

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

*Este exemplar corresponde à edição final
da Tese defendida por Angela Ramalho Custodio
e aprovado provado pela comissão julgadora*

Fred Taki Fujiwara

11 de dez. de 1990

ESTUDO DOS ÍONS BENZENOSSULFONATO, BENZOATO
E ANILINÓ EM SOLUÇÕES MICELARES ATRAVÉS DOS
TEMPOS DE RELAXAÇÃO DE ^{13}C DE RESSONÂNCIA
MAGNÉTICA NUCLEAR

Angela Ramalho Custodio

Tese de Doutorado

ORIENTADOR - PROF. DR. FRED Y. FUJIWARA

CAMPINAS

1990

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

2069101047

Dedico...

A minha querida família

Rogério, Katália e Maurício.

Agradeço...

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Unicamp que concedeu uma bolsa de Incentivo Acadêmico.

Ao meu orientador, Fred Y. Fujiwara, pelas discussões ao longo do trabalho.

A Professora Leonor, pelo tempo que dedicou à leitura desta tese.

Aos amigos que participaram direta e indiretamente, e em particular ao Pedro Vasquez e à Eliana que fez os desenhos.

A D. Ana pelo carinho que dedicou aos meus filhos.

Em especial, a meu esposo Rogério.

E ao Senhor que rege a vida.

RESUMO

Os tempos de relaxação (T_1) de RMN de ^{13}C foram usados para caracterizar o comportamento de solutos iônicos em soluções micelares. Ao todo, foram analisados três benzenos monossustituídos, os íons benzenossulfonato, benzoato e anilínio em soluções micelares formadas pelos tensoativos brometo de alquiltrimetilamônio (C_{10} , C_{14} e C_{16}), cloreto de decilamônio, decilsulfato de sódio, dodecanoato de potássio e algumas misturas destes tensoativos. O soluto foi introduzido na forma de um sal simples ou como contra-íon do tensoativo. O efeito do decanol também foi investigado nas soluções formadas com os tensoativos aniônicos decilsulfato de sódio e dodecanoato de potássio.

A razão entre os tempos de relaxação de ^{13}C dos carbonos *orto*, *meta* e do carbono *para* do soluto oferece uma medida da anisotropia de difusão rotacional do soluto. Para o íon benzenossulfonato em soluções micelares de tensoativos aniônicos, a razão $T_1^{o,m}/T_1^p$ é grande, resultado de uma difusão rotacional altamente anisotrópica. Isto se deve a uma forte interação soluto-micela. Conclui-se que o íon benzenossulfonato nestas soluções está solubilizado com a parte aromática dentro da micela. Nas soluções micelares de tensoativos catiônicos, a razão $T_1^{o,m}/T_1^p$ é comparável à razão na solução aquosa simples. Conclui-se que o íon benzenossulfonato nessas soluções está predominantemente na região aquosa da interface. O comportamento do íon benzoato é similar ao do íon benzenossulfonato. Todavia observa-se que a razão $T_1^{o,m}/T_1^p$ depende da partição do soluto entre a região aquosa e a fase micelar em soluções micelares de tensoativos aniônicos. A anisotropia de difusão rotacional do íon anilínio em soluções

micelares de decilsulfato de sódio é significativamente maior em comparação ao valor em solução aquosa indicando uma interação soluto-micela. Estes dados foram analisados juntos com os de graus de ordem, determinados em mesofases nemáticas, que descrevem a orientação parcial do soluto. Os dados de graus de ordem também indicam que o íon anilínio está incorporado na micela. Em soluções micelares de tensoativos catiónicos, os resultados indicam uma distribuição do íon anilínio entre a região aquosa e a fase micelar que é sensível à natureza da cabeça catônica do tensoativo.

ABSTRACT

Carbon-13 spin-lattice relaxation times were used to characterize the behavior of ionic solutes in isotropic micellar solutions. Three monosubstituted benzene were analyzed, benzenesulfonate, benzoate and anilinium ions, in micellar solutions prepared using the surfactants alkyltrimethylammonium bromide (C_{10} , C_{14} and C_{16}), decylammonium chloride, potassium dodecanoate, sodium decylsulfate and some mixtures of them surfactants. The solute was introduced as simple salts or as the counterion of the surfactant. The effect of decanol was investigated in solutions prepared using ionic surfactants sodium decylsulfate and potassium dodecanoate.

The ratio of the ^{13}C spin-lattice relaxation times of the *ortho* and *meta* carbons to that of the *para* carbon ($T_1^{o,m}/T_1^p$) was used to characterize the anisotropy of the rotational diffusion of solute. The T_1 data for the benzenesulfonate ion in micellar solutions of anionic surfactants indicate that the ratio is large because of a highly anisotropic rotational diffusion due a strong solute-micelle interaction. It was concluded that the benzenesulfonate ion is solubilized with the aromatic part in the micelle. In the cationic systems, the ratio $T_1^{o,m}/T_1^p$ is comparable to that in non-micellar aqueous solutions. It was concluded that the benzenesulfonate ion is predominantly in the aqueous region of the micellar interface. The dynamic behavior of benzoate ion was similar to that observed for the benzenesulfonate ion. However, it was observed that the ratio $T_1^{o,m}/T_1^p$ depend on partition of the solute between the aqueous region and micellar fase. In the micellar solutions using sodium decylsulfate

surfactant, the anisotropy of the rotational diffusion of the anilinium ion was greater than that in non-micellar aqueous solution indicating a solute-micelle interaction. These results were analysed together with the degree of order, determined in nematic mesophases, which describe the partial orientation of the solute. The data indicate that the anilinium ion is incorporated in micella. In the cationic micellar systems, the results indicate a distribution of anilinium ion between the aqueous region and micellar phase, which was sensitive to the nature of the surfactant headgroups.

Í N D I C E

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO I

I. INTRODUÇÃO

I-1) Soluções micelares.	1
I-1a) Propriedades das soluções micelares.	2
I-1b) Mesofases.	5
I-2) Solubilização.	8
I-3) Objetivo.	14

CAPÍTULO II

II. PARÂMETROS DE RMN

II-1) Graus de ordem.	15
II-2) Tempo de relaxação.	19
II-2a) Relaxação magnética nuclear.	19
II-2b) Relação entre a magnitude das flutuações dos campos magnéticos locais e o movimento molecular.	24
II-2c) Relação entre os parâmetros da relaxação e a densidade espectral.	29
II-2d) Efeito Overhauser nuclear.	30
II-2e) Mecanismo de relaxação.	32
II-2f) Modelos.	33

CAPÍTULO III

III. PARTE EXPERIMENTAL

III-1) Substâncias utilizadas.	37
III-2) Preparação das soluções micelares isotrópica. . .	39
III-3) Técnicas de análises.	44
III-3a) Análise do espectro de ^{13}C das soluções micelares.	44
III-3b) Determinação do tempo de relaxação spin-rede (T_1) de ^{13}C	46
III-3c) Determinação do Fator Overhauser nuclear. . . .	51
III-3d) Análise do espectro de ^1H de uma mesofase. . .	55
III-3e) Medidas de viscosidade.	57

CAPÍTULO IV

IV. RESULTADOS

IV-1) ion benzenossulfonato.	59
IV-2) ion benzoato.	71
IV-3) ion anilínio	77

CAPÍTULO V

V. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

V-1) ion benzenossulfonato.	84
Interpretação da razão $T_1^{o,m}/T_1^p$	84
V-1a) Efeito da difusão rotacional do soluto na razão $T_1^{o,m}/T_1^p$ em benzenos monossustituídos.	85

V-1b) Efeito da viscosidade da solução micelar na razão $T_1^{o,m}/T_1^p$	87
V-1c) Contribuição dos movimentos lentos na razão $T_1^{o,m}/T_1^p$	94
Orientação e localização do soluto	100
V-2) ion benzoato	104
V-3) ion anilínio	108
CONCLUSÕES GERAIS	111
PERSPECTIVAS FUTURAS	113
REFERÊNCIAS	114

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I-1) SOLUÇÕES MICELARES

Soluções aquosas de tensoativos (detergentes, sabões, lipídeos) formam uma extensa classe de soluções micelares.^{1,2} Em concentrações mais altas do que a concentração crítica micelar, as moléculas desses tensoativos tendem a se aglomerar espontaneamente, formando entidades esféricas denominadas micelas. Nestas, as cadeias hidrocarbônicas dos tensoativos ficam no interior e os grupos iônicos ou polares estão voltados para a interface micelar. Aumentando-se mais a concentração do tensoativo, as micelas esféricas sofrem mudanças na estrutura. A forma e o arranjo de micelas não esféricas dão origem a um líquido com propriedade anisotrópica (mesofase ou cristal líquido), como uma consequência da ordem a longo alcance dos agregados moleculares.^{3,4}

As soluções micelares aquosas têm uma grande importância em várias áreas da ciência. Na área biológica, soluções com agregados de lipídeo servem como modelos para o estudo de algumas propriedades das membranas biológicas. Na literatura, encontram-se diversos estudos sobre a estrutura e o comportamento dinâmico de membranas dos lipídeos em bicamadas, a interação de proteínas e dos contra-íons com a bicamada,⁵⁻⁹ e vários outros aspectos relevantes a sistemas biológicos, incluindo-se a hidratação da

cabeça polar e a estrutura da água.¹⁰ Na área de Físico-Química, destacam-se os estudos¹¹ da concentração crítica micelar, do tamanho e forma das micelas, da dupla camada elétrica, da solubilização de moléculas normalmente insolúveis em água, da estrutura supermolecular da mesofase e de dissociação ácido-base em presença de micelas.¹² Mas não é apenas o interesse acadêmico que confere importância às soluções micelares. Existe um grande número de aplicações industriais para elas, entre as quais vale ressaltar as seguintes: solubilização de substâncias hidrofóbicas, estabilização de emulsões e suspensões, ajuste de viscosidade, e preparação de detergentes e cosméticos.

I-1a) Propriedades das soluções micelares

Nas últimas décadas, os estudos de soluções micelares isotrópicas e de mesofases aumentaram sensivelmente com o desenvolvimento de novas técnicas. Entre as diversas técnicas utilizadas para estudar as propriedades termodinâmicas, de transporte e espectroscópicas incluem-se as seguintes:^{11, 13} viscosidade, condutância elétrica, difusão, calorimetria, compressibilidade adiabática, espalhamento de luz quase-elástico, difração de raio-x e nêutrons a baixo ângulo, ressonância magnética nuclear, espectroscopia vibracional e relaxação ultrassônica. Portanto, informações acerca da concentração crítica micelar, do número de moléculas na micela, da hidratação da cabeça polar, da distribuição dos contra-íons em volta da micela, da dinâmica e conformação de tensoativos, do tamanho e forma da micela e da solubilização de solutos podem assim ser obtidas.

A ressonância magnética nuclear (RMN)¹⁴⁻¹⁹ tem sido extensivamente aplicada no estudo destes sistemas. A grande vantagem da espectroscopia de RMN está na possibilidade de se estudar a nível molecular estes sistemas, que não são homogêneos

microscopicamente. O estudo de mesofases por RMN é especialmente vantajoso porque a RMN fornece informações adicionais aos das soluções isotrópicas. O espectro de RMN de uma mesofase apresenta o efeito do acoplamento dipolar entre os spins nucleares devido à orientação parcial da molécula nesses líquidos anisotrópicos. Em casos favoráveis onde existem acoplamentos dipolares suficientes é possível determinar as distâncias internucleares relativas e, assumindo-se uma distância, os graus de ordem (parâmetro que descreve a orientação parcial). No caso de um núcleo com spin $I \geq 1$, o espectro apresenta o efeito da interação quadrupolar. A determinação do grau de ordem dos segmentos $-CD_2-$ tem sido muito útil no estudo do comportamento das cadeias hidrocarbônicas dentro da micela^{20,21} e vários aspectos das mesofases e das membranas biológicas foram estudadas usando-se este método.^{6,22} Por conseguinte, a RMN pode oferecer informações sobre aspectos importantes, como²³ orientação parcial e estrutura de moléculas pequenas inseridas na micela, e mudança de fases entre mesofases diferentes.

Contudo, foi somente com o desenvolvimento dos novos espectrômetros de RMN usando a técnica de pulso, em vez de se proceder com uma variação contínua de frequência de radiação, aliada à técnica de análise matemática conhecida com transformada de Fourier, que se tornou viável determinar mais um parâmetro importante da RMN, os tempos de relaxação. Nestas últimas décadas, estudos teóricos e experimentais mostram a importância da determinação dos tempos de relaxação para estudar o comportamento dinâmico de líquidos comuns.^{24,25} Em casos favoráveis é possível determinar todas as constantes necessárias para descrever o processo de difusão rotacional através dos tempos de relaxação. Algumas aplicações podem ser citadas, como a análise estrutural e conformacional de moléculas, o estudo de interações intermoleculares, a determinação da barreira de rotação interna e a determinação da constante de acoplamento quadrupolar. No caso de líquidos anisotrópicos já existem trabalhos recentes de tempo de relaxação de ^{13}C feitos para se analisar o processo de difusão rotacional das cadeias hidrocarbônicas dentro da bicamada da

mesofase, da bicamada de lipídeos, e nas soluções micelares, para vários tensoativos.²⁶⁻³²

Já foi comprovado que o modelo simples de Debye-Einstein, que descreve a difusão rotacional de moléculas em um meio homogêneo e contínuo, não é adequado para descrever o movimento de tensoativos em soluções micelares. Recentemente, modelos mais adequados têm sido aplicados para interpretar a difusão rotacional de tensoativos através dos tempos de relaxação de RMN. O modelo mais aplicado, que foi introduzido por Halle e Wénnerström,³³ é conhecido como o modelo de duas etapas ("two-step model"). Um outro modelo bem similar a este é o modelo de parâmetros independentes ("model-free Approach"), desenvolvido por Lipari e Szabo.³⁴ Esses modelos têm em comum a separação dos movimentos moleculares na escala de tempo. Eles incluem um tempo de correlação rápido, associado aos movimentos conformacionais das cadeias hidrocarbônicas do tensoativo superposto a um tempo de correlação lento associado à rotação da micela e à difusão do tensoativo dentro da micela. A viabilidade do modelo de duas etapas tem sido investigada em vários estudos de soluções micelares.³⁵⁻³⁸

Nos estudos das soluções micelares têm sido analisados não somente o comportamento dos tensoativos mas também os dos contra-íons e de água de hidratação. Em volta da micela existe uma distribuição não homogênea de contra-íons com uma concentração muito mais alta próxima à interface, e portanto vários parâmetros de RMN podem fornecer informações tanto sobre a distribuição dos contra-íons quanto sobre as interações iônicas específicas. O desdobramento quadrupolar do ^2H da água e também de contra-íons inorgânicos (por exemplo $^{23}\text{Na}^+$ e $^{39}\text{K}^+$) tem sido um dos parâmetros utilizados para investigar os sistemas micelares. A obtenção do desdobramento quadrupolar permite caracterizar as fases formadas, estudar a orientação e dinâmica dos contra-íons na micela, bem como de outras moléculas solubilizadas.^{4,39} O deslocamento químico de RMN é um parâmetro sensível ao meio onde se localiza o íon na micela, e pode ser aplicado para estudar

competições ion-ion, e para investigar as interações específicas dos contra-ions com a cabeça polar do tensoativo.⁴⁰⁻⁴² Por sua vez, o coeficiente de difusão pode ser usado para caracterizar o grau de associação dos ions com a micela, desde que há uma diferença de uma a duas ordens de magnitude entre a mobilidade do ion livre e a mobilidade do ion se difundindo junto com a micela.^{43,44} O comportamento dinâmico dos contra-ions também tem sido analisado através dos dados de tempo de relaxação em um estudo de T_1 de ^{13}C e ^2H .⁴⁵

I-1b) Mesofases

As duas classes de soluções micelares anisotrópicas (mesofases ou cristais líquidos) mais frequentemente encontradas são as lamelares e as hexagonais. Mesofases lamelares são formadas por uma série de bicamadas de tensoativos separadas por uma região aquosa, enquanto as mesofases hexagonais são formadas por cilindros que estão empacotados de modo hexagonal no meio aquoso. Os primeiros estudos quantitativos dessas mesofases surgiram com os trabalhos usando-se a técnica de difração de raio-x. Entre eles podem-se citar os trabalhos de Luzzati e col.⁴⁶⁻⁴⁸

Diagramas de fase de sistemas binários, tensoativo/água e sistemas ternários, contendo moléculas anfifílicas como álcool de cadeia longa foram determinados para diversos tensoativos.⁴ Tipicamente, esses diagramas apresentam regiões extensas de soluções micelares isotrópicas, mesofases lamelares e mesofases hexagonais. Também são encontradas em regiões restritas do diagrama uma fase cúbica e outras mesofases.

Entre as propriedades anisotrópicas das mesofases que se destacam, estão a birrefringência e a anisotropia diamagnética. O índice de refração ao longo do eixo principal (eixo ótico ou diretor) da mesofase e ao longo dos eixos perpendiculares não

são iguais. Portanto, mesofases apresentam o fenômeno da dupla refração, ou seja, são líquidos birrefringentes. Consequentemente, a presença de uma mesofase pode ser facilmente detectada quando vista entre dois polarizadores cruzados. Também quando se observa num microscópio com luz polarizada, é possível identificar os diversos tipos de mesofase através das texturas características formadas pela interação com a luz polarizada de cada tipo.⁴⁹ A anisotropia de susceptibilidade diamagnética é definida por $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$, onde $\chi_{\parallel}$ e $\chi_{\perp}$ são as susceptibilidades diamagnéticas na direção paralela e perpendicular ao diretor, respectivamente. Na presença de um campo magnético, existe um torque que tende a alinhar o eixo com a maior susceptibilidade diamagnética paralelo ao campo magnético.⁵⁰

Uma das mais importantes descobertas feitas com essas soluções micelares foi a de Lawson e Flautt⁵¹. Estes pesquisadores descobriram mesofases que se orientam espontaneamente e homogeneamente em campos magnéticos. As mesofases lamelares e hexagonais normalmente não se orientam na presença de campo magnético devido a sua alta viscosidade. Eles estudaram o sistema quaternário decilsulfato de sódio/decanol/sulfato de sódio/água o qual serviu de matriz de orientação para a determinação da estrutura molecular por ressonância magnética nuclear.⁵² A partir deste estudo, várias outras mesofases que se orientam na presença de campos magnéticos foram descobertas. Nesta área, podem-se destacar os trabalhos de Reeves e col.^{53,54} que descobriram várias mesofases com $\Delta\chi$ positiva, classificadas como Tipo I, e com $\Delta\chi$ negativa, classificadas como Tipo II, que se orientam espontaneamente em campos magnéticos.

Nos estudos de difração de raio-x, Amaral e col.⁵⁵ e Charvolin e col.⁵⁶ mostraram que essas mesofases de relativamente baixa viscosidade são fases novas que ainda não haviam sido identificadas anteriormente. Para a mesofase Tipo II, baseada nos dados de difração de raio-x a baixos ângulos, esses autores propõem uma estrutura composta de micelas na forma de disco (plaquetas), separadas por um meio aquoso e orientadas paralelamente entre si, mas sem ordem posicional. A anisotropia diamagnética é negativa, e

portanto as micelas se orientam com o diretor (a direção perpendicular ao plano dos discos) perpendicular ao campo magnético.

Para a mesofase Tipo I, baseada nos dados de difração de raio-x a baixo ângulo, propuseram que a estrutura é composta de micelas cilíndricas, separadas pela água e orientadas paralelamente entre si, mas sem ordem posicional.^{57, 58} A anisotropia diamagnética é positiva, e portanto as micelas se orientam com o diretor (a direção paralela ao eixo de simetria das micelas) paralelo ao campo magnético. A anisotropia diamagnética das mesofases é uma consequência predominantemente da forma da micela e da anisotropia molecular dos tensoativos.^{59, 60}

As mesofases denominadas Tipo I e Tipo II são análogas às mesofases termotrópicas nemáticas que são constituídas por moléculas orgânicas, com forma muito anisotrópica. Na fase nemática as moléculas são orientadas paralelamente entre si mas sem ordem posicional. Com a descoberta das estruturas básicas dessas novas mesofases liotrópicas, uma outra denominação tem sido proposta para essas mesofases nemáticas: Nc ("nematic calamitic") e Nd ("nematic discotic") para Tipo I e Tipo II, respectivamente.⁶¹ Encontra-se na literatura um resumo atual das mesofases nemáticas Nd e Nc.⁶²

As mesofases nemáticas uniaxiais Nd e Nc estão localizadas no diagrama de fase entre as fases hexagonais ou lamelares e a fase isotrópica.⁵⁶ Aparentemente uma pequena mudança de composição e/ou temperatura pode provocar grande diminuição das estruturas micelares da mesofase hexagonal ou lamelar, produzindo mesofases Nc ou Nd caracterizadas por micelas relativamente menores. A adição de pequenas quantidades de um álcool de cadeia longa, por exemplo decanol, ou de um eletrólito, pode induzir uma mudança da estrutura e da organização das micelas. Com isso conclui-se que deve existir um equilíbrio delicado entre as forças intermoleculares que determinam a forma das micelas.

O interesse em entender melhor o comportamento dessas mesofases motivou os pesquisadores a fazer uso de várias técnicas que forneciam diferentes informações, a partir das quais descobriu-se uma nova fase, denominada mesofase nemática biaxial (N_{bx}). Esta foi primeiramente observada em estudos microscópicos e de RMN⁶³ e depois confirmada por estudos de difração de raio-x.⁶⁴ A transição de fases uniaxial-biaxial tem sido estudada tanto experimental⁶⁵⁻⁶⁹ quanto teoricamente.⁷⁰⁻⁷² O uso da técnica de raio-x a alta resolução usando radiação síncrotron permitiu uma análise mais detalhada das mesofases uniaxiais e biaxiais, sendo que os dados obtidos indicam que as mesofases biaxiais são compostas por micela na forma de plaquetas assimétricas, separadas pela água e com ordem orientacional também nas duas direções perpendiculares ao diretor. As mesofases nemáticas biaxiais estão localizadas no diagrama de fases entre as mesofases N_c e N_d. Foi proposto que as micelas em mesofases uniaxiais são também intrinsicamente assimétricas e que a transição biaxial-uniaxial seria um resultado da perda da ordem orientacional nas direções perpendiculares ao diretor devido a uma maior difusão rotacional da micela. A descoberta da existência das mesofases biaxiais ajuda a entender melhor porque uma pequena mudança de concentração e temperatura em uma mesofase uniaxial pode conduzir a uma mudança na estrutura supermolecular.

I-2) SOLUBILIZAÇÃO

Um dos aspectos importantes no estudo das soluções micelares e no qual temos interesse particular é a solubilização. O termo solubilização se refere normalmente à dissolução de um composto insolúvel ou ligeiramente solúvel em água, pela adição de um tensoativo. As soluções micelares, que não são homogêneas a nível molecular, podem ser divididas basicamente em três regiões: uma região aquosa contendo íons e outras substâncias hidrofílicas,

uma região da dupla camada elétrica, formada pelas cabeças dos tensoativos e os contra-íons, e uma região formada pelas cadeias hidrocarbônicas dos tensoativos. O critério mais simples de localização de um soluto numa solução micelar é em função de sua solubilidade. Assim, solutos pouco solúveis em água estariam localizados na região hidrofóbica das cadeias hidrocarbônicas, enquanto os mais solúveis estariam na região aquosa ou numa região próxima à interface micelar. Vários estudos envolvendo solutos iônicos ou moleculares sugeriram sua localização em função de suas características hidrofóbicas ou hidrofílicas. Ions como acetato,⁷³ metilamônio,⁷⁴ metilestanho e metilchumbo,⁷⁵ em função de suas características iônicas estariam localizados preferencialmente na região aquosa. Por outro lado, solutos moleculares como benzeno,⁷⁶ furano,⁷⁷ e difluorbenzeno⁷⁸ estariam preferencialmente localizados no interior da micela. Contudo, se houver uma solubilidade relativa em água e solução orgânica não muito diferentes, as tentativas de localização baseadas apenas nesses critérios são mais difíceis.

Por conseguinte, diferentes métodos têm sido propostos para estimar a localização de pequenas moléculas em soluções micelares. O modelo de dois sítios prevê a partição de um soluto dentro ou fora da micela através das medidas de coeficiente de difusão. Alguns métodos diretos e indiretos têm sido usados para medi-lo,⁷⁹⁻⁸³ por exemplo, o método de difusão por RMN foi aplicado a uma série de compostos orgânicos como aromáticos, álcoois, ésteres e cetonas em micelas formadas pelos tensoativos dodecilsulfato, dodecanoato, octilbenzenossulfonato e dodeciltrimetilamônio.⁸⁴⁻⁸⁶

Técnicas, como diálise de semi-equilíbrio, relaxação ultrassônica, difusão de moléculas marcadas e condutância elétrica também têm sido usadas para investigar vários aspectos da solubilização em soluções micelares. Medidas de diálise de semi-equilíbrio⁸⁷ foram usadas para estimar a localização e associação do íon benzoato em micelas de cloreto de

hexadecilpiridínio. Concluiu-se que o benzoato solubiliza da mesma maneira que moléculas neutras, como o fenol e ácidos carboxílicos, com a cabeça polar na região interfacial e a parte aromática na região hidrofóbica da micela. Nos estudos de relaxação ultrassônica, pode-se calcular a compressibilidade adiabática molar aparente a partir das medidas de velocidade ultrassônica e de densidade. A compressibilidade observada de uma solução micelar depende da compressibilidade das regiões das cadeias hidrocarbônicas, das interações entre as cabeças dos tensoativos, e pode ainda depender da associação dos contra-íons e da quantidade de água na interface. Portanto a solubilização de um soluto modifica a compressibilidade da região que ele estiver localizado. Esse método foi utilizado para detectar mudanças na estrutura micelar e para medir a partição de um soluto no agregado micelar.⁸⁸ Num trabalho recente,⁸⁹ a solubilização do fenol e do benzeno em micelas catiónicas de brometo de deciltrimetilamônio foi estudada através das técnicas de difusão de moléculas marcadas, de condutância elétrica e de absorção ultravioleta. Foram obtidas informações sobre a localização e número de moléculas de tensoativos agregados na micela e os resultados indicam que o benzeno é solubilizado predominantemente dentro da micela enquanto o fenol está distribuído entre a região interfacial e a aquosa. Ultimamente, também tem-se usado a relaxação paramagnética da RMN em estudos de solubilização. Dependendo da região onde se localiza o 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 micelares⁹⁰ e para estimar a localização de pequenos álcoois alifáticos.⁹¹

A solubilização de solutos também foi estudada através dos graus de ordem que descrevem a orientação parcial de um soluto em uma mesofase. Num estudo com o íon anilínio⁹² em mesofase de decilsulfato de sódio(Na) propõe-se que este se encontra incorporado na micela com o anel aromático na região hidrofóbica das cadeias hidrocarbônicas e o grupo NH_3^+ na região

interfacial, em função do grau de ordem do eixo C_2 ser quase igual aos dos graus de ordem dos primeiros grupos metilênicos da cadeia hidrocarbônica. Outro exemplo que pode ser citado é o estudo com o ácido p-nitrobenzoico e o p-nitrobenzoato em mesofases catiônica de cloreto de decilamônio e na aniônica de decilsulfato de cézio.⁹³ A análise da função de probabilidade $P(\theta, \phi)$ indicou que a mais provável orientação desse soluto é com o eixo C_2 perpendicular à interface micelar. Contudo, outros fatores, além da carga elétrica, podem influenciar em sua orientação, como a distribuição do soluto entre a região aquosa e a região hidrofóbica e a habilidade do $-CO_2^-$, $-NO_2$ e $-COOH$ interagirem com a interface. Num estudo com o íon dimetiltálio,⁹⁴ observou-se que o grau de ordem do eixo C_∞ é muito maior nas mesofases aniônicas ($S_\infty = 10^{-2}$) do que nas catiônicas ($S_\infty = 10^{-3}$), o que mostra que as interações eletrostáticas podem ter um papel importante na distribuição do soluto. Analisou-se também moléculas neutras, como metanol, que estariam certamente na região aquosa da dupla camada elétrica e concluiu-se que não houve interação específica com a micela.

Informações sobre alguns aspectos da solubilização também podem ser obtidos pela análise do comportamento dinâmico. Os tempos de correlação ou coeficientes de difusão, que descrevem a difusão rotacional, podem ser determinados através dos tempos de relaxação de RMN quando a molécula apresenta um número suficiente de tempos de relaxação. Um dos pontos de interesse comum em vários trabalhos é a análise da difusão rotacional de pequenas moléculas para sondar a viscosidade local das soluções micelares. No estudo com o nitrobenzeno⁹⁵ foi possível medir os três tempos de correlação deste soluto a partir dos T_1 de ^{13}C e ^{14}N . A análise dos tempos de correlação em função da viscosidade em vários solventes orgânicos mostrou uma relação linear entre $1/T_1$ e a viscosidade macroscópica da solução e a partir de uma grande extrapolação dessa correlação estimou-se a viscosidade local da solução micelar formada por decilsulfato de sódio.

De maneira similar, a viscosidade intramicelar foi

estimada através da solubilização da *trans*-decalina.⁹⁶ A difusão rotacional foi analisada a partir das medidas de tempo de relaxação T_1 e T_2 de 2D da decalina perdeuterada. Neste caso o estudo foi simplificado pela rigidez da molécula e também pela baixa solubilidade da *trans*-decalina em água, o que confere uma maior probabilidade de sua localização no interior da micela. A partir da análise dos tempos de relaxação a diferentes frequências foi demonstrado que os movimentos lentos não contribuem para o movimento de difusão rotacional do soluto. Os dados dos tempos de correlação indicaram que o comportamento anisotrópico da *trans*-decalina na solução micelar é similar ao seu comportamento em uma solução não micelar (meio orgânico) e que portanto a viscosidade no interior da micela é comparável à de um hidrocarboneto de mesmo comprimento do tensoativo.

Nas soluções micelares formadas com o ω -fenilalcanato ($n = 7$ e 9)⁹⁷ a difusão rotacional do grupo fenil foi estudada através dos dados de T_1 de ^{13}C . A comparação do valor de T_1 do carbono *orto* em solução micelar com os das soluções aquosas de glicerol a diferentes viscosidades sugere que o interior da micela é relativamente fluido. O movimento anisotrópico do grupo fenil foi estimado pela razão dos tempos de relaxação de ^{13}C dos carbonos *orto* e *meta* com o do carbono *para* ($T_1^{O,m}/T_1^P$). Foi observado um valor relativamente alto para a razão e concluiu-se que a difusão rotacional não pode ser atribuída somente às interações fenil/fenil.

