

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**INCORPORAÇÃO E REATIVIDADE DIFERENCIAL DE  
ÂNIONS EM MICELAS ZWITTERIÔNICAS DE  
SULFOBETAÍNAS**

**Rosane Costa Beber**

**Rosane Costa Beber**

**INCORPORAÇÃO E REATIVIDADE DIFERENCIAL DE  
ÂNIONS EM MICELAS ZWITTERIÔNICAS DE  
SULFOBETAÍNAS**

Esta tese foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Doutor em Química** no **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 28 de março de 2005.



---

Prof. Dr. Faruk Jose Nome Aguilera  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA**



---

Prof. Dr. Faruk Jose Nome Aguilera  
Orientador



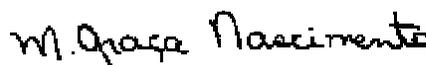
---

Prof. Dr. Dimitrios Samios  
Relator - UFRGS



---

Prof. Dr. Lavinel G. Ionescu



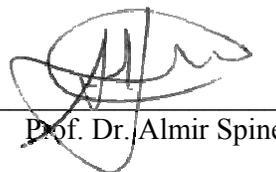
---

Prof.ª. Dra. Maria da Graça Nascimento



---

Prof.ª. Dra Iolanda da Cruz Vieira



---

Prof. Dr. Almir Spinelli

*Aos meus queridos  
Julia e Tercio  
Com todo o meu amor*

*Ninguém sabe completamente o que um homem pode conseguir até que, motivado pela vontade, ele reúne suas forças e decide que nada irá derrotá-lo.*

*Germaine St. Cloud*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por permitir que eu tenha próximas a mim pessoas que me amam incondicionalmente, fazendo com que eu possa me sentir forte e capaz de conquistar todos os meus sonhos e objetivos.

Agradeço ao Professor Faruk, pela grande oportunidade e compreensão, sua colaboração, apoio e orientação durante todo este período foram vitais.

Ao carinho e apoio da minha família para conclusão de mais esta etapa da minha vida. Por ser ela meu alicerce, que me torna forte nos momentos de dúvidas e na superação dos obstáculos.

Aos meus grandes amigos que são a família que Deus me permitiu escolher.

Aos amigos do LACFI sempre prontos a colaborar.

Ao Prof. Dimitrios Samios, relator desta tese, e aos professores que gentilmente aceitaram fazer parte da banca examinadora. Em especial à Prof Vera.

À Pós-Graduação, em especial à Graça e ao Jadir pela eficiência, carinho e amizade.

Aos Professores Clifford Bunton e Gianfranco Savelli pelas amostras de sulfobetaínas.

A UFSC, CNPQ, PRONEX, pela oportunidade e suporte financeiro que possibilitou que este trabalho se realizasse.

# ÍNDICE

<b>ÍNDICE .....</b>	<b>VI</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>VIII</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS.....</b>	<b>X</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS .....</b>	<b>XI</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XIII</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XIV</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
<i>2.1 Surfactantes - Aspectos Gerais.....</i>	<i>3</i>
<i>2.2 Potencial de Superfície.....</i>	<i>8</i>
<i>2.3 Surfactantes Zwitteriônicos.....</i>	<i>12</i>
<i>2.4 Potenciometria – Eletrodos íon-seletivos, mecanismo de resposta e seletividade .....</i>	<i>20</i>
<i>2.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....</i>	<i>25</i>
<i>2.6 Catálise em Meio Micelar.....</i>	<i>30</i>
<b>4 OBJETIVOS .....</b>	<b>38</b>
<i>4.1 Objetivo Geral.....</i>	<i>38</i>
<i>4.2 Objetivos Específicos .....</i>	<i>38</i>
<b>5 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>39</b>
<i>5.1 Reagentes e Soluções.....</i>	<i>39</i>
<i>5.2 Potenciometria.....</i>	<i>41</i>
<i>5.3 Medidas Reológicas .....</i>	<i>49</i>
<i>5.4 Medidas Cinéticas.....</i>	<i>51</i>

<b>6 RESULTADOS.....</b>	<b>56</b>
6.1 <i>Medidas Potenciométricas.....</i>	56
6.2 <i>Medidas de viscosidade e densidade .....</i>	60
6.3 <i>Estudos Cinéticos.....</i>	62
6.3.1 <i>Reação do íon iodeto e <math>\beta</math>-naftaleno sulfonato de metila – MeONs em meio micelar de sulfobetainas.....</i>	62
6.3.2 <i>Influência do íon formiato e perclorato na hidrólise do anidrido benzóico – Bz<sub>2</sub>O em meio micelar de sulfobetainas.....</i>	64
<b>7 DISCUSSÃO .....</b>	<b>68</b>
7.1 <i>Potenciometria.....</i>	68
7.2 <i>Espectroscopia de RMN. ....</i>	74
7.3 <i>Estudos Cinéticos.....</i>	77
7.3.1 <i>Reação do MeONs com iodeto em meio micelar de sulfobetainas.....</i>	77
7.3.2 <i>O efeito do formiato de sódio na hidrólise do anidrido benzóico em soluções micelares de sulfobetainas.....</i>	85
7.3.3 <i>O efeito do perclorato de sódio na hidrólise do anidrido benzóico em soluções micelares de sulfobetainas.....</i>	87
7.4 <i>Forças que controlam a ligação iônica. ....</i>	90
<b>8 CONCLUSÕES .....</b>	<b>92</b>
<b>9 REFERÊNCIAS CITADAS .....</b>	<b>94</b>
<b>10 ANEXOS .....</b>	<b>101</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1– Representação esquemática bi-dimensional de uma micela esférica iônica onde os contra-íons (●), os grupos cabeça (○) e as cadeias de hidrocarboneto estão indicados. <sup>12</sup> .6	
Figura 2 – Representação esquemática da estrutura da dupla camada elétrica, de acordo com a teoria de Stern. (a) e (b) Na presença de contra-íons polivalentes ou de tensoativos ocorre a inversão do sinal dentro da camada de Stern. .... 10	10
Figura 3 – Modelo das esferas concêntricas de uma micela zwitteriônica..... 16	16
Figura 4 – Representação esquemática das moléculas de SB3-12 adsorvidas em uma coluna cromatográfica de sílica gel quando em soluções sem sal (A), e na presença de sal (B). <sup>24</sup> ..... 18	18
Figura 5 –Representação esquemática da micela de SB3-12 e da interação micela / íon considerando o mecanismo de partição e de formação de par iônico. <sup>24</sup> ..... 19	19
Figura 6- Representação esquemática de uma molécula de sulfobetaina..... 39	39
Figura 7 – Desenho esquemático de um eletrodo íon-seletivo de membrana líquida ..... 42	42
Figura 8 – Curva de calibração relacionando potencial vs $-\log [X^-]$ ..... 45	45
Figura 9 – Representação gráfica do potencial do eletrodo seletivo ao íon perclorato na presença (●) e na ausência (■) de 0,1 mol dm <sup>-3</sup> de SB3-16, em 0,01 mol.dm <sup>-3</sup> de tampão borato pH 9,0, 25 °C. .... 47	47
Figura 10 – Gráfico de Langmuir que relaciona $[\text{contra-íons}]_{\text{livres}}$ vs $[\text{contra-íons}]_{\text{ligados}}$ em 0.1 mol dm <sup>-3</sup> de sulfobetaina, pH 9.0 e 25 °C. .... 48	48
Figura 11 – Determinação da viscosidade de soluções de sulfobetainas em presença de perclorato, pH 9,0 e 25 °C..... 50	50
Figura 12- Variação da absorvância vs comprimento de onda ( $\lambda$ ) para a reação do MeONs com KI, em meio micelar de sulfobetaina, e 0,01 mol.dm <sup>-3</sup> de tampão borato pH 9,0 e 25 °C. .... 52	52
Figura 13- Variação da absorvância vs comprimento de onda ( $\lambda$ ) para a reação de hidrólise do Bz <sub>2</sub> O em meio micelar de sulfobetaina, na presença de NaClO <sub>4</sub> , em 0,01 mol.dm <sup>-3</sup> tampão borato pH 9,0 e 25 °C..... 53	53
Figura 14- Variação da absorvância vs tempo (min) para a reação de hidrólise do Bz <sub>2</sub> O em meio micelar de sulfobetaina na presença de NaClO <sub>4</sub> em 0,01 mol.dm <sup>-3</sup> tampão borato pH 9,0 e 25 °C. .... 54	54
Figura 15– Representação gráfica do potencial do ISE em função da concentração de perclorato na presença (■) e na ausência (□) de 0,1 mol.dm <sup>-3</sup> SB3-16, para o eletrodo sensível a brometo na presença (●) e na ausência (○) de 0,1 mol.dm <sup>-3</sup> SB3-16, e para o eletrodo sensível a cloreto na presença (▼) e na ausência (Δ) de 0,1 mol.dm <sup>-3</sup> SB3-16, em 0,01 mol.dm <sup>-3</sup> de tampão borato pH 9,0 e a 25 °C..... 56	56

- Figura 16– Modelo de isoterma de adsorção do tipo Langmuir para íons cloreto (■), brometo (●) e perclorato (▲) em soluções micelares de 0,10 mol.dm<sup>-3</sup> de SB3-16, em 0,01 mol.dm<sup>-3</sup> de tampão borato pH 9,0 e a 25 °C. .... 58
- Figura 17– Relação entre o aumento da concentração de NaClO<sub>4</sub> e a viscosidade e densidade das soluções micelares 0,1M SB3-14 em 0,01 mol.dm<sup>-3</sup> de tampão borato pH 9,0 a 25 °C. .... 60
- Figura 18– Comparação entre a fração de perclorato livre e perclorato ligado nas micelas de sulfobetáínas obtidos por cromatografia<sup>24</sup> (■), potenciometria.<sup>33</sup> (●) e os resultados experimentais deste trabalho (-) para 0,05 mol.dm<sup>-3</sup> de SB3-14. .... 73
- Figura 19 – Representação gráfica da largura do pico de RMN do <sup>14</sup>N e da viscosidade de soluções aquosas de 0,055 mol.dm<sup>-3</sup> de SB3-14, como função da concentração de íon perclorato, LW<sub>max</sub><sup>14</sup>N = 57 Hz. As linhas foram calculadas usando a Equação 33. .... 76
- Figura 20- Variação na constante de velocidade de pseudo-primeira ordem na reação bimolecular do MeONs com KI na ausência (▲) e da presença de 0,10 mol.dm<sup>-3</sup> das sulfobetáínas SB3-10 (◆), SB3-12 (■) e SB3-14 (▼) a 25 °C. .... 78
- Figura 21 – Constante de velocidade da reação bimolecular do MeONs com KI na ausência (■) e, na presença de 0,10 mol.dm<sup>-3</sup> de SB3-10 (◆), SB3-12 (Δ) e SB3-14 (▼), com 0,01 mol.dm<sup>-3</sup> de tampão borato, pH 9,0 a 25 °C. .... 80
- Figura 22– Valores de *k*<sub>obs</sub> para a reação bimolecular de MeONs com KI, na ausência de sulfobetáína (■) e na presença de 0,01 mol.dm<sup>-3</sup> e (●), 0,05 mol.dm<sup>-3</sup> de SB3-12 (▲) e, de 0,0008 mol.dm<sup>-3</sup> (○), 0,01 mol.dm<sup>-3</sup> (□) e 0,05 mol.dm<sup>-3</sup> de SB3-14 (Δ) em 0,01 mol.dm<sup>-3</sup> de tampão borato, pH 9,0 a 25 °C. .... 81
- Figura 23 – Variação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem na reação de MeONs com KI na presença de 0,10 mol.dm<sup>-3</sup> das sulfobetáínas SBE3-14, SBP3-14, SBB3-14, SB4-14, SBE4-14 e SBP4-14, 25 °C. .... 83
- Figura 24- Variação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem na reação de MeONs com KI na presença de 0,10 mol.dm<sup>-3</sup> das sulfobetáínas SBE3-14, SBP3-14, SBB3-14, SB4-14, SBE4-14 e SBP4-14, 25 °C., em 0,01 mol.dm<sup>-3</sup> de tampão borato, pH 9,0, 25 °C. .... 84
- Figura 25 - Relação entre a *k*<sub>obs</sub> na hidrólise do anidrido benzóico em função da concentração de formiato de sódio em solução, na ausência de sulfobetáína (□), ou na presença de 0,05mol dm<sup>-3</sup> de SB3-10 (●), de SB3-12 (▲) e de SB3-14 (▼). Tampão borato em 0,01 mol.dm<sup>-3</sup> de, pH 9,0 e temperatura de 25 °C. .... 86
- Figura 26 – (A) Relação entre a *k*<sub>obs</sub> e a [ClO<sub>4</sub>]<sup>-</sup><sub>total</sub> em soluções na ausência de sulfobetáína (■) comparativa com soluções micelares de 0,05mol dm<sup>-3</sup> das sulfobetáínas SB3-10 (●), SB3-12(▲) e SB3-14 (▼), pH 9,0 25 °C. (B) Resultados anteriores com expansão de escala. .... 88

