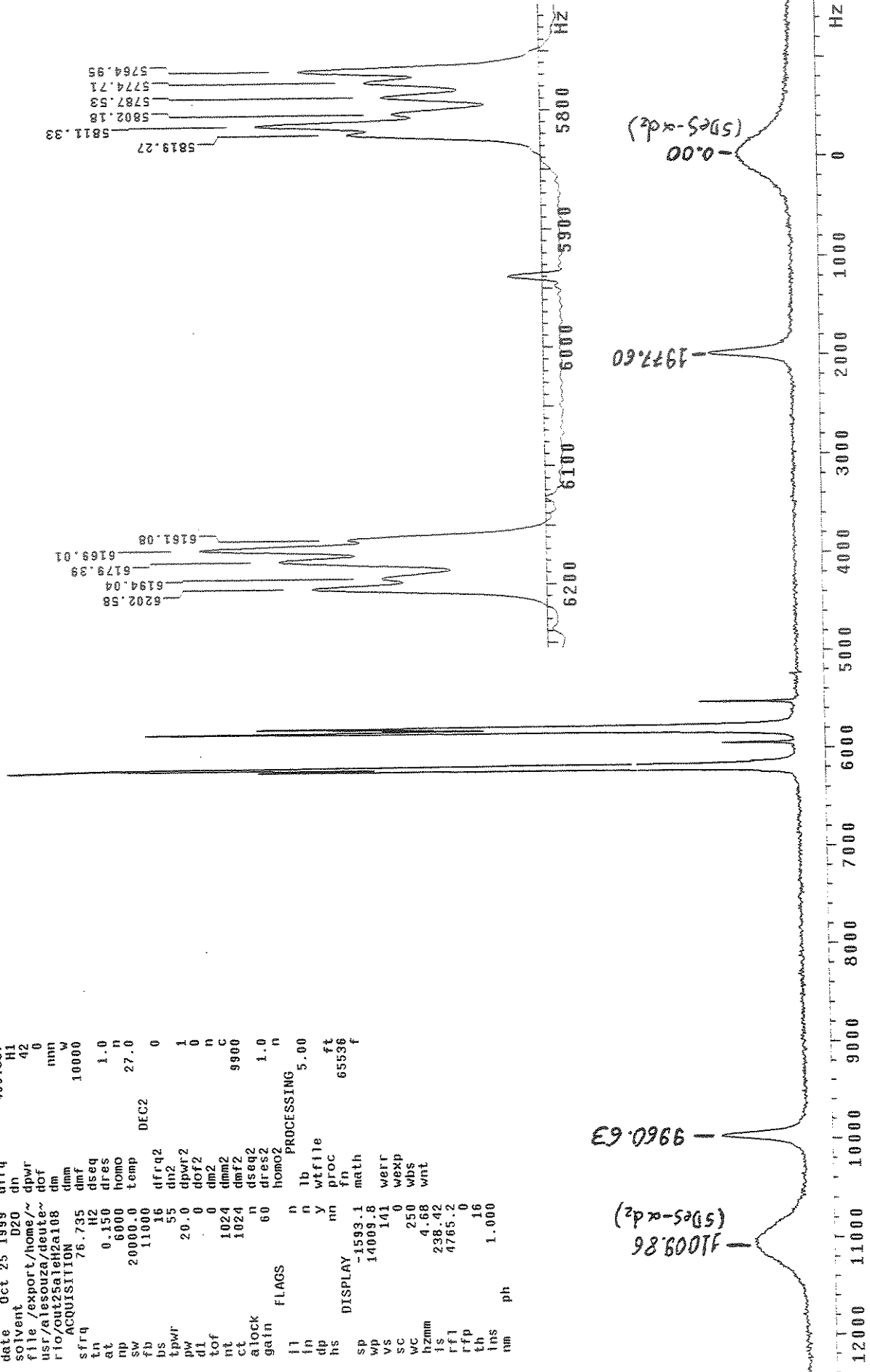
0.00

Espectro experimental de RMN de deutério (^2H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 76,7MHz para benzenossulfonato- d_5 de potássio em mesofase litrópica N_d composta por: dodecanoato (laurato) de potássio / n-decanol / brometo de potássio / H_2O .

KBs-d5/SDS-d2/decanol/Na2SO4/H2O - out25
aleh2a108

exp1 s2pul

SAMPLE		DEC. & VT	
date	Oct 25 1999	dfrq	499.887
solvent	D2O	h1	42
file	/export/home/~	dpwr	0
usr	alesouza/deute~	dof	nnn
rio	out25a1eh2a108	dm	w
ACQUISITION		dmm	10000
sfrq	76.735	dmf	0
tn	H2	dseq	1.0
at	0.150	dres	27.0
np	6000	homo	DEC2
sw	20000.0	temp	0
fb	11000	dfrq2	0
bs	15	dm2	1
tpwr	55	dpwr2	0
pw	20.0	dof2	0
d1	0	dm2	0
tof	1024	dmm2	9900
nt	1024	dmf2	0
ct	n	dseq2	1.0
alock	60	dres2	n
gain	homo2	PROCESSING	5.00
l1	n	lb	ft
in	n	wfile	f
dp	y	proc	65536
hs	nn	fn	
DISPLAY		math	
sp	-1593.1	werr	
wp	14009.8	wexp	
vs	141	wbs	
sc	0	wnt	
wc	250		
hzmm	4.68		
ts	238.42		
rfl	4765.2		
rfp	0		
th	16		
lms	1.000		
nm			
ph			