Outro exemplo de estudo do processo de difusão rotacional de pequenas moléculas é a solubilização do $CDCl_3$ ⁹⁸ em soluções micelares formadas por n -alquilamônio (C_8 , C_{10} e C_{12}). Mediu-se T_1 e T_2 de 2D da molécula de clorofórmio deuterado a várias frequências. Os resultados foram interpretados usando-se o modelo que descreve o comportamento dinâmico das moléculas do tensoativo em um agregado micelar, o "two-step". Este modelo descreve o comportamento dinâmico de um soluto nos casos em que o soluto acompanha a rotação da micela. O ponto mais importante deste estudo é que foi observado que a difusão rotacional deste soluto

em soluções micelares depende não somente da contribuição dos movimentos rápidos, mas também dos movimentos lentos (rotação da micela e difusão do tensoativo dentro dela).

I-3) OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é caracterizar o comportamento dinâmico dos íons benzenossulfonato, benzoato e anilínio solubilizados em soluções micelares através dos tempos de relaxação T_1 de ^{13}C .

No estudo desenvolvido para a dissertação de mestrado⁶⁰ observou-se que a presença do íon benzenossulfonato, que apresenta uma anisotropia diamagnética molecular grande, pode inverter o sinal da anisotropia diamagnética da mesofase sem mudar a estrutura básica da micela. A contribuição do íon benzenossulfonato, em relação à das cadeias hidrocarbônicas dos tensoativos à anisotropia diamagnética macroscópica, depende da orientação parcial do íon nas mesofases. Uma vez que a orientação parcial de um soluto depende de sua partição e da interação soluto-micela, seria interessante e muito útil completar também este estudo com uma descrição da dinâmica molecular.

A revisão bibliográfica apresentada na seção anterior mostra que o estudo com as soluções micelares continua a ser uma área ativa de pesquisa, e que é viável analisar o comportamento de cadeias de tensoativos e também alguns aspectos de solubilização de moléculas pequenas em soluções micelares.

Com base nestas considerações resolveu-se estudar benzenos monossustituídos com um grupo iônico porque é possível descrever a orientação parcial através da análise dos acoplamentos dipolares entre prótons e também a anisotropia de difusão rotacional do soluto através dos tempos de relaxação de ^{13}C . Por conseguinte nosso interesse é analisar, de um modo geral, a interação do íon com a dupla camada elétrica da micela, formada tanto por tensoativos catiónicos quanto aniônicos.

CAPÍTULO II
FUNDAMENTO TEÓRICO

CAPÍTULO II - FUNDAMENTO TEÓRICO

II) DESCRIÇÃO DOS PARÂMETROS DE RMN

II-1) GRAUS DE ORDEM

Desde a descoberta de Saupe e Englert,⁹⁹ em 1963, de que solutos pequenos dissolvidos em mesofases apresentam espectros de RMN bem resolvidos, a ressonância magnética nuclear tem sido um dos métodos mais convenientes para a determinação da estrutura de moléculas orgânicas em solução. Uma vez que moléculas dissolvidas em mesofases são parcialmente orientadas, as interações dipolares entre dois spins na mesma molécula são observáveis e pode-se assim ter informação da geometria e da orientação parcial¹⁰⁰. Este acoplamento direto entre os spins é definido para o caso de uma molécula rígida como:¹⁰¹

$$D_{ij} = - \frac{\hbar \gamma_i \gamma_j}{4\pi^2 r_{ij}^3} \sum_{\alpha, \beta}^{x, y, z} \cos \mu_{\alpha}^{i,j} \cos \mu_{\beta}^{i,j} S_{\alpha\beta} \cdot \frac{1}{2} (\cos^2 \Omega - 1) \quad \text{Eq.1}$$

onde $\hbar$ é a constante de Plank dividida por 2π

γ_i é a constante magnetogirica do núcleo i

r_{ij} é a distância internuclear entre i e j

μ_{α} é o ângulo entre os núcleos i, j e o eixo α de um sistema de coordenadas fixas na molécula.

Ω é o ângulo entre o diretor e a direção do campo magnético aplicado.

O grau de ordem $S_{\alpha\beta}$ é definido pela relação:

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \langle 3\cos\theta_{\alpha} \cos\theta_{\beta} - \delta_{\alpha\beta} \rangle \quad \text{Eq.2}$$

onde $\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & \text{- quando } \alpha=\beta \\ 0 & \text{- quando } \alpha\neq\beta \end{cases}$

O $S_{\alpha\beta}$ é um elemento do tensor de segundo grau que é função dos ângulos entre os eixos α e β e o diretor, e $\langle \rangle$ representa o valor médio das orientações. Em soluções isotrópicas, onde todas as orientações têm a mesma probabilidade, $S_{\alpha\beta} = 0$ e a interação dipolar é em média nula, conseqüentemente não tem nenhuma influência no espectro de RMN. O tensor é simétrico com traço nulo e portanto pode ter até cinco elementos independentes, dependendo da simetria da molécula e também da escolha dos eixos principais.

As mesofases N_c , onde a anisotropia diamagnética é positiva, orientam-se com o diretor paralelo ao campo magnético. As mesofases N_d , onde a anisotropia diamagnética é negativa, orientam-se com o diretor perpendicular ao campo magnético.

Os graus de ordem descrevem a orientação parcial de uma molécula nesses líquidos anisotrópicos. Em casos favoráveis, onde existem acoplamentos dipolares suficientes, é possível determinar as distâncias internucleares relativas e, assumindo-se uma distância, os graus de ordem.¹⁰⁰ No caso dos benzenos monossustituídos, cuja simetria é C_{2v} , existem três parâmetros de ordem diferentes de zero (S_{xx} , S_{yy} e S_{zz}) e usando a propriedade do traço ($S_{xx} + S_{yy} + S_{zz} = 0$), só dois são independentes, o S_{yy} e o ($S_{xx} - S_{zz}$).

Uma maneira para se descrever a orientação parcial de um soluto inserido em uma solução anisotrópica é através da função de densidade $P(\theta, \phi)$. Portanto, para moléculas com simetria C_{2v} , a probabilidade $P(\theta, \phi)$ por ângulo sólido unitário que o diretor tenha ângulos polares θ, ϕ com respeito ao sistema de coordenadas fixo na molécula é dada por:¹⁰²

$$P(\theta, \phi) = \frac{1}{4\pi} \left[1 + \frac{5}{2} \left[(3 \cos^2 \theta - 1) S_{yy} + \sin \theta \cos 2\phi (S_{xx} - S_{zz}) \right] \right]$$

Eq.3

onde os graus de ordem $S_{\alpha\beta}$ representam a orientação relativa ao diretor. A Fig. 2.1 ilustra a orientação do diretor na direção θ, ϕ em coordenadas polares esféricas com respeito às coordenadas cartesianas fixas na molécula. Por conseguinte, pode-se calcular a maior probabilidade de orientação de um soluto nas mesofases uniaxiais. Por exemplo, para a análise da orientação do íon benzenossulfonato é conveniente calcular $P(\theta, \phi)$ para $\theta = 90^\circ$ uma vez que o eixo Y, que contém o substituinte, tem o maior grau de ordem. Os trabalhos anteriores desenvolvidos em nosso laboratório,¹⁰³ indicam que na mesofase Nc a relação $(S_{xx} - S_{zz})$ é sempre positiva e portanto a $P(\theta, \phi)_{\theta=90^\circ}$ é máxima quando $\phi = 0^\circ$. Isto significa que o soluto tende a se orientar com o eixo C_2 perpendicular ao diretor. Nas mesofases Nd a relação é sempre negativa e o eixo C_2 apresenta uma maior probabilidade de permanecer paralelo ao diretor, já que $P(\theta, \phi)_{\theta=90^\circ}$ é máxima a $\phi = 90^\circ$. Consequentemente, conclui-se que nos dois tipos de mesofases o eixo C_2 tende a se orientar perpendicularmente à interface micelar.

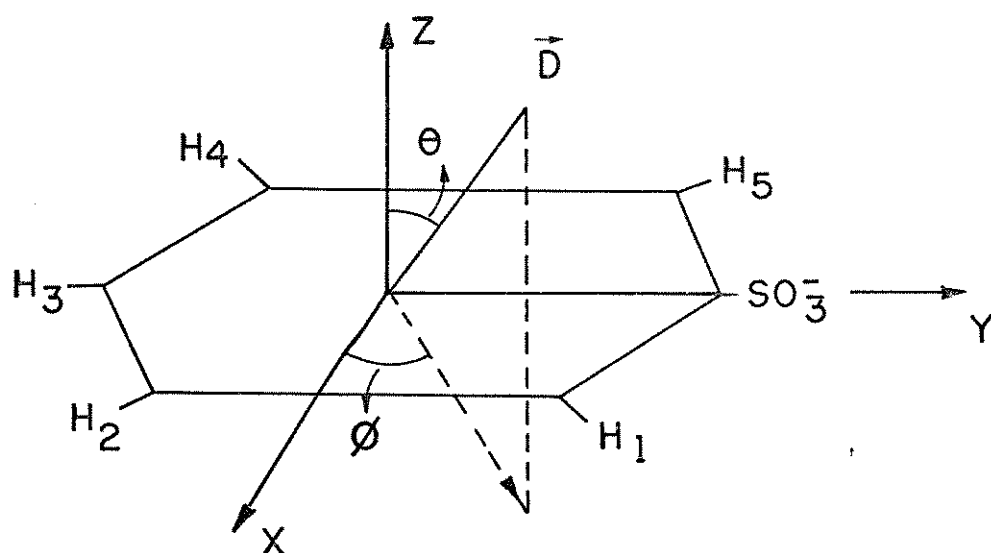


Fig. 2.1. Orientação do diretor na direção θ, ϕ em coordenadas polares esféricas com respeito às coordenadas cartesianas fixas na molécula.

II-2) TEMPO DE RELAXAÇÃO

II-2a) Relaxação magnética nuclear^{104,105}

Durante vários anos, os estudos do fenômeno da relaxação em RMN coube quase exclusivamente ao domínio da Física. Foi só recentemente que a medida de tempo de relaxação de spins nucleares e sua interpretação em termos moleculares se tornou popular em Química e Bioquímica, com importantes extensões ao campo da Medicina. Isto se deve, por um lado, a razões experimentais e por outro, ao fato de que a interpretação dos parâmetros da relaxação (T_1 e T_2) é bem diferente da interpretação dos outros parâmetros de RMN (o desvio químico ou a constante de acoplamento). Enquanto δ e J são, em primeira análise, interpretáveis em termos da estrutura de cada molécula, os tempos de relaxação estão relacionados com a dinâmica de um "ensemble" de núcleos magnéticos em interação com o ambiente.

Quando uma amostra é colocada na presença de um campo magnético B_0 , este suprime repentinamente a degenerescência energética dos níveis de Zeeman nucleares. Nesse instante, todos os níveis de Zeeman estão ainda igualmente povoados e o sistema não se encontra em equilíbrio. Para atingi-lo o sistema terá que relaxar transmitindo o seu excesso de energia ao ambiente, descrito de modo geral pela palavra rede (termo apropriado aos primeiros estudos de relaxação realizados em amostras sólidas cristalinas). O processo de relaxação não implica emissão espontânea, uma vez que a probabilidade de emissão espontânea é muito pequena para níveis de energia muito próximos. Tratam-se de transições induzidas por campos magnéticos flutuantes locais, de apropriada frequência, que têm origem na agitação térmica do meio. O relaxamento do sistema de spins implica que a rede experimenta um aumento de temperatura, mantendo constante a energia total. Este aumento de temperatura é porém extremamente

pequeno, e não se detecta diretamente. Assim a variação da temperatura em função do tempo é substituída pela medida da componente (M_z) da magnetização macroscópica do sistema de spins segundo a direção do campo magnético B_0 . Este processo de relaxação descrito acima é conhecido como relaxação longitudinal (uma vez que a direção do eixo z é a mesma de B_0) ou relaxação spin-rede. Contudo, o processo de relaxação implica não somente variações em M_z mas também nas componentes transversais M_x e M_y . Na presença de um campo magnético rotativo B_1 (aliado a uma rádio-frequência), girando com velocidade angular ω_0 , a magnetização M afasta-se da direção z por um ângulo θ gerando componentes M_x e M_y no plano xy. Estes valores não nulos das componentes transversais resultam de alguma coerência de fase na precessão dos momentos magnéticos individuais em torno do eixo z. Retirado B_1 , subitamente, o sistema, inicialmente no estado estacionário ($M_x \neq 0$, $M_y \neq 0$ e $M_z < M_0$), evolui para a situação de equilíbrio ($M_x = M_y = 0$ e $M_z = M_0$). O decaimento de M_x e M_y para zero com o tempo é conhecido como relaxação transversal ou spin-spin pois em muitos casos de amostras sólidas a perda da coerência de fase é devido, à interação direta entre os momentos magnéticos de spins individuais, sem qualquer participação da rede. A Fig. 2.2 mostra o efeito da rádio-frequência e da relaxação sobre a magnetização M de um sistema de spins. No caso do $\theta = 180^\circ$, o pulso é seguido da relaxação spin-rede pura (caracterizada por um tempo de relaxação T_1), essencialmente exponencial (Fig. 2.3a) :

$$M_z(\tau) - M_0 = - [M_z(0) - M_0] \exp(-\tau / T_1)$$

onde $M_z(\tau)$ e M_0 representam a magnetização M_z a um curto tempo τ no estado fora do equilíbrio e a magnetização no estado de equilíbrio, respectivamente.

Da mesma maneira, na ausência da não homogeneidade de B_0 , um pulso de 90° é seguido da relaxação transversal (caracterizada por um tempo de relaxação T_2), em geral exponencial (Fig. 2.3b):

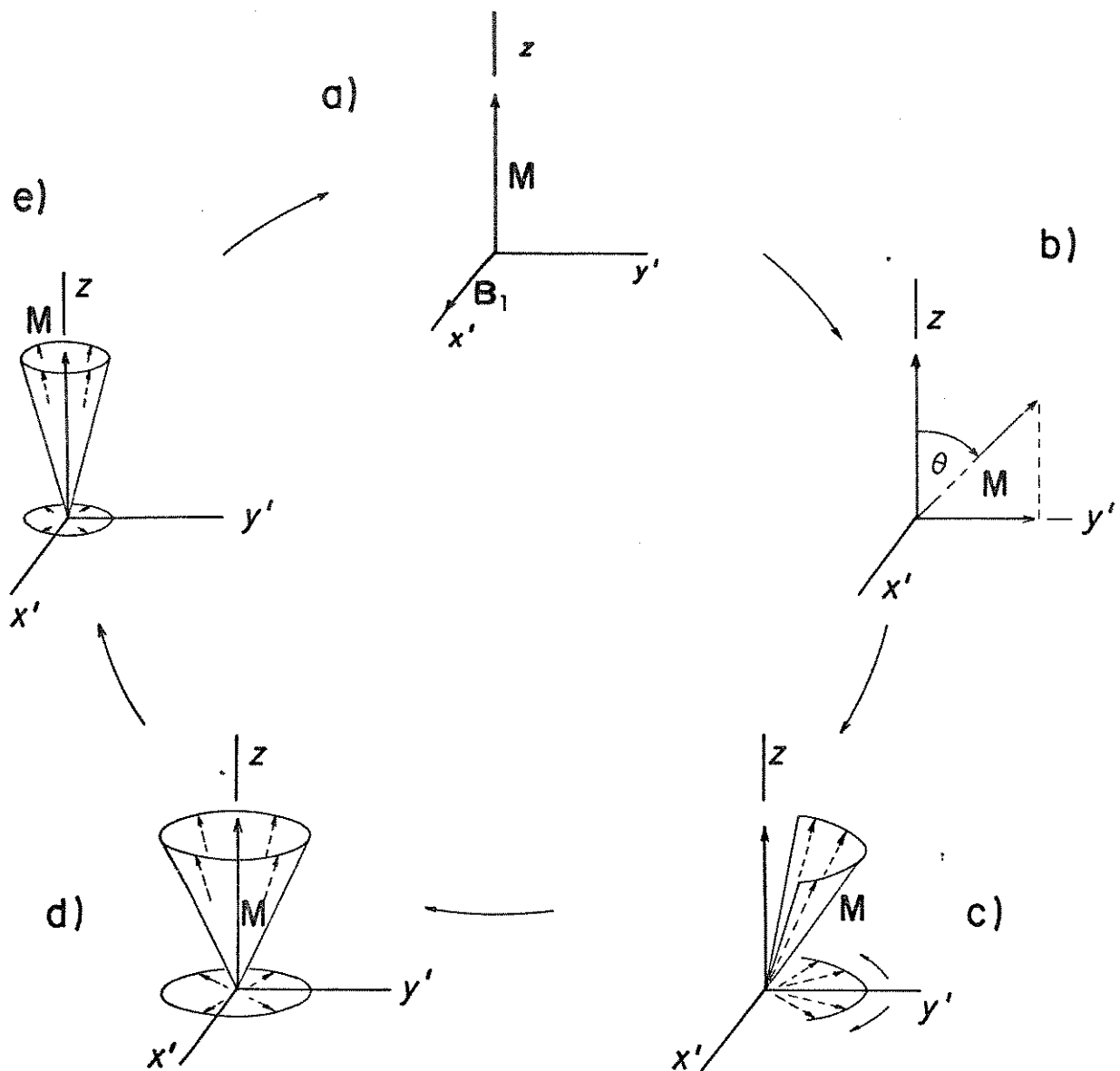


Fig. 2.2 Efeito de um pulso (rádio frequência) sobre a magnetização M de um sistema de spins idênticos, num referencial rotativo à frequência de ressonância: a) aplicação do pulso - B_1 ao sistema em equilíbrio; b) desvio de M por um ângulo θ ; c) defasamento dos momentos nucleares por relaxação spins-spin e/ou não homogeneidade do campo B_0 , ocorrendo a redução de $M_{x'y'}$; d) e e) redução de $M_{x'y'}$ para zero reestabelecendo o valor de equilíbrio M .

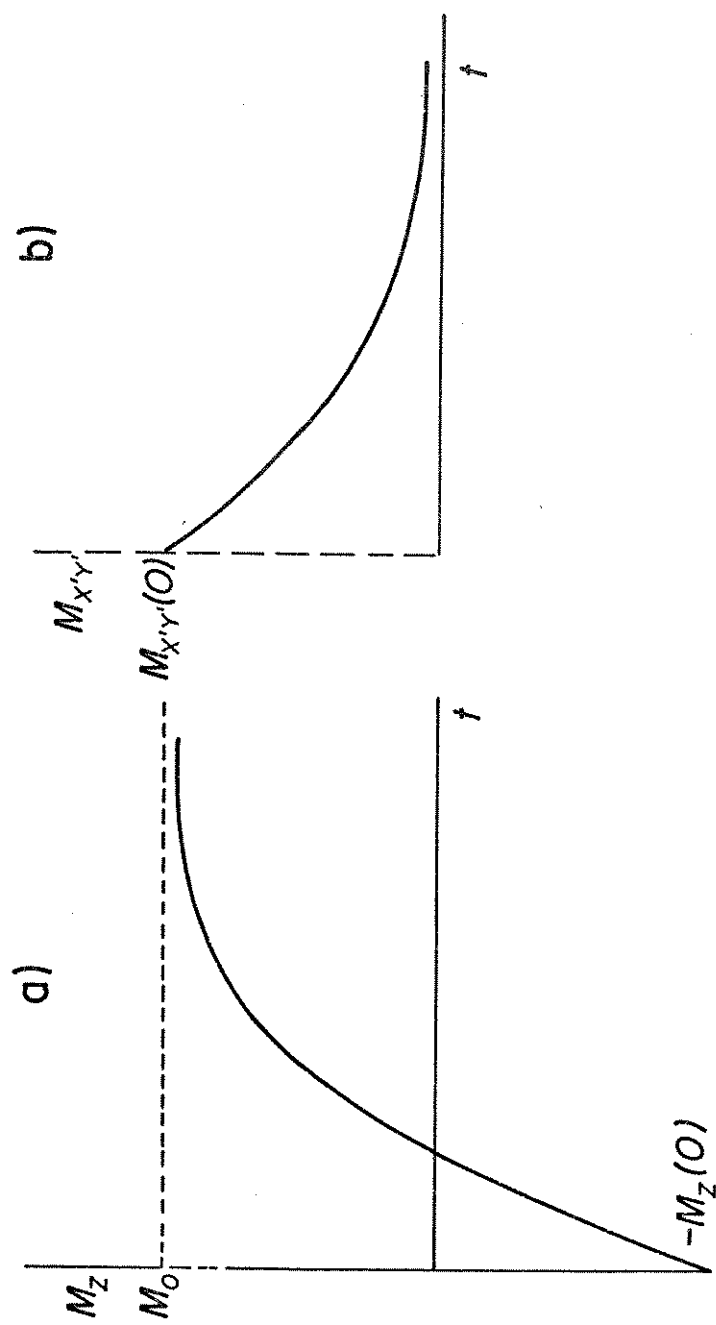


Fig. 2.3 Variação de M_z (a) e de $M_{x'y'}$ (b) com o tempo, após um pulso de 180° e de 90° , respectivamente.

$$M_{x',y'}(\tau) = M_{x',y'}(0) \exp(-\tau / T_2)$$

Uma condição essencial para que ocorra relaxação é que as flutuações magnéticas tenham uma escala de tempo adequada. Os movimentos de rotação são muito importantes para a relaxação em líquido. Porém, processos muito rápidos em relação a ω_0 , como as vibrações moleculares, não constituem um processo eficiente de relaxação. A descrição subsequente será para mostrar que os movimentos moleculares importantes na relaxação ocorrem às frequências ω_0 , $2\omega_0$ e zero. Considera-se uma magnetização macroscópica M no sistema de coordenadas (z, x', y') , conhecido como referencial rotativo. Os eixos x' y' giram sobre o eixo z , a direção paralela ao campo magnético aplicado B_0 , com velocidade angular ω_0 .

Observa-se então o que acontece quando estes campos magnéticos instantâneos h interagem com M . Em geral pode-se expressar h como função :

$$h = ih_{x'} + jh_{y'} + kh_{z'} \quad \text{Eq.4}$$

cujas componentes $h_{x'}$ e $h_{y'}$ encontram-se perpendiculares à B_0 e $h_{z'}$, paralelo. Supondo que M está ligeiramente deslocado da posição de equilíbrio, terá componentes $M_{x'}$, $M_{y'}$ e $M_{z'}$. Examina-se a seguir o processo que gera campos locais h responsáveis pela relaxação de M para o seu valor de equilíbrio. A interação de h com M é representada por um torque, dado por:

$$\begin{aligned} (h \times M)_{\text{rot}} &= (h_{x'}i + h_{y'}j + h_{z'}k) \times (M_{x'}i + M_{y'}j + M_{z'}k) = \\ &= (h_{y'}M_{z'} - h_{z'}M_{y'})i + (h_{z'}M_{x'} - M_{z'}h_{x'})j + (M_{y'}h_{x'} - M_{x'}h_{y'})k \end{aligned}$$

Eq.5

Assim, no referencial rotativo, os campos magnéticos $h_{x'}$ causam a relaxação de $M_{y'}$ e $M_{z'}$, enquanto os campos $h_{y'}$ causam a relaxação de $M_{x'}$ e $M_{z'}$. Portanto, $h_{x'}$ e $h_{y'}$ são eficientes para os processos de relaxação conhecidos como relaxação longitudinal ou spin-rede

(T_1) e relaxação transversal ou spin-spin (T_2). Os h_z interagem com M_x e M_y , sendo eficiente apenas para o processo de relaxação T_2 . Portanto, os processos de relaxação T_1 provêm apenas de campos flutuantes com componentes estáticas segundo as direções x e y , enquanto os processos T_2 provêm das três direções.

Desde que a componente estática de h_z na direção z (referencial rotativo) é também estática no referencial de laboratório, existe uma contribuição à frequência zero para os processos de T_2 . Neste caso, não há troca de energia com a rede, mas apenas alterações do valor de B_0 , logo modulações da interação de Zeeman e, portanto, alterações da largura do sinal. As componentes estáticas de h segundo as direções x e y correspondem a alta frequência (ω_0) no referencial de laboratório. Esta componente perpendicular à B_0 , que gira à frequência de Larmor, induz transições entre os níveis de energia de modo semelhante a uma rádio-frequência, originando uma contribuição para T_1 e T_2 . Neste caso, a contribuição para T_1 resulta da alteração das populações dos níveis provocada pelas transições. A contribuição para T_2 não é muito óbvia e resulta da redução dos tempos de vida dos estados do spin nuclear envolvidos na transição. Existe uma outra contribuição para T_1 e T_2 à frequência $2\omega_0$, resultante do efeito Doppler molecular.

II-2b) Relação entre a magnitude das flutuações do campo magnético local e o movimento molecular

Uma vez que os tempos de relaxação de RMN dependem da forma do movimento molecular, uma interpretação desses parâmetros podem fornecer informações sobre o processo de difusão rotacional. Para isso, é necessário obter relações quantitativas entre os tempos de relaxação T_1 e T_2 e os parâmetros que caracterizam os movimentos moleculares.

No caso dos tempos de relaxação de um núcleo de ^{13}C que está diretamente ligado a um próton, o mecanismo predominante de relaxação é a interação dipolar.^{106, 107} O campo instantâneo, produzido no núcleo de ^{13}C pelo ^1H , depende da orientação do vetor internuclear com o campo magnético. As flutuações do campo magnético instantâneo produzido pela difusão rotacional podem ser caracterizadas pela função de autocorrelação ($G(\tau)$), definida como:¹⁰⁸

$$G(\tau) = \langle H_{\text{loc}}(t) \cdot H_{\text{loc}}(t + \tau) \rangle \quad \text{Eq.6}$$

onde $G(\tau)$ é o valor médio do produto das magnitudes dos campos magnéticos instantâneos locais a um tempo t e $t+\tau$, para um "ensemble" de spins.

A função de auto correlação normalmente pode ser expressa em termos do tempo de correlação (τ_c), tal que:¹⁰⁹

$$G(\tau) = \langle H_{\text{loc}}^2 \rangle \exp(-\tau/\tau_c) \quad \text{Eq.7}$$

Se o $G(\tau)$ decai para zero em um pequeno tempo, o movimento é caracterizado por um curto tempo de correlação, indicando um rápido movimento molecular.

A transformada de Fourier de $G(\tau)$, conhecida como a densidade espectral $J(\omega)$, descreve a distribuição da frequência e magnitude das flutuações em H_{loc} . No caso de um decaimento exponencial:

$$J(\omega) = \langle H_{\text{loc}}^2 \rangle \frac{2 \tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad \text{Eq.8}$$

A função de densidade espectral lorentziana tem um valor máximo de $2\langle H_{\text{loc}}^2 \rangle \tau_c$ em $\omega = 0$. A Fig. 2.4 mostra $J(\omega)$ em função da frequência para os movimentos lentos ($\omega_0 \tau_c \gg 1$), para os movimentos intermediários ($\omega_0 \tau_c \approx 1$) e para os movimentos rápidos

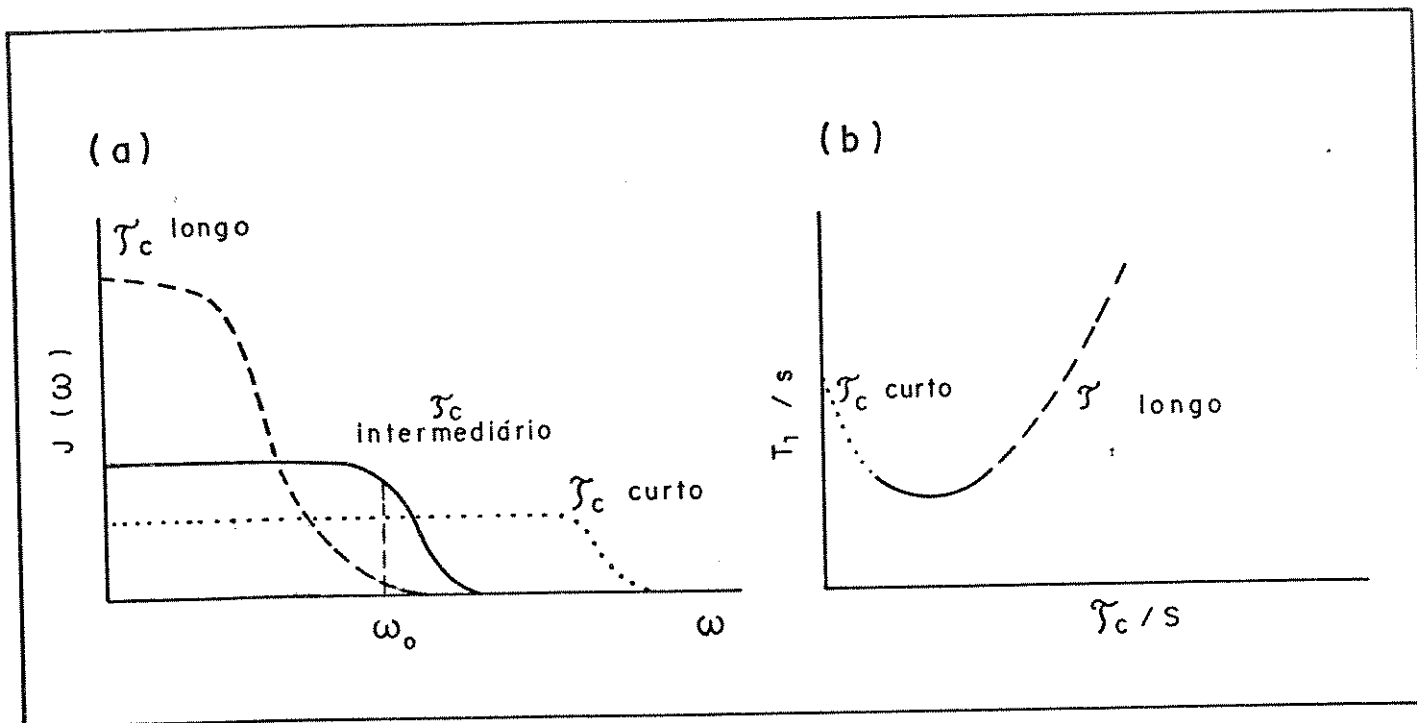


Fig. 2.4. (a) Variação da densidade espectral em função da frequência, para τ_c longo, τ_c intermediário e τ_c curto; (b) Variação de T_1 com os diferentes τ_c .

$$(\omega_0 \tau_c \ll 1).$$

Desde que $J(\omega)$ 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 é comparável à frequência de Larmor. Observando a Fig. 2.4(a), percebe-se que o maior valor de $J(\omega)$ à frequência ω_0 é para o caso de movimentos intermediários ($\omega_0 \approx 1/\tau_c$). Acima do valor de ω_0 , $J(\omega)$ é aproximadamente nula e abaixo deste valor, $J(\omega)$ é essencialmente constante. A extensão da zona constante de $J(\omega)$ é conhecida como o limite de estreitamento extremo. Portanto, para o caso de τ_c muito curto ou longo às componentes de Fourier à frequência ω_0 será pequena e T_1 será longo. Na zona intermediária $\omega_0 \tau_c \approx 1$, $J(\omega)$ é máximo, e T_1 será mínimo. A fig. 2.4(b) ilustra a relação entre T_1 e τ_c .