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Características estruturais de algumas classes de surfactantes.....	3
Tabela 2- Estrutura de alguns surfactantes zwitteriônicos. ....	13
Tabela 3 – Propriedades físico-químicas das sulfobetainas utilizadas .....	39
Tabela 4– Modelo usado para calcular a concentração de íons perclorato livres, ligados e total em soluções micelares de sulfobetaina.....	48
Tabela 5- Modelo da saída de dados do Reometro Brookfield . ....	49
Tabela 6 – Concentração dos substratos e comprimentos de onda para as reações de hidrólise .....	51
Tabela 7– Modelo de cálculo para determinação das concentrações de perclorato livre em solução e de perclorato ligado ao meio micelar de SB3-14 0,05 mol.dm <sup>-3</sup> em tampão borato 0,01 mol.dm <sup>-3</sup> pH 9,0 e a 25°C.....	57
Tabela 8– Porcentagem de sítios de ligação, $\theta_{max}$ , e constantes de associação de Langmuir, $K_L$ , para íons perclorato, brometo e iodeto em soluções micelares de sulfobetainas, com 0,01 mol.dm <sup>-3</sup> de tampão borato pH 9,0 e a 25 °C. ....	59
Tabela 9– Coeficiente angular das retas de densidade e viscosidade quando se varia entre 0 e 1 mol dm <sup>-3</sup> a concentração de NaClO <sub>4</sub> em soluções micelares de 0,1 mol dm <sup>-3</sup> de sulfobetainas em 0,01 mol.dm <sup>-3</sup> de tampão borato, pH 9,0 e a 25 °C.....	61
Tabela 10– Constantes de velocidade observadas para a reação do íon iodeto com MeONs em diferentes concentrações das sulfobetainas SB3-10, SB3-12 e SB3-14, com 0,01 mol.dm <sup>-3</sup> de tampão borato, pH 9,0 a 25 °C. ....	63
Tabela 11 – Constantes de velocidade observadas para a reação do íon iodeto com MeONs na presença das sulfobetainas SBE3-14, SBP3-14 e SBB3-14, SB4-14, SBE4-14 e SBP4-14 com 0,01 mol.dm <sup>-3</sup> de tampão borato, pH 9,0 a 25 °C. ....	64
Tabela 12– Constantes de velocidade observadas para a hidrólise do anidrido benzóico na presença de HCOONa, em meio micelar de sulfobetainas, 0,01 mol.dm <sup>-3</sup> de tampão borato, pH 9,0 e 25 °C. ....	66
Tabela 13– Valores das constantes de velocidade observadas para a hidrólise do anidrido benzóico na presença de NaClO <sub>4</sub> , em meio micelar de sulfobetainas, com 0,01 mol.dm <sup>-3</sup> de tampão borato, pH 9,0 e a 25 °C. ....	67
Tabela 14- Constantes de associação obtidas neste trabalho e valores encontrados na literatura.....	71
Tabela 15– Parâmetros de ajuste da reação do MeONs com íons iodeto.....	82
Tabela 16 – Constantes de hidrólise do anidrido benzóico em presença de formiato.....	87
Tabela 17 – Constantes de hidrólise do anidrido benzóico em presença de NaClO <sub>4</sub> .....	89

## LISTA DE ABREVIATURAS

$n_i^0$	Concentração do íon na solução
$\alpha$	Carga micelar fracional
$\beta$	Grau de contra-íons ligados
$\psi$	Potencial eletrostático
$\rho$	Densidade de carga
$\epsilon$	Permitividade relativa do meio
$\mu_0$	Força iônica da solução
$\Delta G$	Energia livre de Gibbs
$\epsilon_0$	Permitividade no vácuo
a	Atividade
Å	Angstroms
Bz <sub>2</sub> O	Anidrido benzóico
Cd	Concentração de detergente
CMC	Concentração micelar crítica
CTAOH	Hidróxido de n-hexadeciltrimetilamônio
DBF	Dibutilftalato
E	Diferença de potencial entre o eletrodo íon-seletivo e o eletrodo de referência
E°	Potencial do eletrodo padrão
F	Constante de Faraday
$f_a$	Coefficiente de atividade
ISE	Eletrodo íon-seletivo
K <sup>POT</sup>	Coefficiente de seletividade potenciométrico
Ks	Constante de associação

LW	Largura do pico de RMN
MeONs	$\beta$ -naftalenossulfonato de metila
PVC	policloreto de vinila
R	Constante dos gases
RMN	Ressonância magnética nuclear
T	Temperatura (°C)
THF	Tetraidrofurano
$X_b$	Fração de íons ligados
$X_f$	Fração de íons livres
$z_i$	Carga do íon
$\theta_{\text{máx}}$	Número de sítios de ligação
$K_L$	Constante de Langmuir ou constante de afinidade
SB3-16 ou HPS	<i>N,N</i> -dimetilamônio propanosulfonato de <i>N</i> -hexadecil
SB3-14	<i>N,N</i> -dimetilamônio propanosulfonato de <i>N</i> -tetradecil
SB4-14	<i>N,N</i> -dimetilamônio butanosulfonato de <i>N</i> -tetradecil
SBB3-14	<i>N,N</i> -dibutilamônio propanosulfonato de <i>N</i> -tetradecil
SBE3-14	<i>N,N</i> -dietilamônio propanosulfonato de <i>N</i> -tetradecil
SBE4-14	<i>N,N</i> -dietilamônio butanosulfonato de <i>N</i> -tetradecil
SBP3-14	<i>N,N</i> -dipropilamônio propanosulfonato de <i>N</i> -tetradecil
SBP4-14	<i>N,N</i> -dipropilamônio butanosulfonato de <i>N</i> -tetradecil
SB3-12 ou DDAPS	<i>N,N</i> -dimetilamônio propanosulfonato de <i>N</i> -dodecil
SB3-10	<i>N,N</i> -dimetilamônio propanosulfonato de <i>N</i> -decil

## RESUMO

BEBER, Rosane Costa. **Incorporação e reatividade diferencial de ânions em micelas zwitteriônicas de sulfobetainas**. Florianópolis, 2005. 130f. Tese (Doutorado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

Surfactantes zwitteriônicos como as sulfobetainas e carboxibetaínas são agentes tensoativos formalmente neutros, apesar disto seus agregados micelares incorporam ânions, devido a maior densidade de carga no centro amônio catiônico, comparativo ao sulfonato. Neste trabalho foi quantificada a partição entre a concentração de íons perclorato, brometo e cloreto incorporados nas interfaces zwitteriônicas e a concentração de íons livres em solução, em função da concentração iônica da solução. Foram usadas as sulfobetainas *N,N*-dimetilamonio propanossulfonato de *N*-decil, *N*-dodecil, *N*-tetradecil e *N*-hexadecil- (SB3-10, SB3-12, SB3-14 e SB3-16), *N,N*-dietil, dipropil e dibutil amônio-1-propanossulfonato de *N*-tetradecil (SBE3-14, SBP3-14 e SBB3-14) e *N,N*-dimetil, dietil e dipropil amônio-1-butanossulfonato de *N*-tetradecil (SB4-14, SBE4-14 e SBP4-14) respectivamente. A determinação da concentração de íons nas interfaces foi feita usando técnicas potenciométricas com eletrodos íon-seletivos (ISE), e ajustando um gráfico da concentração versus potencial na presença e ausência de sulfobetainas. Os resultados mostraram que, a incorporação de íons em micelas de sulfobetainas pode ser explicada usando as isotermas de adsorção de Langmuir, e as diferenças no comportamento observado foram relacionadas com mudanças no potencial da superfície micelar para as diferentes sulfobetainas. A incorporação de perclorato variou entre 15-30% relativo a concentração de surfactante micelizado, 6-10% para o brometo e em torno de 2% para o cloreto. Os resultados experimentais permitiram explicar diferenças na reatividade de ânions na hidrólise do MeONs e do anidrido benzóico, bem como diferenças espectroscópicas na largura do sinal do  $^{14}\text{N}$  em micelas incorporadas por íons perclorato. As mudanças na largura do sinal (LW) do  $^{14}\text{N}$  foram ajustadas assumindo que, o aumento inicial é devido a partição do perclorato de sódio entre as micelas e a solução, e a partir da concentração 0,1 M de perclorato de sódio foi decorrente do aumento da viscosidade da solução.

## ABSTRACT

BEBER, Rosane Costa. **Incorporação e reatividade diferencial de ânions em micelas zwitteriônicas de sulfobetainas.** Florianópolis, 2005. 130f. Tese (Doutorado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

### Abstract

Zwitterionic surfactants, such as sulfobetainas and carboxybetaines, are formally neutral, but their micelles incorporate anions owing to the higher charge density of the cationic ammonium inner surface, compared with that of the anionic sulfonate, or carboxylate, surface and to anion-specific interactions. In this work, we used the following sulfobetaines: N-decyl-, N-tetradecyl- and N-hexadecyl-N,N-dimethylammonio-1-propanesulfonate (SB3-10, SB3-14 and SB3-16), N-tetradecyl-N,N-diethyl, dipropyl and dibutyl ammonio-1-propanesulfonate (SBE3-14, SBP3-14 and SBB3-14 respectively) and N-tetradecyl-N,N-dimethyl, diethyl and dipropyl ammonio-1-butanefulfonate (SB4-14, SBE4-14 and SBP4-14). We have determined the partitioning of bromide and perchlorate ions between water and micelles in terms of anions incorporated in the interfacial region of the micelles as a function of concentrations of added ions in the bulk solution. The concentrations of free and micellar-bound ions were determined by using ion-selective electrodes (ISE), in the presence and absence of sulfobetaines, at pH 9.0 (borate buffer). The incorporation of anions into zwitterionic micelles fits Langmuir adsorption isotherms, and the results are related to changes in the micellar surface potential. The incorporation of perchlorate is in the range of 15-30% of the concentration of micellized surfactant for the different sulfobetaines, and is greater than that for bromide ion 6-10% and 2% for chloride ion. These results fit differences in anionic reactivities, in the NMR line widths of micellar incorporated anions and the kinetic results. These changes in the  $^{14}\text{N}$  line width are fitted quantitatively by assuming that the initial increase is due to the partitioning of perchlorate into the zwitterionic micelle, and the concentration greater than 0,1 M are due to the observed increase in viscosity.