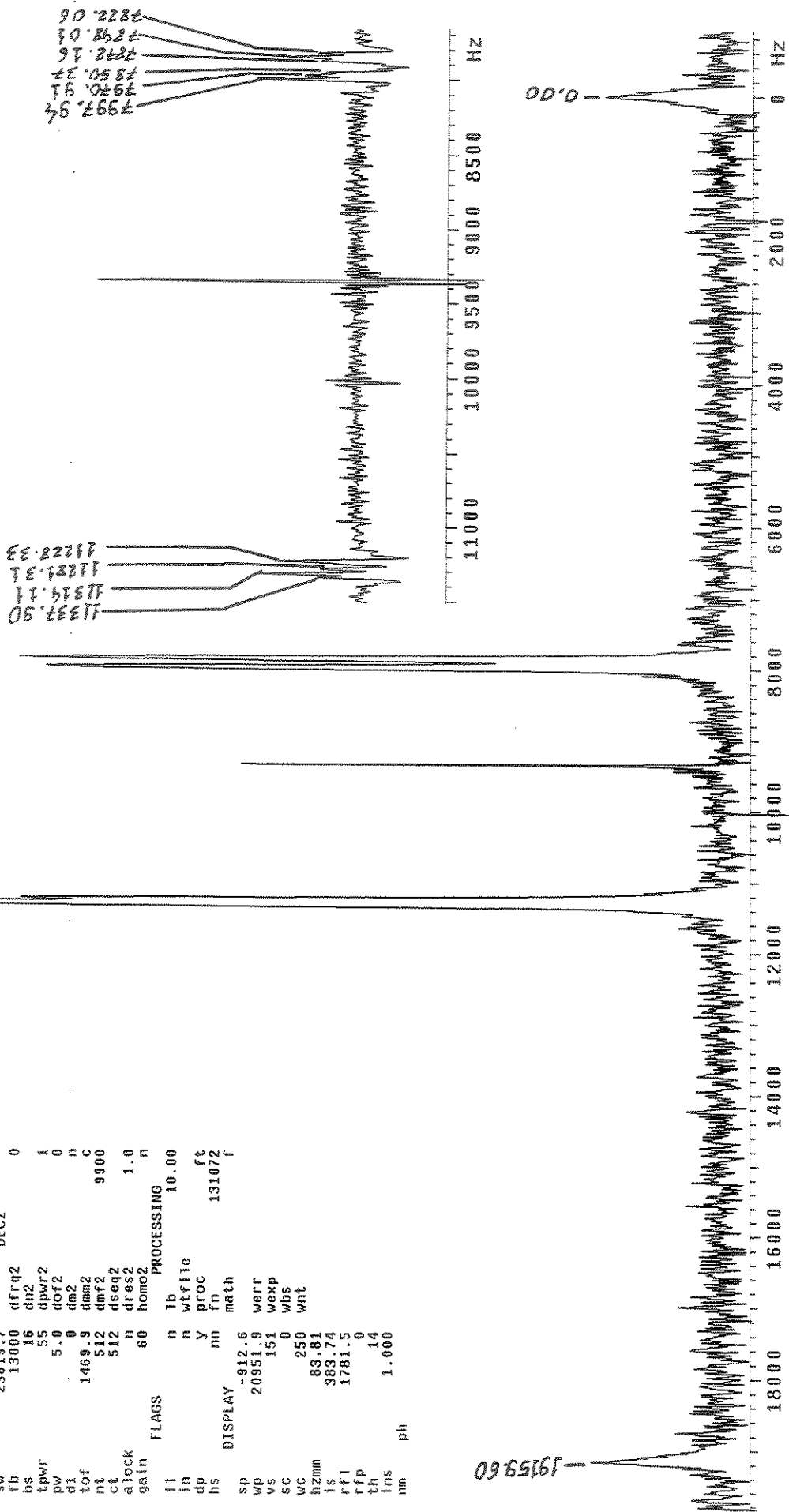
Espectro experimental de RMN de deutério (^2H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 76.7MHz para benzenossulfonato- d_5 de sódio em mesofase iotrópica N_d composta por: decilssulfato de sódio (Sds)

KBs--d5/TTAB/decanol/KBr/H2O - out28aleH2
a1148

expl s2pu1

SAMPLE		DEC. & VT	
date	Oct 28 1999	dfrq	499.887
solvent	D2O	dn	H1
file	/export/home/~dpwr	dpwr	42
usr	alesouza/deute~	nm	0
rio	out28aleH2a114~	dm	nm
ACQUISITION		dmf	10000
sfrq	76.736	dseq	0
tn	H2	dres	1.0
at	0.050	homo	n
np	2362	temp	27.0
sw	23619.7	dfrq2	0
fb	13000	dn2	16
bs	55	dpwr2	55
tpwr	5.0	dof2	0
pw	0	dm2	n
d1	1469.9	dum2	C
tof	512	dmf2	9900
nt	512	dseq2	1.0
ct	n	dres2	1.0
alock	60	homo2	n
gain	PROCESSING		
ll	lb	1b	10.00
in	n	wfile	ft
dp	y	proc	131072
hs	nm	math	f
DISPLAY			
sp	-912.6	werr	151
wp	20951.9	wexp	0
vs	151	wbs	250
sc	0	wnt	83.81
wc	250	h2mm	383.74
h2mm	83.81	ls	1781.5
ls	383.74	rfl	0
rfl	1781.5	rpf	14
rpf	0	th	1.000
th	14	ins	ph
ins	1.000	nm	