Soluções comuns apresentam o τ_c em torno de $10^{-11} - 10^{-12}$ s. A partir do valor mínimo de T_1 , um aumento em τ_c leva a um aumento em T_1 , uma vez que a reorientação molecular ocorre mais lentamente. De uma forma geral o valor de T_1 decresce com o aumento do peso molecular. A exceção para essa regra são as soluções muito viscosas e/ou macromoléculas onde o T_1 aumenta com a viscosidade da solução e depende do campo magnético aplicado.

O tempo de relaxação spin-spin (T_2) comporta-se diferentemente do T_1 . Este decresce monotonicamente com o aumento do tempo de correlação (τ_c). A Fig. 2.5 mostra a dependência de T_1 (a diferentes campos magnéticos) e T_2 em relação ao tempo de correlação. A região do limite de estreitamento extremo apresenta $T_1 = T_2$ e ambos não dependem do campo magnético aplicado. Como nessa região a difusão rotacional é rápida, $\omega^2 \tau_c^2 \ll 1$, a Eq.8 reduz-se a :

$$J(\omega) = 2 \langle H_{loc}^2 \rangle \tau_c \quad \text{Eq.9}$$

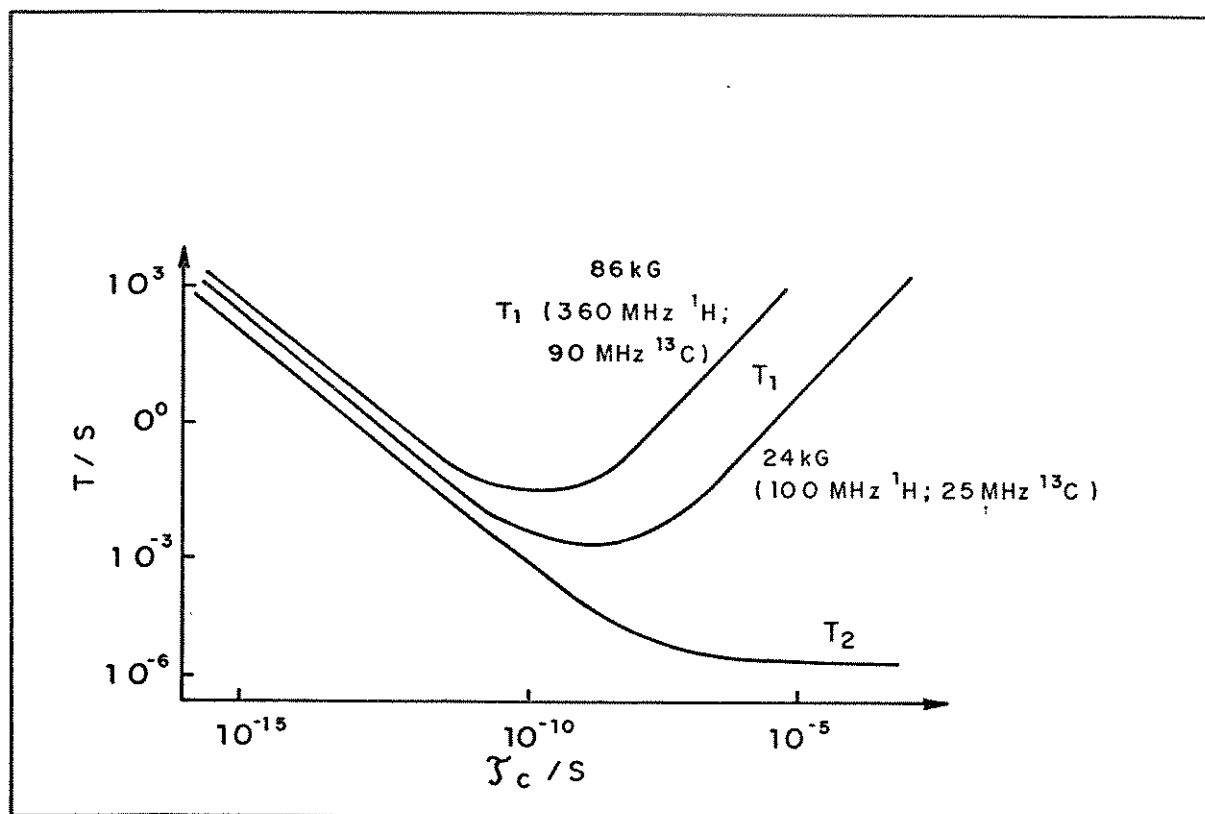


Fig 2.5. Efeito do tempo de correlação τ_c em T_1 (a diferentes campos magnéticos) e em T_2 .

II-2c) Relação entre os parâmetros da relaxação e a densidade espectral

A partir de um tratamento mecânico quântico de probabilidade de transições, encontram-se as expressões para o efeito Overhauser nuclear (EON), e para a relaxação spin-rede (T_1) e spin-spin (T_2) de ^{13}C governadas pelo mecanismo dipolar:^{109,110,111}

$$\text{EON} = \left[1 + \frac{6J_2(\omega_H - \omega_C) - J_0(\omega_H - \omega_C)}{J_0(\omega_H - \omega_C) + 3J_1(\omega_C) + 6J_2(\omega_H + \omega_C)} \cdot \frac{\gamma_C}{\gamma_H} \right] \quad \text{Eq.10}$$

onde J_0 , J_1 , e J_2 são as densidades espectrais representadas para cada mudança do número quântico total de spin.

γ_C e γ_H são as razões magnetogíricas para os núcleos de carbono e próton, respectivamente.

$$\frac{1}{T_{1\text{DD}}} = \frac{n_H}{20} \frac{\hbar^2 \gamma_H^2 \gamma_C^2}{r_{\text{C-H}}^6} \left[J_0(\omega_H - \omega_C) + 3J_1(\omega_C) + 6J_2(\omega_H + \omega_C) \right] \quad \text{Eq.11}$$

onde n_H é o número de prótons ligado ao carbono em estudo.

r_{C-H} é a distância internuclear do vetor C-H.

$\hbar$ é a constante de Plank dividida por 2π .

$$\frac{1}{T_{2DD}} = \frac{n_H}{40} \frac{\hbar^2 \gamma_H^2 \gamma_C^2}{r_{C-H}^6} \cdot \left[J_0(\omega_H - \omega_C) + 3J_1(\omega_C) + 6J_2(\omega_H + \omega_C) + \right. \\ \left. + 4J_0(0) + 6J_1(\omega_H) \right] \quad \text{Eq.12}$$

Esses modelos consideram somente as interações dipolares e para fazer uso dos mesmos, deve-se separar a contribuição dipolar (T_{1DD}) do T_1 observado.

II-2d) Efeito Overhauser Nuclear

O efeito Overhauser nuclear observado num sistema de dois spins não equivalentes A e X com $I=1/2$ surge da interação dipolo-dipolo entre spins. Quando se irradia o núcleo X induz-se a uma modificação da distribuição da população de Boltzmann nos níveis de energia de A. Tal modificação resulta numa mudança da intensidade de linhas de ressonância do núcleo A.

Este efeito pode ser analisado de um modo mais quantitativo a partir das equações de Solomon,¹¹¹ que descrevem a variação da magnetização de A e X em função das probabilidades de transição. Portanto, a velocidade com que a magnetização do núcleo A varia com o tempo é dada por:

$$\frac{d(M_{AZ})}{dt} = -\rho_A(M_{AZ} - M_{AO}) - \sigma_{AX}(M_{XZ} - M_{XO}) \quad \text{Eq.13}$$

onde $\rho_A = 2W_1^A + W_0 + W_2$ é a velocidade de relaxação direta de A.
 $\sigma_{AX} = W_2 - W_0$ é a velocidade de relaxação cruzada que torna possível o EON.

M_{AO} é a magnetização de equilíbrio do núcleo A (na ausência da saturação do núcleo X).

M_{AZ} é a magnetização fora do equilíbrio do núcleo A.

M_{XO} é a magnetização de equilíbrio do núcleo X

M_{XZ} é a magnetização fora do equilíbrio do núcleo X

Ao saturar os spins X, M_{XZ} torna-se igual a zero e a Eq.13 simplifica-se. Nestas condições a magnetização de A segue uma lei exponencial com uma constante de tempo $\rho = 1/T_{1A}$. Atinge-se assim um novo valor do equilíbrio M_A^X dado pela condição do estado estacionário $dM_{AZ}/dt = 0$. Deste modo obtém-se:

$$-\rho_A(M_A^X - M_{AO}) + \sigma_{AX} M_{XO} = 0 \quad \text{ou}$$

$$M_A^X = M_{AO} + \left(\frac{\sigma_{AX}}{\rho_A} \right) M_{XO} \quad \text{Eq.14}$$

onde, M_A^X é a magnetização de equilíbrio do núcleo A na presença da saturação do núcleo X.

O aumento da intensidade por efeito Overhauser(EON), é medido em termos do parâmetro $\eta_A(X)$, dado por

$$\text{EON} \equiv \frac{M_A^X}{M_{AO}} = 1 + \eta_A(X) \quad \text{Eq.15}$$

onde $\eta_A(X)$ é o fator Overhauser nuclear estacionário dado por:

$$\eta_A(X) = \frac{\sigma_{AX}}{\rho_A} \cdot \frac{M_{XO}}{M_{AO}} = \frac{W_2 - W_0}{2W_1^A + W_0 + W_2} \cdot \frac{\gamma_X}{\gamma_A} \quad \text{Eq.16}$$

onde γ_X e γ_A são as razões magnetogíricas para X e A . Só quando a relaxação ocorre pelo mecanismo dipolar é que o termo $(W_2 - W_0)$ é diferente de zero. Portanto o valor máximo para o fator, assumindo-se que ele esteja na condição de limite de estreitamento extremo, é:

$$\eta_{A_{\max}}(X) = \frac{\gamma_X}{2\gamma_A} \quad \text{Eq.17}$$

No caso em que o núcleo A é o ^{13}C e o núcleo X o ^1H , o $\eta_{\max}^{13}\text{C}(^1\text{H}) = 1,988$.

II-2e) Mecanismos de Relaxação

Existem vários tipos de interações através das quais um núcleo pode relaxar, tais como a interação dipolar (DD), a interação anisotrópica do deslocamento químico (ADQ), a interação do acoplamento escalar (AE), a interação spin-rotação (SR) e a interação quadrupolar (Q). Uma vez que as velocidades de relaxação $(1/T_1$ ou $1/T_2)$ provenientes de cada mecanismo são aditivas, pode-se escrever:

$$\frac{1}{T_{1(\text{obs})}} = \frac{1}{T_{1(\text{DD})}} + \frac{1}{T_{1(\text{ADQ})}} + \frac{1}{T_{1(\text{AE})}} + \frac{1}{T_{1(\text{SR})}} + \frac{1}{T_{1(\text{Q})}}$$

Eq.18

Para o núcleo de ^{13}C diretamente ligado a um próton, a interação geralmente dominante é a dipolar. A velocidade de relaxação dipolar pode ser separada e confirmada através das medidas do efeito Overhauser nuclear com mostra a Eq. 19 .

$$\eta(^{13}\text{C}) = \frac{1,988(T_{1\text{DD}})^{-1}}{(T_{1\text{obs}})^{-1}} \quad \text{Eq.19}$$

O mecanismo quadrupolar é importante para o núcleo de spin ≥ 1 . O mecanismo spin-rotação depende da temperatura e pode ser assim ser distinguido dos outros. O mecanismo da anisotropia do deslocamento químico pode ser separado fazendo-se medidas a diferentes campos magnéticos.

II-2f) Modelos

É possível relacionar T_1 com as constantes de difusão rotacional. Vários modelos são comumente utilizados para descrever os movimentos rotacionais, como os modelos clássicos para a difusão (isotrópica ou anisotrópica) em um meio contínuo.¹¹²

No caso da difusão rotacional isotrópica, o movimento é descrito por um único tempo de correlação (τ_c). O modelo mais simples, de Debye-Einstein, que considera a molécula como uma esfera de raio a descrevendo um movimento browniano rotacional em um fluido de viscosidade uniforme(η), mostra que :

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT} = \frac{1}{6D} \quad \text{Eq.20}$$

onde D é a constante de difusão rotacional.

Para moléculas não esféricas, dois ou três tempos de correlação são necessários para caracterizar o movimento rotacional. No caso mais geral de uma molécula anisotrópica (peão assimétrico), a equação que relaciona T_1 com as constantes de difusão rotacional é descrita como:¹⁰⁷

$$\frac{1}{T_{1DD}} = \frac{1}{2} \hbar^2 \gamma_H^2 \gamma_C^2 \sum_{i=1}^n r_{ij}^{-6} \left\{ \frac{d_i - e_i}{6[D + (D^2 - L^2)^{1/2}]} + \frac{d_i + e_i}{6[D - (D^2 - L^2)^{1/2}]} + \right. \\ \left. + \frac{6m_i^2 n_i^2}{4D_1 + D_2 + D_3} + \frac{6l_i^2 n_i^2}{4D_2 + D_1 + D_3} + \frac{6l_i^2 m_i^2}{4D_3 + D_1 + D_2} \right\} \quad \text{Eq.21}$$

onde: r_{ij} é a distância entre o eixo internuclear ij .

$$d_i = (1/2)(3l_i^2 + m_i^2 + n_i^2 - 1)$$

$$e_i = 1/6 [\delta_1 (3l_i^4 + 6m_i^2 n_i^2 - 1) + \delta_2 (3m_i^4 + 6l_i^2 n_i^2 - 1) + \\ + \delta_3 (3n_i^4 + 6l_i^2 m_i^2 - 1)]$$

$$\delta_k = [(D_k - D) / (D^2 - L^2)]^{1/2} \quad k = 1, 2, 3$$

$$D = (D_1 + D_2 + D_3) / 3$$

$$L^2 = (D_1 D_2 + D_1 D_3 + D_2 D_3) / 3$$

Neste caso, o τ_c é função das três constantes de difusão rotacional dos eixos principais de rotação (D_1 , D_2 e D_3). l_i , m_i e n_i são os cossenos diretores do vetor C-H com respeito a esses eixos. Em geral, o sistema de coordenadas principais para a difusão não coincide com os eixos principais de inércia e a análise da difusão rotacional torna-se complicada. Somente em casos favoráveis, onde a molécula apresenta um número suficiente de tempo de relaxação é possível determinar as três constantes de difusão através dos tempo de relaxação.

No caso mais simples de um sistema anisotrópico (peão simétrico), os eixos principais do tensor de difusão e de inércia coincidem e portanto apenas dois tempos de correlação são necessários para descrever a difusão rotacional. Woessner e col.^{109, 113} e Huntress¹¹⁴ desenvolveram uma expressão onde T_1 pode

ser descrito em função dos parâmetros $D_{||}$ e $D_{\perp}$, que representam a difusão rotacional ao redor do eixo de simetria e dos eixos perpendiculares a esse. A expressão de Woessner modificada para a relaxação de ^{13}C é dada por:¹¹⁵

$$\frac{1}{T_1} = n_H \frac{\hbar^2 \gamma_H^2 \gamma_C^2}{r_{\text{C-H}}^6} \tau_C^{\text{ef}}$$

$$\text{onde } \tau_C^{\text{ef}} = D_{\perp}^{-1} \left[\frac{A}{6} + \frac{B}{5+\sigma} + \frac{C}{2+4\sigma} \right] \quad \text{Eq.22}$$

n_H é o número de prótons diretamente ligados ao carbono de interesse, $\sigma = D_{||}/D_{\perp}$ e A, B, C são constantes geométricas, funções dos cossenos dos ângulos entre o vetor C-H e o eixo de simetria.

Neste caso o τ_C^{ef} é função de duas constantes de difusão ($D_{||}$ e $D_{\perp}$) e para determiná-las também é necessário o conhecimento prévio dos tempos de relaxação de dois grupos C-H com diferentes dependências geométricas em relação ao eixo de simetria.

Para soluções micelares isotrópicas, esses modelos descritos acima não são suficientes para descrever o movimento dos grupos metilênicos de tensoativos dentro da micela. Portanto, modelos mais complexos têm sido propostos, tal como o modelo de "two-step" aplicado a micelas esféricas. Este modelo assume que existe um movimento rápido, pouco anisotrópico, devido ao movimento conformacional das cadeias hidrocarbônicas (caracterizado pelo tempo de correlação τ_c^r), superposto a um movimento lento, com tempo de correlação τ_c^l . O movimento lento corresponde ao movimento da micela como um todo e à difusão da tensoativo dentro dela. Assim, para micelas esféricas, o movimento total isotrópico é descrito pela seguinte densidade espectral:³⁹

$$\begin{aligned}
J(\omega) &= J_r(\omega) + J_l(\omega) \\
&= (1-S_{C-H}^2) 2\tau_C^r + S_{C-H}^2 \frac{2\tau_C^l}{1 + (\omega_0\tau_C^l)^2}
\end{aligned}
\tag{Eq.23}$$

onde $J_r(\omega)$ e $J_l(\omega)$ representam as densidades espectrais para os movimentos rápidos e lentos. $S_{C-H} = 1/2 \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle$ é o parâmetro de ordem, onde θ é o ângulo entre a ligação C-H e o diretor local (normalmente é a direção perpendicular à interface micelar). Assume-se que o primeiro termo da Eq.23 esteja na condição de limite de estreitamento extremo, ou seja, $\omega_0\tau_C^r \ll 1$. O aspecto mais relevante deste modelo é que ele inclui a contribuição dos movimentos lentos na difusão rotacional. Esse modelo é especialmente útil para se estudar o comportamento dinâmico das cadeias hidrocarbônicas de tensoativos dentro da micela. A dependência de T_1 de ^{13}C de tensoativos nas soluções micelares do campo magnético, prevista por este modelo, foi confirmada em vários estudos.²⁵⁻²⁸

De uma maneira geral, uma interpretação quantitativa de τ_C , para os carbonos numa molécula grande com um número de modos de reorientação interna, é muito complicada. Porém, informações significativas podem ser obtidas através de uma análise semi-quantitativa e estudos de sistemas como tensoativos, lipídeos, polisacarídeos e polímeros já estão sendo feitos usando-se os dados de tempos de relaxação.²⁵

CAPÍTULO III
PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL

III-1) SUBSTÂNCIAS UTILIZADAS

Cloreto de decilamônio (DAC)

Preparou-se o cloreto de decilamônio pela reação de decilamina (Fluka, A.G., Buchs, 99%) com ácido clorídrico (Berzog) em etanol absoluto. Como esse sal é um tensoativo, é difícil extrair o solvente em um rota-evaporador, uma vez que formam-se grandes quantidades de espuma. Assim, a secagem do sal foi feita deixando-se evaporar o máximo possível o solvente a temperatura ambiente em uma capela, e em seguida colocando-o sob vácuo. Para a recristalização usou-se uma mistura de etanol absoluto e hexano e em seguida secou-se o sal sob vácuo. Esse procedimento para a secagem antes e depois da recristalização foi efetuado para os demais tensoativos descritos abaixo.

Benzenossulfonato de deciltrimetilamônio (DTA-BS)

A primeira etapa da reação foi a obtenção de iodeto de deciltrimetilamônio (DTAI) a partir da metilação de decilamina com iodeto de metila (Carlo Erba, grau reagente) em excesso pelo método descrito na literatura¹⁴⁶. Em seguida reagiu-se o DTAI com o óxido de prata, obtendo-se hidróxido de deciltrimetilamônio. Neutralizou-se a base com ácido benzenossulfônico (Eastman Kodak), obtendo-se assim o DTA-BS. A recristalização foi feita com uma mistura de etanol absoluto e hexano.

Brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB)

O TTAB (Fluka, 98%(Br)) foi recristalizado com uma

mistura de acetato de etila e etanol absoluto.

Benzenossulfonato de tetradeciltrimetilamônio (TTA-BS)

Preparou-se inicialmente o hidróxido de tetradeciltrimetilamônio a partir de TTAB por troca aniônica. Usou-se uma coluna de 1 cm de diâmetro contendo 30 ml de resina (resina de troca aniônica III - marca Merck) com capacidade para efetuar a troca do Br^- para a forma OH^- . Neutralizou-se a base com ácido benzenossulfônico e obteve-se assim o TTA-BS. O produto foi recristalizado com uma mistura de etanol absoluto e hexano.

Brometo de hexadeciltrimetilamônio (HTAB)

O HTAB (Marca Riedel) foi recristalizado com uma mistura de acetato de etila e etanol absoluto.

Dodecanoato de potássio (DK)

Preparou-se o dodecanoato de potássio pela reação do ácido dodecanoico (Grau Baker, 99%) com hidróxido de potássio (Fischer) em etanol absoluto. Após a secagem, recristalizou-se o sal com etanol absoluto.

Decilsulfato de sódio (DSS)

Reagiu-se ácido clorosulfônico (Aldrich) com decanol (Eastman kodak) em éter anidro (Qeel) pelo método descrito na literatura¹¹⁷. O ácido formado foi neutralizado com hidróxido de sódio (Merck). Depois de seco, o produto foi extraído com etanol absoluto e recristalizado com uma mistura de etanol e água.

Decilsulfato de anilínio (DS-AN)

Preparou-se o DS-AN pela reação de cloreto de anilínio com decilsulfato de sódio em clorofórmio, como indica a literatura.⁹² Pequena quantidade de água foi adicionada para a completa dissolução dos sais. Após a filtração, para remover o

precipitado de NaCl, o produto foi então secado e recristalizado com uma mistura de etanol e hexano.

Benzoato de sódio, benzenossulfonato de sódio e benzenossulfonato de potássio

O benzoato de sódio foi preparado pela reação de neutralização de ácido benzóico (Eastman Kodak) com hidróxido de sódio (Merck) . O benzenossulfonato de sódio e o benzenossulfonato de potássio foram obtidos pela neutralização do ácido benzenossulfônico (Eastman Kodak) com as respectivas bases.

Cloreto de anilínio

Para a obtenção do cloreto de anilínio purificou-se inicialmente a anilina em presença de zinco em pó pela destilação numa coluna de Vigreux de 50 cm com a pressão da trompa de água. A seguir, reagiu-se a anilina com ácido clorídrico concentrado (Merck) em excesso. O sal obtido foi lavado em uma pequena quantidade de éter (Qeel) e recristalizado em ácido clorídrico concentrado.

Eletrólitos

Os eletrólitos NaCl (Qeel), KCl (Qeel) e Na_2SO_4 (Reanal) foram secados numa estufa a 110°C .

Decanol

O decanol (Eastman Kodak) foi purificado pela destilação numa coluna de Vigreux de 50 cm com a pressão da trompa de água.

III-2) PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES MICELARES ISOTRÓPICAS

A preparação das soluções envolve primeiramente a pesagem das substâncias sólidas (tensoativos e eletrólitos), em seguida a adição do decanol (quando necessário) e por último da água. Por fim, homogeniza-se até a dissolução das substâncias e centrifuga-se para a eliminação da espuma.

Os tensoativos descritos na seção III-1, ou a mistura destes, formam mesofases Nc (anisotropia diamagnética positiva com micela na forma de cilindro) e/ou Nd (anisotropia diamagnética negativa com micela na forma de disco) dependendo da adição de um álcool de cadeia longa, como o decanol, e de um eletrólito. Por exemplo, os sistemas decilsulfato de sódio/água e dodecanoato de potássio/água formam fases hexagonais, e quando se adiciona um eletrólito (Na_2SO_4 e KCl, respectivamente) resultam mesofase Nc.¹¹⁸ A adição de decanol a esses sistemas ternários resulta em mesofases Nd. Outro exemplo que pode ser mencionado é o sistema binário cloreto de decilamônio/água, que é lamelar até 51% em peso de água, e acima dessa concentração é isotrópico. Quando se adiciona um eletrólito, este sistema binário passa para mesofase Nd.¹¹⁹

Os solutos aqui analisados foram introduzidos na forma de um sal ou na forma de contra-íon do tensoativo. Por causa da baixa sensibilidade do núcleo de ^{13}C , foi necessário usar uma proporção mínima tensoativo:soluto, de 3:1 para que se pudesse medir os tempos de relaxação do soluto.

Nas Tabelas 3.1, 3.2, e 3.3 encontram-se as composições das soluções (em %) por mol para os três solutos, os íons benzenossulfonato, benzoato e anilínio, respectivamente. Na medida do possível a razão tensoativo/ eletrólito/ decanol foi mantida nas mesmas proporções usadas para preparar as mesofases nemáticas. Ajustou-se a quantidade de água (10% de D_2O) necessária para que ocorra a transição entre a mesofase e a solução micelar isotrópica.

TABELA 3.1. Composição (% mol) das soluções micelares com o ion benzenossulfonato.

SOLUÇÃO AQUOSA			
A-Benzenossulfonato de sódio/ água			
1-	2,63/97,3		
2-	3,51/96,5		
3-	4,30/95,7		
SOLUÇÃO MICELAR (tens. catiónico)			
B-Benzenossulfonato de hexadeciltrimetilamônio/ sulfato de sódio/ água			
1-	0,907/0,182/98,9		
C-Benzenossulfonato de hexadeciltrimetilamônio/ dodecanoato de potássio/ cloreto de potássio/ água			
1-	1,85/1,24/0,673/96,2		
D-Benzenossulfonato de tetradeciltrimetilamônio/ sulfato de sódio/ água			
1-	2,39/0,501/97,1		
2-	1,85/0,386/97,76		
E-Benzenossulfonato de deciltrimetilamônio/ cloreto de sódio/ água			
1-	4,06/1,76/94,1		
2-	3,46/1,76/94,8		
F-Cloreto de decilamônio/ benzenossulfonato de deciltrimetilamônio/ cloreto de sódio/ água			
1-	4,36/1,51/2,36/91,8		
G-Cloreto de decilamônio/ benzenossulfonato de sódio/ água			
1-	2,30/0,771/96,9		
(tens. aniônico)			
H-Dodecanoato de potássio/ benzenossulfonato de potássio/ cloreto de potássio/ água			
1-	3,33/1,11/0,71/94,8		
I-Decilsulfato de sódio/ benzenossulfato de sódio/ sulfato de sódio/ água			
1-	4,55/1,52/0,856/93,1		
J-Dodecanoato de potássio/ benzenossulfonato de potássio/ decanol/ cloreto de potássio/ água			
1-	3,22/1,07/0,40/0,69/94,6		
L-Decilsulfato de sódio/ benzenossulfonato de sódio/ decanol/ sulfato de sódio/ água			
1-	4,48/1,49/1,08/0,939/92,0		

TABELA 3.2. Composição (% mol) das soluções micelares com o ion benzoato.

SOLUÇÃO AQUOSA			
A-Benzoato de sódio/ água			
1-	2,05	/	97,9
2-	1,43	/	98,6
SOLUÇÃO MICELAR			
(tens. aniônico)			
B-Dodecanoato de potássio/ benzoato de potássio/ cloreto de potássio/ água			
1-	3,59	/	1,20/0,720/94,5
2-	3,61	/	1,04/0,739/94,6
C-Decilsulfato de sódio/ benzoato de sódio/ sulfato de sódio/ água			
1-	5,37	/	1,79/1,07/91,8
2-	5,24	/	1,50/0,810/92,4
3-	5,19	/	1,30/0,863/92,3
D-Dodecanoato de potássio/ benzoato de potássio/ decanol/cloreto de potássio/ água.			
1-	3,36	/	1,12/0,40/0,68/94,44
E-Decilsulfato de sódio/ benzoato de sódio/ decanol/sulfato de sódio/ água			
1-	5,22	/	1,74/1,24/1,03/90,8

TABELA 3.3. Composição (% mol) das soluções micelares com o ion anilínio.

SOLUÇÃO AQUOSA

A) Cloreto de anilínio/ água

1- 3,37/96,58

2- 1,55/98,4

SOLUÇÃO MICELAR

(tens. catiônico)

B) Cloreto de hexadeciltrimetilamônio/ cloreto de anilínio/
cloreto de potássio/ água.

1- 3,54/1,22/0,617/94,6

C) Brometo de tetradeciltrimetilamônio/ cloreto de anilínio/
cloreto de sódio/ água.

1- 3,43/1,18/0,590/95,3

2- 3,39/0,97/0,598/95,04

D) Cloreto de decilamônio/ cloreto de anilínio/ água

1- 5,87/1,47/92,6

(tens. aniônico)

E) Decilsulfato de sódio/ cloreto de anilínio/ sulfato de sódio/
água

1- 4,43/1,48/0,228/93,9

2- 4,32/1,33/0,226/94,1

3- 4,19/1,26/0,224/94,3

F) Decilsulfato de sódio/ decilsulfato de anilínio/ sulfato
de sódio/ água

1- 2,51/2,21/0,929/94,3

2- 4,24/2,21/0,134/92,3

III-3) TÉCNICAS DE ANÁLISES

III-3a) Análise do espectro de ^{13}C das soluções micelares

Depois de preparada, a solução micelar isotrópica foi transferida para um tubo de 12 mm de diâmetro. Os espectros de RMN de ^{13}C foram registrados no espectrômetro Varian XL-100, com acessórios para transformada de Fourier, numa frequência de 25,2 MHz. A temperatura da amostra no ímã foi de aproximadamente 30°C. Os espectros de ^{13}C foram registrados inicialmente numa largura de 6000 Hz, para se observar os carbonos aromáticos e da cadeia hidrocarbônica. Espectros contendo só a região aromática, registrados numa faixa de 2000 Hz com desacoplamento de ^1H , onde os núcleos com diferentes deslocamentos químicos são excitados ao mesmo tempo por pulsos curtos (em ordem de micro segundos) de alta potência, foram usados para determinar os tempos de relaxação do soluto.