# 1 INTRODUÇÃO

Substâncias tensoativas são matérias-primas importantes em produtos de higiene e limpeza, bem como nas indústrias de alimentos, química, têxtil, de corantes, de tintas, de fibras, de processamento mineral, de plásticos, de produtos farmacêuticos e de agroquímicos. O grande desenvolvimento das pesquisas deve-se a essa variedade de aplicações. Destacando-se a indústria farmacêutica pela utilização de anfífilicos como sistemas transportadores de medicamentos e, em biotecnologia, seja na purificação de produtos biológicos ou em biocatálise em meio orgânico.<sup>1-4</sup>

Anfífilicos naturais, como os fosfolipídios, em excesso de água formam uma variedade de estruturas supramoleculares. Os anfífilicos sintéticos formam estruturas similares às obtidas com os fosfolipídios, porém bem menos complexas, proporcionando uma excelente oportunidade para estudar a relação entre estrutura do monômero e as propriedades dos agregados.<sup>1-3,5,6</sup>

Agregados anfífilicos naturais são entidades dinâmicas que guiam processos bioquímicos. Uma cadeia de reações químicas a nível molecular ocorre nas soluções lipídicas, apresentando um papel importante neste contexto, pois os lipídios de membrana formam matrizes para a catálise enzimática, para proteínas estruturais, para a fotossíntese, e no transporte e proteção das células contra agentes externos. Em água, anfífilicos sintéticos podem ter estrutura semelhante às membranas biológicas, em óleo formam uma diversidade de estruturas e micro emulsões, continuamente se transformando de uma microestrutura a outra em resposta a delicadas mudanças no pH, força iônica e temperatura.<sup>1,4</sup>

Estudos da autoconstrução e auto-organização de moléculas tensoativas são importantes tanto do ponto de vista teórico como prático, uma vez que os modos de ação dessas substâncias dependem dos seus estados de agregação, em várias situações práticas, tais como, em detergência, emulsificação, recuperação de petróleo e em biologia celular. A busca da compreensão do fenômeno de autoconstrução e auto-organização de substâncias tensoativas por meio de estudos com relação ao comportamento de fases, bem como da estrutura e dinâmica dessas substâncias abre perspectivas que permitem a síntese de novos materiais possibilitando novas aplicações tecnológicas.

As micelas têm sido extensivamente usadas como modelos para imitar propriedades biológicas relevantes. O conhecimento das ligações iônicas e concentração nas interfaces são cruciais para o entendimento dos fenômenos biológicos que ocorrem nas membranas celulares, porém, estes fenômenos a nível molecular permanecem incertos.

Neste trabalho, nós buscamos medir as concentrações iônicas nas interfaces de uma classe especial de surfactantes zwitteriônicas, as sulfobetainas, moléculas semelhantes aos lipídios das membranas biológicas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Surfactantes - Aspectos Gerais

Surfactantes ou detergentes são moléculas com uma longa cadeia carbônica que é a parte hidrofóbica e um grupo polar ou iônico que é a região hidrofílica. Dependendo da estrutura química dos grupos polares, os surfactantes podem ser neutros, catiônicos, aniônicos ou zwitteriônicos. A região apolar pode ter diferentes comprimentos, conter insaturações e/ou consistir de duas ou mais cadeias.<sup>1-3,7,8</sup> Alguns exemplos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Características estruturais de algumas classes de surfactantes.

Surfactante	Estrutura	CMC <sup>a</sup> mol.dm <sup>-3</sup>	Número Agregação <sup>a</sup>
<b>Aniônico</b> Dodecilsulfato de sódio		Na <sup>+</sup> 8,0 10 <sup>-3</sup> <sup>b</sup>	54 <sup>c</sup>
<b>Catiônico</b> Brometo de hexadeciltrimetilamônio		Br <sup>-</sup> 9,1 10 <sup>-4</sup> <sup>c</sup>	50 <sup>c</sup>
<b>Não iônico</b> Dodecanol de Polioxietileno		8,7 . 10 <sup>-5</sup> <sup>c</sup>	400 <sup>c</sup>
<b>Zwitteriônico</b> <i>N,N</i> -dimetilamonium propanosulfonato <i>N</i> -dodecil (Sulfobetáina)		1,2 10 <sup>-3</sup> <sup>b</sup>	67 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Temperatura 25°C, <sup>b</sup> ref<sup>1</sup>, <sup>c</sup> ref<sup>7</sup>, <sup>d</sup> ref<sup>9</sup>

Os surfactantes em soluções aquosas diluídas ( $< 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ ) apresentam comportamento similar a eletrólitos fortes. Em altas concentrações ocorrem desvios do comportamento ideal, buscando o decréscimo de energia livre do sistema, resultando na associação preferencial das cadeias hidrofóbicas, também chamada micelização. Nesta faixa de concentração, ocorrem mudanças nas propriedades físicas e químicas das soluções entre elas a tensão interfacial, condutividade elétrica, pH, densidade, bem como nas propriedades de transporte, como a viscosidade e propriedades ópticas e espectroscópicas.<sup>2,3,7,8,10,11</sup>

A agregação é um caminho alternativo para a adsorção na interface e remoção dos grupos hidrofóbicos do contato com a água, deste modo reduzindo a energia livre do sistema. Existem condições mínimas de concentração e temperatura requeridas para a formação de agregados. A concentração mínima é chamada de concentração micelar crítica (CMC), e a temperatura mínima é chamada de *ponto de Kraft*, abaixo das quais tem-se os monômeros livres em solução.<sup>5,6,8</sup>

A micelização é um processo cooperativo, decorrente da insolubilidade das cadeias de hidrocarboneto em água, da carga total do surfactante, da natureza do grupo polar, do contra-íon e do tipo e concentração do eletrólito adicionado. A temperatura, pressão e adição de solubilizantes também são importantes. As forças que controlam a estabilidade, forma e tamanho das micelas dependem de um balanço entre o efeito hidrofóbico e as interações eletrostáticas dos grupos hidrofílicos.<sup>1-3,5-8,10</sup>

Os anfífilicos não iônicos e zwitteriônicos têm, tipicamente, menores valores de CMC que anfífilicos iônicos similares (Tabela 1), porque não há repulsão coulômbica formal entre os grupos cabeça. Há decréscimo no valor da CMC com o aumento do comprimento da cadeia apolar e é maior para micelas iônicas do que para não iônicas ou zwitteriônicas.<sup>1,5,6,8</sup>

Além disso, o número de agregação também decresce com o aumento da hidrofílicidade do grupo polar para anfífilicos iônicos e da natureza e concentração dos

contra-íons em solução. Contra-íons divalentes, levam a menores valores da CMC que univalentes porque a ligação de íon divalentes leva ao decréscimo da entropia.<sup>1,5,6,8</sup>

A agregação cria uma variedade de possíveis microestruturas, tais como micelas esféricas, cilíndricas, globulares e discoidais, vesículas, lipossomas, microtúbulos, micelas invertidas e microemulsões. Devido ao processo de agregação, formam-se microfases, com grandes áreas interfaciais que separam a fase aquosa polar da região apolar. Desta maneira, compartimentam e concentram ou separam e diluem reagentes, alterando a velocidade e a constante de equilíbrio de reações químicas.<sup>12</sup>

Ao longo de décadas de pesquisas, vários modelos estruturais de micelas foram propostos, por diferentes pesquisadores, com base em medidas de espalhamento de luz, nêutrons e raio-X, medidas de RMN, autodifusão por marcação radioativa e simulação de dinâmica molecular. Entre os modelos tem-se a forma esférica inicialmente proposta por Hartley e reforçada por Stigter e Gruem, e os modelos de ‘cacho de uva’ de Menger, de blocos de Fromherz e de rede de Dill-Flory.<sup>1-3,5-8</sup>

A micela clássica é descrita como um agregado aproximadamente esférico com um raio médio de 12 a 30 Å, dependendo da cadeia de hidrocarboneto que a formou e pode conter de 50 a 200 monômeros. A parte hidrofóbica do agregado forma o núcleo da micela. Os grupos polares hidratados e os contra-íons da micela iônica estão localizados em uma região compacta, conhecida como “Camada de Stern”. A compactação da camada de Stern é a responsável pela redução da carga total da micela. Muitos dos contra-íons, localizados da dupla camada elétrica de Gouy-Chapman, estão completamente dissociados e são capazes de trocar íons com a solução.<sup>1,2,6,13</sup> Na Figura 1 tem-se uma representação de uma micela iônica.

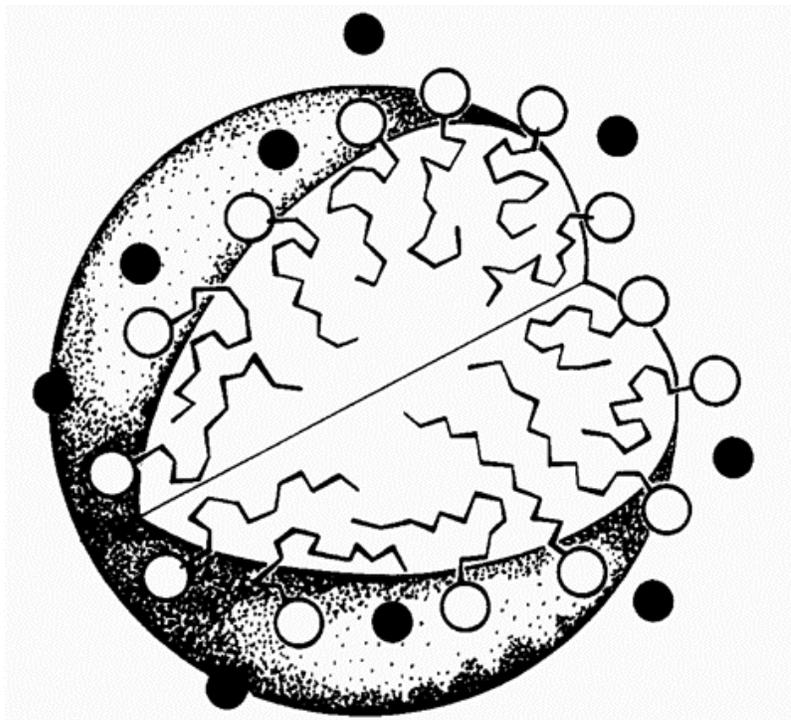


Figura 1– Representação esquemática bi-dimensional de uma micela esférica iônica onde os contra-íons (●), os grupos cabeça (○) e as cadeias de hidrocarboneto estão indicados.<sup>12</sup>

A camada de Stern é altamente aquosa e contém alta concentração de grupos cabeça iônicos e contra-íons. A fração da superfície micelar ocupada por contra-íons é chamada de  $\beta$  (grau de contra-íons ligados), e pode ser estimada experimentalmente, para micelas iônicas, a partir da carga micelar fracional  $\alpha$  ( $\alpha = 1 - \beta$ ). Para micelas iônicas o  $\alpha$  varia entre 0,1 e 0,3 e é insensível a mudanças na concentração do contra-íon. Em outras palavras, uma micela iônica é tratada como se fosse saturada de contra-íons. Os contra-íons remanescentes estão distribuídos na camada difusa de Gouy-Chapman, e sua distribuição é governada por interações eletrostáticas não específicas com a micela, que pode ser considerada como um volumoso macroíon.<sup>1,2,6,13</sup>

Esses agregados são sistemas altamente dinâmicos, a velocidade de troca das moléculas do surfactante entre a micela e a solução pode variar por muitas ordens de magnitude, dependendo do tipo e estrutura do surfactante, podendo apresentar tempo de meia vida na ordem de milisegundos.<sup>1,8,12</sup>

O tamanho da micela está geometricamente restrito ao fato de que deve ocorrer crescimento do agregado até o momento em que, simultaneamente, a área de contato hidrofóbico e a área de superfície do grupo cabeça sejam máximas. Deste modo, um aumento da concentração de detergente conduz a um aumento do número de micelas, e não ao crescimento infinito do agregado. O número de monômeros que constitui uma micela ou número de agregação médio,  $N$ , tem sido determinado por técnicas de luminescência, velocidade de difusão e sedimentação e ressonância magnética nuclear. O valor de  $N$  constitui um dado importante para a determinação do número de íons na região reativa da micela.<sup>1-3,5,7</sup>

Termodinamicamente a formação de micelas pode ser interpretada em termos do modelo da pseudofase no qual a CMC corresponde ao limite máximo de solubilidade do monômero na fase aquosa. Na CMC ocorre a “separação de uma pseudofase coloidal” constituída por agregados uniformemente distribuídos através da solução. Tratamentos cinéticos são usualmente baseados na consideração de que a reação não ocorre através da interface micela/água. Em outras palavras a reação bimolecular ocorre entre reagentes na camada de Stern ou, entre reagentes localizados na fase aquosa.<sup>1-3,5,7</sup>