sb=0.031
sb5=0.001

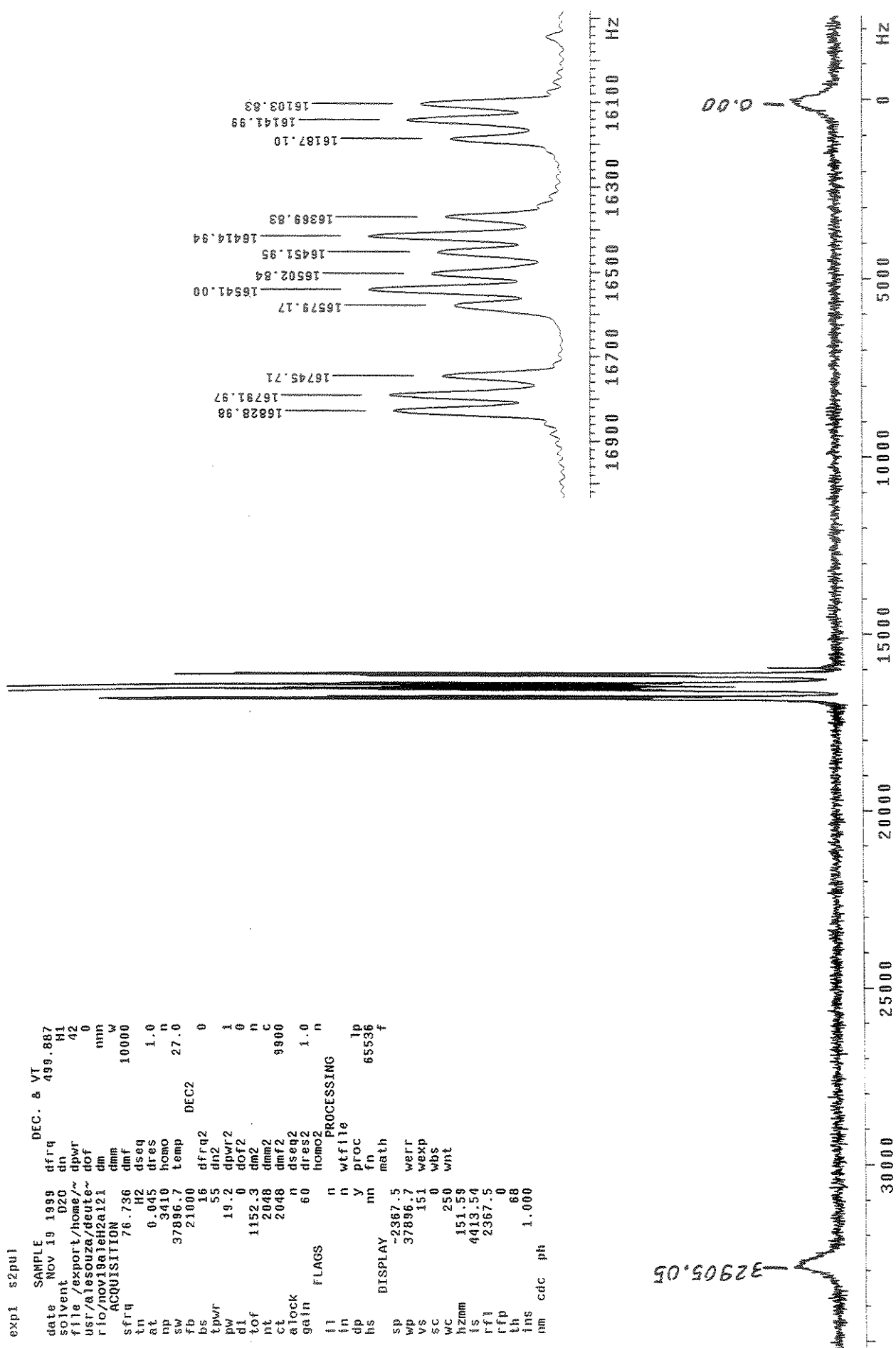


3620255

223

exp1 s2pul

SAMPLE DEC. & VT
date Nov 19 1999 dfrq 499.887
solvent D2O dn H1
file /export/home/~dpwr 42
usr/alesouza/deute~dor 0
rio/nov19ateh2a121 dm nm
ACQUISITION dmm w
sfrq 76.736 dmf 10000
tn H2 dseq 1.0
at 0.045 dres 1.0
pp 3410 homo n
sw 37896.7 temp DEC2 27.0
bs 21000
tpwr 16 dfrq2 0
pw 55 dn2 1
d1 19.2 dpwr2 1
tof 0 dof2 0
nt 1152.3 dm2 n
ct 2048 dm2 c
ct 2048 dm2 9900
alock n dseq2
gain 60 dres2 1.0
FLAGS homo2 n
il n wtfile
in n y proc lp
dp y fn 65536 f
hs nm math
DISPLAY
sp -2367.5 werr
wp 37896.7 wexp
vs 151 wbs
wc 250 wnt
h2mm 151.59
ls 4413.54
rfl 2367.5
rfl 0
th 68
ins 1.000
nm cdc ph



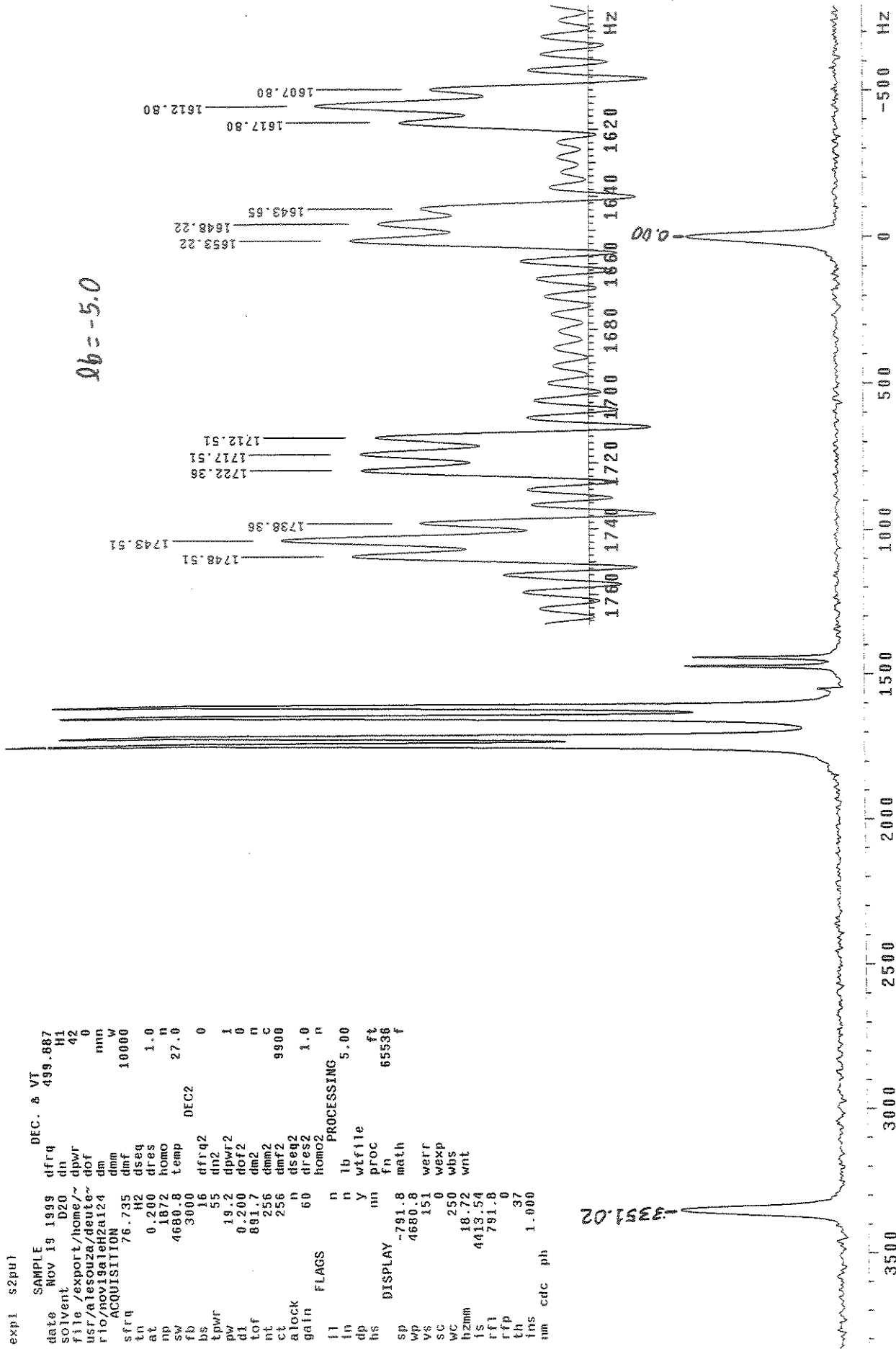
Espectro experimental de RMN de deutério (^2H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 76,7MHz para sulfato de anilínio- d_5 em mesofase liotrópica N_d composta por: decilsulfato de sódio (SdeS) / n-decano / sulfato de sódio / H_2O .