A Fig. 3.1 mostra o espectro ^{13}C obtido por técnica de acumulação e transformada de Fourier de uma solução micelar isotrópica. A solução é formada por dodecanoato de potássio/ benzenossulfonato de potássio/ decanol/ cloreto de potássio/ água. A água com 10% de D_2O foi usada para fornecer um sinal para travar o campo magnético e a rádio-frequência. O sinal de ^{13}C de CHCl_3 numa amostra externa foi usado como referência para estimar os seguintes valores de deslocamentos químicos (δ (TMS)):

Para o anel aromático,

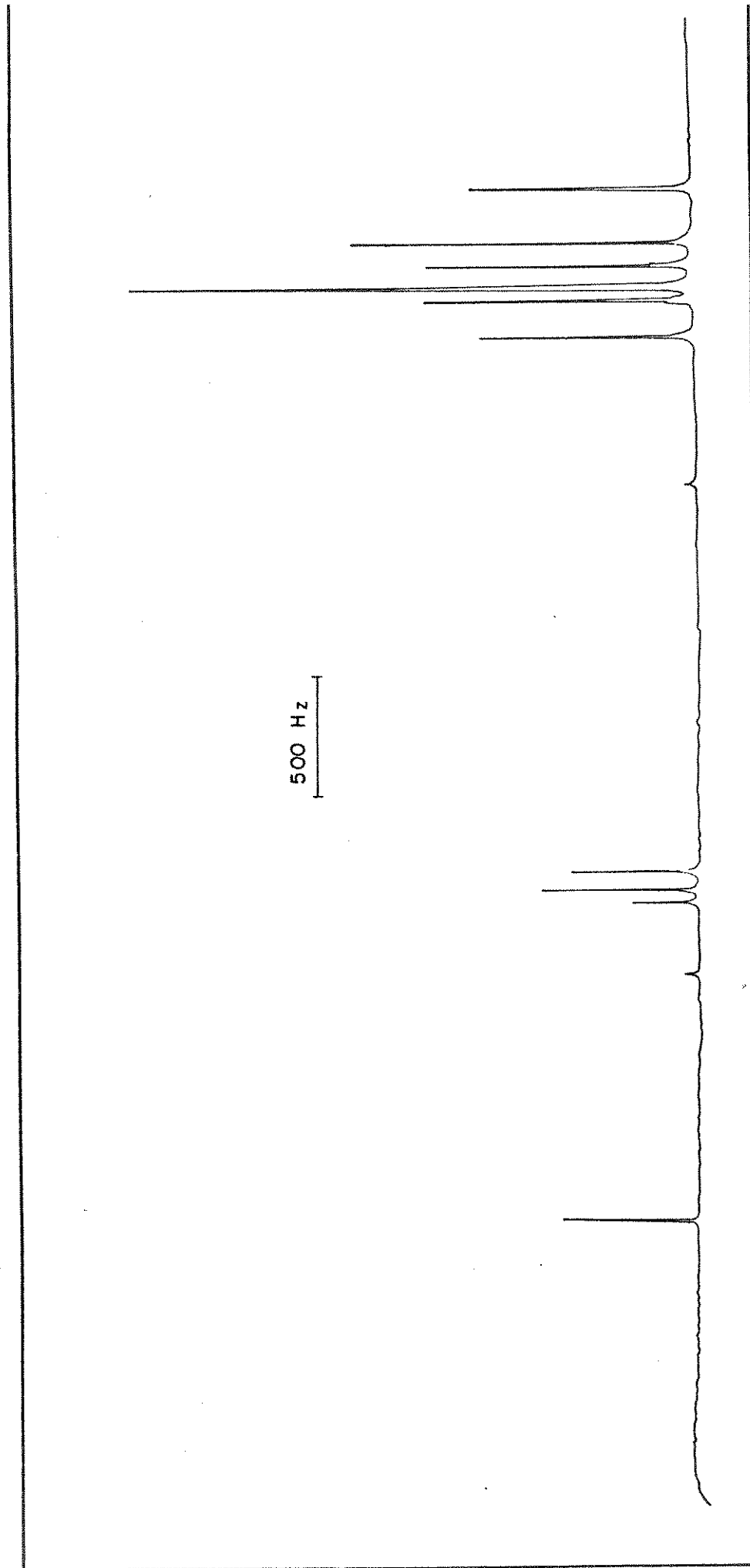


Fig. 3.1 Espectro de carbono-13 da solução micelar isotrópica de dodecanoato de potássio/benzenossulfonato de potássio/decanol/cloreto de potássio/água.

	C_p	C_o	C_m	C_i
$\delta(TMS)$	131,0	128,8	125,5	147,1

Para a cadeia hidrocarbônica,

	CH_3	CH_2	CH_2	$(CH_2)_n$	CH_2	CH_2	CO_2^-
$\delta(TMS)$	14,1	26,6	22,8	30,1	32,2	38,2	183,0

III-3b) Determinação do tempo de relaxação spin-rede (T_1) de ^{13}C

Um dos métodos mais conhecidos em RMN para determinar os tempos de relaxação T_1 é o de inversão e recuperação.¹²⁰ Como o nome indica, inverte-se a magnetização (M_z) para a direção negativa do eixo Z e deixa-se a M_z voltar (recuperar) durante um tempo τ . O grau de recuperação de M_z , de $-M_z$ a $+M_z$, depende do tempo de relaxação (T_1) e de τ , como mostra a equação 24.

$$M_z(\tau) - M_0 = -2M_0 \exp(-\tau/T_1) \quad \text{Eq.24}$$

O procedimento usual da técnica é a seguinte:

- A magnetização macroscópica encontra-se em equilíbrio.
- Um pulso de 180° é aplicado para inverter a magnetização, inicialmente ao longo do eixo z, paralelo ao campo magnético, para a direção negativa do eixo z.
- Durante um curto tempo τ , o vetor magnetização (M_z) começa a relaxar (resultado da relaxação spin-rede), para voltar ao seu

estado de equilíbrio (M_0) .

d) Neste espaço de tempo, aplica-se um pulso de 90° , através do qual a magnetização será levada ao plano xy . A magnetização neste plano, que é uma consequência da coerência da precessão dos spins nucleares, decai exponencialmente ao zero num tempo caracterizado por T_2 . Durante o intervalo de tempo T_a , a frequência, a intensidade e a fase da componente do plano xy é detectado e armazenado na memória do computador. No final do experimento, o sinal acumulado é transformado e a altura do sinal registrada.

e) Como um pulso é raramente suficiente para detectar o sinal de ^{13}C em abundância natural, várias n seqüências devem ser repetidas com o mesmo τ . Contudo, é necessário se esperar um tempo (D), antes de começar outra seqüência para que a magnetização volte totalmente ao estado de equilíbrio. O processo é ilustrado na Fig.3.2 e a seqüência de pulsos usada é a seguinte:

$$[180^\circ_x - \tau - 90^\circ_x - T_a - D]_n$$

A vantagem de se trabalhar com o método de inversão-recuperação, é o uso da variação da altura do sinal de RMN de $-M_z$ a $+M_z$, o que aumenta a sensibilidade deste método em relação aos outros.

Todavia, existem também algumas desvantagens. Uma delas é que este método requer um longo tempo de espera (D) (cinco vezes o T_1) entre cada seqüência. Esse problema foi parcialmente resolvido, utilizando-se um método análogo, que usa a mesma seqüência de pulsos mas um tempo de espera (D) bem menor (aproximadamente duas vezes o maior T_1). Neste método, que é conhecido como inversão e recuperação rápida, a magnetização volta a um estado estacionário em vez do estado de equilíbrio.

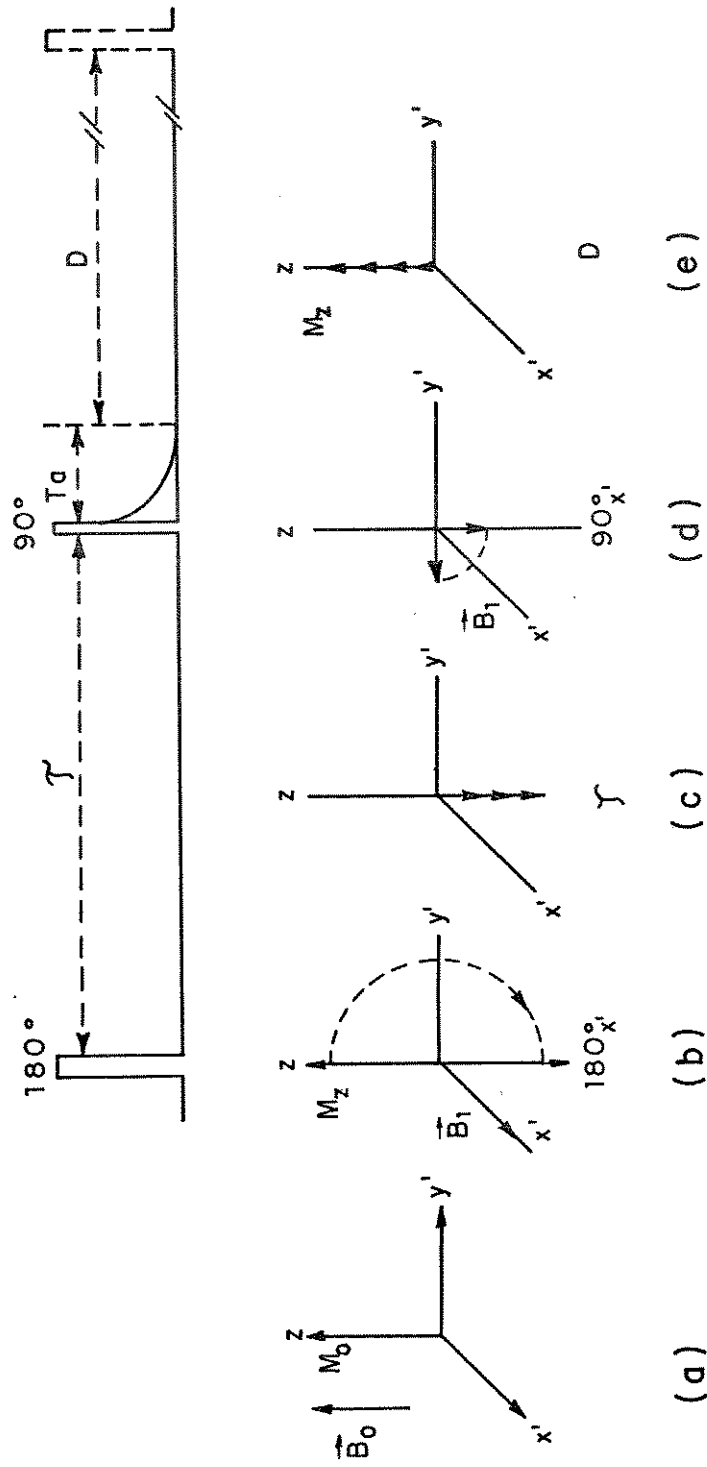


Fig. 3.2 Sequência de pulsos e comportamento do vetor magnetização numa experiência de inversão-recuperação: a) em equilíbrio; b) pulso de 180° ; c) relaxação; d) pulso de 90° ; e) estado estacionário.

Para evitar a necessidade de determinar com precisão a altura do sinal de RMN no estado estacionário, utiliza-se para o cálculo de T_1 uma análise de regressão não linear que usa uma função teórica de três parâmetros, descrita por:

$$S(\tau) = A + B e^{(-\tau C)} \quad \text{Eq.25}$$

onde $S(\tau)$ e A são as alturas do sinal de RMN para cada valor de τ e para o valor de $S(\tau)$ no estado estacionário, respectivamente. B representa o parâmetro que corrige a não homogeneidade da rádio-frequência, e $C = 1/T_1$. A vantagem dessa análise de três parâmetros é que não se precisa determinar separadamente com exatidão o valor de A . Além disso, o método evita problemas de variação da precisão na quantidade $(M_z(\tau) - M_0)$ usada numa análise linear.

O programa computacional usado para o cálculo de T_1 é o FITIT.¹²¹ Dado um conjunto de medidas experimentais e dada a expressão teórica, que é função dos parâmetros (A, B e C), o programa ajusta simultaneamente os parâmetros para calcular seus valores, permitindo à função um melhor ajuste dos dados.

O gráfico da Fig.3.3 ilustra um exemplo do comportamento da curva usada na determinação de T_1 do carbono para o ion anilínio na solução micelar formada por brometo de tetradeciltrimetilamônio/cloreto de anilínio/cloreto de sódio/água. Registraram-se doze espectros com valores diferentes de τ , sendo o maior valor três vezes o do maior T_1 . As condições experimentais foram as seguintes: largura do espectro - 2000 Hz; duração do pulso de 90° - 48 μseg ; número de aquisições - 100; tempo de espera ($T_0 + D$) entre cada seqüência - duas vezes o maior tempo de relaxação da amostra; tempo de uso do XL-100 para a análise - 6 horas.

A análise visual desse gráfico mostra uma razoável

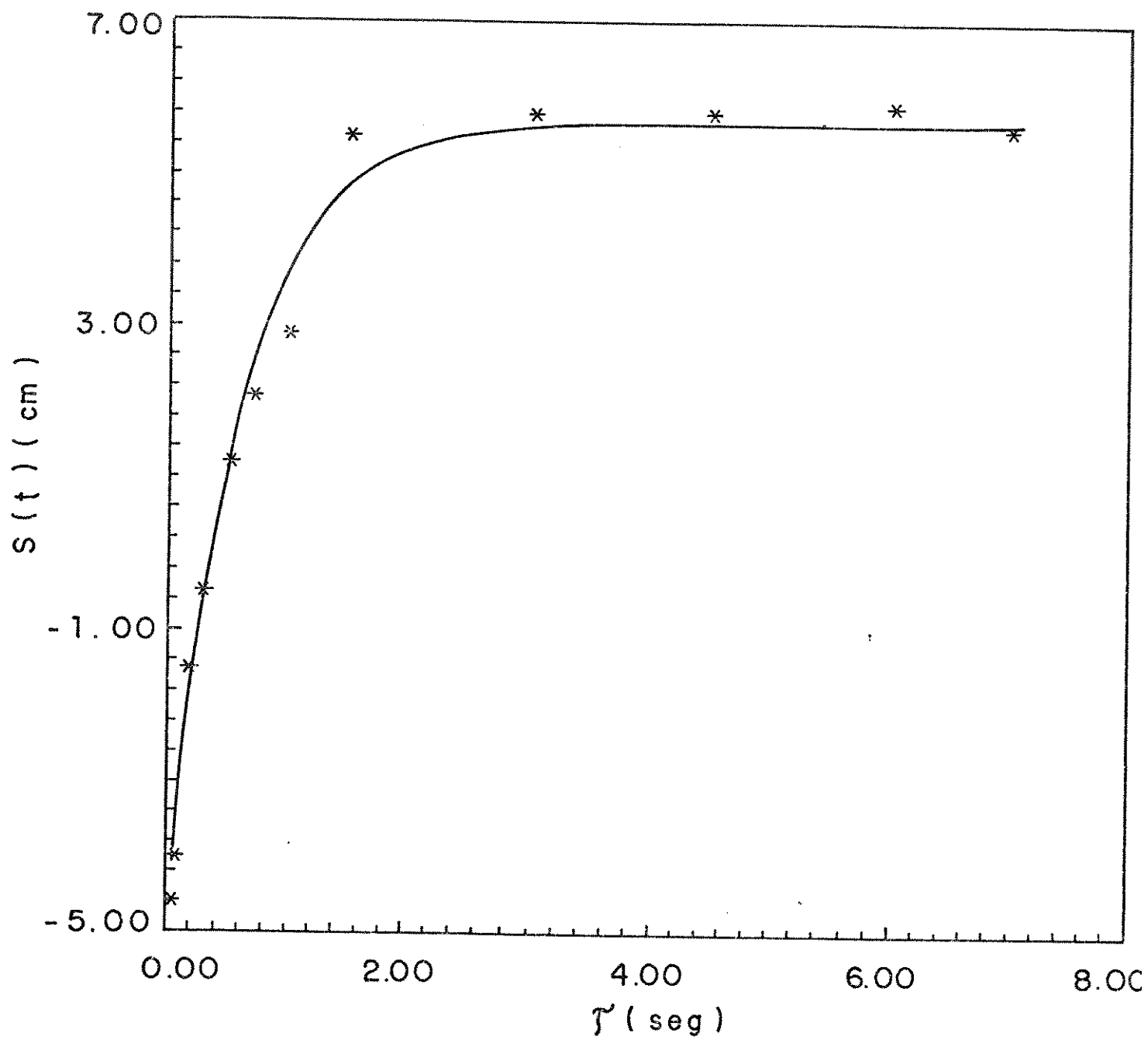


Fig. 3.3. Determinação do tempo de relaxação(T_1).

concordância entre os valores experimentais e a curva calculada. O valor de T_1 calculado para o carbono para dessa análise foi de 0,5 seg. A reproduzibilidade estimada para T_1 está na faixa dos 10%. Nas condições normais do aparelho, a reproduzibilidade de uma determinação de T_1 numa solução concentrada é em torno dos 5%.

III-3c) Determinação do fator Overhauser nuclear

Como foi mostrado no Capítulo II, o fator Overhauser nuclear máximo possível depende da razão giromagnética dos núcleos. Se o núcleo de ^{13}C relaxa predominantemente pelo mecanismo dipolar durante a irradiação do núcleo de ^1H , observa-se que:

$$\eta_{\max}^{(13\text{C})} = \frac{\gamma(^1\text{H})}{2\gamma(^{13}\text{C})} = 1,988 \quad \text{Eq.26}$$

Assim, o sinal de RMN de um espectro de ^{13}C com $\eta_{\max}^{(13\text{C})}$ terá um aumento máximo de 200% em relação ao sinal de RMN de um espectro sem um efeito Overhauser nuclear(EON).

Foram utilizadas duas técnicas para a determinação experimental do valor do $\eta^{(13\text{C})}$: na primeira os espectros de ^{13}C foram registrados com os carbonos totalmente desacoplados com EON e na segunda sem EON. O valor do $\eta^{(13\text{C})}$ é calculado dividindo-se a altura de cada sinal de RMN obtido no espectro com EON pela altura do sinal no espectro sem EON.

É possível obter-se um espectro desacoplado sem o fator Overhauser nuclear porque o surgimento do EON requer um tempo da

ordem do tempo de relaxação, ao passo que o desacoplamento de um núcleo é instantâneo . Portanto, para a obtenção do espectro desacoplado sem o EON , o desacoplador é ligado somente durante a aquisição do espectro. A Fig.3.4 ilustra a sequência de pulsos para o desacoplamento de um núcleo sem o efeito Overhauser nuclear.

Para cada amostra analisada, registraram-se três pares de espectros com e sem o EON, adquiridos alternadamente. Uma atenção especial deve ser tomada na escolha do intervalo de tempo de espera (D) entre cada sequência, para permitir que as populações dos níveis de energia dos spins volte ao estado de equilíbrio. O intervalo de tempo necessário para satisfazer essa condição é aproximadamente 10 vezes o maior tempo de relaxação da amostra analisada, o que resultou num tempo total de uso do espectrômetro para cada análise de 5 a 8 horas, dependendo do tempo de relaxação da amostra .

A altura do sinal de RMN é muito sensível à variação da homogeneidade do campo magnético. As medidas de área do sinal de RMN seriam portanto uma maneira mais precisa do que as medidas de altura do sinal para se calcular os valores de T_1 e $\eta(^{13}\text{C})$. Contudo, como se tinha um número grande de amostras , seria inviável trabalhar-se corriqueiramente com as medidas de área. Assim, analisaram-se algumas amostras pelos dois métodos, e como foi observada uma concordância razoável entre os dois métodos de análise, usou-se a altura dos sinais de RMN como a medida usual.

A Tabela 3.4 mostra alguns dados do $\eta(^{13}\text{C})$ calculados utilizando-se os dois métodos para os benzenos monossustituídos nas soluções micelares.

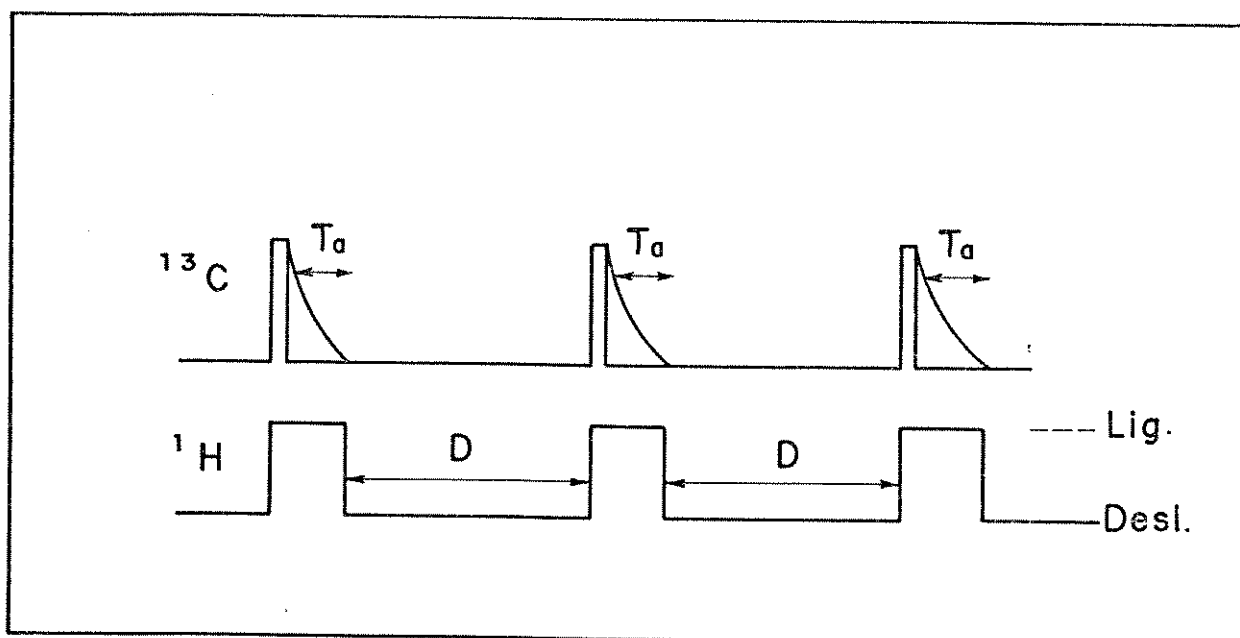


Fig. 3.4. Controle da sequência de desacoplamento de um núcleo sem efeito Overhauser nuclear.

Tabela 3.4. Fator Overhauser nuclear($\eta(^{13}\text{C})$) obtido através das medidas da altura e da área .

	$\eta(^{13}\text{C})$					
	Altura			Área		
	C_p	C_o	C_m	C_p	C_o	C_m
SOL. AQUOSA						
Benzoato de sódio	1,8	2,0	2,0	1,9	2,0	2,0
SOL. MICELAR*						
HTACl/AN-Cl(3:1)	1,6	2,0	2,0	1,4	2,1	2,2
DSS/Na-BS/DEC.	1,3	2,1	2,1	1,3	1,8	1,8

* HTACl) cloreto de hexadeciltrimetilamônio; AN-CL) cloreto de anilínio; DSS) decilsulfato de sódio; Na-BS) benzenossulfonato de sódio; DEC.) decanol.

As medidas de área foram feitas usando-se um planímetro da marca Hruden. O manuseio do instrumento é simples, o traçador de pontos é deslocado ao redor da periferia da figura e a medida da área é lida diretamente no instrumento. Para cada amostra, foram determinadas três medidas de área para os sinais de RMN dos carbonos *para*, *orto* e *meta* tanto nos espectros registrados com o efeito Overhauser nuclear quanto nos sem EON.

III-3d) Análise do espectro de ^1H de uma mesofase

O espectro de ^1H experimental de um soluto em uma solução micelar anisotrópica (mesofase) está ilustrado na Fig.3.5.

A mesofase é formada por dodecanoato de potássio/benzenossulfonato de hexadeciltrimetilamônio/cloreto de potássio/água com 59,94% de moles do ion benzenossulfonato por moles totais de tensoativo. A Fig.3.5 também ilustra a escolha das coordenadas cartesianas e a numeração de spins para o ion benzenossulfonato usadas neste estudo.

Os prótons *ortho* e *meta* dão origem aos multipletes a campos alto e baixo e o *para* ao multiplete central. A separação entre os multipletes dos campos alto e baixo é aproximadamente igual a três meios do acoplamento dipolar $D_{12} = D_{45}$. Os solutos analisados são sistemas tipicamente $\text{AA}'\text{BB}'\text{C}$.¹²² Por isso não é possível medir os outros D_{ij} ($D_{13} = D_{35}$, $D_{14} = D_{25}$, $D_{23} = D_{34}$, D_{15} e D_{24}) diretamente do espectro experimental. A análise do espectro só pode ser feita através de métodos computacionais. Assim, a partir do Hamiltoniano e das funções de spins, pode-se calcular um espectro em função das frequências e alturas dos sinais da RMN. Usou-se para o cálculo computacional o programa UEAIRT.¹²³ Ele controla as funções de spins e calcula o espectro a partir dos valores fornecidos de deslocamentos químicos (σ_i), acoplamentos indiretos (J_{ij}) e acoplamentos diretos (D_{ij}).

Os dados de acoplamentos indiretos podem ser obtidos das soluções isotrópicas como uma primeira aproximação. Os dados de acoplamentos diretos são os parâmetros mais difíceis de serem estimados. É necessário tentar vários conjuntos de acoplamentos, e esse procedimento é muito trabalhoso quando se tem um grande número de D_{ij} . Uma outra maneira possível para se estimar o

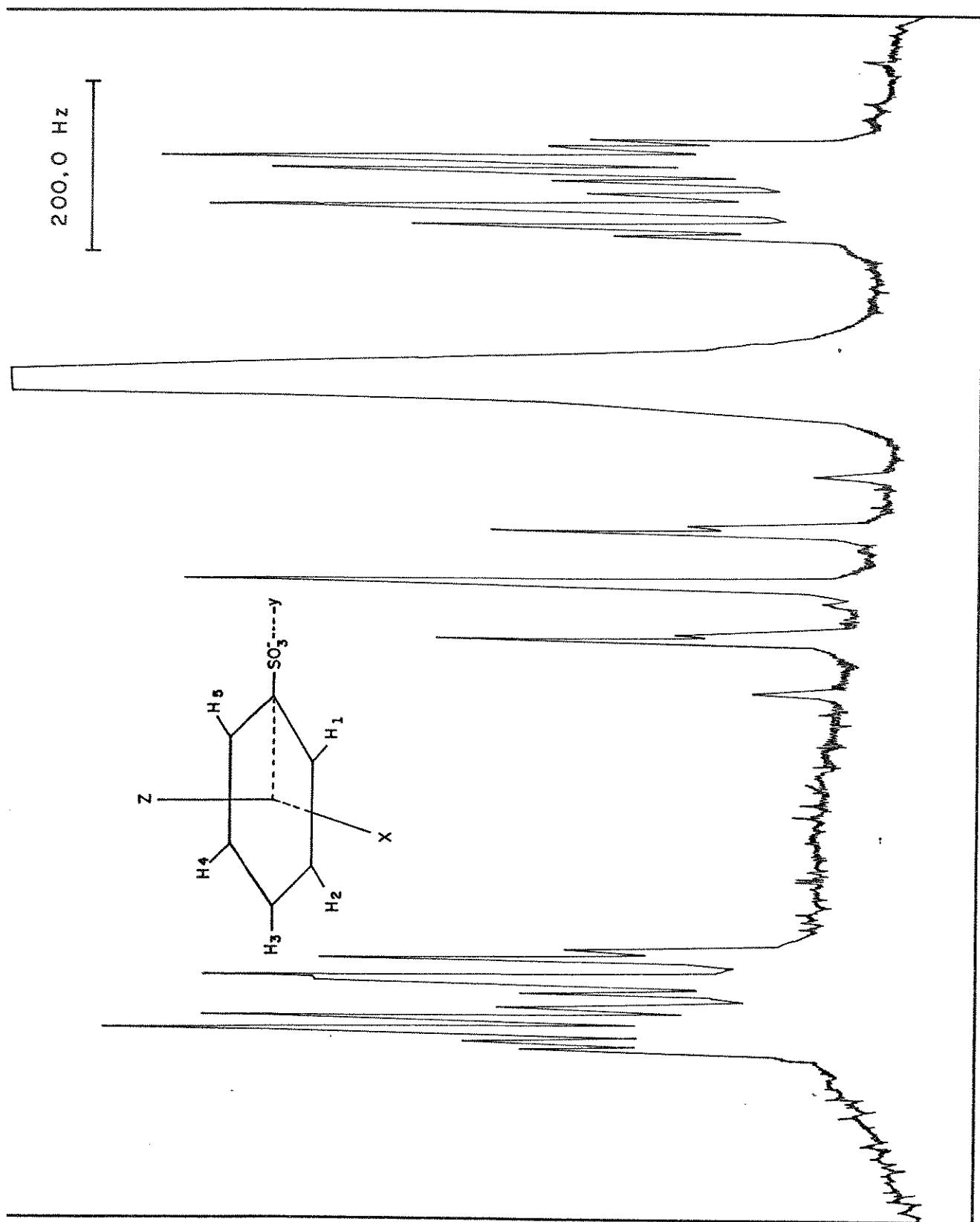


Fig. 3.5 Espectro de próton da mesofase dodecanoato de potássio/benzenossulfonato de hexadeciltrimetilamônio/cloreto de potássio/água.

conjunto de acoplamentos diretos, e que foi utilizada neste estudo, é variar os graus de ordem assumindo-se a estrutura do soluto.

Depois de encontrados os valores de D_{ij} e de σ_i , é possível determinar um espectro calculado que se aproxima do espectro experimental, estes parâmetros podem ser refinados através de um cálculo iterativo. O programa ajusta os parâmetros para minimizar o quadrado das diferenças entre as frequências das transições calculadas e experimentais. O sistema AA'BB'C apresenta 54 transições possíveis e, dependendo dos valores relativos dos deslocamentos químicos e acoplamentos indiretos, várias dessas transições resultam em intensidades desprezíveis ou degeneradas. Nesta etapa, é necessário identificar e atribuir as frequências dos picos no espectro experimental às transições calculadas. Um erro nas atribuições causará num grande erro no cálculo iterativo. A concordância entre as intensidades dos sinais de RMN calculados e experimentais é um outro critério para confirmação da análise.

Em alguns casos, é possível determinar $\langle D_{15} + D_{24} \rangle$ com precisão, mas sua separação é muito imprecisa. Nesses casos considerou-se que $D_{15} = D_{24}$. A determinação da estrutura de vários benzenos monossustituídos mostra que essa aproximação é válida.^{124,125}

III-3e) Medidas de viscosidade

Inicialmente, determinaram-se as densidades das soluções micelares e das soluções aquosas de glicerol usando-se um picnômetro de aproximadamente 1 ml. A densidade do glicerol padrão determinada pelo densímetro DMA-602 correspondeu a uma concentração de 95% de glicerol. As viscosidades relativas das

soluções micelares e das soluções aquosas do glicerol foram obtidas a partir das medidas de tempo de escoamento em viscosímetros de Ostwald, tipo Cannon-Fenske¹¹¹ de três diâmetros diferentes. O procedimento da técnica é a seguinte: o viscosímetro é colocado verticalmente em um banho termostatizado. As soluções preparadas são transferidas para o viscosímetro e mantidas em repouso por aproximadamente 10 minutos. As soluções são aspiradas com a pressão da trompa de água, acima da marca de referência superior do viscosímetro e o tempo de escoamento é obtido pela passagem entre as duas marcas. Para cada solução são feitas três medidas de escoamento nas temperaturas de 30, 60 e 80 °C. Assim, a partir das medidas de densidade e de tempo de escoamento calculam-se as viscosidades relativas das soluções micelares através da relação:

$$\frac{\eta_m}{\eta_g} = \frac{d_m \cdot t_m}{d_g \cdot t_g} \quad \text{Eq.27}$$

onde os subscritos m e g representam a solução micelar e a solução aquosa de glicerol, respectivamente.