## ***2.2 Potencial de Superfície***

A maior parte das partículas adquire uma carga elétrica superficial quando estão em contato com um meio polar, sendo que os possíveis mecanismos de criação destas cargas incluem: ionização, adsorção ou dissolução de íons. A carga superficial formada influencia a distribuição de íons próxima a ela e, como resultado, íons de carga oposta, contra-íons, são atraídos pela superfície, e íons de mesmo sinal (co-íons) são repelidos para longe da superfície. Este fato, mais a tendência à mistura provocada pela agitação térmica, leva à formação de uma dupla camada elétrica, constituída por duas partes, uma superfície carregada, e um meio polar em que se distribuem, de maneira difusa, contra-íons, em excesso para manter a neutralidade e co-íons.<sup>14,15</sup>

As teorias da dupla camada elétrica tratam da distribuição de íons, e da intensidade dos potenciais elétricos que ocorrem na superfície carregada. Esta é uma primeira etapa necessária para compreender muitas observações experimentais referentes a propriedades eletrocinéticas e estabilidade de sistemas coloidais com partículas carregadas.<sup>14,15</sup>

O modelo de tratamento quantitativo mais simples da região difusa da dupla camada, desenvolvido por Gouy e Chapman<sup>14,15</sup> baseado nas seguintes suposições: i) Superfície suposta plana, carregada positivamente, com densidade de carga uniformemente distribuída, de extensão infinita, contendo íons positiva e negativamente carregados; ii) os íons da região difusa são considerados cargas puntiformes distribuídas de acordo com a equação de Boltzmann; iii) o solvente influencia na dupla camada somente através de sua constante dielétrica, que tem o mesmo valor através de toda a região difusa; iv) o potencial elétrico da superfície é  $\Psi_0$ , e decresce exponencialmente para um valor de  $\Psi$  a uma distância  $\chi$  da superfície; v) em um ponto qualquer, o potencial  $\Psi$  determina a energia potencial  $ze\Psi$  em um campo elétrico, onde  $z$  é a valência do íon e  $e$  é a carga do elétron; vi) a probabilidade de

encontrar um íon em um ponto particular será proporcional ao fator de Boltzmann  $e^{-ze\psi/kt}$ . Este conjunto de considerações, permite definir que para uma solução contendo dois íons iguais de carga oposta  $+z$  e  $-z$ , a concentração destes, próximo da superfície seja expressa da seguinte forma:

$$n^+ = n_0 e^{(-ze\psi/kT)} \qquad n^- = n_0 e^{(+ze\psi/kT)}$$

onde,  $n^+$  e  $n^-$  são os números de íons positivos e negativos por unidade de volume,  $n_0$  representa a concentração de cada espécie iônica na solução, e no expoente  $e$  é a carga do elétron,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta.<sup>14</sup>

O sistema como um todo será eletricamente neutro, porém próximo da superfície teremos um excesso de íons negativos, produzindo deste modo uma carga líquida. A carga total da solução é balanceada por uma carga líquida igual e oposta na superfície.

Considerando-se as condições limite:  $\psi = \psi_0$  quando  $x=0$ ,  $\psi=0$  e  $d\psi/dx=0$  quando  $x=\infty$ , o potencial em cada ponto da superfície é:

$$\psi = \psi_0 e^{-kx} \qquad \text{Equação 1}$$

$$\text{Sendo o valor de } k \text{ da equação 1, } k = \left[ \frac{8\pi n_0 (ze_0)^2}{\epsilon kT} \right]^{1/2}$$

O modelo de Gouy-Chapman, que considera os íons da dupla camada como cargas puntiformes, torna-se inaplicável quando  $\psi_0$  é alto, por exemplo para surfactantes iônicos, porque leva a cálculos do número de contra-íons presentes na superfície carregada muito superiores ao real, se for considerado um tamanho finito de íons. Além disso, o raio de hidratação dos íons limita a fronteira interna da parte difusa da dupla camada, já que o centro de um íon só pode se aproximar da superfície carregada, até uma distância equivalente ao raio de hidratação.<sup>14</sup>

O tratamento para o caso de íons reais é dificultado e Stern propôs um modelo no qual a dupla camada se divide em duas partes, separadas pelo plano de Stern, localizado a

uma distância da superfície carregada, idêntica ao raio do íon hidratado (Figura 2). A segunda parte é a camada difusa de Gouy, onde o potencial é função da distância da superfície.<sup>14</sup>

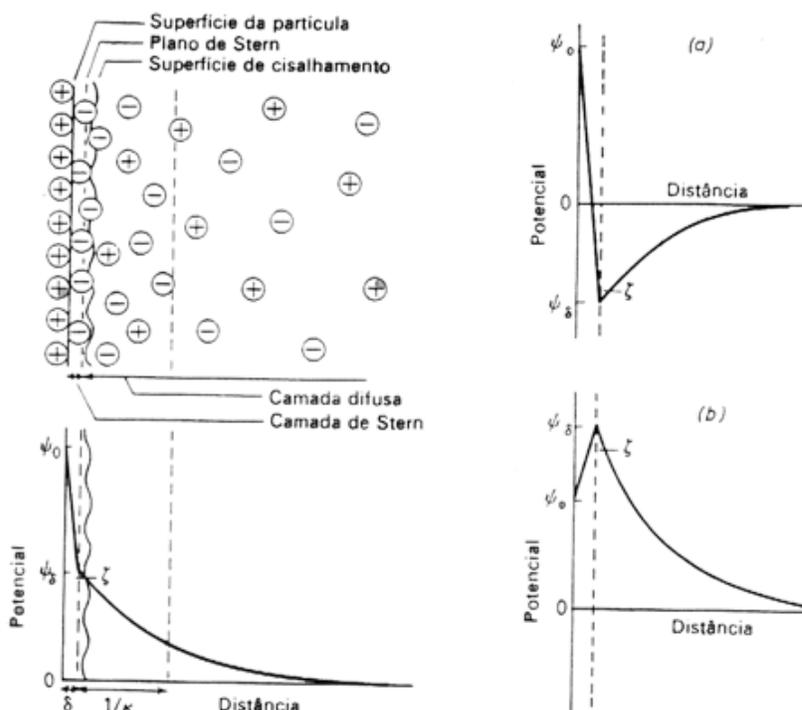


Figura 2 – Representação esquemática da estrutura da dupla camada elétrica, de acordo com a teoria de Stern. (a) e (b) Na presença de contra-íons polivalentes ou de tenso-ativos ocorre a inversão do sinal dentro da camada de Stern.

A principal consequência do modelo de Stern é uma variação diferenciada do potencial através da interface eletrificada: o potencial  $\psi_0$  (potencial da superfície carregada) varia linearmente através da camada de Stern até  $\psi_s$  (potencial de Stern) e decresce exponencialmente de  $\psi_s$  até zero conforme o tratamento de Gouy-Chapman para a dupla camada elétrica.<sup>14,15</sup> Neste modelo, Stern considerou a possibilidade de ocorrer adsorção iônica específica, ou seja, contra-íons e co-íons desidratados ligarem-se à superfície carregada.<sup>14,16</sup>

Stern dividiu as regiões da superfície e da solução em sítios ocupáveis, e assumiu que a fração de sítios em cada região ocupada por íons poderia ser relacionada pela expressão de Boltzmann. Se  $S_0$  denota o número de sítios ocupados na superfície, onde  $\sigma_0 = zeS_0$  e  $\sigma_s/(\sigma_0 - \sigma_s)$  é a relação entre o número de sítios ocupados e livres. No modelo de Stern, para uma solução diluída, a relação entre sítios livres e sítios ocupados depende da fração molar  $N_s$  do soluto,<sup>14</sup> de acordo com a Equação 2:

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_0 - \sigma_s} = N_s e^{(ze\psi_s - \phi)/kT} \quad \text{Equação 2}$$

Considerando-se soluções micelares diluídas, esta equação relaciona o potencial da interface com a fração de contra-íons ligados à micela. O potencial total que determina a adsorção de contra-íons ( $ze\psi_s - \phi$ ) é resultante de dois componentes distintos: i) o componente  $ze\psi_s$  é de natureza puramente eletrostática, sendo dependente somente da carga do contra-íon e do potencial da superfície micela; ii) o componente  $\phi$  representa o potencial de adsorção específica, o qual inclui todos os fatores que não são de caráter eletrostático, tais como o efeito do tamanho do íon hidratado, solvatação da esfera externa. Se  $\psi_s$  é o potencial no limite entre a camada compacta e difusa, e  $\phi$  é um potencial químico adicional, a densidade de carga para a camada compacta pode ser relacionada através de  $\sigma_s/\sigma_0$ .<sup>14</sup>

Para uma solução micelar contendo contra-íons monovalentes x e y, o coeficiente de seletividade de troca iônica  $K_{x/y}$ , pode ser obtido pela Equação 3;

$$K_{x/y} = \frac{[X_b][Y_f]}{[X_f][Y_b]} = e^{[(\phi_x - \phi_y)/kT]} \quad \text{Equação 3}$$

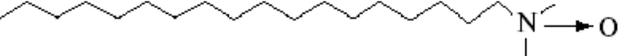
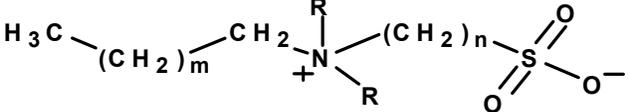
A Equação 3 mostra que o termo de contribuição puramente eletrostática ( $ZxF\psi_0$ ) não influencia a seletividade, a qual é atribuída apenas às diferenças nos potenciais de adsorção específica ( $\phi_x - \phi_y$ ) para os contra-íons X, Y na superfície micelar.<sup>17,18</sup>

### 2.3 Surfactantes Zwitteriônicos

Agentes tensoativos que apresentam na mesma molécula grupos hidrofílicos positivos e negativamente carregados são chamados de surfactantes zwitteriônicos ou bipolares (Tabelas 1 e 2). Nestes, a carga positiva é invariavelmente um grupo amônio, e a fonte de carga negativa pode variar, sendo que grupos carboxilatos ou sulfonatos são os mais comuns. Surfactantes zwitteriônicos são freqüentemente referidos como anfotéricos, porém o termo não é idêntico. Um surfactante anfotérico é aquele que a partir de um surfactante zwitteriônico, passa a ter comportamento catiônico ou aniônico em baixo ou alto valor de pH. É chamado zwitteriônico se, em valores de pH muito baixos ele permanecer carregado, devido a seus baixos valores de  $pK_a$ , como ocorre com as sulfobetáinas.<sup>19,20</sup>

Pode-se citar como exemplo de surfactantes anfotéricos os amino óxidos, ou *N*-óxidos de aminas terciárias, algumas vezes classificados como zwitteriônicas, ou não iônicas e, em outras como catiônicas. Eles têm uma separação de carga formal entre os átomos de oxigênio e nitrogênio, geralmente comportando-se como não eletrólitos. Em baixo valor de pH ou na presença de surfactante aniônicos eles podem liberar um próton para formar um ácido conjugado catiônico. Pode-se citar como exemplos o *N*-óxido de 1,1-dimetilmiristilamino ( $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{NMe}_2\text{O}$  conhecido como DMMAO) e o *N*-óxido de 1,1-dipropilmiristilamino ( $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{NPr}_2\text{O}$  ou DPMAO).<sup>21</sup>

Tabela 2- Estrutura de alguns surfactantes zwitteriônicos.

Betáina ou carboxibetáina	
Amidobetáina	
Amino óxido	
Sulfobetáina	

As sulfobetáinas mais usuais encontradas na literatura são *N,N*-dimetilamonium 1-propanosulfonato de *N*-decil, denominada SB3-10 ou C10SB, *N,N*-dimetilamonium 1-propanosulfonato *N*-dodecil, conhecida como SB3-12, C12SB ou DDAPS, *N,N*-dimetilamonium 1-propanosulfonato de *N*-tetradecil denominada SB3-14, C14SB e *N,N*-dimetilamonium 1-propanosulfonato de *N*-hexadecil SB3-16 ou HPS.