An8r/TTAB/decano1/KBr/H2O(pH=1) - nov19a
1eh2a124

exp1 s2pu1

SAMPLE		DEC. & VT	
date	Nov 19 1999	dfrq	499.887
solvent	D2O	dn	H1
file	/export/home/~	dpwr	42
usr	alesouza/deute~	dof	0
rio	novigaleh2a124	dm	nm
ACQUISITION		dmm	w
sfrq	76.735	dmf	10000
tn	H2	dseq	
at	0.200	dres	1.0
np	1872	homo	n
fb	4680.8	temp	27.0
bs	3000	DEC2	
tpwr	16	dfrq2	0
pw	55	dn2	
d1	19.2	dpwr2	1
tof	0.200	dof2	0
nt	891.7	dm2	n
ct	256	dmm2	c
alock	256	dmf2	9900
gain	n	dseq2	
FLAGS	60	dres2	1.0
l1	n	homo2	n
l2	n	lb	5.00
dp	y	wfile	
hs	nm	proc	ft
sp	-791.8	fn	65536
wp	4680.8	math	
vs	151	werr	
sc	0	wexp	
wc	250	wbs	
h2mm	18.72	wnt	
ls	4413.54		
rfl	791.8		
rfp	0		
th	37		
ins	1.000		
nm	cdc	ph	

qb = -5.0

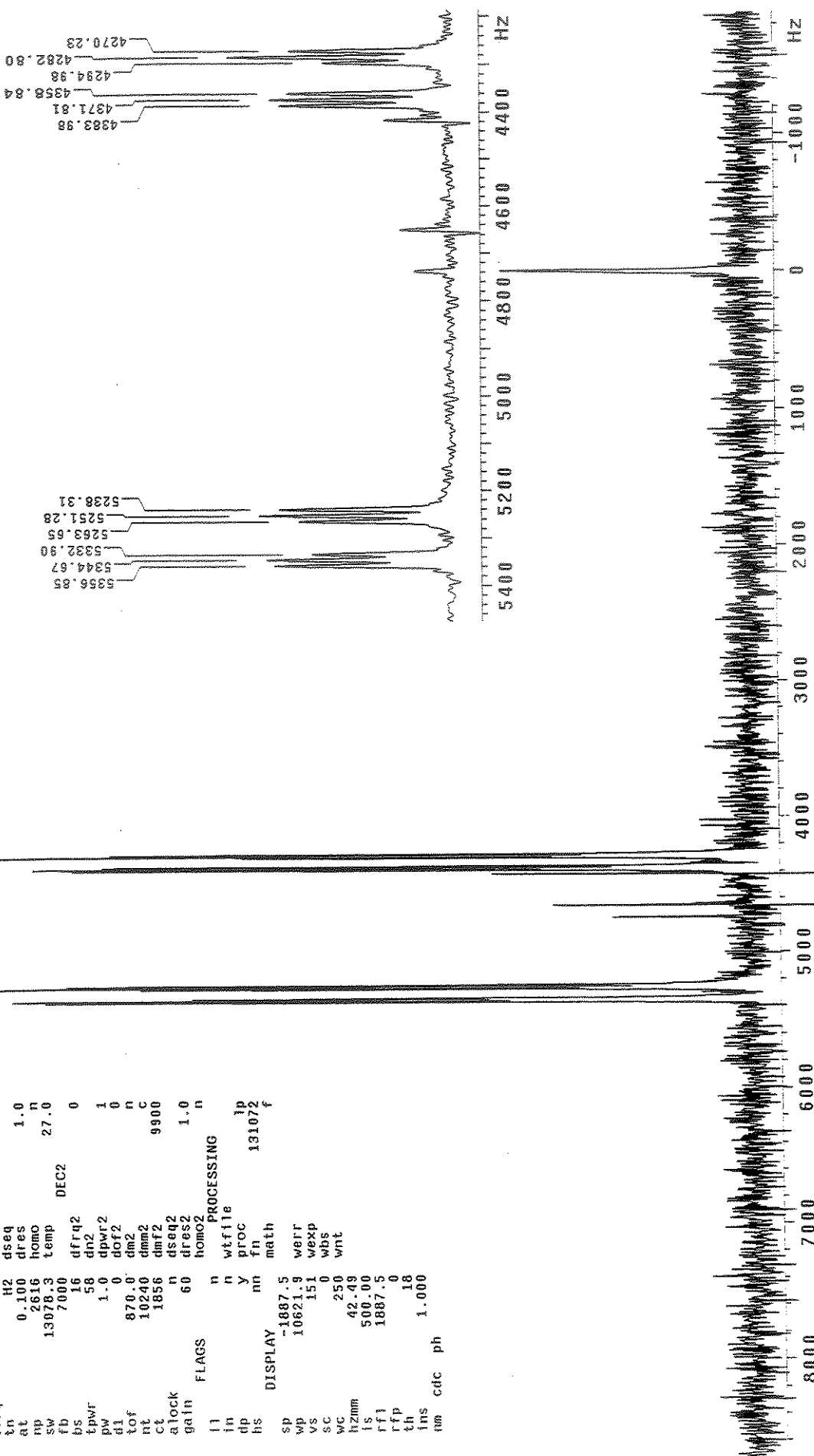


Espectro experimental de RMN de deutério (²H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 76,7MHz para brometo de anilínio-d₅ em mesofase iotrópica N_d composta por: brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB) / n-decanol / brometo de potássio / H₂O.