CAPÍTULO IV
RESULTADOS

CAPÍTULO IV - RESULTADOS

Este capítulo apresenta os resultados das medidas experimentais de tempo de relaxação (T_1), do fator Overhauser nuclear ($\eta(^{13}\text{C})$) e dos graus de ordem ($S_{\alpha\beta}$). Ao todo analisaram-se três solutos, os íons, benzenossulfonato, benzoato e anilínio introduzidos nas soluções micelares aquosas, formadas tanto por tensoativos catiónicos quanto aniônicos.

4-a) Íon Benzenossulfonato

As composições (% mol) dos sistemas analisados com o íon benzenossulfonato encontram-se na Tabela 3.1. O ideal teria sido fazer as medidas de tempo de relaxação nas mesmas soluções anisotrópicas nas quais foram determinados os graus de ordem. Contudo, devido às dificuldades de desacoplar os prótons cujas ressonâncias se distribuem numa grande faixa por causa da presença dos acoplamentos dipolares, foi necessário ajustar a quantidade de água e trabalhar com as soluções isotrópicas, mas com concentrações o mais próximo possível às soluções anisotrópicas. Portanto, uma comparação entre os dados obtidos com as soluções micelares e as mesofases é adequada, já que a transição nemática-isotrópica envolve, numa primeira aproximação, apenas uma perda da ordem orientacional. Outro motivo para se trabalhar com soluções isotrópicas é que a alta concentração do soluto, necessária para obter um espectro de ^{13}C , não permite formar uma mesofase nemática.

A mesofase benzenossulfonato de hexadeciltrimetilamônio (26,52%)/ dodecanoato de potássio (10,65%)/ cloreto de potássio (3,59%)/ água (56,23 % em peso) foi previamente caracterizada como nemática Nd.¹⁰⁸ Para obter-se a respectiva solução micelar isotrópica, acrescentou-se a estas mesofases uma quantidade de água necessária apenas para ocorrer a transição. Uma outra solução micelar isotrópica foi preparada usando-se somente o tensoativo benzenossulfonato de hexadeciltrimetilamônio. Para essa preparação, substituiu-se totalmente o dodecanoato de potássio pelo benzenossulfonato de hexadeciltrimetilamônio mas manteve-se constante o número total de moles.

A mesofase benzenossulfonato de tetradeciltrimetilamônio (42,87%) /sulfato de sódio (3,06%) /água (54,07% em peso) é caracterizada como nemática Nd.¹⁰⁹ Para se obter a respectiva solução micelar isotrópica, ajustou-se a concentração de água necessária para ocorrer a transição.

A mesofase decilamônio (39,55%)/ cloreto de sódio (4,5%)/ água (55,93% em peso) é classificada como nemática Nd.¹²⁷ Substituiu-se o tensoativo cloreto de decilamônio por benzenossulfonato de deciltrimetilamônio mantendo-se constante o número total de moles. Em seguida, acrescentou-se água para obter a solução micelar isotrópica.

Preparou-se outra solução anisotrópica com o tensoativo cloreto de decilamônio. A esta adicionou-se benzenossulfonato de sódio numa razão [soluto]/[tensoativo] de 0,33 e, em seguida, acrescentou-se água necessária para induzir a transição à solução isotrópica. Uma observação que se pode destacar é que o tensoativo benzenossulfonato de decilamônio não forma mesofases nemáticas.

A mesofase dodecanoato de potássio (30,0%)/ cloreto de

potássio (4,0%)/ água (44,8 % peso) foi previamente caracterizada como nemática Nc.¹¹⁸ A adição de decanol a essa mesofase resulta numa mesofase nemática Nd. Acrescentou-se a ambos os tipos de mesofase benzenossulfonato de potássio a uma razão [soluto]/[tensoativo] de 0,33 e água suficiente para ocorrer a transição à solução isotrópica.

A mesofase decilsulfato de sódio (49,2%)/ sulfato de sódio (5,63%)/ água (45,0% em peso), é classificada como nemática Nc.¹¹⁸ A adição de decanol formou uma mesofase nemática Nd. Introduziu-se a ambos os tipos de soluções benzenossulfonato de sódio numa razão [soluto]/[tensoativo] de 0,33, por fim, acrescentou-se água suficiente para ocorrer a transição.

Os dados da análise de RMN do íon benzenossulfonato estão apresentados nas Tabelas 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4. Na Tabela 4.1 encontram-se os dados do fator Overhauser nuclear ($\eta(^{13}\text{C})$), e a Tabela 4.2 apresenta os dados de tempo de relaxação (T_1) para carbonos *para*, *orto* e *meta* do íon benzenossulfonato, a razão entre eles, $T_1^{o,m}/T_1^p$ e a anisotropia de difusão rotacional (σ), calculada assumindo-se uma simetria cilíndrica. Analisando-se essa tabela, nota-se que a magnitude de T_1 nas soluções micelares é menor do que os valores em solução aquosa simples. Portanto, em soluções micelares, qualquer movimento responsável pela relaxação do spin torna-se mais lento. Este comportamento é esperado em vista da maior viscosidade das soluções micelares, mas não há uma correlação com a viscosidade macroscópica. Por exemplo, a solução de brometo de hexadeciltrimetilamônio (B) é visivelmente mais viscosa do que as outras soluções catiônicas, mas os valores de $T_1^{o,m}$ e T_1^p estão na mesma faixa das outras soluções catiônicas.

A magnitude de T_1 depende da micro viscosidade do meio e portanto é sensível à variação da temperatura e da composição da solução. Por outro lado, a razão entre os tempos de relaxação reflete a anisotropia da difusão rotacional que é sensível às

interações intermoleculares que envolvem o soluto. Com dois valores de T_1 (um do carbono *para* e outro dos carbonos *orto* e *meta*), não é possível determinar as três constantes de difusão rotacional necessárias para caracterizar a difusão rotacional do soluto. A aproximação da simetria cilíndrica para os benzenos monossustituídos é útil mas não é muito realística. Entretanto, a razão $T_1^{o,m}/T_1^p$ é uma medida quantitativa da anisotropia. Assim procurou-se representar os resultados relacionando-se a razão $T_1^{o,m}/T_1^p$ com a concentração do soluto. A Fig. 4.2 ilustra essa relação para o íon benzenossulfonato. A reta representa a solução aquosa não micelar de benzenossulfonato de sódio/água. As soluções micelares formadas por tensoativos catiônicos estão representadas pelas letras B,C,D,E,F e G e as soluções micelares formadas por tensoativos aniônicos pelas letras H e I. A primeira observação desta figura é que o íon benzenossulfonato se comporta diferentemente nos dois tipos de soluções e a segunda, que a razão $T_1^{o,m}/T_1^p$ do íon benzenossulfonato nas soluções catiônicas se aproxima mais da razão do íon em uma solução aquosa simples (representada pela reta), indicando que nas soluções catiônicas o íon não apresenta uma interação específica com a micela. Uma exceção é a solução formada pelo tensoativo catiônico cloreto de decilamônio (G). Com o objetivo de verificar se a distribuição das soluções catiônicas em torno da reta pode ser efeito da quantidade de água, analisaram-se duas soluções com quantidades bem maiores de água, a solução D-2 contendo 30% a mais de água em relação a D-1 e a E-2 contendo 20% a mais de água do que a E-1. Nota-se que o comportamento do íon benzenossulfonato na solução E-2 praticamente não muda em relação a E-1. Na solução D-2 varia um pouco, tendendo a se aproximar do comportamento em solução aquosa simples (representada pela reta), já que esta solução contém uma quantidade muito grande de água.

A Tabela 4.3 apresenta o efeito da temperatura nos tempos de relaxação e na viscosidade das soluções micelares com o íon benzenossulfonato. Analisaram-se os dados a 30°, 60° e 80°C para

as seguintes soluções: a solução aquosa simples, a solução formada com o tensoativo catiônico benzenossulfonato de hexadeciltrimetilamônio (HTA-BS), a solução aniônica formada com o tensoativo dodecanoato de potássio (DK) e, por último, a solução formada com a mistura do benzenossulfonato de hexadeciltrimetilamônio e dodecanoato de potássio (HTA-BS/DK). Como é esperado, os tempos de relaxação do carbono *para* e dos carbonos *orto* e *meta* do íon benzenossulfonato aumentam com a temperatura, indicando que os movimentos responsáveis pela relaxação desses carbonos tornam-se mais rápidos. Todavia, observa-se que os tempos de relaxação do carbono *para* e dos carbonos *orto* e *meta* não são influenciados da mesma maneira.

Na Tabela 4.4 encontram-se os dados de graus de ordem para o íon benzenossulfonato nas mesofases nemáticas. O sistema de coordenadas cartesianas usado neste estudo está definido na Fig. 4.1. S_{yy} é o grau de ordem do eixo de simetria, S_{xx} e S_{zz} são os graus de ordem dos eixos perpendiculares a esse. Nesta Tabela, apresenta-se o valor de S_{yy} , que é o maior grau de ordem e a razão entre eles, $(S_{xx} - S_{zz})/S_{yy}$. Tem-se interesse pela análise da razão porque o valor absoluto dos graus de ordem é muito sensível à quantidade de água, enquanto a razão se mantém quase constante, quando se varia somente a quantidade de água.

TABELA 4.1. Fator Overhauser nuclear $\langle \eta(^{13}\text{C}) \rangle$ para o ion benzenossulfonato

	$\eta(^{13}\text{C})$		
	Q(para)	Q(orto)	Q(meta)
A- Sol. Aquosa	2,1	2,0	2,0
SOLUÇÃO MICELAR*			
(tens. catiônico)			
B- HTA-BS	1,0	2,0	2,0
C- HTA-BS/DK	1,4	1,7	1,8
D-1 TTA-BS	0,90	1,9	2,0
E-1 DTA-BS	1,5	2,1	2,0
F- DAC/DTA-BS	1,6	1,9	1,9
G- DAC	1,6	1,9	2,1
(tens. aniônico)			
H- DK	1,5	1,9	2,0
I- DSS	1,5	1,7	1,8
J- DK/DEC.	1,4	2,0	2,0
L- DSS/DEC.	1,3	1,8	1,8

* HTA-BS) benzenossulfonato de hexadeciltrimetilamônio; TTA-BS) benzenossulfonato de tetradeciltrimetilamônio; DTA-BS) benzenossulfonato de deciltrimetilamônio; DAC) cloreto de decilamônio; DSS) decilsulfato de sódio; DK) dodecanoato de potássio; DEC.) decanol.

TABELA 4.2. Tempo de relaxação (s) dos carbonos *para*, *orto* e *meta* do ion benzenossulfonato, a razão entre eles $T_1^{o,m}/T_1^p$ e a anisotropia de difusão rotacional (σ), assumindo-se uma simetria cilíndrica.

TEMPO DE RELAXAÇÃO					
	T_1^p	T_1^o	T_1^m	$T_1^{o,m}/T_1^p$	σ
A-1 Sol. Aquosa (2,6%mol)	2,9	5,8	6,3	2,1	5
A-2 " (3,5%mol)	2,5	5,4	5,4	2,2	5
A-3 " (4,3%mol)	2,2	5,0	5,1	2,3	5
SOLUÇÃO MICELAR*					
(tens. catiônico)					
B- TTA-BS (1)	0,37	1,0	0,91	2,6	6
C- HTA-BS/DK (0,8)	0,57	0,95	0,98	1,7	3
D-1 TTA-BS (1)	0,21	0,70	0,76	3,5	11
D-2 TTA-BS (1)	0,34	0,70	0,75	2,2	5
E-1 DTA-BS (1)	0,34	1,0	1,1	3,1	10
E-2 DTA-BS (1)	0,46	1,5	1,5	3,3	9
F- DAC/DTA-BS (0,26)	0,35	1,2	1,1	3,3	9
G- DAC (0,33)	0,25	1,4	1,4	5,6	20
(tens. aniônico)					
H- DK (0,33)	0,38	2,6	2,8	7,1	27
I- DSS (0,33)	0,57	3,2	3,6	6,0	22
J- DK/DEC. (0,30)	0,65	3,3	3,6	5,3	18
L- DSS/DEC (0,27)	0,37	1,5	2,0	4,7	16

* HTA-BS) benzenossulfonato de hexadeciltrimetilamônio; TTA-BS) benzenossulfonato de tetradeciltrimetilamônio; DTA-BS) benzenossulfonato de deciltrimetilamônio; DAC) cloreto de decilamônio; DSS) decilsulfato de sódio; DK) dodecanoato de potássio; DEC.) decanol.

O número entre parênteses indica a relação [benzenossulfonato]/[tensoativo].

TABELA 4.3. Tempo de relaxação (T_1)(s), anisotropia de difusão rotacional (σ) e viscosidade (η)(cP) a diferentes temperaturas.

	T (°C)		
	30	60	80
	Sol. Aquosa		
T_1^P	2,5	4,5	6,7
$T_1^{\sigma, m}$	5,4	9,4	12,3
$T_1^{\sigma, m} / T_1^P$	2,2	2,1	1,8
σ	5	5	5
η	1,25	0,670	0,452
	SOLUÇÃO MICELAR*		
	HTA-BS		
T_1^P	0,37	0,43	0,75
$T_1^{\sigma, m}$	0,95	1,7	4,3
$T_1^{\sigma, m} / T_1^P$	2,6	4,0	5,7
σ	2	12	21
η	$10,0 \pm 1 \times 10^3$	$9,0 \pm 1 \times 10^2$	$2,0 \pm 0,2 \times 10^2$
	DK		
T_1^P	0,38	1,0	1,9
$T_1^{\sigma, m}$	2,7	5,8	9,2
$T_1^{\sigma, m} / T_1^P$	7,1	5,1	4,8
σ	27	18	16
η	6,56	5,21	4,44

continua...

...continuação da Tabela 4.3.

	T °C		
	30	60	80
	SOLUÇÃO MICELAR* HTA-BS/DK		
T_1^P	0,57	0,49	0,77
$T_1^{O,m}$	0,97	2,8	5,4
$T_1^{O,m}/T_1^P$	1,7	5,7	7,0
σ	3	20	27

* HTA-BS) benzenossulfonato de hexadeciltrimetilamônio; DK) dodecanoato de potássio;

TABELA 4.4. Graus de Ordem do ion benzenossulfonato nas mesofases nemáticas.^a

MESOFASE [*]	TIPO	S_{yy}	$(S_{xx} - S_{zz})/S_{yy}$ [#]
(tens. catiônico)			
HTA-BS/DK(1,5:1)	Nc	-0,096	0,60
DAC/DTA-BS(2,3:1)	Nd	0,227	0,70
TTAB	Nd	0,170	0,72
TTA-BS	Nc	-0,104	0,85
TTAB/TTA-BS/DEC.(4:1)	Nd	0,131	0,72
DTA-BS	Nd	0,100	0,91
(tens. aniônico)			
DSS	Nc	-0,094	0,12
DSS/DEC.	Nd	0,069	0,13
DK/HTA-BS(9:1)	Nc	-0,092	0,18
DK	Nc	-0,090	0,10

a- A.R. Custodio, Tese de Mestrado - Unicamp - 1984.

* DSS) decilsulfato de sódio; DK) dodecanoato de potássio; DAC) cloreto de decilamônio; DTA-BS) benzenossulfonato de deciltrimetilamônio; TTAB) brometo de tetradeciltrimetilamônio; TTA-BS) benzenossulfonato de tetradeciltrimetilamônio; HTA-BS) benzenossulfonato de hexadeciltrimetilamônio; DEC.) decanol.

O sistema de coordenadas cartesianas está definido na Fig. 4.1

Nc e Nd indicam se a micela tem a forma cilíndrica ou de disco, respectivamente.

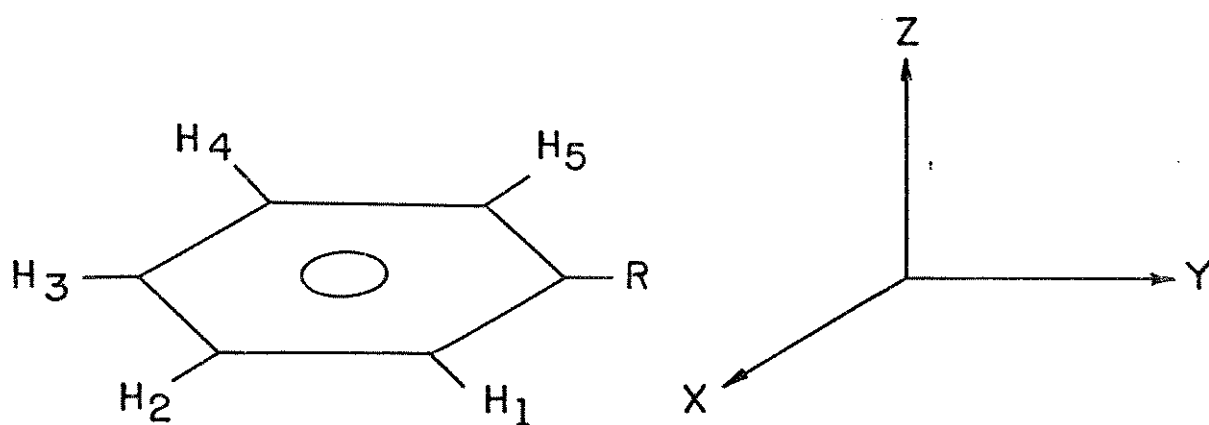


Fig. 4.1 Escolha das coordenadas cartesianas e a numeração do spin para benzenos monossustituídos.

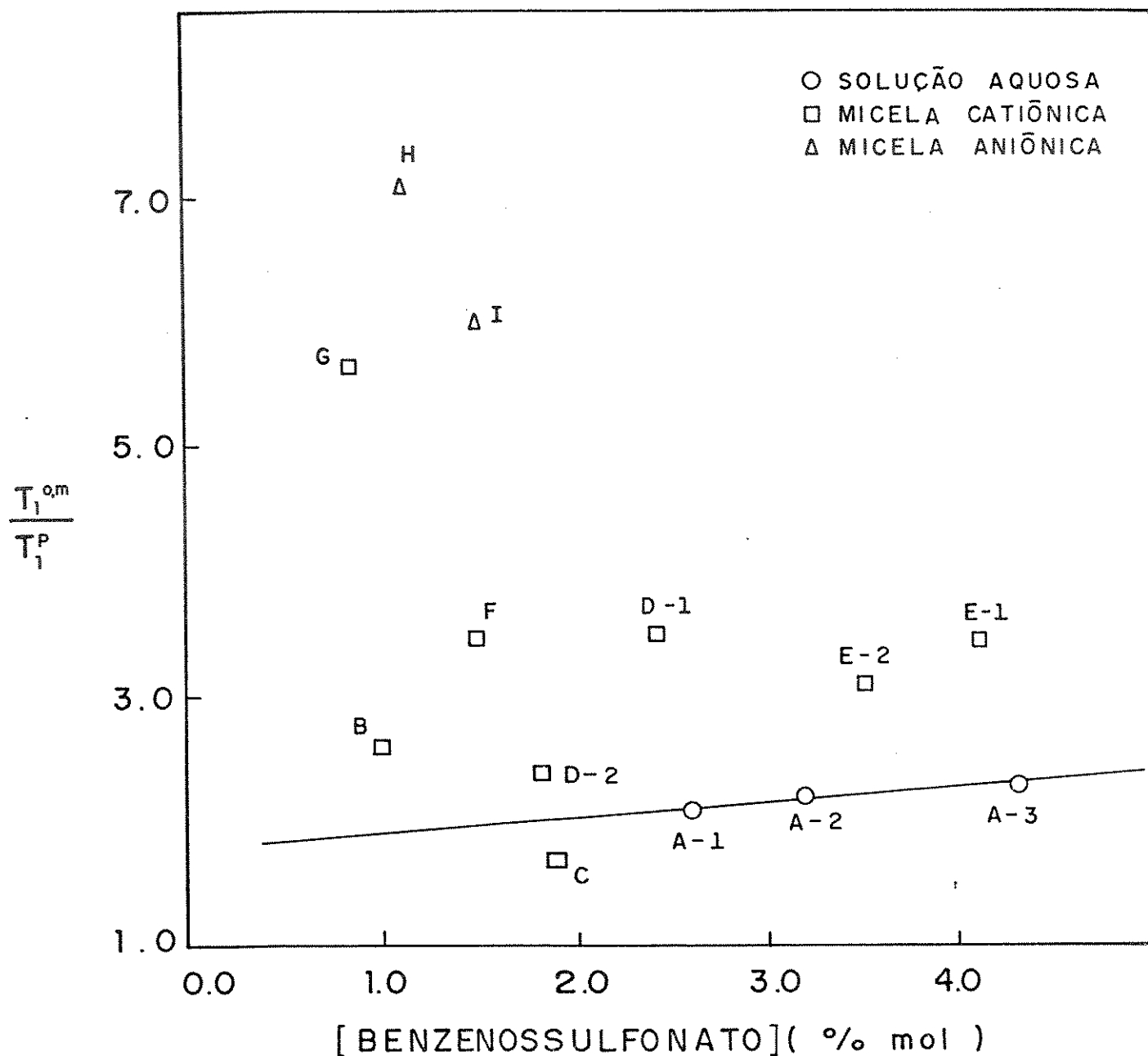


Fig. 4.2. Razão dos tempos de relaxação ($T_1^{o,m}/T_1^P$) de ^{13}C do íon benzenossulfonato em função da concentração do íon (% mol). As letras representam : A) sol. aquosa não micelar, B) hexadeciltrimetilamônio, C) hexadeciltrimetilamônio + dodecanoato, D) tetradeciltrimetilamônio, E) deciltrimetilamônio, F) decilamônio + deciltrimetilamônio, G) decilamônio, H) dodecanoato, I) decilsulfato. As amostras estão descritas na Tabela 3.1 .

4-b) Íon Benzoato

Um segundo íon, com estrutura similar e mesma carga elétrica do íon benzenossulfonato, foi analisado. As composições (% mol) das soluções micelares isotrópicas formadas com o íon benzoato encontram-se na Tabela 3.2 .

Não foi possível medir o tempo de relaxação do carbono *para* do íon benzoato nas soluções micelares formadas com os tensoativos catiónicos brometo de hexadeciltrimetilamônio e brometo de tetradeciltrimetilamônio , uma vez que o sinal de RMN de ^{13}C do carbono *orto* sobrepõe o sinal do carbono *para*. Contudo, ainda pode-se estudar o comportamento deste íon nas soluções aniônicas formadas pelos tensoativos dodecanoato de potássio e decilsulfato de sódio.

As soluções micelares isotrópicas formadas pelos tensoativos aniônicos foram obtidas da seguintes forma: a mesofase dodecanoato de potássio/ cloreto de potássio/ água, foi previamente caracterizada como nemática Nc. A adição de decanol a esta mesofase resulta numa mesofase nemática Nd. Acrescentou-se a ambos os tipos de soluções benzoato de potássio a uma razão [soluto]/[tensoativo] de 0,33. Para obter-se as soluções micelares isotrópicas, adicionou-se água necessária para ocorrer a transição à solução isotrópica.

A mesofase decilsulfato de sódio/ sulfato de sódio/ água foi previamente caracterizada como nemática Nc. A adição de decanol formou uma mesofase nemática Nd. Introduziu-se em ambas as mesofases benzoato de sódio numa razão [soluto]/[tensoativo] de 0,33 . Por fim, acrescentou-se água suficiente para ocorrer a

transição.

Como os tempos de relaxação do íon benzoato mostraram uma grande dependência da concentração, resolveu-se fazer uma análise em função da razão soluto/tenssoativo para se ter uma idéia mais completa do comportamento do íon benzoato. Variou-se a concentração do soluto numa faixa de [soluto]/[tenssoativo] de 0.28 a 0.33 que permitiu o registro do espectro de ^{13}C tanto para as soluções formadas com dodecanoato de potássio quanto as formadas por decilsulfato de sódio. Nas soluções em que o decanol estava presente, este foi incluído na concentração total do tenssoativo.

Os dados da análise de RMN do íon benzoato estão apresentados nas Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7. Na Tabela 4.5 encontram-se os valores do fator Overhauser nuclear ($\eta(^{13}\text{C})$) para os carbonos *para*, *orto* e *meta*, na Tabela 4.6 encontram-se os valores de tempo de relaxação (T_1) para cada carbono, a razão entre eles $T_1^{o,m}/T_1^p$ e a anisotropia de difusão rotacional(σ) calculada assumindo-se uma simetria cilíndrica, e na Fig. 4.2 observa-se a relação entre a razão $T_1^{o,m}/T_1^p$ e a concentração do íon benzoato (% mol). Nesta Figura, a reta representa as soluções não micelares de benzoato de sódio/água, a letra B representa a solução micelar formada com o tenssoativo aniônico dodecanoato de potássio e a letra C a solução micelar aniônica formada com o tenssoativo aniônico decilsulfato de sódio. Na Tabela 4.7 encontram-se os dados de graus de ordem para o íon benzoato nas mesofases nemáticas. O sistema de coordenadas cartesianas usado neste estudo está definido na Fig. 4.1.

TABELA 4.5. Fator Overhauser nuclear ($\eta(^{13}\text{C})$) ($\pm 0,2$) para o ion benzoato.

	$\eta(^{13}\text{C})$		
	C(para)	C(orto)	C(meta)
A-1 Sol. Aquosa	2,1	2,2	2,1
A-2 "	1,8	2,0	2,0
SOLUÇÃO MICELAR [#]			
(tens. aniônico)			
B-1 DK	1,6	2,1	1,9
B-2 "	1,3	1,8	1,8
C-1 DSS	1,0	1,9	1,8
C-2 "	1,3	2,0	1,7
C-3 "	1,4	1,8	1,7
D-1 DK/DEC.	1,6	2,2	2,3
E-1 DSS/DEC.	1,2	1,8	1,9

DK) dodecanoato de potássio , DSS) decilsulfato de sódio,

DEC.) decanol .

TABELA 4.6. Tempo de relaxação $\langle T_1 \rangle$ (s) dos carbonos para, orto e meta do ion benzoato, a razão entre eles $T_1^{o,m}/T_1^p$ e a anisotropia de difusão rotacional(σ),assumindo-se uma simetria cilíndrica.

		TEMPO DE RELAXAÇÃO				
		T_1^p	T_1^o	T_1^m	$T_1^{o,m}/T_1^p$	σ
A-1	Sol. Aquosa (2,0%mol)	1,9	3,3	3,6	1,8	3
A-2	" (1,4%mol)	2,2	4,1	4,0	1,8	3
SOLUÇÃO MICELAR [#]						
(tens. aniônico)						
B-1	DK (0,33)	0,55	2,1	2,1	3,8	12
B-2	DK (0,28)	0,42	2,2	2,2	5,2	18
C-1	DSS (0,33)	0,38	0,66	0,66	1,7	3
C-2	DSS (0,30)	0,25	0,83	0,83	3,3	9
C-3	DSS (0,25)	0,25	1,0	0,93	3,9	12
D-1	DK/DEC. (0,30)	0,56	2,0	1,9	3,5	10
E-1	DSS/DEC. (0,27)	0,42	1,1	1,1	2,6	7

DK) dodecanoato de potássio , DSS) decilsulfato de sódio,
DEC.) decanol .

O número entre parênteses indica a razão
[benzoato]/[tensoativo].

TABELA 4.7. Graus de ordem do ion benzoato nas mesofases nemática.^a

MESOFASE*	TIPO	S_{yy}	$(S_{xx} - S_{zz})/S_{yy}^{\#}$
(tens. catiônico)			
TTAB	Nc	-0,143	0,60
TTAB/DEC.	Nd	0,204	0,35
DAC	Nd	0,250	0,63
(tens. aniônico)			
DK	Nc	-0,087	0,18
DK/DEC.	Nd	0,071	0,14
DSS/DEC.	Nd	0,065	0,23

a- F.Y. Fujiwara, a ser publicado

* DK) dodecanoato de potássio ; DSS) decilsulfato de sódio ;
TTAB) brometo de tetradeciltrimetilamônio ; DEC.) decanol.

O sistema de coordenadas cartesianas está definido na Fig. 4.1.

Nc e Nd indicam se a micela tem a forma cilíndrica ou de disco, respectivamente.