As propriedades dos surfactantes zwitteriônicos são fortemente influenciadas pelo centro negativamente carregado (carboxilato ou sulfonato) e, pelo número de grupos metílenos que separam os sítios carregados. Comparando estruturas similares, as betáinas possuem maior solubilidade e valores de CMC que as sulfobetáinas. Isto pode ser explicado como sendo o resultado de o grupo cabeça carboxilato ser mais hidrofílico que o sulfonato. As carboxibetáinas tem valores de  $pK_a$  relativamente maiores, podendo existir nas formas catiônica ou zwitteriônica, dependendo do pH do meio, o que não ocorre com as sulfobetáinas.<sup>20</sup>

A existência de cargas opostas em surfactantes zwitteriônicos leva-os a grandes momentos dipolares com hidrofílicidade intermediária entre surfactantes iônicos e não iônicos e, muitas sulfobetáinas exibem ponto de Krafft, um fenômeno usualmente associado com

surfactantes iônicos. Entretanto, muitos surfactantes zwitteriônicos são solúveis em soluções aquosas sob ampla variação de pH, concentração, força iônica e salinidade. Sua insensibilidade a eletrólitos é típica de surfactantes não iônicos polietoxilados; porém muitos zwitteriônicos não sofrem separação de fase (cloud point) quando aquecidos. Diferente dos surfactantes catiônicos, betaínas e sulfobetainas são miscíveis com surfactantes aniônicos sob ampla variação de composições.<sup>20,22,23</sup>

As sulfobetainas não apresentam uma carga líquida formal, nenhum potencial eletrostático pode ser detectado fora da micela quando em água pura. Por outro lado, em contato com eletrólitos surge um potencial eletrostático não nulo devido ao equilíbrio na partição entre ânions e cátions. A hidroflicidade dos grupos cabeça depende principalmente do grupo aniônico ( $SO_4^- < SO_3^- \ll CO_2^-$ ) e aumenta com a separação de cargas intramolecular, ou seja, com o aumento da distância dos grupos carregados, ou aumento do extensor, que resulta no aumento do momento dipolar efetivo.<sup>24-26</sup>

Se esses agregados macromoleculares não fossem influenciados pela adição de eletrólitos, poderiam ser modelados como simples capacitores esféricos. A condensação de sal na região interfacial poderia não ocorrer e os parâmetros como CMC e número de agregação médio (N) seriam invariáveis com adição de sal. Porém, dados de condutância iônica, espalhamento de luz, CMC e N indicam que essas micelas são afetadas pela força iônica da solução.<sup>22,23,25-27</sup> Essa aparente contradição foi resolvida considerando-se a entrada de íons na região dipolar e usando a aproximação de Debye-Huckel.<sup>12,25</sup> Essa racionalização, no caso de micelas aquosas, presume uma distribuição radial dos monômeros como agregados esféricos.

Técnicas cinéticas,<sup>21,28-32</sup> potenciométricas,<sup>9,33</sup> cromatográficas,<sup>24</sup> espalhamento de luz<sup>34</sup> e de supressão de fluorescência<sup>22,25,35</sup> foram usadas para demonstrar que sulfobetainas podem adsorver íons especificamente e podem ser deslocados da interface pela adição de eletrólitos, porém os resultados são essencialmente qualitativos.

Ânions podem se ligar preferencialmente a essas micelas zwitteriônicas porque a densidade de carga devido ao centro amônio catiônico é maior do que a do centro aniônico carboxilato ou sulfonato. Esta ligação de ânions é eletrostática, e por outro lado a especificidade do ânion não pode ser negligenciada já que há evidências cinéticas de reações  $S_N2$  em micelas de sulfobetainas que mostram que a ligação aumenta com o decréscimo da densidade de carga, seguindo a série de Hofmeister para ânions,  $Br^- > Cl^- > F^- \approx OH^-$ .<sup>32,34-37</sup>

Exemplo deste tipo de efeito são os estudos de descarboxilação ou desfosforilação onde a velocidade espontânea é aumentada por surfactantes zwitteriônicas micelizados aquosos de betaínas ou sulfobetainas. O efeito desses surfactantes sobre a velocidade de reações bimoleculares de ânions nucleofílicos depende da hidrofobicidade desses ânions e, reações de  $OH^-$  e  $F^-$  são inibidas, porém não suprimidas por micelas de sulfobetainas. Por exemplo, as reações com ânions menos hidrofílicos como  $Cl^-$  e  $Br^-$  são aceleradas. Esses dados evidenciam que as betaínas são qualitativamente similares a micelas catiônicas em relação ao efeito sobre a velocidade das reações, sendo que a menor afinidade por ânions reduz a magnitude do efeito de aumento da velocidade.<sup>12,38,69,70</sup>

Para a micela de N-hexadecil-N,N-dimetil amônio propanosulfonato (SB3-16), resolvendo a equação de Poisson-Boltzmann foi encontrada a seguinte ordem de afinidade seletiva:  $Br^- \approx Cl^- > F^- > OH^- > SO_3^-$ . Os autores<sup>13,36,39</sup> estimaram a concentração aniônica na superfície da micela SB3-16 como sendo 20 vezes maior do que na fase aquosa quando as espécies iônicas são  $Br^-$  e  $Cl^-$ , 10 vezes quando é o  $F^-$  e cerca de 3 vezes para o  $OH^-$ . Já Chaimovich e col<sup>13,34</sup> obtiveram resultados semelhantes, com a diferença que a afinidade do íon  $Br^-$  pela micela de SB3-16 é maior que aquela do íon  $Cl^-$ .

Estudos cinéticos, condutométricos, supressão de fluorescência e espectrometria de RMN, foram realizados na reação de metil naftaleno-2-sulfonato (MeONs) com o ânion brometo. O efeito do nucleófilo em meio micelar de sulfobetainas com diferentes grupos

cabeça, mostrou que os perfis de velocidade podem ser ajustados utilizando o modelo da pseudofase, e foi observado que a reação do MeONs com  $\text{Br}^-$  é fortemente inibida pela presença de  $\text{ClO}_4^-$ , que provoca a exclusão do  $\text{Br}^-$  da micela.<sup>31,40,41</sup>

Na tentativa de explicar fenômenos que regem o aumento de concentração e troca iônica nas interfaces zwitteriônicas Politi e col<sup>25</sup>, propuseram um modelo considerando o comportamento dipolar da interface zwitteriônica como um condensador esférico, com a carga total determinada pela posição média das cargas positivas e negativas dos monômeros na interface micelar. Neste modelo ainda que o potencial externo da interface micelar é nulo, na região entre as cargas positivas e negativas existe um potencial alto, o qual caracteriza esta região como concentradora de íons. Baseando-se em estudos de espalhamento de luz e no modelo do condensador esférico, considerando a região dipolar da micela zwitteriônica como a sobreposição de duas esferas concêntricas carregadas com cargas opostas, a micela zwitteriônica foi esquematizada como mostrado na Figura 3.<sup>25,26</sup>

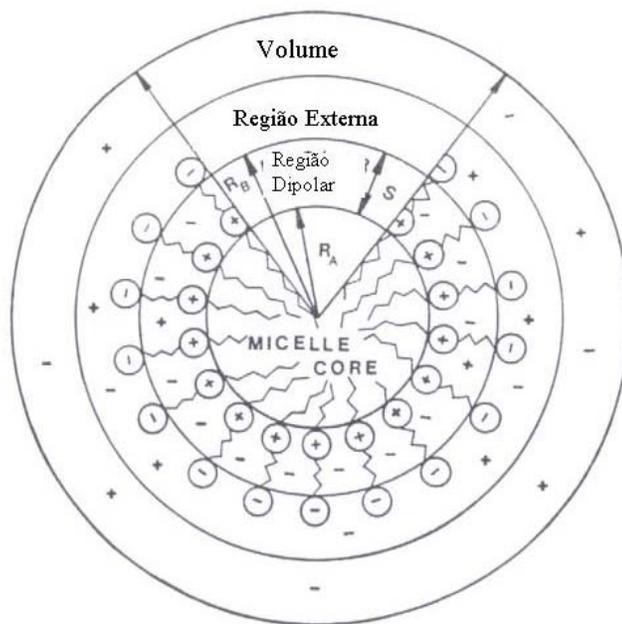


Figura 3 – Modelo das esferas concêntricas de uma micela zwitteriônica.

Porém, Okada e Col<sup>9,24,33</sup> com estudos de modelagem molecular e outros cálculos considerando parâmetros físicos e termodinâmicos mostram resultados que podem levar a invalidar a teoria de esferas concêntricas e uniformes. As teorias de Gouy-Chapman e Stern para a distribuição iônica nas interfaces, são basicamente derivadas da equação de Poisson-Boltzmann (Equação 4) e envolvem muitas aproximações. A solução analítica desta equação explica com sucesso a distribuição de íons em várias interfaces, porém uma das mais sérias desvantagens é a incapacidade de explicar o comportamento de íons de natureza diferentes, uma vez que inclui apenas o termo  $z_i$  para refletir o caráter iônico, sugerindo desta forma que íons com cargas idênticas comportam-se de maneira idêntica.

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon} = \frac{F}{\varepsilon_0 \varepsilon} \sum z_i n_i^0 \exp\left(\frac{-z_i F \Psi}{RT}\right) \quad \text{Equação 4}$$

onde:  $\Psi$  = potencial eletrostático;  $\rho$  = densidade de carga;  $\varepsilon_0, \varepsilon$  = permissividade no vácuo e relativa do meio, respectivamente;  $F$  = constante de Faraday;  $z_i$  = carga do íon;  $n_i^0$  = concentração do íon na solução;  $R$  = constante dos gases;  $T$  = temperatura absoluta.

As questões acerca de como os grupos carregados estão orientados são diferentes para a forma monomérica e micelar. Para um monômero em solução, considerações eletrostáticas sugerem que a oposição de cargas levaria a uma estrutura cíclica, se o extensor fosse suficientemente longo, mas em solução isso não ocorre devido as forças de solvatação que são contrárias a atração eletrostática. Com certeza a estrutura na qual a cadeia polimérica é completamente estendida e exposta ao solvente polar pode ser menos favorável do que uma onde o contato solvente / extensor é reduzido (Figura 4).<sup>9,20,24,33</sup>

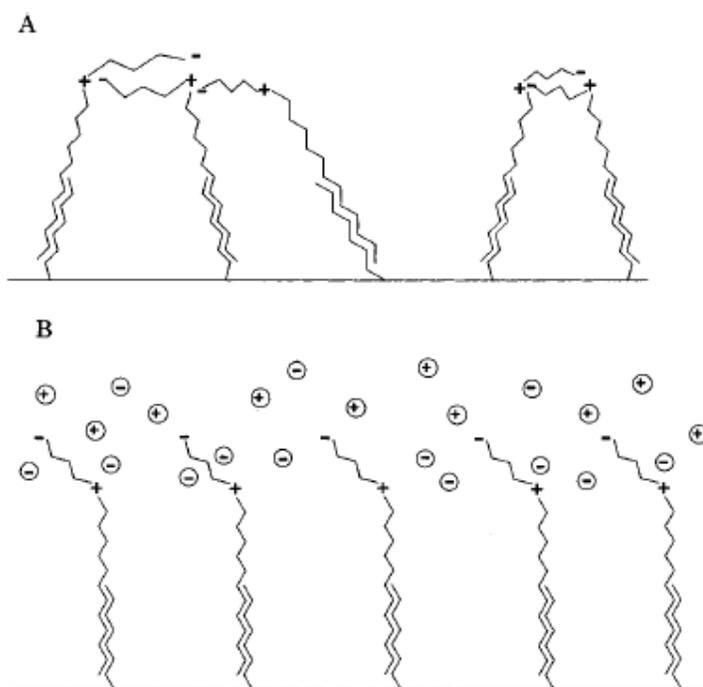


Figura 4 – Representação esquemática das moléculas de SB3-12 adsorvidas em uma coluna cromatográfica de sílica gel quando em soluções sem sal (A), e na presença de sal (B).<sup>24</sup>

A solvatação tem importância muito elevada em relação à nucleofilicidade de ânions. A ordem de nucleofilicidade de íons haletos pode ser invertida mudando o solvente, um fato que indica que efeitos de solvatação específica do íon parece ser determinante na reatividade. Em solventes próticos, a solvatação depende de interações íon-dipolo e ligações de hidrogênio, que é maior para pequenos íons. A solvatação por solventes próticos segue a ordem  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^- \gg \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{SCN}^- > \text{ClO}_4^-$ . Em solventes apróticos dipolares, a solvatação dos ânions ocorre em muito menor extensão devido apenas às interações íon-dipolo, não ocorrendo contribuições das ligações de hidrogênio.<sup>42</sup>

Para incluir um termo referente a seletividade Okada et. al.<sup>9,24,33</sup> propuseram dois modelos: (i) **modelo da partição** onde foi incluído o termo  $\Delta\mu^\circ$  referente ao potencial químico padrão ou energia livre de Gibbs e (ii) **modelo da formação do par iônico** assumindo que os ânions formam par iônico com os grupos catiônicos ( $-\text{N}^+(\text{Me})_2-$ ) e que os

cátions formam par iônico com os grupos aniônicos ( $-\text{SO}_3^-$ ). Nenhum modelo conseguiu explicar todos os resultados, o modelo de partição ajustou muito bem resultados com ânions pequenos e bem hidratados, e o modelo do par iônico mostrou-se bem adequado para o ajuste com ânions grandes e pobremente hidratado. A Figura 5 mostra estes modelos.