AnBr-d5/DAC1/KCl/H2O(HCl,pH=3) - abr13a1
e2H143

exp1 s2pul

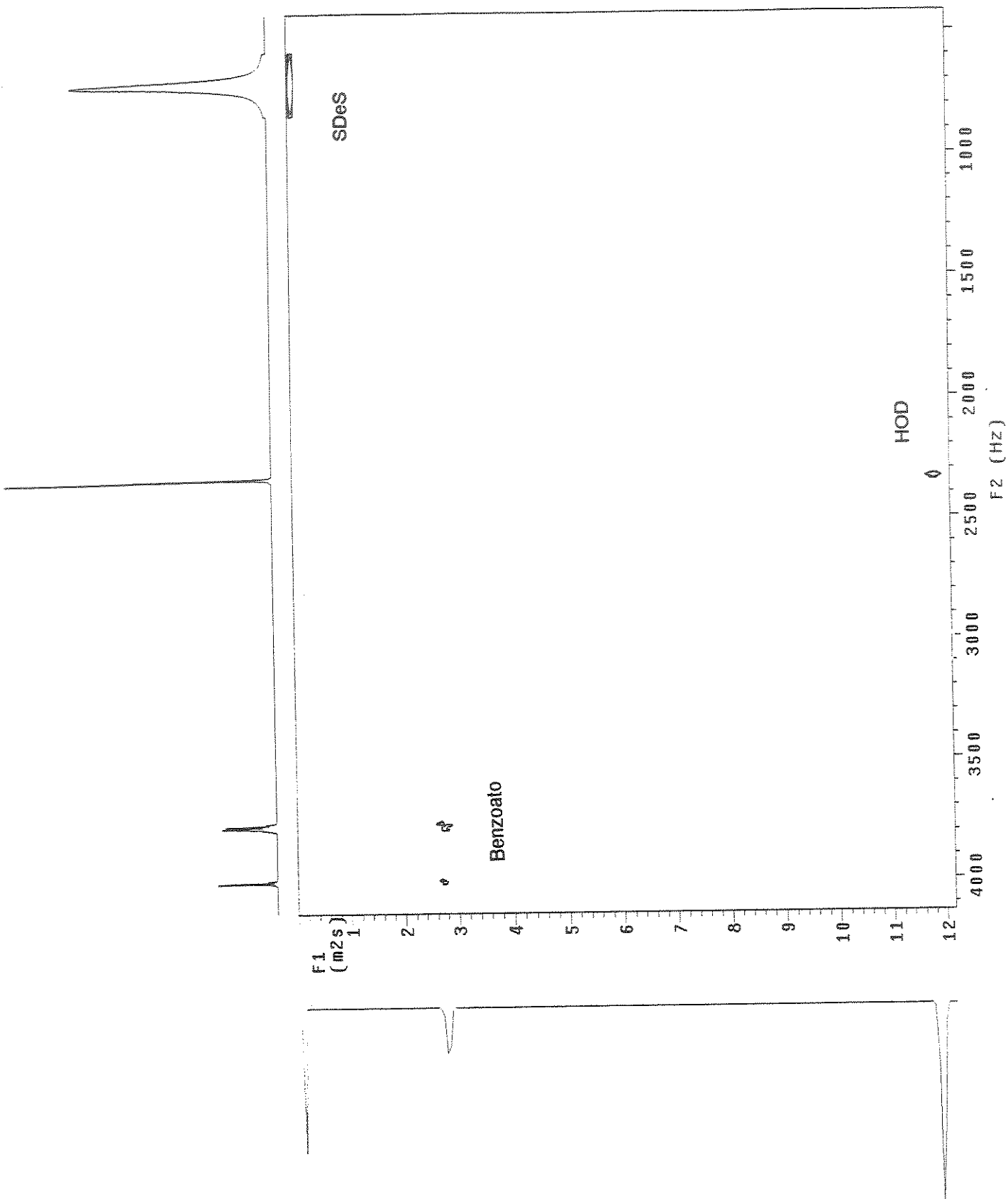
SAMPLE DEC. & VT
date Apr 13 2000 dfrq 499.887
solvent D2O dn H1
file /export/home/~ dpwr 30
usr/alesouza/deute~ dof 0
rio/abr13a1e2H143 dm nm
ACQUISITION dmm w
sfrq 76.735 dmf 17500
tn H2 dseq 1.0
at 0.100 dres n
np 2616 homo n
sw 13076.3 temp DEC2 27.0
bs 16 dfrq2 0
tpwr 58 dn2 1
pw 1.0 dpwr2 1
dl 0 dof2 0
tof 870.0 dm2 n
nt 10240 dmm2 c
ct 1856 dm2 9900
a lock n dseq2
gain 60 dres2 1.0
FLAGS homo2 n
l1 n wfile
in n y proc lp
dp y fn 131072 f
hs nm math
DISPLAY
sp -1887.5 weir
wp 10621.9 wexp
ws 151 wbs
sc 0 wnt
wc 250
hzmm 42.49
ls 500.00
rfi 1887.5
rfp 0
th 18
lms 1.000
tm cdc ph