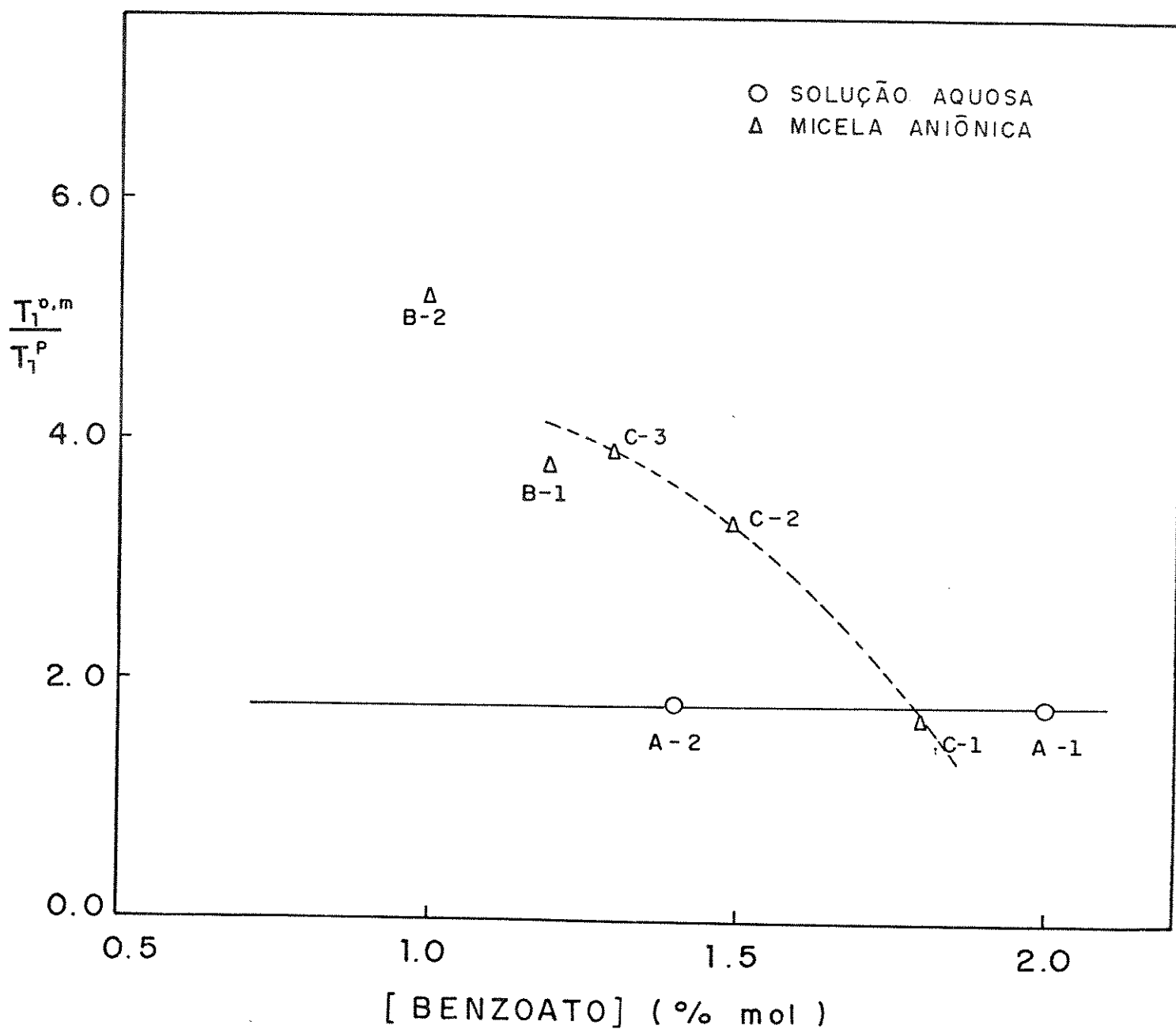


Fig. 4.3. Razão dos tempos de relaxação ($T_1^{o,m}/T_1^p$) de ^{13}C do ion benzoato em função da concentração do ion (% mol). As letras representam: A) sol. aquosa não micelar, B) dodecanoato, C) decilsulfato. As amostras estão descritas na Tabela 3.2.

4-c) Íon Anilínio

Para completar este estudo, resolveu-se analisar mais um soluto . Desta vez, escolheu-se um íon com a estrutura similar mas com carga elétrica oposta ao íon benzenossulfonato. As composições (% mol) das soluções micelares isotrópicas analisadas com o íon anilínio encontram-se na Tabela 3.3 .

Prepararam-se duas soluções micelares isotrópicas, formadas com o tensoativo brometo de tetradeciltrimetilamônio. Em uma delas o cloreto de anilínio foi introduzido com uma razão [soluto]/[tensoativo] de 0,28 e na outra com uma razão de 0,33. Na solução micelar isotrópica formada com o tensoativo cloreto de hexadeciltrimetilamônio, acrescentou-se o cloreto de anilínio numa razão [soluto]/[tensoativo] de 0,33 .

A mesofase cloreto de decilamônio (39,55%)/ cloreto de sódio (4,5%)/ água (55,93 % em peso) foi inicialmente caracterizada como Nd¹²⁷. Eliminou-se o cloreto de sódio e introduziu-se o cloreto de anilínio numa razão [soluto]/[tensoativo] de 0,33. Para obter-se uma solução micelar isotrópica adicionou-se água suficiente para passar à fase isotrópica.

A mesofase decilsulfato de sódio (49,2%)/ sulfato de sódio (5,63%)/ água (45,0% em peso) foi caracterizada como nemática Nc.¹¹⁹ Obteveram-se três soluções isotrópicas introduzindo-se o cloreto de anilínio numa razão [soluto]/[tensoativo] de 0,33 , 0,31 e 0,30.

Por último, para completar essa série de amostras com o

ion anilínio, preparou-se uma solução micelar isotrópica a partir da mesofase formada com a mistura dos tensoativos decilsulfato de sódio e decilsulfato de anilínio, caracterizada como nemática Nd.⁹² Obteveram-se duas soluções, uma com a razão [anilínio]/[decilsulfato] de 0,33 e a outra com a razão de 0,47. A solução formada com 100% do tensoativo decilsulfato de anilínio não forma mesofase nemática.

Não foi possível analisar a solução, formada pelo tensoativo aniônico dodecanoato de potássio com o ion anilínio, uma vez que não se formou uma mesofase nemática na faixa de concentração do ion necessária para se obter um espectro do ¹³C.

Os dados de RMN para o ion anilínio estão apresentados nas Tabelas 4.8, 4.9 e 4.10. Na Tabela 4.8 encontram-se os dados do fator Overhauser nuclear (η^{13C}) para os carbonos *para*, *orto* e *meta*, na Tabela 4.9 estão os dados de tempo de relaxação (T_1) para esses três carbonos, a razão entre eles $T_1^{o,m}/T_1^p$, e a anisotropia de difusão rotacional (σ) calculada assumindo-se uma simetria cilíndrica, e a Fig 4.3 ilustra a razão $T_1^{o,m}/T_1^p$ em função da concentração do ion anilínio (% mol). A reta representa as soluções não micelares formadas por cloreto de anilínio e água. Nesta figura a letra B representa a solução catiônica formada com o tensoativo cloreto de hexadeciltrimetilamônio, a letra C representa a solução formada com o tensoativo brometo de tetradeciltrimetilamônio, a letra D indica a solução formada com cloreto de deciltrimetilamônio e as letras E e F representam as soluções aniônicas formadas com o tensoativo decilsulfato de sódio e a mistura dos tensoativos decilsulfato de sódio e decilsulfato de anilínio, respectivamente. A Tabela 4.10 apresenta os dados de graus de ordem para o ion anilínio nas mesofases nemáticas. O sistema de coordenadas cartesianas usado neste estudo está definido na Fig. 4.1.

TABELA 4.8. Fator Overhauser nuclear ($\eta(^{13}\text{C})$) ($\pm 0,2$) para o ion anilínio.

		$\eta(^{13}\text{C})$		
		C(para)	C(orto)	C(meta)
A-1	Sol. Aquosa	2,5	-	2,1
A-2	"	2,2	-	2,1
SOLUÇÃO MICELAR [#]				
(tens. catiônico)				
B-1	HTACl	1,6	2,0	2,2
C-1	TTAB	1,4	2,0	1,9
C-2	"	1,5	1,7	1,7
D-1	DAC	1,7	1,8	1,8
(tens. aniônico)				
E-1	DSS	1,4	1,8	2,0
E-2	"	1,5	2,0	2,1
E-3	"	1,5	2,1	2,1
F-1	DSS/DS-AN	1,2	2,0	2,1

HTACl) Cloreto de hexadeciltrimetilamônio, TTAB) brometo de tetradeciltrimetilamônio, DAC) cloreto de decilamônio, DSS) decilsulfato de sódio, DS-AN) decilsulfato de anilínio.

- Superposição do sinal do carbono ipso no espectro de ^{13}C .

TABELA 4.9. Tempo de relaxação (T_1)(s) dos carbonos *para*, *orto* e *meta* do ion anilínio, a razão entre eles $T_{1D}^{o,m}/T_1^p$ e a anisotropia de difusão rotacional(σ) assumindo-se uma simetria cilíndrica.

TEMPO DE RELAXAÇÃO					
	T_1^p	T_1^o	T_1^m	$T_{1D}^{o,m}/T_1^p$	σ
A-1 Sol. aquosa (3,5%mol)	2,6	(-)	6,0	2,3	5
A-2 " (1,5%mol)	3,6	(-)	7,0	1,9	4
SOLUÇÃO MICELAR [#]					
(tens. catiónico)					
B-1 HTACl (0,33)	0,71	2,1	2,2	2,9	8
C-1 TTAB (0,33)	0,60	1,7	1,6	2,7	7
C-2 " (0,28)	0,70	2,0	2,2	3,0	8
D-1 DAC (0,33)	0,78	3,3	3,4	4,3	14
(tens. aniônico)					
E-1 DSS (0,33)	0,32	1,3	1,3	4,0	13
E-2 " (0,31)	0,38	1,5	1,6	4,1	13
E-3 " (0,30)	0,36	1,5	1,4	4,1	13
F-1 DSS/DS-AN (0,47)	0,23	1,1	1,1	4,8	16
F-2 " (0,33)	0,21	1,1	1,1	5,2	18

HTACl) cloreto de hexadeciltrimetilamônio, TTAB) brometo de tetradeciltrimetilamônio, DAC) cloreto de decilamônio, DSS) decilsulfato de sódio, DS-AN) decilsulfato de anilínio.

O número entre parênteses indica a razão [anilínio]/[tensoativo].

(-) Superposição do sinal do carbono ipso no espectro de ^{13}C .

TABELA 4.10. Graus de ordem do ion anilínio nas mesofases nemáticas.^a

MESOFASE*	TIPO	S_{yy}	$(S_{xx} - S_{zz})/S_{yy}^{\#}$
(tens. catiónico)			
DAC	Nd	0,072	0,52
TTAB	Nc	-0,046	0,67
TTAB/DEC.	Nd	0,040	0,43
(tens. aniônico)			
DSS	Nc	-0,14	0,56
DSS/DEC.	Nd	0,26	0,22
DSS/DS-AN (1:1) ^{&}	Nd	0,18	0,29

a- F.Y.Fijiwara a ser publicado.

* DSS) decilsulfato de sódio; DK) dodecanoato de potássio; DAC) cloreto de decilamônio; DS-AN) decilsulfato de anilínio; DEC.) decanol ; TTAB) brometo de tetradeciltrimetilamônio.

O sistema de coordenadas cartesianas está definido na Fig. 4.1.

Nc e Nd indicam se a micela tem a forma cilíndrica ou de disco, respectivamente.

& - Dados da referência 92.

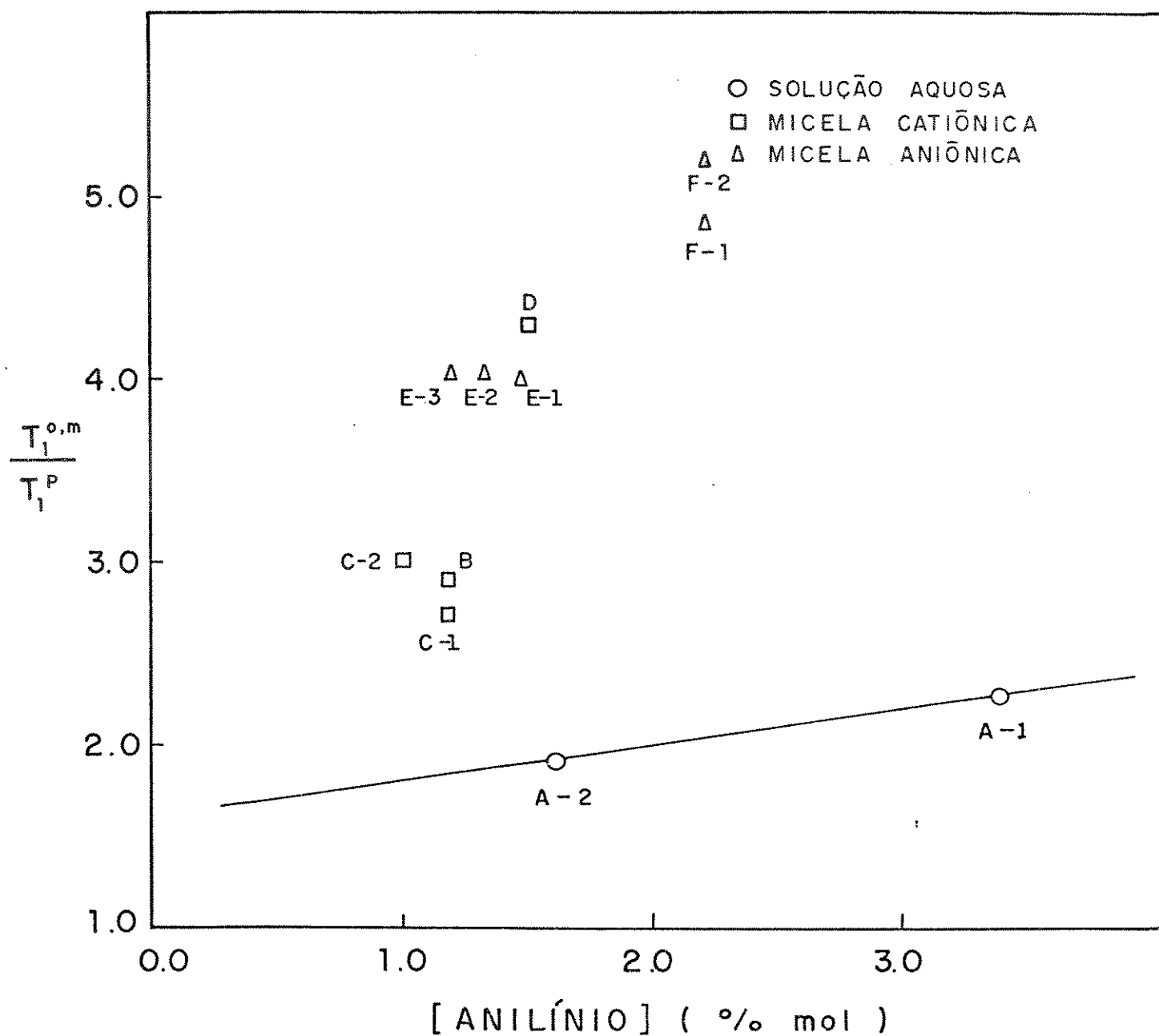


Fig. 4.4. Razão dos tempos de relaxação ($T_1^{o,m}/T_1^p$) de ^{13}C do ion anilínio em função da concentração do ion (% mol). As letras representam: A) sol. aquosa não micelar B) hexadeciltrimetilamônio, C) tetradeciltrimetilamônio, D) decilamônio, E) decilsulfato de sódio, F) decilsulfato de sódio + decilsulfato de anilínio. As amostras estão apresentadas na Tabela 3.3.

CAPÍTULO V
DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

CAPÍTULO V - DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

O objetivo principal deste trabalho é caracterizar o comportamento de um soluto em soluções micelares. A discussão será efetuada com base nos dados de tempo de relaxação e de graus de ordem apresentados no capítulo anterior.

As soluções micelares não são homogêneas a nível microscópico. A questão básica a saber é, quando se introduz um soluto nestas soluções, em qual das regiões este se localizará. A distribuição de um soluto iônico entre a região aquosa e a região interfacial da micela iônica é normalmente determinada pelos efeitos eletrostáticos. Contudo, outros fatores além da carga elétrica podem também ser responsáveis pela localização do soluto, como o caráter hidrofóbico, a habilidade de interação do soluto com a interface e a solubilidade.

Sabe-se que os íons aqui em estudo, benzenossulfonato, benzoato e anilínio são muito solúveis em água. Todavia, como eles apresentam uma parte hidrofóbica (anel aromático) e uma parte hidrofílica (grupo iônico) é possível que estejam incorporados na micela tanto no caso em que ela tem a mesma carga elétrica, quanto no caso da micela ter carga oposta ao do soluto. Portanto, apenas o critério de solubilidade não é suficiente para se saber a localização desses solutos. A comparação entre os graus de ordem do soluto com os dados de outros componentes da mesofase fornece informações relevantes sobre a localização e as interações intermoleculares, já que o grau de ordem é uma consequência das interações impostas pelo meio. Por outro lado, como os tempos de relaxação dependem do movimento molecular tem-se assim uma

oportunidade de estudar o efeito das interações no comportamento dinâmico dos solutos. Portanto, espera-se que a análise dos graus de ordem e dos tempos de relaxação possam fornecer uma descrição mais completa do comportamento de um soluto nessas soluções micelares.

V-1) ÍON BENZENOSSULFONATO

A parte mais importante deste trabalho foi desenvolvida a partir da análise dos dados de relaxação de ^{13}C para examinar como o agregado micelar pode influenciar a difusão rotacional da espécie dissolvida. Analisando-se o fator Overhauser nuclear $\eta(^{13}\text{C})$ dos solutos para todas as soluções micelares estudadas (Tabelas 4.1, 4.5 e 4.8), percebe-se que os carbonos *orto* e *meta* apresentam os valores do $\eta(^{13}\text{C})$ próximos ao valor máximo, de 1,988. Contudo o valor para o carbono *para* é mais baixo. Normalmente um valor de $\eta(^{13}\text{C})$ menor do que o valor máximo é atribuído à presença de outros mecanismos de relaxação. Em soluções aquosas não micelares a relaxação do soluto pode ser atribuída exclusivamente ao mecanismo dipolar. Nas soluções micelares, onde a difusão rotacional do soluto é apenas mais lenta, não existe nenhum motivo para a presença de outros mecanismos. O valor do $\eta(^{13}\text{C})$ menor do que o valor máximo pode ser explicado pelo modelo "two-step" e será discutido mais adiante.

Interpretação da razão $T_1^{o,m}/T_1^p$

A razão dos tempos de relaxação pode ser influenciada por alguns fatores como difusão rotacional do soluto, viscosidade da solução micelar e contribuição dos movimentos lentos no processo de difusão rotacional. Cada um destes fatores será discutido como segue.

V-1a) Efeito da difusão rotacional do soluto na razão $T_1^{o,m}/T_1^p$ em benzenos monossustituídos.

Para benzenos monossustituídos em líquidos comuns, uma rotação sobre o eixo C_2 de simetria é favorecida em relação aos outros eixos.¹²⁸ Essa rotação não afeta o tempo de relaxação spin-rede (T_1) do carbono *para* porque o movimento não altera a orientação do vetor $^{13}C-H$ em relação ao campo magnético. Todavia, tal movimento aumenta o T_1 dos carbonos *orto* e *meta* porque estes estão a um ângulo de 60° e 120° em relação ao eixo de rotação. Isto explica porque o T_1 dos carbonos *orto* e *meta* são maiores do que o T_1 do carbono *para*. Portanto, a interação magnética entre os carbonos *orto* e *meta* e o momento magnético do próton diretamente ligado torna-se dependente do tempo e é caracterizada pela difusão rotacional em volta do eixo C_2 . Se estes solutos tivessem efetivamente uma simetria $C_{\infty v}$, no limite de $D_{||}/D_{\perp}$ infinito, o T_1 dos carbonos *orto* e *meta* aumentaria por um fator de $1/(1/2(3\cos^2\theta - 1))^2$, isto é, 64 (para $\theta = 60$ e 120°) sobre o T_1 do carbono *para*. Abaixo deste limite, pode-se calcular a anisotropia rotacional ($\sigma = D_{||}/D_{\perp}$) através dos dois tempos de relaxação.

A reorientação de uma molécula rígida em líquidos pode ser descrita em termos da difusão rotacional caracterizada pelos coeficientes de difusão dos eixos principais. Para o caso dos benzenos monossustituídos não é possível determinar as três

constantes de difusão necessárias para descrever a rotação dessas moléculas a partir dos dois valores diferentes de tempo de relaxação (um do carbono *para* e outro dos carbonos *orto* e *meta*). Porém, a razão $T_1^{o,m}/T_1^P$ reflete a anisotropia do processo de difusão rotacional da molécula. Embora a aproximação de simetria cilíndrica não seja muito realística para benzenos monossustituídos, é ilustrativo analisar a razão $T_1^{o,m}/T_1^P$ dentro desta aproximação.¹²⁸ Assim, assumindo-se uma forma elipsoidal obtém-se:

Para o carbono *para*,

$$T_{1DD}^P = \frac{n_H \hbar^2 \gamma_H^2 \gamma_C^2}{6 r_{C-H}^6} \cdot D_{\perp}^{-1} \quad \text{Eq. 28}$$

Para os carbonos *orto* e *meta*,

$$T_{1DD}^{o,m} = \frac{n_H \hbar^2 \gamma_H^2 \gamma_C^2}{6 r_{C-H}^6} \cdot D_{\perp}^{-1} \left[A + \frac{B}{5+\sigma} + \frac{C}{2+4\sigma} \right] \quad \text{Eq. 29}$$

onde n_H representa o número de prótons diretamente ligados ao carbono; r_{C-H} é a distância internuclear entre os núcleos do carbono e do próton; $\hbar$ é a constante de Plank dividida por 2π ; γ é a razão magnetogirica; $\sigma = D_{\parallel}/D_{\perp}$ ($D_{\parallel}$ e $D_{\perp}$ representam os coeficientes de difusão rotacional ao redor do eixo de simetria e dos eixos perpendiculares a esse) e A, B, C são constantes e função do ângulo entre o vetor C-H e o eixo de simetria.

Conseqüentemente a razão $T_1^{o,m}/T_1^P$ é função somente da anisotropia de difusão rotacional ($\sigma = D_{\parallel}/D_{\perp}$). Os valores de σ apresentados na Tabela 4.2 foram calculados com a aproximação da simetria cilíndrica para o íon benzenossulfonato. Observando-se essa Tabela

percebe-se que o valor da razão de 7,1 representa uma anisotropia rotacional(σ) igual a 27. Aparentemente essa alta anisotropia indica uma rotação do eixo C_2 do soluto vinte e sete vezes maior do que a dos eixos perpendiculares a este. Entretanto, uma mudança tão drástica na difusão rotacional do soluto na presença de micelas não é fisicamente razoável. Além das limitações óbvias do modelo, outros fatores influenciam a razão dos tempos de relaxação. Essas possibilidades serão discutidas mais adiante.

Uma maneira preliminar de analisar o comportamento de um soluto numa solução micelar é comparar a razão dos tempos de relaxação do soluto em uma solução micelar com a razão numa solução não micelar (solução aquosa). A Fig. 5.1 ilustra a variação da razão $T_1^{o,m}/T_1^p$ com a razão da concentração [soluto]/[tensoativo] para o íon benzenossulfonato nas soluções micelares formadas com tensoativos catiônicos e aniônicos. A carga elétrica do tensoativo influencia sensivelmente a anisotropia de difusão rotacional do soluto. Observa-se nesse gráfico que a razão $T_1^{o,m}/T_1^p$ para o íon é maior nas soluções micelares de tensoativos aniônicos (H e I), enquanto nas soluções de tensoativos catiônicos (B,C,D,E e F) a razão é menor e se aproxima do valor da solução aquosa (≈ 2). Uma exceção é a solução formada com o tensoativo catiônico cloreto de decilamônio (G). Isto mostra claramente que o íon se comporta de maneira bem diferente nos dois tipo de soluções micelares, sendo que no caso das aniônicas, o alto valor da razão comparado ao da solução aquosa indica que a difusão rotacional do soluto deve estar sendo fortemente influenciada por uma interação específica com a micela.

V-1b) Efeito da viscosidade da solução micelar na

$$\text{razão } T_1^{o,m}/T_1^p .$$

O modelo simples (Debye-Stokes-Einstein) para a difusão

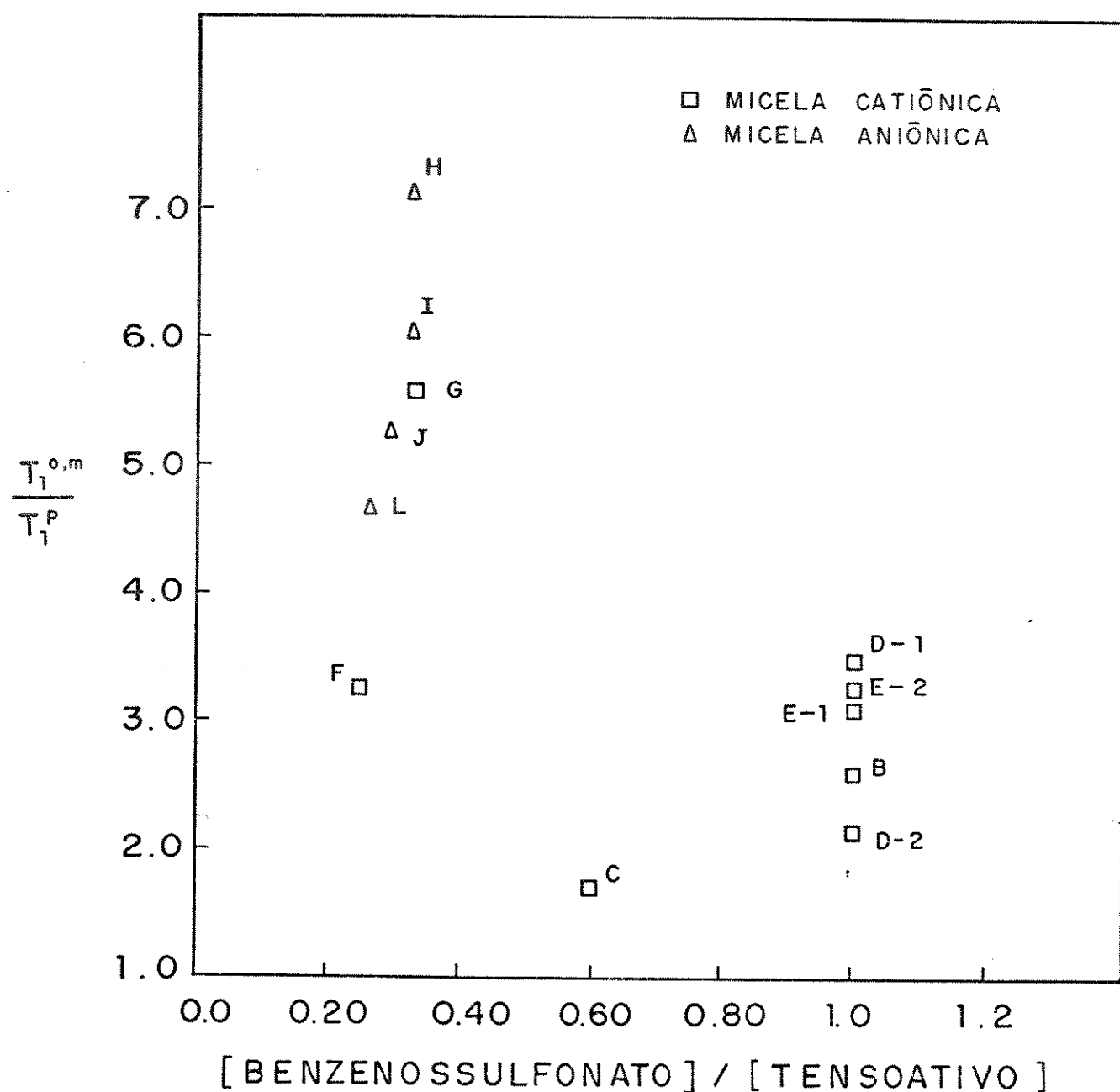


Fig. 5.1. Relação entre a razão dos tempos de relaxação de ^{13}C dos carbonos *para*, *orto* e *meta* do íon benzenossulfonato e a razão da concentração [benzenossulfonato]/[tensoativo]. As letras representam os tensoativos: B) hexadeciltrimetilamônio; C) hexadeciltrimetilamônio + dodecanoato; D) tetradeciltrimetilamônio; E) deciltrimetilamônio; F) decilamônio + deciltrimetilamônio; G) decilamônio; H) dodecanoato; I) decilsulfato; J) dodecanoato + decanol; L) decilsulfato + decanol. As amostras estão descritas na Tabela 3.1.

rotacional de moléculas esféricas mostra que os movimentos moleculares em um líquido simples são governados pela viscosidade do meio, através da relação:

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT} \quad \text{Eq. 30}$$

onde η é a viscosidade macroscópica da solução, a representa o volume efetivo da esfera e T é a temperatura absoluta (K).

O modelo de Debye-Stokes prediz que τ_c apresenta uma dependência linear com a razão η/T . Assim avaliou-se a relação de $1/T_1$ com η/T para o carbono *para* e para os carbonos *orto,meta* do íon benzenossulfonato em soluções aquosas não micelares, como ilustra a Fig. 5.2. Através de uma análise de regressão linear obtém-se as seguintes relações:

Para o carbono *para*,

$$\frac{1}{T_1^p} = 86,8 \frac{\eta}{T} + 0,0427 \quad \text{Eq. 31}$$

onde η é a viscosidade da solução.

Para os carbonos *orto,meta*,

$$\frac{1}{T_1^{o,m}} = 36,5 \frac{\eta}{T} + 0,0341 \quad \text{Eq. 32}$$

Essas relações prevêem que a razão $T_1^{o,m}/T_1^p$, a temperatura constante, aumentaria com a viscosidade. Entretanto este efeito é muito pequeno. Extrapolando essas relações à viscosidade infinita, o valor de $T_1^{o,m}/T_1^p$ seria 2,38, que é muito próximo ao valor observado para as soluções aquosas não micelares ($\approx 1,25$). Portanto o efeito do aumento da viscosidade na razão $T_1^{o,m}/T_1^p$ em soluções micelares é pequeno e não é responsável pela grande

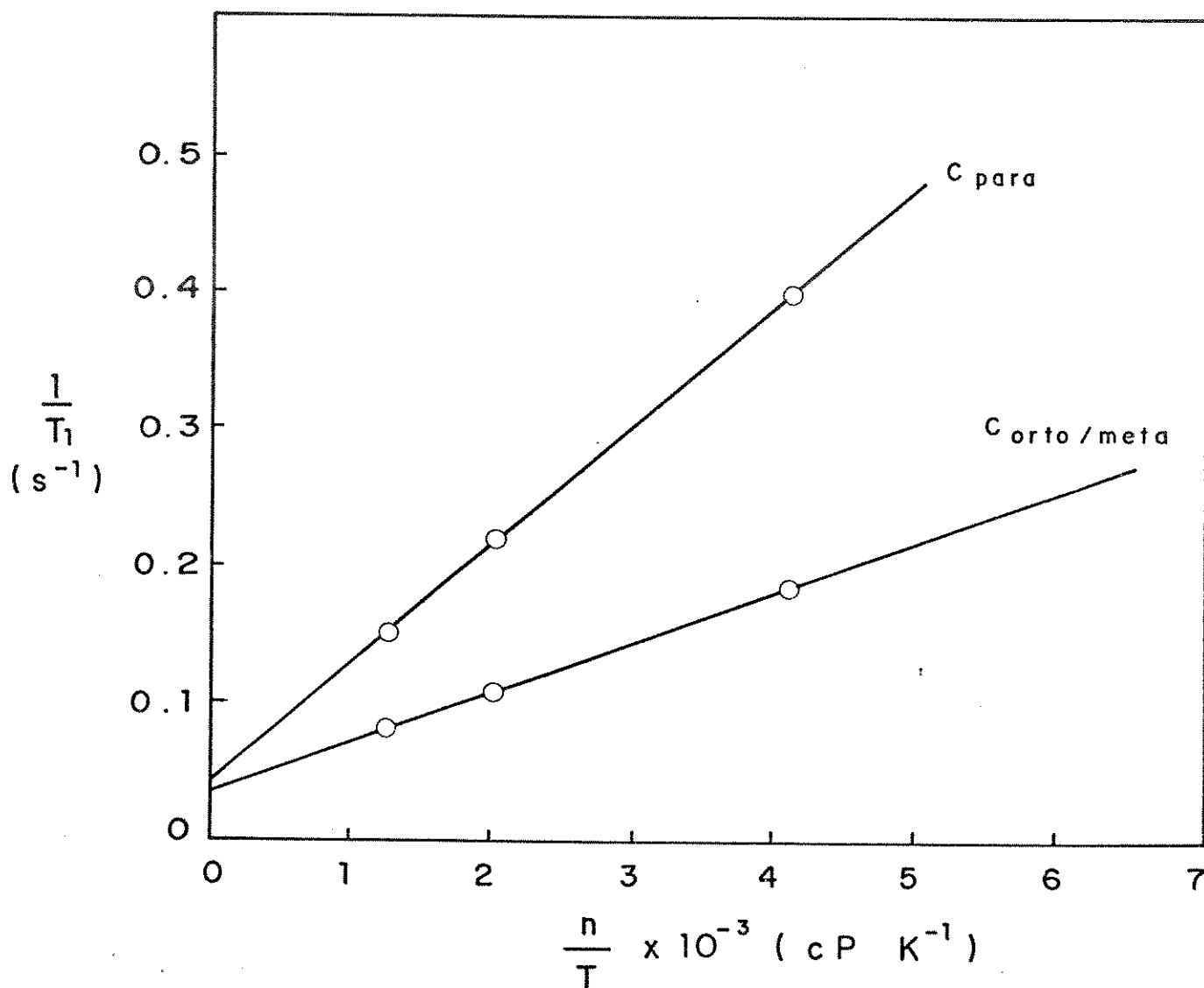


Fig. 5.2. Relação entre $\langle 1/T_1 \rangle$ (s^{-1}) dos carbonos *para*, *orto* e *meta* do íon benzenossulfonato e a razão η/T ($cP \cdot K^{-1}$).

mudança na razão dos tempos de relaxação.