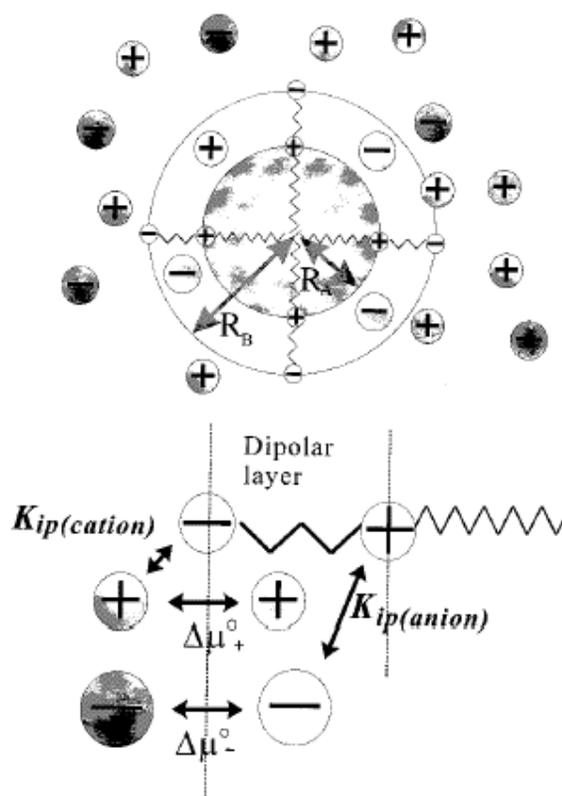


Figura 5 –Representação esquemática da micela de SB3-12 e da interação micela / íon considerando o mecanismo de partição e de formação de par iônico.<sup>24</sup>

A elucidação da origem da seletividade na partição de íons entre a água e a fase micelar é uma das mais importantes tarefas na química micelar. Vários métodos têm sido usados para estimar a partição, entre eles a condutância, cromatografia, eletroforese de capilaridade e modelos de cálculo. Para sistemas com sulfobetáinas, medidas com ISE foram usadas mostrando-se bem adequada para examinar a transferência de ânions como  $\text{ClO}_4^-$  e  $\text{Br}^-$ , da pseudo-fase aquosa para a micelar.<sup>9,24-26,33,35,39,41,43-48</sup>

## ***2.4 Potenciometria – Eletrodos íon-seletivos, mecanismo de resposta e seletividade***

A potenciometria é um método analítico destinado à determinação de concentrações, atividades e constantes de equilíbrio de espécies iônicas em solução, mediante medidas de diferenças de potenciais entre dois eletrodos, sendo um de referência e outro indicador, imersos na solução em estudo. O eletrodo indicador é aquele cujo potencial depende da concentração do íon  $x$ , a qual deve ser determinada. Para se ter o potencial do eletrodo indicador, deve-se combiná-lo com um eletrodo de referência, que resulta em uma pilha cuja força eletromotriz  $E$ , pode ser medida.<sup>16,49-51</sup>

Entre os eletrodos indicadores temos os metálicos e os de membrana. Frequentemente eletrodos de membrana são chamados de eletrodos íon-seletivos (ISE), devido a alta seletividade destes dispositivos, e o seu surgimento ampliou de forma surpreendente a variedade de substâncias detectadas por potenciometria, permitindo a determinação rápida e seletiva de numerosos cátions e ânions por medidas potenciométricas diretas. A grande revolução ocorreu com o surgimento de eletrodos de membrana líquida, com a utilização de PVC como material de membrana e, atualmente os biossensores usados em meio biológico.<sup>16,49-51</sup>

O potencial de eletrodos indicadores metálicos surge da tendência de ocorrer uma reação de oxidação/redução na superfície do eletrodo. Nos eletrodos de membrana, ao contrário, o potencial observado é um tipo de potencial de junção, que se desenvolve através da membrana entre o analito e a solução de referência. Cada tipo de eletrodo difere na composição física ou química da membrana, e o mecanismo pelo qual o potencial íon seletivo se desenvolve depende da natureza da membrana. As principais qualidades de uma boa membrana são: solubilidade mínima, condutividade elétrica e reatividade seletiva ao analito.<sup>16,49-51</sup> Na seqüência serão descritos os vários tipos de ISE que foram desenvolvidos.

#### Eletrodo de membrana sólida:

Nos eletrodos seletivos a ânions, as membranas são, geralmente, feitas com aparas de  $\text{Ag}_2\text{S}$  para a determinação de  $\text{S}^{2-}$ . No caso dos haletos, é utilizado  $\text{AgX}$ , sendo que, de acordo com a constituição da membrana, pode-se fazer a determinação de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ . O eletrodo seletivo a  $\text{F}^-$  é composto de um cristal de  $\text{LaF}_3$  como membrana. Os íons  $\text{F}^-$  são muito menores que os íons  $\text{La}^{3+}$ , sendo conseqüentemente, mais móveis. Para determinação de cátions, tais como  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , são utilizadas membranas policristalinas de  $\text{Ag}_2\text{S}$  e MS (sulfeto metálico que se quer determinar). Os íons  $\text{Ag}^+$  precisam estar sempre presentes, pois são suficientemente móveis para conduzir a eletricidade no meio sólido. A membrana pode ser cortada de um monocristal ou, são produzidos discos de sólidos cristalinos com uso de altas pressões ou por metais fundidos, o material da membrana também pode ser incorporado em uma matriz de borracha de silicone. Uma membrana típica tem cerca de 10 mm e espessura de 1 a 2 mm e é selada na extremidade de um tubo feito de plástico, quimicamente inerte<sup>49,51,52</sup>

#### Eletrodo de membrana não-cristalina:

**Eletrodos de vidro:** são silicatos sensíveis a cátions, sobretudo a íons  $\text{H}^+$ . Este tipo de eletrodos íon-seletivos podem ser utilizados para determinar, por exemplo,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$  e  $\text{Cs}^+$ , de acordo com a composição do vidro. Utilizam-se trocadores de íons para  $\text{Ca}^{2+}$  e transportadores neutros para  $\text{K}^+$  e líquidos imobilizados em polímeros rígidos (matriz de PVC para  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{NO}_3^-$ ).<sup>49,51</sup>

**Eletrodos de membrana sensíveis a gases:** são constituídos de um eletrodo de referência e um eletrodo iônico específico, com uma solução interna do eletrólito e uma membrana permeável a gases.

**Biossensores:** são dispositivos de grande seletividade química que se baseiam em interações bioquímicas do tipo: substrato-enzima, antígeno-anticorpo e sistemas de recombinação molecular semelhantes. São uma combinação de reagentes biológicos, como elementos de

reconhecimento, um sensor químico clássico, o transdutor. O transdutor é um eletrodo de membrana ou um eletrodo sensível a gases.<sup>49,51,52</sup>

**Eletrodos de membrana líquida:** são formados por líquidos imiscíveis que se ligam seletivamente a determinados íons. As membranas deste tipo são particularmente importantes, porque permitem a determinação potenciométrica da atividade de vários cátions polivalentes, assim como de certos ânions e cátions de carga unitária.<sup>49,51,52</sup>

Inicialmente, membranas líquidas foram preparadas a partir de líquidos imiscíveis e trocadores iônicos que eram retidos em um suporte sólido poroso, hidrofóbico. Atualmente o uso de um disco poroso como meio rígido de suporte é usado para mobilizar trocadores líquidos como alternativa ao disco poroso como meio de suporte, é possível imobilizar trocadores líquidos em membrana de policloreto de vinila. Neste caso, o trocador líquido de íons e o PVC são dissolvidos em um solvente orgânico como o tetraidrofurano. A evaporação do solvente permite a formação de uma membrana flexível que pode ser cortada e fixada na extremidade de um tubo de plástico ou vidro ou depositado diretamente sobre um material condutor.<sup>52-56</sup>

O potencial desenvolvido por um sensor potenciométrico íon-seletivo é causado pela separação de cargas na superfície do eletrodo, que está diretamente associada com processos de quimissorção do íon primário, da solução para a superfície do eletrodo. Os contra-íons se acumulam na fase líquida, a solução, ocorrendo a separação de cargas. Assim, o potencial químico do soluto é responsável pelo potencial eletroquímico.<sup>16,51,54</sup>

Os eletrodos íons-seletivos apresentam um potencial que depende diretamente da atividade das espécies em solução, permitindo determinar, por medida da diferença de potencial estabelecida entre eles e um eletrodo de referência apropriado, as atividades (ou concentrações, se houver ajuste da força iônica do meio) da espécie livre em solução. A

resposta depende do tipo e concentração das espécies em solução, sendo definida pela chamada equação de Nernst modificada ou equação de Nikolski-Eisenman (N-E).<sup>51,52,57</sup>

$$E = \text{constante} + \frac{2,303RT}{z_A F} \log[a_A + \sum_B K_{A,B}^{POT} (a_B^{z_A/z_B})] \quad \text{Equação 5}$$

onde, E (mV) é a diferença de potencial entre o eletrodo seletivo e o eletrodo de referência; R é a constante dos gases T é temperatura absoluta (K), F é a constante de Faraday;  $a_A$ ,  $a_B$  corresponde às atividades do íon principal A e do íon interferente B presentes na solução;  $z_A$ ,  $z_B$ , são as cargas do íon principal A e interferente, e  $K_{A,B}^{POT}$  é o coeficiente de seletividade potenciométrico do eletrodo relativamente ao íon interferente B.

Não havendo espécies interferentes ( $a_B = 0$ ), a equação toma a forma da Equação 6,

$$E = \text{constante} + \frac{2,303RT}{z_A F} * \log a_A \quad \text{Equação 6}$$

quando a força iônica se encontra ajustada, a atividade do íon A corresponde à expressão,

$$a_A = f_A C_A \quad \text{Equação 7}$$

em que  $a_A$  é atividade do íon A ao valor fixado pela força iônica,  $C_A$  é a sua concentração e  $f_A$  o coeficiente de atividade, e a equação assume a forma,

$$E = \text{constante} + \frac{2,303RT}{Z_A F} * \log f_A + \frac{2,303RT}{Z_A F} * \log C_A \quad \text{Equação 8}$$

Para soluções com força iônica constante, o potencial do eletrodo varia linearmente com a concentração e pode ser expresso pela Equação 9;

$$E = \text{const}' + \frac{2,303RT}{Z_A F} * \log C_A \quad \text{Equação 9}$$

Sendo a constante expressa em mV, e é relativa ao eletrodo de referência usado. No caso do eletrodo de Ag/AgCl com solução saturada de KCl, a correção relativa ao eletrodo de hidrogênio (ENH) será 199 mV, para o eletrodo de calomelano saturado (ECS) será 244mV:

$$\text{Const (ENH)} = \text{const}' + 199 - \frac{2,303RT}{Z_A F} * \log f_A$$

O coeficiente de atividade pode ser calculado pela expressão de Debye-Hückel,

$$-\log f_A = \frac{0,51z_A^2\sqrt{\mu_o}}{1 + \sqrt{\mu_o}} \quad \text{Equação 10}$$

onde  $\mu_o$  é a força iônica da solução que contém o íon A.