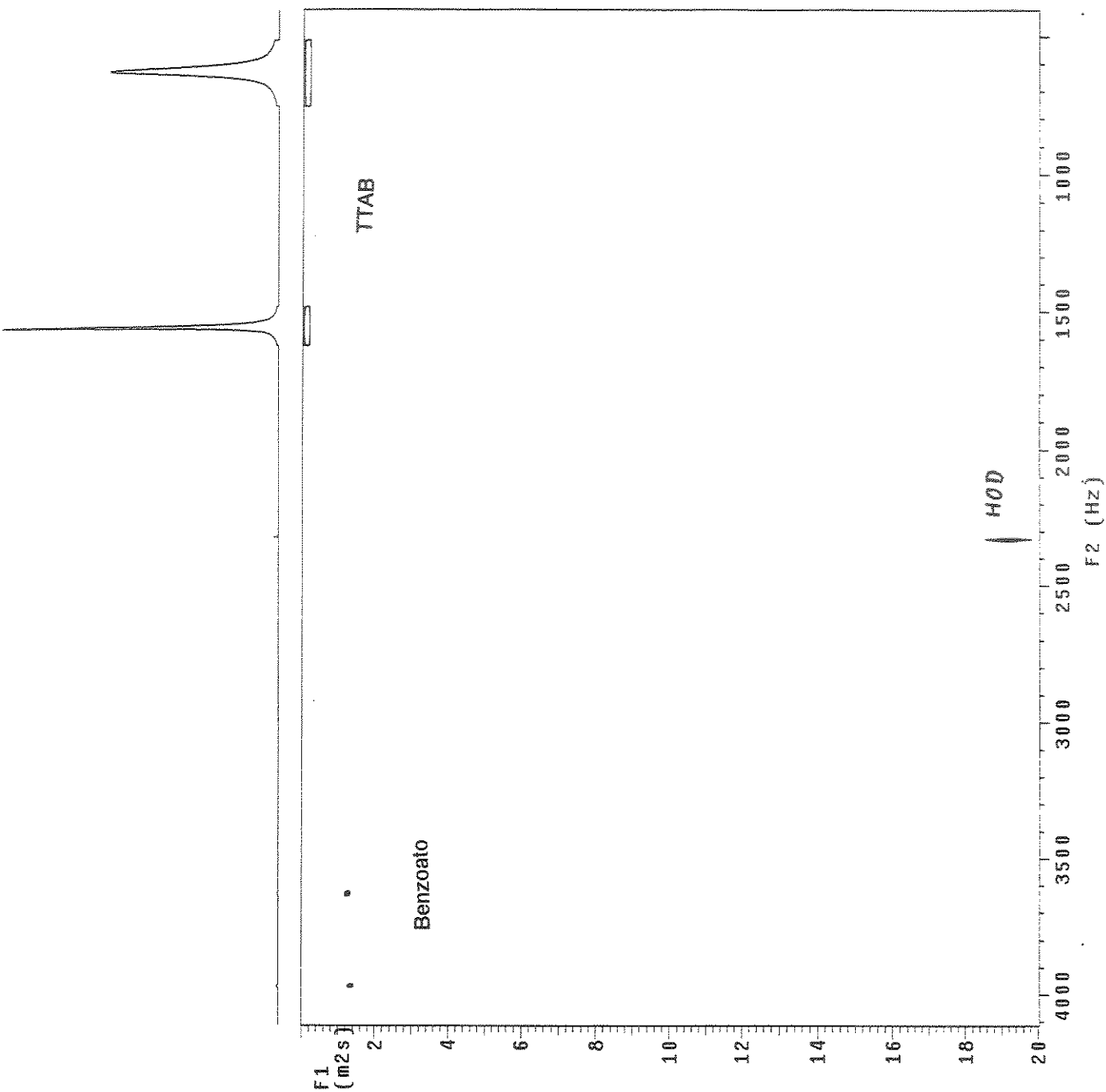
Espectro experimental de RMN de deutério (²H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 76,7MHz para cloreto de anilínio-d₅ em mesofase liotrópica N_d composta por: cloreto de decilamônio (DACl) / n-decanol / cloreto de potássio / H₂O.