Uma extrapolação das relações acima para estimar a viscosidade local que o íon benzenossulfonato sente em soluções micelares seria válida caso não houvesse interações específicas entre o soluto e as micelas. As viscosidades locais em soluções micelares obtidas extrapolando-se as relações em soluções aquosas não micelares estão apresentadas na Tabela 5.1. Nas soluções micelares formadas pelos tensoativos alquiltrimetilamônios, as viscosidades locais estimadas a partir dos dois valores de tempos de relaxação são altas e concordantes. Isto indica que o íon benzenossulfonato em soluções micelares compostas por esses tensoativos não sofre uma interação específica que modifica a anisotropia de sua difusão rotacional, apenas sente um meio mais viscoso. Entretanto, em soluções micelares compostas pelo tensoativo cloreto de decilamônio e pelos tensoativos aniônicos, a razão $\eta^p/\eta^{o,m} > 1$ e isso significa que a difusão rotacional do soluto é influenciada por alguma interação específica do soluto com a micela.

Procurou-se comparar o comportamento do íon benzenossulfonato com o de outro aromático similar. Encontra-se na literatura⁹⁴ um estudo que discute a solubilização dos solutos nitrobenzeno e anilina em soluções micelares usando-se os dados de tempo de relaxação de ^{19}C juntamente com os de ^{14}N . Neste estudo foi possível medir os três tempos de correlação para o nitrobenzeno. A Tabela 5.2 resume alguns dos resultados obtidos.

Foi observado que no caso do nitrobenzeno, a anisotropia da difusão rotacional do soluto não é fortemente influenciada pela carga elétrica da cabeça do tensoativo e que, comparando-se o valor da razão das soluções micelares com o valor da solução orgânica, o nitrobenzeno não apresenta uma interação específica com a micela, já que os valores são quase iguais nos dois casos. Contudo, para a anilina observou-se que as interações anilina/HTAB são importantes, uma vez que o valor de $T_1^{o,m}/T_1^p$ para a solução micelar com o HTAB é praticamente o dobro da razão em meio

Tabela 5.1. Viscosidade local (η^P) estimada a partir da relação entre os tempos de relaxação do carbono *para* e dos carbonos *orto,meta* do benzenossulfonato a 30 °C.

Sol. Micelar [#]	η^P	$\eta^{o,m}$	$\eta^P/\eta^{o,m}$
HTA-BS	16,0	12,0	1,3
TTA-BS	9,3	8,5	1,1
DTA-BS	10,0	8,0	1,2
DAC	14,0	5,6	2,5
DK	9,0	2,8	3,2
DSS	6,0	2,2	2,7
DK/Dec.	5,2	2,1	2,5
DSS/Dec.	9,3	5,3	1,8

o HTA-BS, o TTA-BS e o DTA-BS representam os tensoativos benzenossulfonato de hexadeciltrimetilamônio, o tetradeciltrimetilamônio e o deciltrimetilamônio, respectivamente; DAC) cloreto de decilamônio; DK) dodecanato de potássio; DSS) decilsulfato de sódio; Dec.) decanol.

orgânico. Outro objetivo deste trabalho foi calcular a micro viscosidade das soluções micelares a partir dos dados de tempos de relaxação. Analisaram-se os tempos de correlação do nitrobenzeno em função da viscosidade a vários solventes orgânicos e observou-se uma relação linear entre $1/T_1$ e a viscosidade. A relação linear entre a razão dos tempos de relaxação e a viscosidade é devida ao efeito da viscosidade nos tempos de correlação. Os resultados desse trabalho mostraram que o tempo de correlação do eixo no plano do anel (perpendicular ao eixo de simetria) aumenta bem mais rapidamente com a viscosidade do que o tempo de correlação do eixo de simetria. Consequentemente a razão $T_1^{o,m}/T_1^p$ aumenta com a viscosidade na ausência de interações específicas. Através de uma grande extrapolação, a viscosidade local dos solutos em soluções micelares foi estimada na faixa de 8 a 17 cP. As correlações entre $1/T_1$ do carbono *para* e dos carbonos *orto* e *meta* e a viscosidade deram uma estimativa da viscosidade para as soluções micelares de decilsulfato de sódio. Já nas soluções micelares de brometo de hexadeciltrimetilamônio com anilina, a estimativa da viscosidade não foi consistente, o que indica que houve restrições a certos movimentos moleculares. Contudo, a interpretação da micro viscosidade tanto desses solutos quanto dos que estudamos não caracterizou a localização ou partição do soluto nas soluções micelares. Todavia, vale mencionar aqui um estudo bem completo onde foi possível determinar a micro viscosidade do interior da micela através dos dados de tempo de relaxação.⁹⁶ Nesse caso, usaram como soluto a *trans*-decalina perdeuterada que é uma molécula rígida e apresenta baixa solubilidade em água, o que simplificou bastante a interpretação dos resultados.

Tabela 5.2. Dados de RMN de solutos em meio orgânico e em soluções micelares.[#]

Solução*	$T_1^{o,m}/T_1^p$
Nitrobenzeno (meio orgânico)	1,50
Nitro/DSS	1,86
Nitro/HTAB	1,29
Anilina (meio orgânico)	1,20
Anilina/DSS	1,47
Anilina/HTAB	2,21

Dados da referência 94.

* DSS e HTAB representam os tensoativos decilsulfato de sódio e brometo de hexadeciltrimetilamônio, respectivamente.

V-1c) Contribuição dos movimentos lentos na razão

$$\frac{T_1^{o,m}}{T_1^p}$$

Uma vez que os parâmetros de relaxação obtidos por RMN dependem do movimento molecular, uma interpretação desses parâmetros fornece informações relevantes sobre o efeito das interações no processo de difusão rotacional. O modelo mais comum usado para descrever a difusão rotacional de um tensoativo em soluções micelares é o conhecido como "two-step".⁹⁹ Este modelo assume um tempo de correlação rápido (τ_c^r) associado aos movimentos conformacionais das cadeias hidrocarbônicas dos tensoativos, superposto a um tempo de correlação lento (τ_c^l) associado à rotação

da micela e à difusão do tensoativo dentro da micela, como mostra a equação 33.

$$J(\omega) = 2(1 - S_{C-H}^2) \tau_c^r + S_{C-H}^2 \frac{2 \tau_c^l}{1 + (\omega_0 \tau_c^l)^2} \quad \text{Eq. 33}$$

onde $J(\omega)$ é a densidade espectral e $S_{C-H} = 1/2 \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle$ e define a orientação da ligação C-H, sendo que o $\langle \quad \rangle$ representa uma média sobre as orientações da ligação C-H da molécula e θ é o ângulo entre a ligação C-H e o diretor local, normalmente a direção perpendicular à superfície da micela. Assume-se que o primeiro termo desta equação está na condição do limite de estreitamento extremo, ou seja, $\omega_0 \tau_c^r \ll 1$. O aspecto mais importante deste modelo é que ele prediz que a densidade espectral e conseqüentemente T_1 dependem da frequência de ressonância e, portanto, do campo magnético. A contribuição dos movimentos lentos na difusão rotacional não é prevista pelos modelos mais simples. Por conseguinte, o modelo de "two-step" tem sido especialmente útil para interpretar a rotação da micela e a difusão do tensoativo dentro dela, uma vez que estes movimentos estão associados aos movimentos em regime lento. A dependência dos tempos de relaxação de tensoativos em soluções micelares com a frequência, prevista por esse modelo, foi confirmada em vários estudos.^{30,35-38} Os valores encontrados para o tempo de correlação rápido τ_c^r é da ordem de $10^{-12} - 10^{-11}$ s e para o tempo de correlação lento τ_c^l , de $10^{-10} - 10^{-9}$ s. Este modelo foi desenvolvido para micelas esféricas. No caso das não esféricas, seria necessário pelo menos mais um tempo de correlação lento para descrever a difusão rotacional da micela.

O modelo "two-step" tem sido aplicado mais recentemente para pequenos solutos rígidos introduzidos na micela com o objetivo de analisar a superposição da sua difusão rotacional com

a difusão rotacional da micela nos casos em que o soluto acompanha o movimento da micela. Contudo, a validade desta aplicação para solutos rígidos ainda é questionável. Praticamente, o único caso onde conseguiu-se analisar o processo de difusão rotacional através deste modelo foi para a molécula de clorofórmio.⁹⁸ A difusão rotacional do CDCl_3 foi investigada através do estudo de T_1 e T_2 de ^2H em clorofórmio deuterado a diferentes frequências (6.5 até 30 MHz). Nesse trabalho, os autores conseguiram observar e separar a contribuição dos movimentos lentos na difusão rotacional desse soluto e concluíram que o CDCl_3 encontra-se incorporado dentro da micela.

Outros estudos também discutem esse assunto. A difusão rotacional da *trans*-decalina-*dis* foi analisada a partir das medidas de T_1 e T_2 do ^2D da decalina perdeutada.⁹⁶ Neste caso, já que a solubilidade da *trans*-decalina-*dis* em água é relativamente baixa, assumiu-se que o soluto está localizado no interior da micela. A partir da análise dos tempos de relaxação a diferentes frequências observou-se que os tempos de relaxação deste soluto em soluções micelares não dependem do campo magnético e portanto os movimentos lentos não contribuem para a difusão rotacional do soluto. Foi sugerido que isto se deve ao pequeno valor do grau de ordem das ligações C-D que são da ordem de 0,01 em mesofases. No estudo com o fenilacetato¹²⁹ a anisotropia de difusão rotacional foi analisada através da razão dos tempos de relaxação de ^{13}C dos carbonos *para* e dos carbonos *orto* e *meta*. O aumento da razão dos tempos de relaxação em soluções micelares foi atribuído a um aumento preferencial do movimento fora do plano do anel sobre o movimento do eixo de simetria. Sugeriu-se que uma análise dos graus de ordem da ligação $S_{\text{C-H}}$ para o carbono *para* e para os carbonos *orto* e *meta* poderia explicar esse efeito, mas as determinações de T_1 de ^{13}C a 25 e 68 MHz não forneceram evidências para a contribuição dos movimentos lentos no processo de difusão rotacional do soluto. No estudo com íons acetatos⁴⁵ os dados não foram suficientes para se concluir se a

contribuição dos movimentos lentos seria importante.

Dentro desse contexto, também tentaremos explicar o comportamento dos nossos solutos. Devido às limitações da instrumentação disponível, não foi possível medir os tempos de relaxação a várias frequências. Mas, apesar de não se ter dados quantitativos, pode-se ter de uma maneira geral uma idéia da contribuição dos movimentos lentos na razão avaliando-se os graus de ordem da ligação C-H e assumindo-se que o soluto está associado à micela e portanto acompanha o seu movimento. No caso de moléculas com simetria C_2 os valores de S_{C-H} podem ser calculados em termos dos elementos da matriz de ordem como mostra a equação 34:¹⁹⁰

$$S_{C-H} = S_{yy} (1/2)(3\cos^2\beta_3 - 1) + (1/2)(S_{xx} - S_{zz})(\cos^2\beta_1 - \cos^2\beta_2)$$

Eq. 34

onde $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ representam os ângulos entre os eixos x, y, z e a ligação C-H. A Fig. 4.1 ilustra a escolha do sistema de coordenadas cartesianas. A Tabela 5.3 apresenta os dados dos graus de ordem da ligação C-H do íon benzenossulfonato para o carbono *para* (S_{C-H}^P) e para os carbonos *orto* e *meta* ($S_{C-H}^{O,m}$) e a razão entre eles, $S_{C-H}^P / S_{C-H}^{O,m}$. No caso do carbono *para* o $\beta_3 = 0^\circ$ e o β_1 e $\beta_2 = 90^\circ$. Para os carbonos *orto*, *meta* o $\beta_3 = 120^\circ$, o $\beta_2 = 30^\circ$ e o $\beta_1 = 90^\circ$. Analisando-se a equação 33 nota-se que a densidade espectral e consequentemente $1/T_1$ é proporcional a S_{C-H}^2 para os movimentos lentos e a $(1 - S_{C-H}^2)$ para os movimentos rápidos. Portanto, o modelo indica que o efeito da componente lenta será significativo quando S_{C-H} for grande. Investigando-se a Tabela 5.3, observa-se que o valor do S_{C-H} do carbono *para* do íon benzenossulfonato é muito maior do que o S_{C-H} dos carbonos *orto* e *meta* na mesofase formada com o tensoativo cloreto de decilamônio e nas mesofases com os tensoativos aniônicos. Por

Tabela 5.3. Graus de ordem da ligação C-H do íon benzenossulfonato.

MESOFASE [#]	S_{C-H}^P	$S_{C-H}^{o,m}$	$S_{C-H}^P / S_{C-H}^{o,m}$
TTA-BS (N _c)	-0,0990	-0,0188	5,3
DAC (N _d)	0,2976	0,0120	24,8
DSS (N _c)	-0,0942	-0,0075	12,6
DSS/Dec. (N _d)	0,0689	0,0052	13,2

TTA-BS representa o tensoativo benzenossulfonato de tetradeciltrimetilamônio, DAC é o cloreto de decilamônio, DSS é o decilsulfato de sódio, e o Dec. é o decanol.

N_c e N_d indicam se a micela tem a forma de cilindro ou de disco.

consequente, o alto valor observado para a razão $T_1^{o,m}/T_1^p$ nessas soluções micelares (Tabela 4.2), poderia ser devido em parte à contribuição dos movimentos lentos, ou seja, a rotação do soluto junto com a micela e a difusão do soluto dentro da micela. Mas, com os dados disponíveis, não é possível separar os efeitos da mudança da anisotropia rotacional e da contribuição da difusão lenta. Entretanto, um alto valor da razão $T_1^{o,m}/T_1^p$ é uma indicação de uma associação soluto-micela.

No início deste capítulo sugerimos que os valores baixos observados no efeito Overhauser nuclear do carbono *para* poderia ser explicado por esse modelo. A interpretação do EON através deste modelo é bem mais complicada e praticamente não existe nenhum estudo desta natureza. Contudo, o fato de S_{C-H}^p ser grande (no caso do íon benzenossulfonato é pelo menos uma ordem de grandeza maior do que o $S_{C-H}^{o,m}$, Tabela 5.3) nos dá alguma evidência de que a componente lenta no processo de difusão rotacional do íon também poderia estar influenciando o EON do carbono *para*.

Orientação e localização do soluto

Os graus de ordem descrevem a orientação parcial de um componente de uma mesofase. A orientação parcial do ion benzenossulfonato é descrita por dois graus de ordem independentes: S_{yy} , que é o grau de ordem do eixo de simetria, e $(S_{xx} - S_{zz})$, que é a diferença entre os graus de ordem dos dois eixos perpendiculares ao eixo C_2 . A descrição do sistema de coordenadas usada neste estudo está apresentada na Fig. 4.1.

Os graus de ordem definem uma função $P(\theta, \phi)$ que descreve a probabilidade por ângulo sólido unitário de que o diretor (eixo ótico da mesofase) tenha ângulo θ , ϕ relativo ao sistema de coordenadas fixo na molécula.¹⁰² A Tabela 4.4 apresenta os graus de ordem determinados para o ion benzenossulfonato. Em todos os sistemas a função $P(\theta, \phi)$ indica que a orientação mais provável é com o eixo C_2 perpendicular à interface da micela tanto nas micelas com a mesma carga do soluto, quanto com carga oposta. A magnitude de S_{yy} (grau de ordem do eixo C_2) para o ion benzenossulfonato é comparável aos graus de ordem dos primeiros grupos metilênicos próximos à interface, e é praticamente a mesma ($\approx 0,1$) tanto para a mesofase catiônica quanto para a aniônica, exceto para a mesofase formada com o cloreto de decilamônio cujo grau de ordem S_{yy} é de aproximadamente 0,2. Ao contrário de S_{yy} , a razão $(S_{xx} - S_{zz})/S_{yy}$ mostra que a carga elétrica na interface contribui sensivelmente para a orientação deste soluto. A diferença entre os graus de ordem em termos de tensoativos catiônicos e aniônicos reflete as diferenças entre as interações intermoleculares que impõem a orientação do ion benzenossulfonato. Contudo, não é fácil visualizar a orientação média do soluto, porque os três graus de ordem não são independentes. Os valores

pequenos da razão $(S_{xx} - S_{zz})/S_{yy}$ de $\sim 0,1$ nas mesofases aniônicas significam que os graus de ordem dos eixos perpendiculares ao C_2 são quase iguais, e neste caso é mais simples visualizar a orientação porque o soluto se aproxima do limite para a simetria cilíndrica. Uma rotação livre em volta do eixo C_2 resultaria nessa situação, onde os graus de ordem dos eixos perpendiculares são iguais, ou seja, $S_{xx} = S_{zz} = -1/2(S_{yy})$. O alto valor da razão $(S_{xx} - S_{zz})/S_{yy} \approx 0,8$ indica que a rotação em volta do eixo C_2 está sendo impedida.

Os graus de ordem podem ser usados para estimar a localização do soluto em uma das três regiões básicas da mesofase através da comparação dos valores dos graus de ordem do soluto com os outros componentes da mesofase. Portanto, espécies moleculares rígidas inseridas dentro da estrutura da micela, próximo à interface, devem ter graus de ordem comparáveis aos primeiros grupos metilênicos. Dados da literatura mostram que um íon ou molécula localizada na região aquosa apresenta pelo menos de uma a duas ordens de grandeza menores do que os solutos na região interfacial.^{74, 131} Os estudos do desdobramento quadrupolar de tensoativos deuterados mostram que a cabeça iônica e os primeiros grupos metilênicos da cadeia hidrocarbônica apresentam os maiores graus de ordem.^{21, 132} O S_{ch} representa a orientação parcial do eixo perpendicular às duas ligações C-D do grupo metilênico da cadeia hidrocarbônica. O valor do S_{ch} pode ser determinado a partir dos graus de ordem da ligação C-D através da relação:¹³³

$$S_{C-D} = (1/2)(3\cos^2 90^\circ - 1)S_{ch} = -1/2(S_{ch})$$

Assim, para estimar a localização do íon benzenossulfonato, comparou-se os graus de ordem do eixo C_2 do íon (S_{yy}) com o grau de ordem da cadeia hidrocarbônica (S_{ch}) de um tensoativo. Por exemplo, o valor encontrado do S_{yy} para o íon benzenossulfonato na mesofase formada com o tensoativo cloreto de decilamônio (Na) foi de 0,29 e o valor do grau de ordem S_{ch} dos primeiros grupos metilênicos da cadeia hidrocarbônica na mesofase de mesmo tensoativo foi de (0,09 - 0,3).¹³⁴ Outro exemplo é a mesofase de decilsulfato de sódio

(Na), onde o valor encontrado do S_{yy} para o íon benzenossulfonato foi de 0,07 e o S_{ch} na mesofase de mesmo tensoativo de (0,12 - 0,22).¹³⁵ Os graus de ordem dos grupos metilênicos são muito sensíveis à concentração de água e à temperatura. Entretanto, observa-se que estes valores são comparáveis e indicam que o íon benzenossulfonato provavelmente está localizado predominantemente na interface micelar. Esta hipótese é justificada por outra evidência experimental. Encontra-se na literatura um estudo de um soluto similar ao íon benzenossulfonato, onde determinou-se na mesma mesofase o S_{yy} e o S_{ch} .⁹² Observou-se que o grau de ordem do eixo C_2 do íon anilínio é comparável ao grau de ordem dos primeiros grupos metilênicos do decilsulfato, e concluiu-se que o íon está incorporado na região hidrocarbônica e o grupo iônico na interface micelar. Também pode-se citar um outro trabalho descrito na literatura, de alguns solutos neutros, tais como os ácidos *para*-halogênobenzoicos em soluções de cloreto de decilamônio,¹³¹ onde calculou-se o grau de ordem do soluto e da cadeia hidrocarbônica do tensoativo na mesma mesofase. Concluiu-se que esses solutos estão localizados dentro da micela.

Com base nesses fatos, pode-se agora tirar algumas conclusões sobre a localização do íon benzenossulfonato. Em todos os casos o grau de ordem do eixo de simetria é grande demais para se poder concluir que o íon está localizado na região aquosa afastado da interface da micela. Além disso, como o íon apresenta um grupo iônico, é pouco provável que esteja localizado totalmente na região das cadeias hidrocarbônicas. Portanto, as evidências experimentais indicam que o íon benzenossulfonato tem uma maior probabilidade de estar na região interfacial. Nesta há duas possibilidades de orientação do soluto: numa o íon benzenossulfonato está localizado com a cabeça polar na interface e o anel aromático voltado para dentro da micela e na outra, o íon benzenossulfonato está localizado no lado aquoso da interface. A análise dos tempos de relaxação tem sido especialmente útil para confirmar qual dessa duas possibilidades é a mais viável para a

localização do íon benzenossulfonato tanto nas soluções catiônicas quanto nas aniônicas. Os dados de T_1 indicam que o íon benzenossulfonato apresenta uma forte interação com a micela no caso das soluções formadas com o tensoativo aniônico. O alto valor da razão $T_1^{o,m}/T_1^p$, observado na Fig 5.2, é resultado de uma difusão rotacional altamente anisotrópicas, e a rotação em volta do eixo C_2 com simetria cilíndrica é consistente com os graus de ordem observados em mesofases correspondentes. Portanto, conclui-se que o íon benzenossulfonato nas soluções formadas por tensoativos aniônicos está na interface mas com o anel aromático voltado para dentro da micela.

Para as soluções micelares formadas com os tensoativos catiônicos, os dados de T_1 do íon indicam que não há uma interação específica com as micelas formadas com os tensoativos alquiltrimetilamônios que modifique a sua difusão rotacional. Observa-se na Fig 5.1 que a anisotropia de difusão rotacional do íon, representada pela razão $T_1^{o,m}/T_1^p$, é comparável à da solução aquosa simples. Portanto, conclui-se que o íon benzenossulfonato nestas soluções micelares está localizado predominantemente na região aquosa da micela, mas se mantém perto da interface por causa das interações eletrostáticas.

O íon benzenossulfonato na solução de cloreto de decilamônio apresenta um comportamento diferente em comparação aos tensoativos alquiltrimetilamônio. O grande valor do grau de ordem (S_{yy}) de 0,20 é comparável ao valor do S_{ch} dos grupos metilênicos da cadeia hidrocarbônica normalmente observados nestas mesofases.¹³⁴ Graus de ordem comparáveis ou superiores aos graus de ordem dos tensoativos também foram observados para os ácidos graxos, os álcools de cadeia longa e os ácidos benzóicos para-substituídos.^{119,131} Os dados de T_1 indicam uma forte interação do íon com a micela, que pode ser devida a uma interação eletrostática específica, já que o tamanho da cabeça do tensoativo decilamônio é menor do que o dos alquiltrimetilamônios.

Além disso, o valor de S_{C-H} (Tabela 5.3) sugere que a contribuição dos movimentos lentos pode ser importante. Com base nesses dados, conclui-se que o íon está solubilizado na região interfacial, e com o anel aromático voltado para dentro da micela.

Neste estudo com o íon benzenossulfonato avaliou-se também o efeito do decanol nas soluções micelares aniônicas. As soluções com decanol estão representadas na Fig.5.1 pelas letras J e L. Nota-se que, com a adição do decanol, a $T_1^{o,m}/T_1^p$ diminui em relação às mesmas soluções sem decanol (H e I), indicando uma anisotropia de difusão rotacional menor, ou seja, uma menor interação do íon com a micela. Sabe-se que a adição de um tensoativo neutro, como o decanol, minimiza a interação das cargas na superfície micelar, diminuindo a área média por tensoativo na superfície. Aparentemente, com a adição do decanol, a distribuição do íon benzenossulfonato desloca-se mais para a região aquosa.

V-2) ION BENZOATO

De uma maneira geral percebe-se que o íon benzoato se comporta de modo similar ao benzenossulfonato. A Fig. 5.3 mostra a variação da razão dos tempos de relaxação com a razão da concentração [soluto]/[tensoativo] para o íon benzoato. Os pontos desta figura representam as soluções micelares formadas com os tensoativos dodecanoato (B), decilsulfato (C), dodecanoato + decanol (D) e decilsulfato + decanol (E). Observa-se que a razão dos tempos de relaxação dependem da razão da concentração tanto na solução do tensoativo dodecanoato quanto na do decilsulfato. Por

consequente, à medida que a concentração do íon benzoato diminui, a razão $T_1^{o,m}/T_1^p$ aumenta em consequência de uma interação soluto-micela. Isto mostra que está existindo uma partição do soluto entre o meio aquoso e a fase micelar. Os parâmetros que descrevem a orientação do soluto têm sido úteis para completar essas informações de T_1 . Os dados de grau de ordem determinados em mesofases correspondentes às que foram determinadas em T_1 (Tabela 4.7) mostram que as magnitudes do S_{yy} do íon benzoato nas soluções aniônicas são comparáveis aos valores do S_{yy} do íon benzenossulfonato nestas mesmas soluções. A razão $(S_{xx} - S_{zz})/S_{yy}$ de aproximadamente 0,1 indica também uma simetria efetivamente cilíndrica para o íon benzoato. Portanto, conclui-se que, a concentrações mais baixas do íon benzoato, este se comporta de maneira similar ao íon benzenossulfonato e portanto está localizado com a cabeça iônica na interface e o anel aromático dentro da micela.

Analisou-se também o efeito do decanol nas soluções aniônicas formadas pelos tensoativos dodecanoato e decilsulfato.

Comparando-se na Fig. 5.3 o valor da razão $T_1^{o,m}/T_1^p$ do íon benzoato nas soluções sem (B) e com decanol (D), a uma mesma concentração [benzoato]/[tensoativo], nota-se que a razão dos tempos de relaxação diminui de 4,6 para 3,5. Este mesmo comportamento é observado para a solução com o tensoativo decilsulfato: a razão diminui de 3,8 (C) para 2,7 (E) a uma mesma razão da concentração, em consequência da menor interação do íon com a micela. Portanto, conclui-se que, com a presença do decanol, o íon benzoato tende a se distribuir mais para a região aquosa.

No caso das soluções formadas com tensoativos catiônicos não foi possível medir a razão dos tempos de relaxação, mas os dados de graus de ordem dão algumas informações. Por exemplo, analisando-se os graus de ordem na Tabela 4.7 para a mesofase formada com o tensoativo brometo de tetradeciltrimetilamônio

(TTAB) percebe-se que a razão dos graus de ordem $(S_{xx} - S_{zz})/S_{yy} \approx 0,6$ é comparável à do íon benzenossulfonato nas soluções catiônicas (razão $\approx 0,7$) (Tabela 4.4). A magnitude de S_{yy} de 0,14 é similar ao valor encontrado para o íon benzenossulfonato ($S_{yy} \approx 0,17$). Também, como no caso do íon benzenossulfonato, o grau de ordem do eixo de simetria do íon benzoato na mesofase de cloreto de decilamônio é significativamente maior ($S_{yy} \approx 0,25$) do que nas soluções catiônicas formadas com os tensoativos alquiltrimetilamônios. Por conseguinte, essas evidências reforçam a idéia de que o íon benzoato se comporta da mesma maneira que o benzenossulfonato e está solubilizado predominantemente na região aquosa, próximo à interface, no caso dos tensoativos alquiltrimetilamônios e talvez dentro da micela, no caso do tensoativo decilamônio.