A determinação da concentração ou atividade de um íon com eletrodo íon-seletivo, associado ao eletrodo de referência para a determinação de cátions ou ânions, segue a equação de Nernst, e substituindo os valores, tem-se;

cátions	ânions
$E_{cel} = K - \frac{0,05912}{n} pC^{n+}$	$E_{cel} = K + \frac{0,05912}{n} pA^{m+}$

O fator K apresenta um valor constante, e inclui o potencial do eletrodo de referência, o potencial de junção líquida, referente a diferença de composição e/ou concentração entre líquidos interno e externo à membrana em contato, e o potencial de assimetria decorrente da tensão física da membrana.<sup>51</sup>

É importante observar que o potencial (em escala linear) do ISE, para cátions ou ânions monovalentes, versus a concentração (em escala logarítmica) resulta em uma reta cuja inclinação será de 54-60 mV por década, para divalentes a inclinação é 25-30 mV por década. Os limites nos quais esta técnica tem confiabilidade estão na região de resposta linear da curva e corresponde ao intervalo da curva, onde a relação linear entre a diferença de potencial dos eletrodos utilizados e o logaritmo da atividade (ou concentração) do íon principal se verifica. Na prática estes valores são dados pela intersecção das extrapolações das partes lineares da curva analítica.<sup>52-56</sup>

Quando um eletrodo é construído, a primeira medida é ver se a voltagem da célula está relacionada à atividade do íon de interesse, através de alguma forma da equação de Nernst. Caso isso se confirme, tem-se o comportamento Nernstiano, no caso contrário será um comportamento não-Nernstiano. No comportamento Nernstiano, a variável de interesse é o

potencial interfacial, resultante da separação de espécies carregadas entre a solução condutora e o eletrodo de trabalho.<sup>58</sup>

A potenciometria não-Nernstiana é quase tão antiga quanto a medida potenciométrica da concentração de íons. No caso a amostra é não condutora e a variável de interesse é o potencial de contato, que resulta na diferença da função trabalho entre a camada seletiva e o substrato metálico. Ela permite a medida da adsorção das moléculas na superfície do eletrodo de trabalho.<sup>58</sup>

Inicialmente os eletrodos potenciométricos, foram considerados específicos pela comunidade científica. Com o tempo eles demonstraram não ser tão específicos e, este termo foi substituído por seletivos. Passou-se a fazer o estudo de interferentes, através da determinação dos coeficientes de seletividade potenciométrica ( $K^{POT}$ ) usando a equação de Nicolsky-Eisenman<sup>59</sup> (Equação 5). Para isto, determina-se graficamente a atividade de A, na qual a curva analítica difere da extrapolação da região linear por  $18/Z_A$ . Assim, quando um eletrodo é muito seletivo para A em relação a B, significa que  $K^{POT}$  deverá ser muito menor que a unidade. Contudo a equação de N-E apresenta uma série de limitações. A primeira delas ocorre quando a carga de um íon primário (A) é diferente da carga do íon interferente (B). Se a carga de A for menor, o coeficiente de seletividade determinado é extremamente baixo, indicando pequena interferência e vice-versa. Isto se deve a relação exponencial do  $K^{POT}$  com a carga do íon, assim, o  $K^{POT}$  determinado desta maneira apresenta quase sempre valores fora da realidade com os dados experimentais, não possuindo significado prático.

### ***2.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear***

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é reconhecidamente uma das técnicas mais importantes para a investigação a nível molecular, permitindo obter

informação estrutural e dinâmica para qualquer estado da matéria. Em particular é um método decisivo na determinação de estruturas de moléculas no estado líquido. Ocupa, igualmente, um lugar de destaque no campo da análise qualitativa e quantitativa, desde componentes em produtos alimentares, a fluidos biológicos e metabólicos em tecidos e órgãos de seres vivos intactos, de um modo não invasivo e não destrutivo. A caracterização espacial do sinal RMN da água, juntamente com o desenvolvimento acelerado da computação, permitiu, o desenvolvimento espetacular do domínio da imagem por ressonância magnética, hoje uma das técnicas de imagens fundamentais em muitas áreas.

A ressonância é um fenômeno que ocorre quando os núcleos de certos átomos são imersos em um campo magnético estático e expostos a um segundo campo oscilatório. A espectroscopia de RMN de campo alto é um dos métodos mais usados para relacionar efeitos micelares sobre a reatividade com mudanças em estruturas coloidais. A relaxação do  $^{79}\text{Br}$  e os deslocamentos químicos do  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  podem ser usados como métodos para investigar as propriedades dos reagentes ligados à micela e sua reatividade. Pode-se citar como exemplo, estudos de Lindeman et al<sup>60</sup>, para a localização de contra-íons e substratos em micelas, bem como o grau de contra-íons associados. Os estudos do alargamento da banda do sinal (Line width, LW) de RMN de  $^{79}\text{Br}$  e  $^{81}\text{Br}$  e  $^{35}\text{Cl}$  foram usados para seguir a distribuição de  $\text{Br}^-$  e  $\text{Cl}^-$  entre a água e micelas catiônicas.<sup>60</sup> Outro exemplo foi o trabalho de Bunton et al<sup>61</sup> que estudou o efeito da reatividade do MeONs e do  $\text{Br}^-$  por NMR de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , mostrando que solutos aromáticos estão localizados na interface micela água, observando que a interação entre o sistema  $\pi$  do naftaleno e do grupo cabeça catiônico aumentou a reatividade do éster.<sup>61</sup>

Os espectros de RMN de alguns íons são sensíveis a sua transferência da água para regiões micelares e as mudanças no sítio de solubilização são observadas pela mudança no deslocamento químico ou pela largura do sinal. Em micelas catiônicas, a interação do íon com o centro amônio quaternário muda a simetria em torno do núcleo do  $^{14}\text{N}$  e, desta forma a

largura do pico de RMN. Este método geral tem sido usado extensivamente para monitorar as interações entre  $^{35}\text{ClO}_4$ ,  $^{79}\text{Br}$  e  $^{81}\text{Br}$  com sulfobetáinas e micelas catiônicas.<sup>60-62</sup>

Para átomos com número quântico do spin  $I = 3/2$ , por exemplo  $^{79}\text{Br}$ , o mecanismo de relaxação dominante em solução envolve a interação de um momento quadrupolar elétrico nuclear, com a flutuação do gradiente de campo elétrico nos núcleos. Em condições limite, os tempos de relaxação longitudinal  $T_1$  e transversal  $T_2$  são iguais e a largura do pico, que é proporcional ao recíproco do tempo de relaxação  $1/T_2$ , pode ser descrita pela Equação 11;

$$\frac{1}{T_2} = LW = Kq^2\tau_c \quad \text{Equação 11}$$

onde  $K$  é a constante para dado núcleo,  $q$  é o quadrado médio do gradiente de campo elétrico para o núcleo e,  $\tau_c$  é o tempo de correlação específico para o movimento molecular aleatório provocado pela flutuação do gradiente de campo. Assim, medidas do  $LW$  permitem conhecer o produto  $q^2\tau_c$ , e propriedades que dependem das mudanças que acompanham a ligação dos íons, incluindo solvatação e propriedades microdinâmicas do sistema. Por outro lado a separação desses parâmetros é difícil, razão pela qual a comparação de dados para diferentes sistemas é principalmente informativa.<sup>61</sup>

Se um núcleo quadrupolar, por exemplo  $^{79}\text{Br}$ , está localizado em diferentes sítios em solução, a forma da linha resultante depende da concentração relativa em vários sítios, e suas características dependem das velocidades de troca através dos sítios. Quando o tempo de residência do ânion em diferentes sítios é muito menor que o tempo de relaxação, o  $LW$  é dado pela soma do  $LW$  de cada sítio multiplicado pela fração molar de átomos neste sítio. No modelo da pseudofase os dois tipos de sítios do  $\text{Br}^-$  são considerados. Um correspondente a íons livres (designado por  $\text{Br}_w$ ) que é o íon solvatado presente na fase aquosa e interage com outros íons livres. O outro sítio é a superfície micelar (designado por  $\text{Br}_m$ ). Trocas entre esses sítios são muito mais rápidas que a relaxação do  $^{79}\text{Br}$ .<sup>41,61-63</sup>

A largura da banda dos sinais (LW) do  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$  e  $^{35}\text{Cl}$  são visivelmente alargados devido a interação dos íons com tetraalquilamônio e, este método tem sido usado para observar a distribuição do  $\text{Br}^-$  e  $\text{Cl}^-$  entre a água e micelas catiônicas. Há limitações no uso, especialmente para o  $\text{Br}^-$  em soluções micelares, porque a largura de pico do sinal de RMN é muito larga e torna-se difícil obter bons valores de LW. Por outro lado se o  $\text{Br}^-$  é deslocado da micela as linhas tornam-se mais finas. Ainda, o método falha e os sinais alargam se as soluções se tornam viscosas, ou seja quando a adição de sais provoca mudanças onde as micelas passam da forma esférica para cilíndrica.<sup>62</sup> Nessas condições o LW pode ser descrito pela Equação 12;

$$LW = p_w LW_w + p_m LW_m \quad \text{Equação 12}$$

onde  $p$  denota a fração molar e  $LW$  é o Line Width ou largura dos sinal nos dois sítios, com suas apropriadas subscrições  $w$  e  $m$  para o meio aquoso e micelar, respectivamente.

Uma equação similar pode ser escrita para mudanças no deslocamento químico (CS), porém é difícil medir quando os sinais são muito alargados, como ocorre com o  $\text{Br}^-$ . Ambos LW e CS podem ser usados de forma similar para outros com núcleo quadrupolar.<sup>60-63</sup>

O LW obtido a partir do espectro da derivada primeira ( $\Delta v_d$ ) ou do espectro de adsorção ( $\Delta v_{1/2}$ ) se relaciona com a velocidade de relaxação transversa ( $T_2^{-1}$ ) pela Equação 13;

$$T_2^{-1} = \pi \Delta v_d^3 = \pi \Delta v_{1/2}^3 \quad \text{Equação 13}$$

Os tempos de relaxação são dependentes da distribuição de contra-íons nos diferentes ambientes, do gradiente de campo que cada núcleo experimenta e da velocidade de mudança do gradiente de campo. Incluindo na equação a concentração de íons presentes no sítio  $i$ ,

$$T_2^{-1} = K \sum_i P_i (\partial^2 V / \partial Z^2)_i^2 \tau_{ci} \quad \text{Equação 14}$$

onde  $P_i$  é a fração de contra-íons no sitio  $i$ ,  $(\partial^2 V / \partial Z^2)_i$  é o gradiente de campo que caracteriza o sitio, e  $\tau_{ci}$  é a correlação tempo no gradiente de campo. A constante  $K$  é uma propriedade do núcleo.