APÊNDICE C

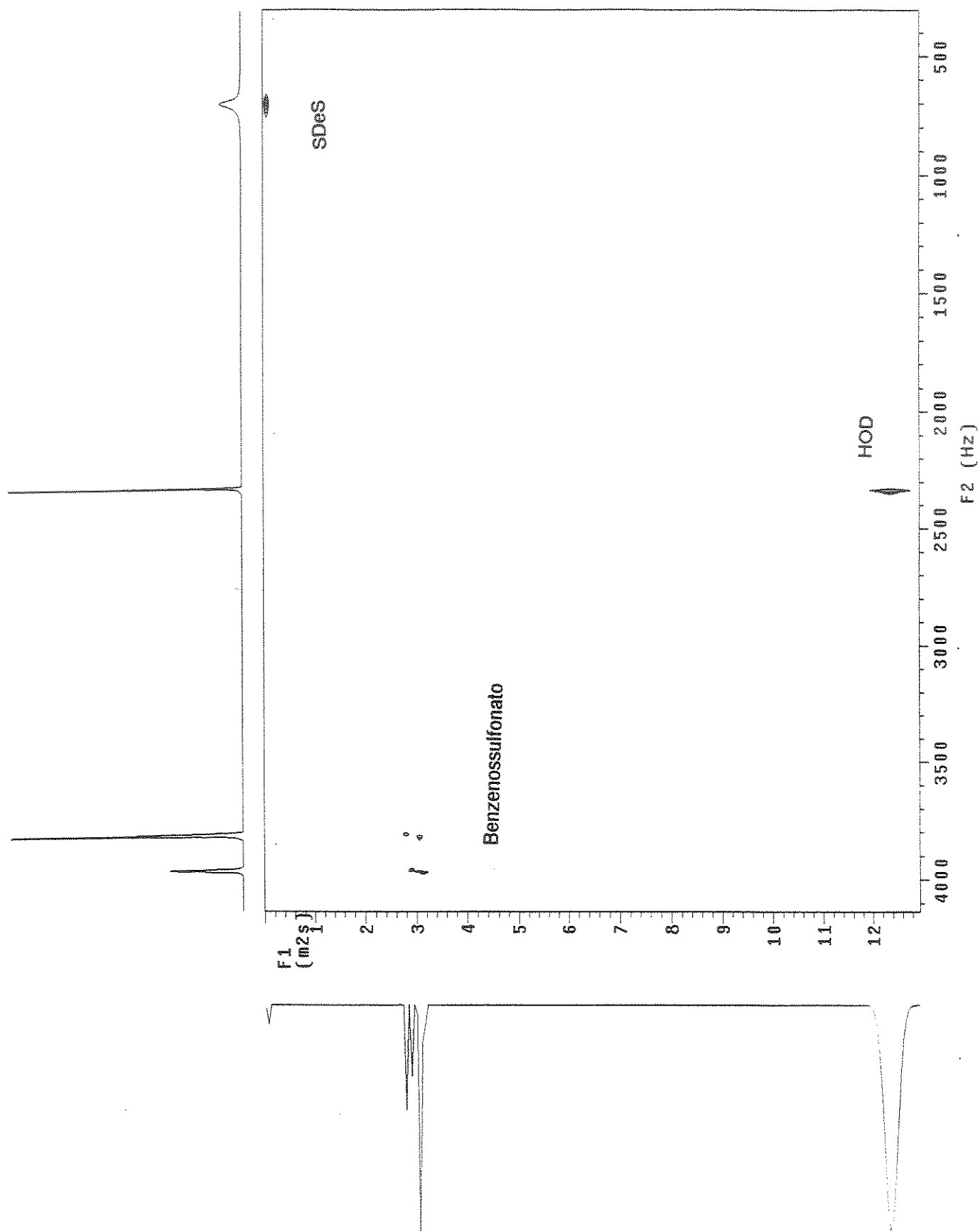
Espectros Experimentais DOSY



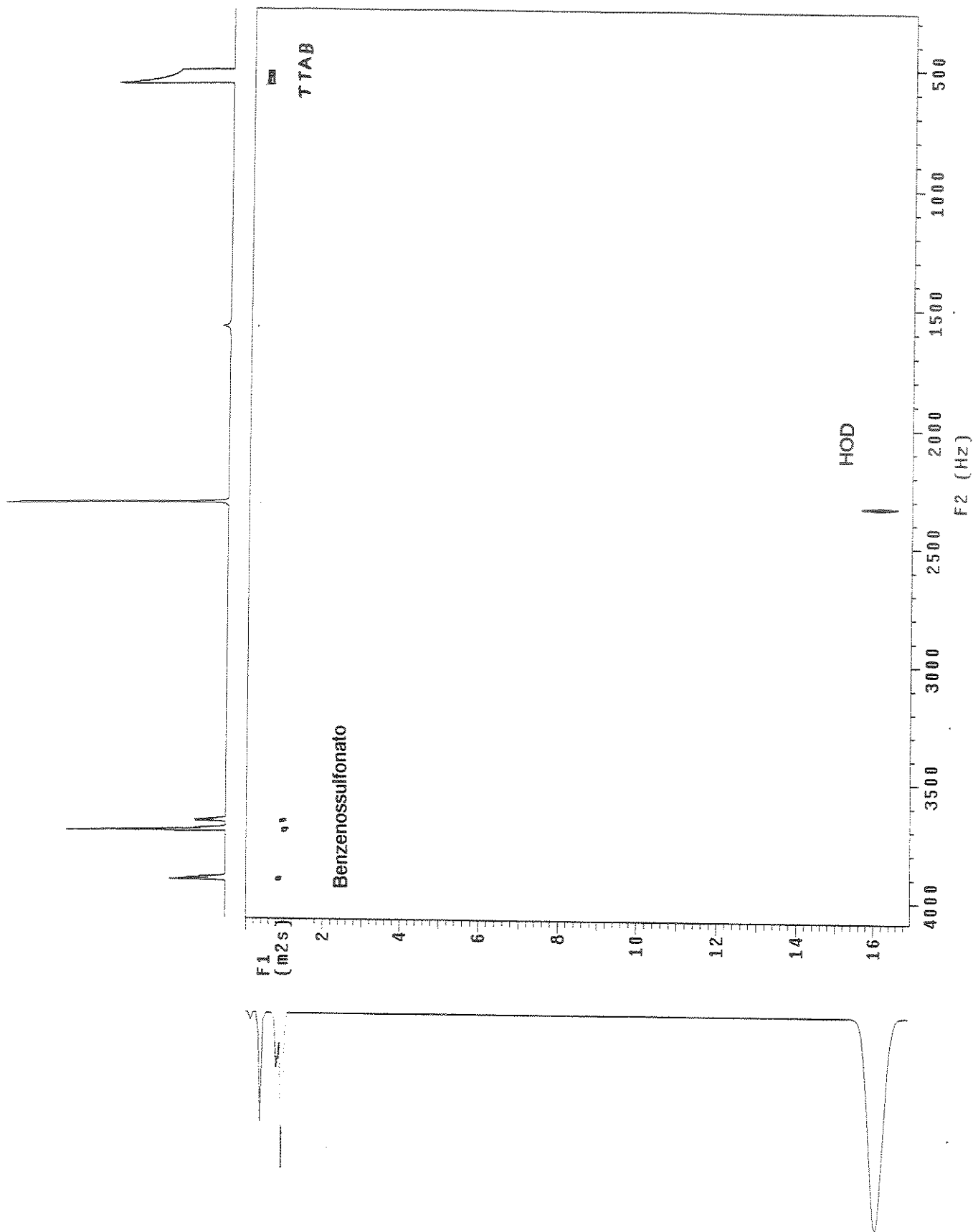
Espectro experimental DOSY de hidrogênio (^1H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 500MHz para benzoato de sódio em solução micelar isotrópica composta por: decilssulfato de sódio (SdeS) / n -decanol / sulfato de cálcio / D.O



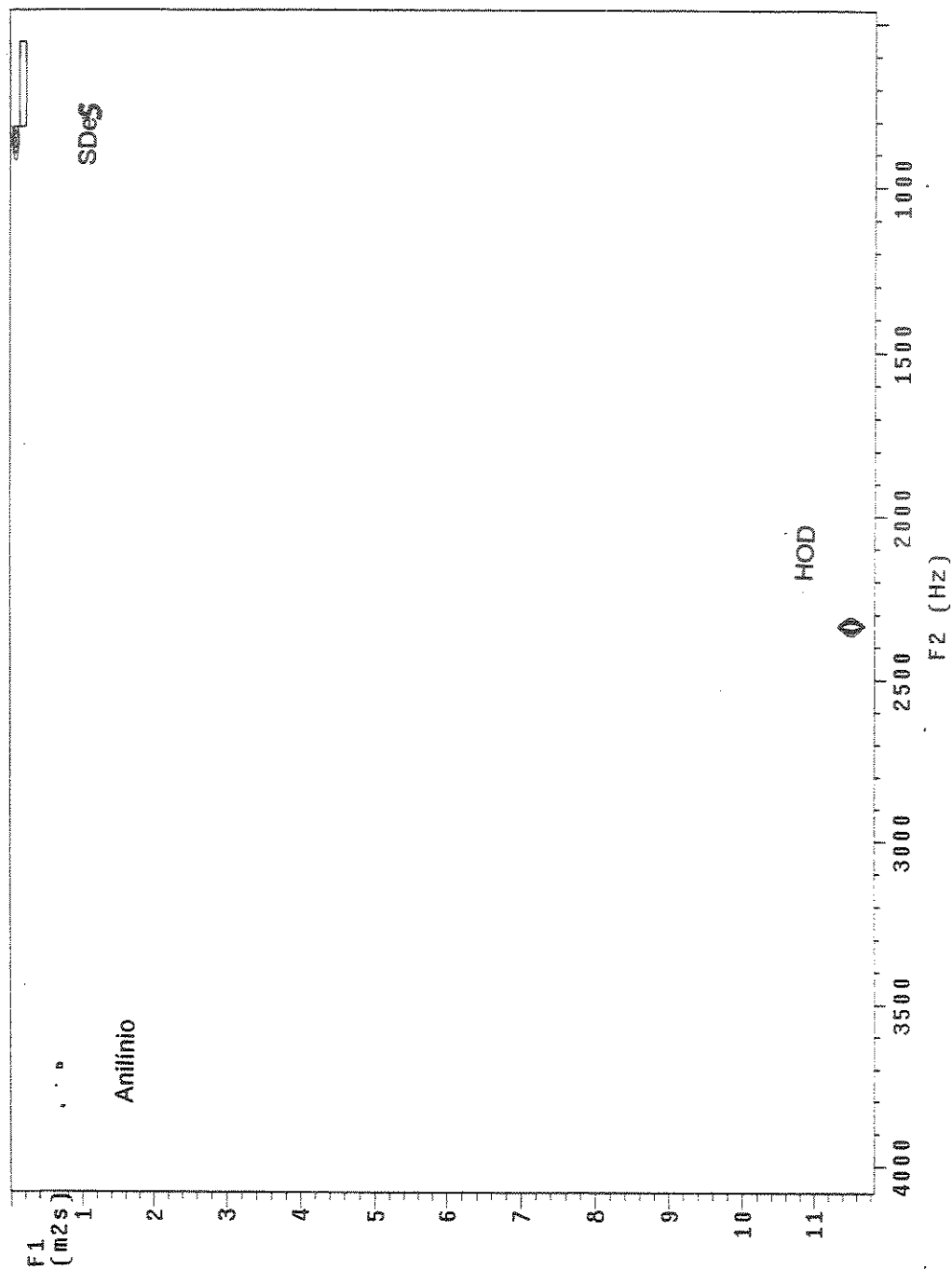
Espectro experimental DOSY de hidrogênio (1H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 500MHz para benzoato de potássio em solução micelar isotrópica composta por: brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB) / n-decanol / brometo de potássio / D_2O .