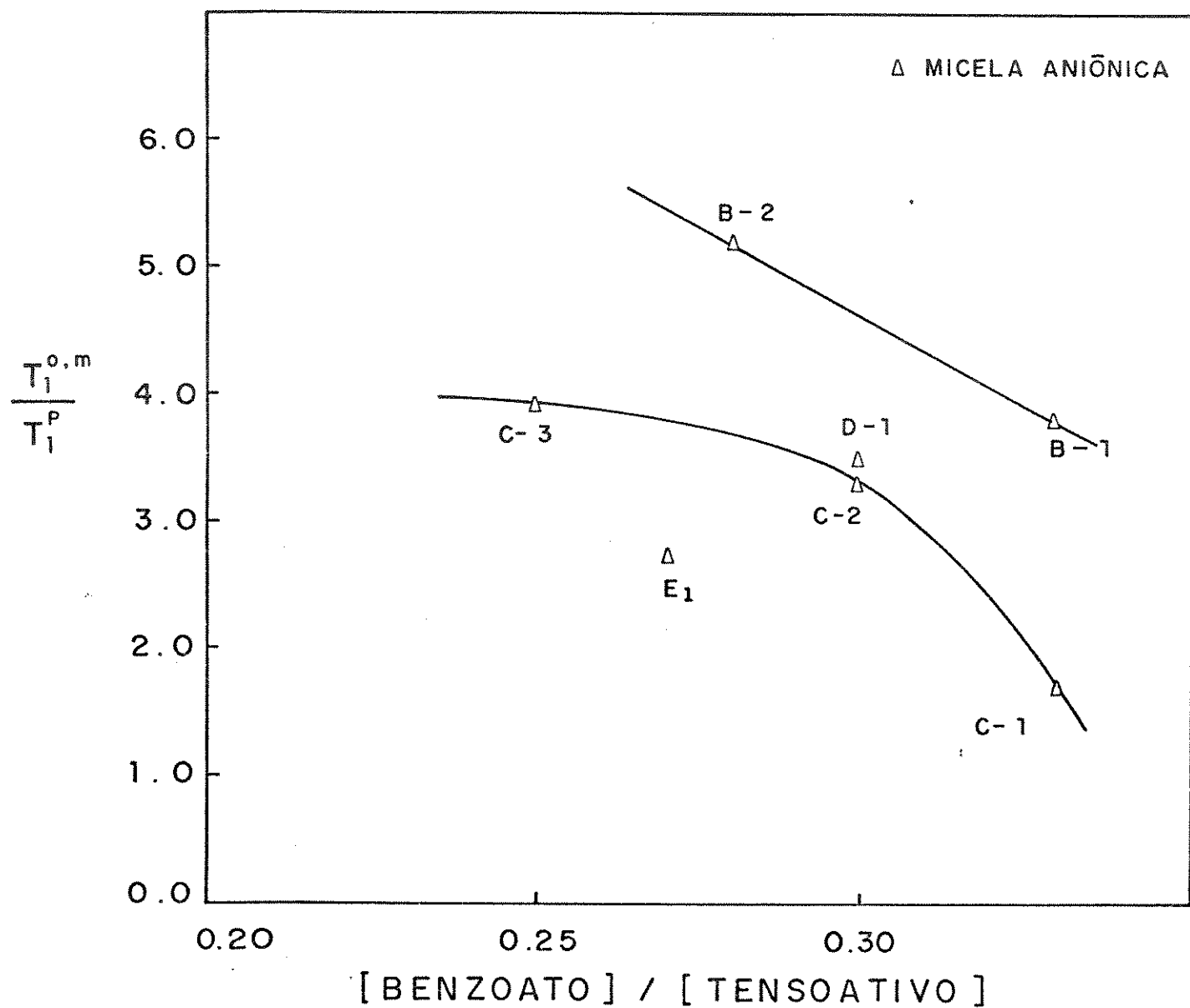


Fig 5.3. Relação da razão entre os tempos de relaxação de ^{13}C dos carbonos *para*, *orto* e *meta* do íon benzoato e a razão da concentração [benzoato]/[tensoativo]. As letras representam os tensoativos: B) dodecanoato; C) decilsulfato; D) dodecanoato + decanol; E) decilsulfato + decanol. As amostra estão descritas na Tabela 3.2.

V-3) ION ANILÍNIO

A Fig. 5.4 apresenta os dados de T_1 para o íon anilínio. O primeiro aspecto que se destaca desta figura é que existe também uma separação em termos de tensoativos catiónicos e aniônicos. Entretanto, o íon anilínio apresenta um comportamento diferente ao do íon benzenossulfonato frente às micelas com carga elétrica oposta. Nas soluções formadas com o tensoativo decilsulfato, representadas na Fig. 5.4 pelas letras E e F, esperava-se que o íon anilínio se comportasse da mesma maneira que o íon benzenossulfonato nas soluções catiónicas e estivesse localizado na região da interface com anisotropia de difusão rotacional comparável à solução não micelar. Contudo, os dados de T_1 mostram que a razão $T_1^{o,m}/T_1^p$ é grande nos dois casos, indicando uma forte interação do íon anilínio com a micela, resultando em uma difusão rotacional altamente anisotrópica. A diferença nos dados de T_1 das soluções micelares aniônicas de decilsulfato de sódio/cloreto de anilínio/água (E) e a mistura decilsulfato de sódio e decilsulfato de anilínio/água (F) reflete a competição dos contra-íons na partição do soluto entre a região aquosa e a região interfacial devido à força iônica da solução. Os dados de graus de ordem também são úteis para completar essas informações de T_1 sobre a localização do soluto. Dados da literatura mostram que o grau de ordem do eixo C_2 do íon anilínio ($S_{yy} = 0,13 - 0,19$) é comparável aos dos primeiros grupos metilênicos da cadeia hidrocarbônica na mesofase formada com a mistura dos tensoativos decilsulfato de sódio e decilsulfato de anilínio ($S_{ch} = 0,16$).⁹² Com base nestas evidências experimentais, conclui-se que o íon anilínio nas soluções formadas com o tensoativo decilsulfato está

localizado com o grupo iônico na interface e o anel aromático dentro da micela.

Para as soluções catiónicas os resultados indicam que a anisotropia de difusão rotacional do ion anilínio representada pela razão $T_1^{o,m}/T_1^p$ é sensível à natureza da cabeça iônica do tensoativo. O ion anilínio nas soluções formadas pelos tensoativos com o grupo trimetilamônio, hexadeciltrimetilamônio e tetradeciltrimetilamônio, representadas na Fig. 5.4 pelas letras B e C comporta-se da seguinte maneira: a razão $T_1^{o,m}/T_1^p$ dos tempos de relaxação do ion é comparável à razão na solução aquosa simples ($\approx 2,0$). Isto significa que o ion não apresenta uma interação específica que modifique a sua difusão rotacional na micela. O valor do grau de ordem S_{yy} de 0,046 (Tabela 4.10) indica uma orientação relativamente baixa. Conclui-se que o ion anilínio tende a se localizar predominantemente na região aquosa.

Já na solução catiónica composta pelo tensoativo com a cabeça iônica NH_3^+ (o decilamônio), a razão $T_1^{o,m}/T_1^p$ é grande, indicando que o soluto tem uma interação específica com a micela. O grau de ordem do eixo de simetria S_{yy} do soluto nesta mesofase com o cloreto de decilamônio é significativamente maior do que nas soluções formadas com os tensoativos trimetilamônios. Conclui-se que o ion anilínio está localizado na interface e provavelmente com o anel dentro da micela por causa do efeito hidrofóbico.

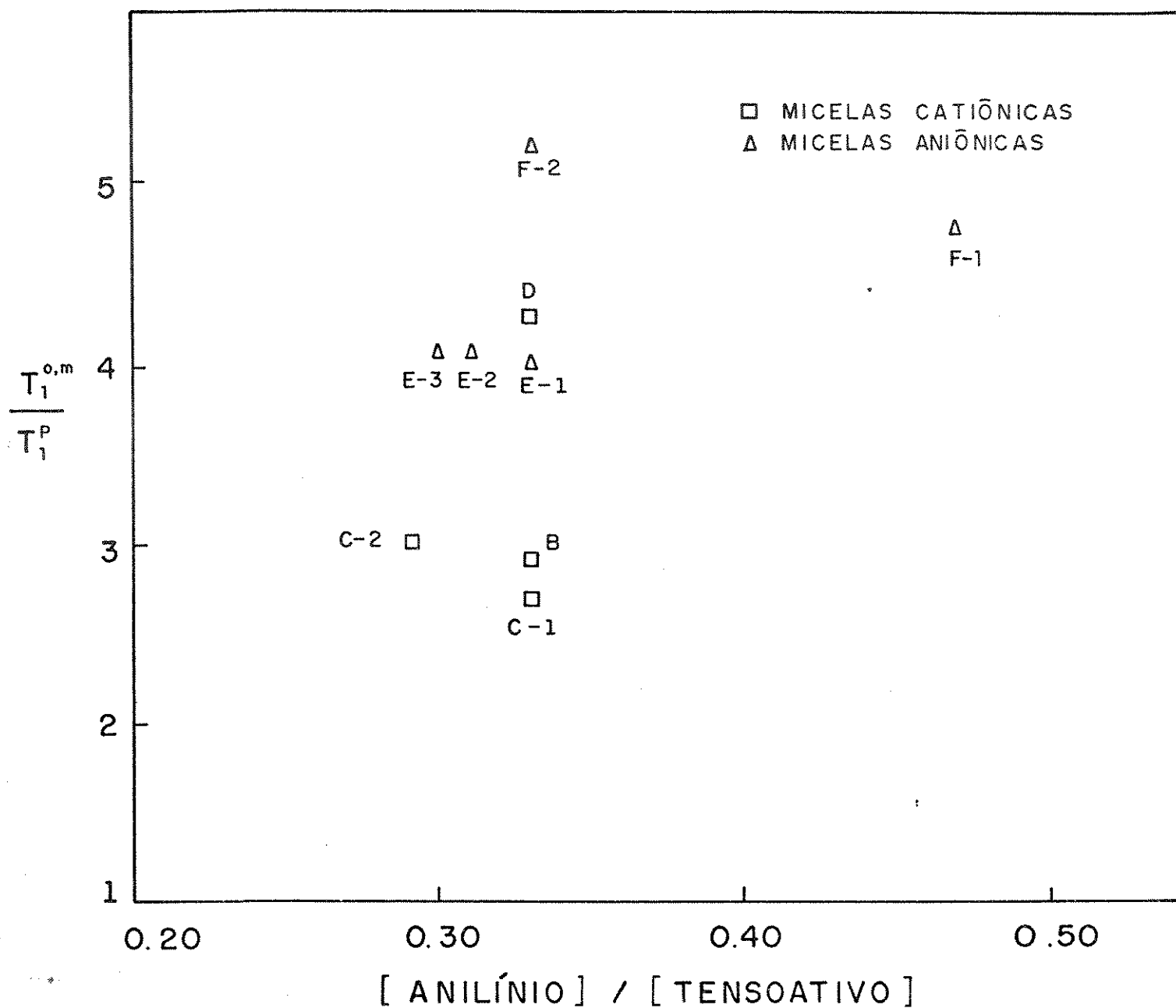


Fig 5.4. Relação da razão entre os tempos de relaxação de ^{13}C dos carbonos *para*, *orto* e *meta* do ion anilínio e a razão da concentração [anilínio]/[tensoativo]. As letras representam os tensoativos: B) hexadeciltrimetilamônio; C) tetradeciltrimetilamônio; D) decilamônio; E) decilsulfato de sódio; F) decilsulfato de sódio + decilsulfato de anilínio. As amostras estão descritas na Tabela 3.3.

CONCLUSÕES GERAIS

A partir da discussão dos graus de ordem e dos tempos de relaxação apresentada neste capítulo, podem-se resumir as conclusões à respeito do comportamento dos íons benzenossulfonato, benzoato e anilínio nas soluções micelares:

- 1) Com base na função de probabilidade, conclui-se que a orientação mais provável do íon benzenossulfonato é com o eixo C_2 perpendicular à interface tanto nas micelas formadas pelos tensoativos catiônicos quanto nas aniônicas.
- 2) O sinal da carga elétrica do tensoativo não tem um efeito predominante na orientação do eixo C_2 do íon benzenossulfonato. A razão $(S_{xx} - S_{zz})/S_{yy}$, ao contrário do S_{yy} , depende da carga elétrica da interface.
- 3) As diferenças dos graus de ordem dos solutos nas mesofases preparadas com os tensoativos cloreto de decilamônio e alquiltrimetilamônio indicam que a natureza do grupo iônico da cabeça do tensoativo é importante na orientação dos solutos.
- 4) A anisotropia de difusão rotacional do íon benzenossulfonato, representada pela razão $T_1^{o,m}/T_1^p$, indica uma interação soluto-micela no caso das soluções formadas pelos tensoativos aniônicos e na formada com o tensoativo catiônico cloreto de decilamônio.
- 5) Com base na análise de graus de ordem e de tempo de relaxação, conclui-se que o íon benzenoasulfonato nas soluções micelares de

tensoativos aniônicos está localizado predominantemente na interface, com o anel aromático dentro da micela. Todavia, nas soluções catiônicas preparadas com os tensoativos alquiltrimetilamônio, o íon benzenossulfonato está predominantemente na região aquosa mas se mantém próximo à interface por causa das interações eletrostáticas.

6) O íon benzoato se comporta similar ao íon benzenossulfonato tanto nas soluções formadas pelos tensoativos catiônicos quanto nos aniônicos. Contudo, observa-se também que a anisotropia de difusão rotacional depende da partição do soluto entre a região aquosa e a fase micelar nas soluções de tensoativos aniônicos.

7) Os resultados para o íon anilínio indicam que as interações eletrostáticas têm um papel importante na orientação e difusão rotacional deste soluto. A partir da análise dos graus de ordem e tempos de relaxação conclui-se que o íon anilínio nas soluções micelares com o tensoativo decilsulfato está localizado predominantemente na interface com o anel aromático dentro da micela. Já nas soluções formadas pelos tensoativos catiônicos está localizado predominantemente na região aquosa, mas depende da natureza da cabeça iônica do tensoativo.

8) Finalmente, a conclusão mais geral é que a carga elétrica do soluto e da micela não são os únicos fatores que determinam a orientação e a difusão rotacional de um soluto nas soluções micelares.

PERSPECTIVAS FUTURAS

A parte mais importante deste trabalho foi destinada às medidas de tempo de relaxação de spins nucleares de ^{13}C por RMN. Por conseguinte, o desenvolvimento do trabalho dependeu em grande parte das razões experimentais, ou seja, das limitações dos espectrômetros disponíveis. Todavia, com a chegada no Instituto de Química de aparelhos mais potentes, surge uma nova perspectiva de trabalho. Agora, por exemplo, torna-se possível fazer uma análise de T_1 a uma outra frequência e obter-se informações adicionais relevantes ao comportamento dinâmico molecular, como a contribuição do tempo de correlação lento no processo de difusão rotacional.

Além disso, como esses novos aparelhos requerem um tempo de aquisição de espectros bem menor e no futuro próximo terão acessórios para se observar outros núcleos (^2H , ^{17}O e ^{14}N) além de ^{13}C e ^1H , será possível investigar mais de um componente da micela, por exemplo o soluto e a cadeia hidrocarbônica, em um tempo razoável.

REFERÊNCIAS

- 1) G. Tranford, "The Hydrofobic Effect: Formation of Micelles and Membranes", Wiley-Interscience, New York, 1973.
- 2) K.L. Mittal, "Micellation, Solubilization and Microemulsion", Plenum Press, New York, 1977 vol. 1 e 2.
- 3) P.A. Winsor, *Chem. Rev.* 68, 1 (1968).
- 4) P.E. Ekwall, "Advance in Liquid Crystal", G.H. Brown(ed.), Academic Press, New York, 1975, vol.1, p.1 .
- 5) M. F. Brown, *J. Magn. Reson.*, 35, 203 (1979).
- 6) R.E. Jacobs, E. Oldfield, "Progress in NMR Spectroscopy", J.W. Emsley, J. Feeny e L.H. Sutcliffe(eds.), Pergamon, New York, vol 14, p.113, 1980.
- 7) J. Seeling; A. Seeling; L.Tamm, *Lipid-Protein Interact.*, 2, 127 (1982).
- 8) J. Seeling; P. M. Macdonald, *Acc. Chem. Res.*, 20, 221 (1987).
- 9) J.H. Weiner; H.D. Dettman; G.D. Henry; J.D. O'Neil; B.D. Sykes, *Biochem. Soc. Trans*, 14, 81(1987).
- 10) T. Drakenberg; H. Wennerström; S. Forsion, *Quar. Rev. Biophys.*, 19, 83(1987).
- 11) B.Lindman; H. Wennerström, "Topics Currents Chemistry", F.L.Boschke (ed.), New York, vol 87, p 1, 1980.
- 12) C.J. Drummond; F.Grieser; T. W. Hearly, *J. Phys. Chem.* 92,2604 (1988).
- 13) G. J. Tiddy, *Phys. Rep.* 57, 1 (1980).
- 14) G.J. Tiddy, "Nuclear Magnetic Resonance", Spec. Period. Rep. vol 10 p 267, G.A. Webb (ed.), Royal Society of Chemistry, London (1981).
- 15) C. Chachaty, *Prog. in NMR Spectroscopy* , 19, 183 (1987).
- 16) O. Söderman, "Nuclear Magnetic Resonance", Spec. Period. Rep. vol 14 p 350, G.A. Webb (ed.), Royal Society of Chemistry, London (1985).

- 17) Ali Khan, "Nuclear Magnetic Resonance", Spec. Period. Rep. vol 18 p 408, G.A. Webb (ed.), Royal Society of Chemistry, London (1989).
- 18) B. Lindman; O. Söderman; H. Wennerström, "Surfactants Solutions", R. Zana & Marcel Dekker (eds), Inc., New York, p 295 (1989).
- 19) B. Lindman; O. Söderman; H. Wennerström, *Ann. Chim.*, 77, 1 (1987).
- 20) B.J. Forrest; L. Hecker; L.W. Reeves, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 58, 223 (1980).
- 21) L.W. Reeves; A.S. Tracey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1, 5729 (1975).
- 22) D.F. Bacion; S.I. Chan, "Annual Reviews of Physical Chemistry", B.S. Rabinovitch, J.M. Schurr & H.L. Strams(eds.), Annual Reviews Inc. Palo Alto California vol.27, p.307, 1978.
- 23) J.W. Emsley, J.C. Lindman, "NMR Spectroscopy using Liquid Crystals", Pergamon, Oxford, 1975.
- 24) J. R. Lyerla, Jr.; G.C. Levy "Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy", G.C. Levy(ed.), Wiley-Interscience, New York, vol 1, p 79 (1974).
- 25) D.A. Wright; D.E. Axelson; G.C. Levy, "Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy", G.C. Levy(ed.), Wiley-Interscience, New York, vol 3, p 103 (1979).
- 26) J.F. Ellena; R.N. Dominey; D.S. Cafiso, *J. Phys. Chem.*, 91, 131 (1987).
- 27) P. Stilbs; O. Söderman; H. Walderhaug, *J. Magn. Reson.*, 69, 411 (1986).
- 28) M. P. Frenot; H. Nery; J. P. Marchal; D. Canet; J.M. Cases, *Collect. Colloq. Semin.*, 42, 231 (1985).
- 29) J.M. Marchal; D. Canet; H. Nery; B. Robin-Lherbier; J.M. Cases, *J. Colloid Interface Sci.*, 99, 349 (1984).
- 30) H. Wennerström, B. Lindman; O. Söderman; H. Wennerström; T. Drakenberg; J. B. Rosenholm, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 6860 (1979).
- 31) M.F. Brown, *J. Chem. Phys.*, 77, 1 (1982).
- 32) M.F. Brown, *J. Chem. Phys.*, 80, 2808 (1984).
- 33) B. Halle; H. Wennerström, *J. Chem. Phys.*, 75, 1928 (1981).

- 34) G. Lipari; A. Szabo, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4546 (1982).
- 35) H. Néry; O. Söderman; D. Canet; H. Walderhaug; B. Lindman, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5802 (1986).
- 36) A. Belmajdoub; B. Diter; D. Canet, *Chem. Phys. Lett.*, **131**, 426 (1986).
- 37) A. Belmajdoub; J. Brondeau; J.C. Boubel; D. Canet, *Chem. Phys. Lett.* **140**, 389 (1987).
- 38) M.P. Bozonnet-Frenot; J.P. Marchal; D. Canet, *J. Phys. Chem.*, **91**, 86 (1987).
- 39) G. Lindblom; B. Lindman; G.J. Tiddy, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2299 (1979).
- 40) P. Mukerjee; K.J. Mysels; P. Kapauan, *J. Phys. Chem.*, **71**, 4166 (1967).
- 41) H. Gustavsson; B. Lindman, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4647 (1978).
- 42) B. Lindman, "NMR of Newly Accessible Nuclei", Laszlo (ed), Academic Press, New York, vol.1, p.193 (1983).
- 43) B. Lindman; M.C. Puyal; N. Kamenka, R. Rymdin; P. Stilbs, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5048 (1984).
- 44) M. Jansson; P. Stilbs, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4868 (1985).
- 45) M. Jansson; P. Li; U. Henriksson; P. Stilbs, *J. Phys. Chem.*, **93**, 1448 (1989).
- 46) V. Luzzati; H. Mustacchi; A. Skoulios, *Disc. Faraday Soc.* **25**, 43 (1958).
- 47) V. Luzzati; H. Mustacchi; A. Skoulios; F. Husson, *Acta Cryst.* **13**, 660 (1969).
- 48) H. Mustacchi; A. Skoulios; V. Luzzati, *Acta Cryst.* **13**, 668 (1969).
- 49) G. Friedel, *Ann. Phys.* **18**, 273 (1922).
- 50) F.M. Leslie; G.R. Luckhurst; H.J. Smith, *Chem. Phys. Lett.*, **13**, 368 (1972).
- 51) K.D. Lawson; T.J. Flautt, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5489 (1967).
- 52) A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, **19-a**, 161 (1964).
- 53) F. Y. Fujiwara; L. W. Reeves; M. Suzuki; A.J. Vanin,

in "Solution Chemistry of Surfactants", K.L. Mittal (ed.)
Plenum Press, New York, 1979, vol.1, p.63 .

- 54) B.J. Forrest ; L.W. Reeves, *Chem. Rev.* **81**, 1 (1981).
- 55) L.Q. Amaral; C.A. Pimentel; M. R. Tavares; J.A. Vanin, *J. Chem. Phys.* **71**, 2940 (1979).
- 56) J. Charvolin; A. M. Sevelut ; C. T. Samulsk, *J. Phys. Lett.* **40**, L-587 (1979).
- 57) N. A. M. Figueiredo ; L. Q. Amaral, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **74**, 109 (1981).
- 58) N. A. M. Figueiredo, *Tese de Doutorado*, IF-USP - São Paulo, 1981.
- 59) L.A. Amaral, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **100**, 85 (1983).
- 60) A.R. Custodio; F.Y. Fujiwara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **139**, 321 (1986).
- 61) Y. Hendrikx; J.Charvolin, *J. Phys.*, **42**, 1427 (1981).
- 62) M. Boidart; A. Hochapfel; M. Laurent, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **154**, 61 (1988).
- 63) L. J. Yu; A. Saupe, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1000 (1980).
- 64) A.M. Figueiredo Neto; Y. Galerne; A.M. Levelut, *J. Phys. Lett.*, **46**, L-499 (1985).
- 65) A.M. Figueiredo Neto; L. Liébert; Y. Galerne, *J. Phys. Chem.*, **89**, 3737 (1985).
- 66) Y. Hendrikx; J.Charvolin; M. Rawiso, *Phys. Rev. B*, **33**, 3534 (1986).
- 67) M. B. Lacerda Santos; G. Durand, *J. Physique*, **47**, 529 (1986).
- 68) N. Boden; S.A. Corne; M.C. Holmes; P.H. Jackson; D. Parker; K. W. Jolley, *J. Physique*, **47**, 2135 (1986).
- 69) Y. Galerne; A.M. Figueiredo Neto; L. Liébert, *J. Chem. Phys.*, **87**, 1851 (1987).
- 70) R. Alben, *Phys. Rev. Lett.*, **30**, 778 (1973).
- 71) R.G. Priest; T.C. Lubenky; *Phys. Rev. B.*, **13**, 4159 (1982).
- 72) Z.Y.Chen; J.M. Deutch, *J. Chem. Phys.*, **80**, 2151 (1984).
- 73) D.M. Chen; L.W. Reeves; A.S. Tracey; M.M. Tracey; , *J. Phys. chem.*, **96**, 5349 (1974).

- 74) L.W. Reeves; A.S. Tracey, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 365 e 1198 (1974).
- 75) L. W. Reeves; M. Suzuki; J.A. Vanin , *In. Chem.* 15, 1035 (1976).
- 76) R.C. Long Jr., *J. Magn. Reson.*, 12, 216 (1973).
- 77) R.C. Long Jr.; J.H. Goldstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 23, 137 (1973).
- 78) G. J. Den Otter; J. Gerritsen; C. Maclean , *J. Mol. Struct.*, 16, 379 (1973).
- 79) D. Stiger; R.J. Williams; K.J. Mysels, *J. Phys. Chem.*, 59, 330, (1955).
- 80) T.J. Burkey; D. Griller; D.A. Lindsay; J.C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 1983 (1984).
- 81) G. T. Taylor, *Proc. R. Soc. London*, 219, 186 (1953) ; 225, 473, (1954).
- 82) E.A. Silva Filho, *Tese de Mestrado*, IQ-UNICAMP 1988.
- 83) E.O. Stejskol; J.E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, 42, 288 (1968).
- 84) P. Stilbs, *J. Colloid Interface Sci.*, 87, 385 (1982) ; 89, 547 (1982).
- 85) P. Stilbs, *J. Colloid Interface Sci.*, 94, 463 (1983).
- 86) P. Stilbs, "Surfactant in Solutions", , Mittal & L. Lindman (eds.), Plenum Press, vol.2, p.917 1984.
- 87) F.Z. Mahmoud; S.D. Christian; E.E. Tucker; A.A. Taha; J.F. Scamehorn, *J. Phys. Chem.*, 90, 5903 (1989).
- 88) M. Alauddin; R.E. Verrall, *J. Phys. Chem.*, 93, 3724 (1989).
- 89) K. Kandori; R.J. McGreevy; R.S. Schechter, *J. Phys. Chem.*, 93, 1506 (1989).
- 90) Z. Gao; R.E Wasylishen; J.C.T. Kwak, *J. Phys. Chem.*, 93, 2190 (1989).
- 91) N.R. Jagannathan; K.Venkatesvaran; F.G. Herring; G.N. Patey; D.C. Walker, *J. Phys. Chem.*, 91 ,4553 (1987).
- 92) P.Diehl; A.S. Tracey, *Can. J. Chem.*, 53, 2755 (1975).
- 93) Y. Lee; L.W. Revees, *Can. J. Chem.*, 54, 500 (1976).
- 94) Y. Lee; L.W. Revees, *Can. J. Chem.*, 53, 161 (1975).

- 95) R.E. Stark; M.L. Kasakevich; J.W. Granger, *J. Phys. Chem.*, **86**, 335 (1982).
- 96) P. Stilbs; H. Walderhaug; B. Lindman, *J. Phys. Chem.*, **87**, 4762 (1983).
- 97) F.M. Menger; J.M. Jerkunica, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 688 (1978).
- 98) D. Canet; T. Turki; A. Belmajdoub; B. Diter, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1219 (1988).
- 99) A. Saupe ; G. Englert, *Phys. Rev. Lett.*, **11**, 462 (1963).
- 100) J. W. Emsley ; C. J. Lindon, "NMR Spectroscopy Using Crystals Solvents", Pergamon Press, Oxford, New York , 1973.
- 101) A. Saupe, *Angew. Chem.*, **7**, 97 (1968).
- 102) L. C. Snyder, *J. Chem. Phys.*, **43**, 4041 (1965).
- 103) A.R. Custódio, *Tese de Mestrado* , Unicamp , Campinas, 1984.
- 104) T.C. Farrar; E.D. Becker, " Pulse and Fourier Transform NMR", Academic Press, London, 1971.
- 105) V.M.S. Gil; C.F.G.C. Geraldés, "Ressonância Magnética Nuclear" Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.
- 106) M. Shimizer, *J. Chem. Phys.*, **37**, 765 (1962).
- 107) D.E. Woessner, *J. Chem. Phys.*, **37**, 647 (1962).
- 108) A. Abragam, " The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press, London, cap.2 e 8, 1961.
- 109) A. Carrington; A.D. McLachlan, "Introduction to Magnetic Resonance", Harpe & Rom (eds), New York, cap 11, 1967.
- 110) D. Doddrell; V. Glushko; A. Allerhand, *J. Chem. Phys.*, **56**, 3683 (1972).
- 111) I. Solomon, *Phys. Rev.*, **99**, 559 (1955).
- 112) N. Bloembergen; E.M. Purcell; R.V. Pound, *Phys. Rev.*, **73**, 679 (1948).
- 113) D.E. Woessner; B.S. Snowden Jr., *Advan. Mol. Relaxation Processes*, **3**, 181 (1972).
- 114) W.T. Huntress Jr., *Advan. Magn. Reson.* , **4**, 1 (1970).
- 115) C. Deverell, *Mol. Phys.* **18**, 319 (1970).

- 116) C.C. Artur; E.R. Trunbull, "Organic Reation", John Wiley-Sons (eds.), New York, Syndney, vol 11, p.379, 1960.
- 117) J. R. Livingston; R.Jr. Drogin; R.J. Kelly, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 4, 28 (1965).
- 118) F.Y. Fujiwara; L.W. Reeves, *J. Phys. Chem.*, 84, 653 (1980).
- 119) D.M. Chen; F.Y. Fujiwara; L.W. Reeves, *Can. J. Chem.*, 55, 2396 (1977).
- 120) R.L. Vold; J.S. Waugh ; M. P. Klein; D.E. Phelps, *J. Chem. Phys.*, 48, 3831 (1968).
- 121) J.H. Head, United State Air Force Academic Technical Report 70-5, M.I. Mendelshn (ed.), 1970.
- 122) P.Diehl; C.L. Khetrapal; H.P. Kellerhals, *Mol. Phys.*, 15, 333(1968).
- 123) J.A. Ferritti; R.K. Harris; R.B. Johanning, *J. Magn. Reson.*, 3, 84 (1970).
- 124) A S. Tracey, *Mol. Phys.*, 33, 339 (1977).
- 125) R.G Long Jr.; J.H. Goldstein, *J. Magn. Reson.*, 34, 361 (1979).
- 126) M.R. Cannon; M.R. Fenske, *Ind. Eng. Chem.*, 10, 297 (1938).
- 127) L.W. Reeves; A.S. Tracey; M.M. Tracey; , *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 3799 (1973).
- 128) C. J. Levy; J. O. Cargioli; F. A.L. Aret, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 1527 (1973).
- 129) R.E. Stark; R.W. Storrs; M.L. Kasakevich, *J. Chem. Phys.*, 89, 272 (1985).
- 130) A.D. Buckingham; K.A. McLauchan, "Progress in Nuclear Magnetic Spectroscopy", J.A. Emsley, J. Feeney & L.M. Sutcliffe(eds.), Pergamon Press, Oxford, vol.2, (1969).
- 131) L. W. Reeves; F.Y. Fujiwara; M. Suzuki; J.A. Vanin, "Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science", H.A. Resing & C.G. Wade (eds.), ACS Symposium Series, N. 34, p. 55 (1976).
- 132) F.Y. Fujiwara; L.W. Reeves, *Can. J. Chem.*, 58, 1550 (1980).
- 133) A.S. Tracey; P. Diehl, *Can. J. Chem.*, 54, 2283 (1976).

- 134) F.Y. Fujiwara; L.W. Reeves, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6790 (1976).
- 135) B.J. Forrest; F.Y. Fujiwara; L.W. Reeves, *J. Phys. Chem.*, **84**, 662 (1980).