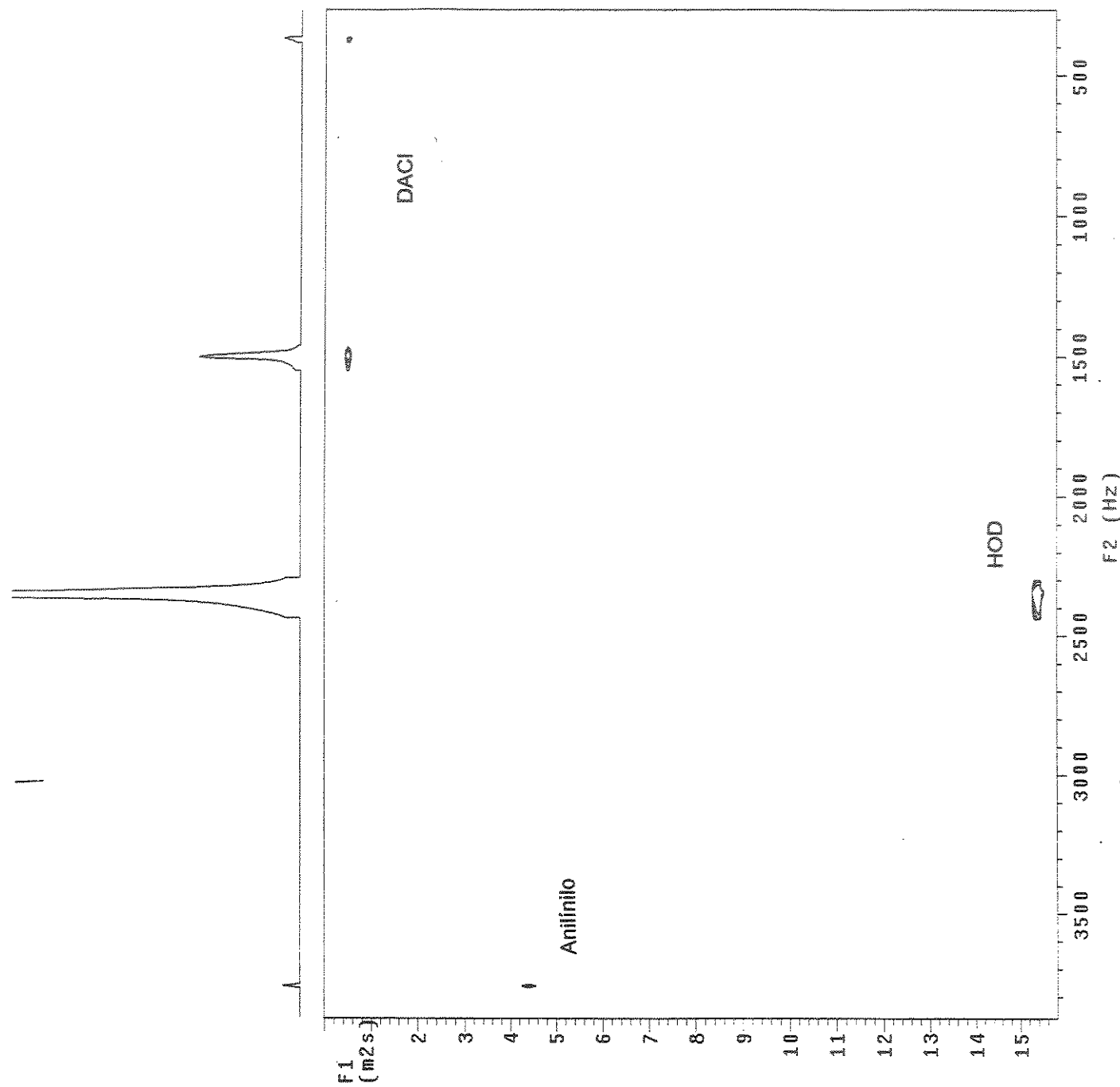
Espectro experimental DOSY de hidrogênio (^1H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 500MHz para benzenossulfonato de sódio em solução micelar isotrópica composta por: decilssulfato de sódio (SdeS)/



Espectro experimental DOSY de hidrogênio (^1H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 500MHz para benzenosulfonato de potássio em solução micelar isotrópica composta por: brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB) / n-decanol / brometo de potássio / D_2O .



Espectro experimental DOSY de hidrogênio (^1H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 500MHz, par sulfato de anilínio em solução micelar isotrópica composta por: decilssulfato de sódio (SdeS) / n-decanol / sulfato de sódio / D_2O .



Espectro experimental DOSY de hidrogênio (¹H), medido à temperatura de 300K e à frequência de 500MHz para cloreto de anilínio em solução micelar isotrópica composta por: cloreto de decilamônio (DACI) / n-decanol / cloreto de potássio / D₂O.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SECÃO CIRCULANTE