Em 1981 estudos de Charlesby e Bridges<sup>64</sup> com soluções poliméricas de poliisopreno relacionaram tempos de relaxação com viscosidade das soluções e volume livre. Da mesma forma Troganis em 2003 estudou os tempos de relaxação do  $^{14}\text{N}$  e  $^{17}\text{O}$  de várias proteínas e aminoácidos para estimar o número de hidratação relativo de espumas zwitteriônicas e catiônicas.<sup>65</sup> Também relacionou a velocidade de relaxação com a viscosidade, conforme descrito pela Equação 15;

$$T_2^{-1} = \pi \Delta \nu_{1/2} = \frac{1}{T_{1Q}} = \frac{1}{T_{2Q}} = \frac{3\pi^2}{10} \frac{(2I+3)}{(I^2(2I-1))} \chi^2 \left(1 + \frac{\epsilon^2}{3}\right) \tau_c \quad \text{Equação 15}$$

onde  $\Delta \nu_{1/2}$  é o valor da largura do pico (LW) da ressonância a meia altura,  $T_{1Q}$  e  $T_{2Q}$  os tempos de relaxação longitudinal e transversal, respectivamente e  $\chi$  a constante de acoplamento,  $I$  o número quântico do spin e o  $\tau_c$  tempo para reorientação molecular total dos sítios. O valor de  $\Delta \nu_{1/2}$  pode ser relacionado com a viscosidade pela Equação 16;

$$\tau_c = \tau_{mol} = \frac{V_m \eta_f s}{KT} \quad \text{Equação 16}$$

onde  $V_m$  é o volume molar e  $f_s$  é o fator de microviscosidade, que substituindo na equação 15 permite obter uma relação entre  $\Delta \nu_{1/2}$  e viscosidade (Equação 17)

$$\Delta \nu_{1/2} = \frac{1}{T_2} = \frac{3\pi}{2} \frac{0.74 \chi^2 \eta_f MW}{N_o \rho KT} \quad \text{Equação 17}$$

Pode-se dizer que o LW é diretamente proporcional a viscosidade uma vez que os demais valores são constantes.<sup>64-66</sup>

## ***2.6 Catálise em Meio Micelar***

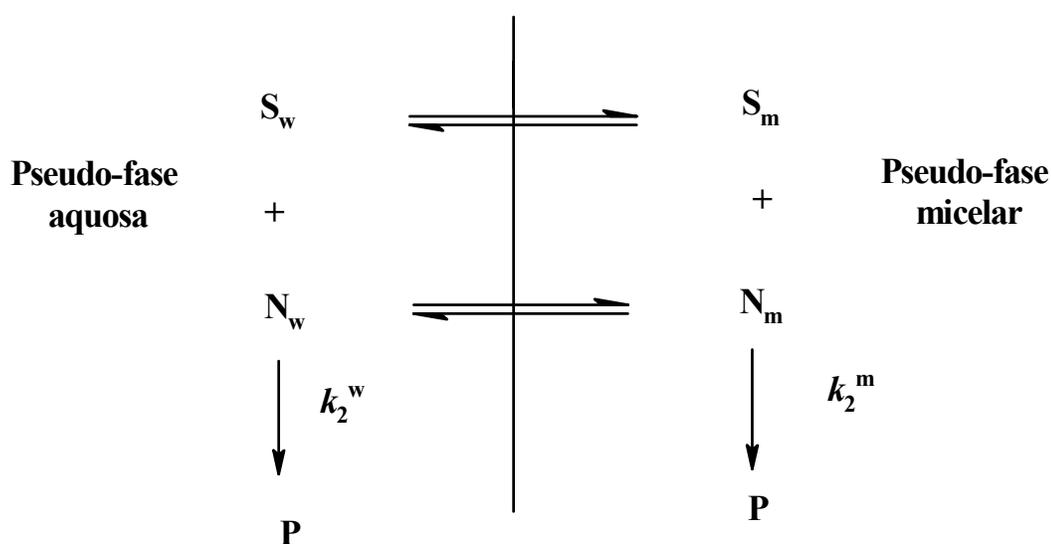
O uso de sistemas micelares como modelo de reações catalisadas, em sistemas bioquímicos, tem estimulado muitas pesquisas. A grande vantagem é que os sistemas micelares permitem modelar mudanças em sítios microscópicos de proteínas, com estrutura química infinitamente menos complexa.<sup>2</sup>

A formação de agregados micelares cria um meio microscópico em solução que atua como micro-reator, pois concentram ou separam reagentes podendo, desta maneira alterar, a constante de equilíbrio e a velocidade aparente de reações químicas. A aceleração ou inibição destas provém das diferenças de velocidades com que reage determinado substrato na pseudofase micelar e aquosa e, da própria distribuição do substrato entre elas, que pode ser atribuído às interações eletrostáticas e ao efeito hidrofóbico, entre o substrato e o agregado, e em alguns casos pela alteração da estrutura da água vizinha.<sup>2,7,12</sup>

O efeito de concentração local é atribuído à tendência dos substratos hidrofóbicos de serem solubilizados e a capacidade de atrair contra-íons e repelir co-íons, na superfície carregada da micela, promovendo a concentração dos reagentes no pequeno volume da pseudofase micelar. Os efeitos observados, devido à variação do micro-ambiente, quando o substrato passa do meio aquoso para o micelar, englobam mudanças na reatividade química, devido a maior microviscosidade e menor micropolaridade do interior da micela e da interface micelar, bem como efeitos pré-orientacionais, em possíveis interações eletrostáticas, tais como estabilização dos estados de transição ou fundamental.<sup>2,7,12</sup>

Usando considerações eletrostáticas simples espera-se, por exemplo que micelas catiônicas aumentem a velocidade de reações de ânions nucleofílicos com substratos não carregados, micelas aniônicas retardem e não-iônicas mostrem pouco ou nenhum efeito sobre a velocidade. Apesar disso se confirmar em muitas reações, os resultados experimentais são muitas vezes complexos.<sup>1,2,7,11,12,32,36,67</sup>

Muitos estudos foram desenvolvidos com o intuito de quantificar os efeitos de catálise ou inibição provocada por sistemas micelares. Berezin e Martinek, baseados no modelo da pseudofase, determinaram a constante de velocidade na pseudo-fase micelar. Considerando-se que ocorre uma distribuição efetiva dos reagentes entre a pseudo-fases aquosa e micelar, sendo a reatividade das soluções expressa pela soma das contribuições das reações que ocorrem em ambas as pseudofases.<sup>1,12</sup>



Assim, o ponto de partida para o tratamento cinético de uma reação bimolecular, seria o de considerar que a velocidade total é dada por:<sup>12</sup>

$$v = k_2^w [S]_w [N]_w + k_2^m [S]_m [N]_m \quad \text{Equação 18}$$

Onde  $k_2^w$  e  $k_2^m$ , representam as constantes de velocidade de segunda ordem nas pseudofases aquosa e micelar, respectivamente e os colchetes definem as concentrações em moles por litro de solução. Os sobrescritos w e m indicam fase aquosa e micelar, respectivamente. A velocidade total pode ser estimada, conhecendo-se as constantes de velocidade de segunda ordem e as concentrações dos reagentes em cada pseudofase.<sup>12</sup>

No entanto, o modelo inicial falhava na presença de íons hidrofílicos. Para explicar este efeito, Romsted desenvolveu o modelo da pseudofase de troca iônica (PIE) que foi adaptado para reações em meio tamponado por Quina e Chaimovich. O modelo PIE permite analisar adequadamente os efeitos interfaciais sobre as velocidades de reações entre substratos neutros e nucleófilos de carga oposta à micela, em sistemas tamponados e não tamponados com diferentes efeitos salinos e concentrações de detergentes.<sup>17</sup>

Duas considerações são feitas no modelo da PIE na estimativa de  $[N_m]$ :

a) A superfície micelar atua como um trocador seletivo de íons, e a competição entre contra-íons inertes X, e os contra-íons reativos, N, é dada pela Equação 19;

$$K_N^x = \frac{[N_w][X_m]}{[N_m][X_w]} \quad \text{Equação 19}$$

onde,  $K_N^x$  é a constante de troca iônica, parâmetro chave no modelo.<sup>12,17</sup>

b) A fração da superfície ocupada pelos contra-íons inerte e reativo é assumida constante e dada pelo grau de contra-íons ligados  $\beta$ , pela Equação 20;

$$\beta = \frac{[N_m] + [X_m]}{[D_n]} \quad \text{Equação 20}$$

Estimativas experimentais de  $\beta$ , a partir da carga micelar fracional  $\alpha$  ( $\alpha=1-\beta$ ) levam a valores entre 0,6 – 0,9, para vários contra-íons e grupos cabeça e são geralmente insensíveis a concentração do sal e surfactante, indicando interações específicas significativas na superfície micelar. Porém, a aproximações de  $\beta$  constante para contra-íons muito hidrofílicos como  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ , ou na presença de co-surfactantes como o n-butanol, não pode ser aplicada.<sup>12,17</sup>

Embora este modelo tenha sido adaptado para diversos resultados experimentais, apresenta limitações, uma vez que postula a divisão entre íons ligados à interface micelar e os não ligados. Para isto define o grau de dissociação micelar  $\alpha$ , como uma constante que é independente da força iônica e concentração de surfactante, além de considerar que a reação

ocorre em uma região de concentração uniforme na superfície micelar que é a camada de Stern. Também não inclui qualquer contribuição da reação entre o substrato ligado à interface micelar e a concentração iônica da fase aquosa. Esses postulados contradizem as leis eletrostáticas que prevêm a distribuição de íons ao redor da interface micelar, de forma que  $\alpha$  não apresenta um significado físico evidente.<sup>12</sup>

Falhas no modelo PIE tem sido extensivamente investigadas, principalmente através da reação de desidratação do DDT<sup>38,68</sup> e derivados na presença de micelas catiônicas e altas concentrações de base, ou na presença de surfactantes do tipo contra-íon reativo hidrofílico como o CTAOH. Para esses sistemas, o modelo PIE prevê que a altas concentrações de surfactantes a constante de velocidade observada para a reação alcance um patamar; o que experimentalmente não é verificado.<sup>12,18,38,68-70</sup>

O perfil de velocidade observada em função da concentração de surfactante recebeu um termo adicional  $K_{m/w}$  para a reação na interface micela/água. A Equação 18 passa a forma da Equação 21;

$$v = k_2^w [S]_w [N]_w + k_2^m [S]_m [N]_m + k_2^{m/w} [S]_{m/w} [N]_{m/w} \quad \text{Equação 21}$$

A ligação do substrato orgânico S ao meio orgânico, é governada por interações coulômbicas e hidrofóbicas, seu valor é descrito pela constante de ligação  $K_s$ .

$$K_s = \frac{[Sm]}{[Sw][Dn]} \quad \text{Equação 22}$$

Os valores de  $K_s$  podem ser obtidos experimentalmente na ausência de nucleófilo, por espectroscopia, solubilidade, cromatografia líquida ou ultrafiltração e, eles aumentam com o aumento da hidrofobicidade do substrato.

Combinando-se as equações do  $k_{obs}$  e  $K_s$ , tem-se;

$$k_{obs} = \frac{k_2^w [N_w] + K_2^m K_s N_m [D_n]}{1 + K_s [D_n]} \quad \text{Equação 23}$$

onde  $N_m$  é a concentração molar do nucleófilo na fase micelar

$$N_m = \frac{[N_m]}{[D_n] \cdot V_m} \quad \text{Equação 24}$$

A Equação 24 ilustra uma propriedade fundamental de todo o modelo da pseudofase, ou seja, a dependência da velocidade da reação com a concentração local de nucleófilo dentro da pseudofase micelar, e não da concentração estequiométrica. Essa concentração interfacial de contra-íons foi estimado entre 3 e 5 M, usando valores molares e também pela equação de Poisson-Boltzman.<sup>12</sup>

Deste modo, muito do efeito das micelas e outras associações sobre  $k_{obs}$ , é causada pela compartimentalização dos reagentes dentro de cada pseudofase. Quando N é um contra-íon para micelas iônicas que incorporam S de forma eficiente, uma alta concentração local de N, provoca um aumento importante do valor de  $k_{obs}$ . Quando N é um co-íon, ligando S no microambiente micelar, reduz o valor de  $k_{obs}$  devido a exclusão de N do ambiente micelar.

O modelo de Poisson-Boltzman (PEB)<sup>12,71</sup> é um modelo alternativo onde a velocidade irá depender do raio micelar, do número de agregação e da forma do agregado, e propõe a divisão da região interfacial de uma micela iônica em camada de Stern, onde os íons estão adsorvidos e cuja distribuição e concentração pode ser estimada utilizando a isoterma de Langmuir, e em dupla camada elétrica onde a distribuição e concentração de íons são obtidas resolvendo-se a equação de Poisson-Boltzman, com modificações para acomodar uma simetria adequada e interações específicas entre os íons. Esta equação relaciona a variação de potencial a partir da interface, com a concentração de íons. Este modelo difere do PIE, porque o PEB prediz uma variação exponencial na concentração de íons com a distância da superfície micelar;<sup>12,71</sup>

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_0 - \sigma_s} = N_s e^{(ze\psi + \phi) / kT} \quad \text{Equação 25}$$

onde,  $\sigma_s$  representa o número de sítios ocupados;  $\sigma_0 - \sigma_s$  representa o número de sítios livres;  $N_s$  a fração molar do íon;  $ze\psi/kT$  a energia potencial eletrostática e  $\phi/kT$  a energia correspondente a adsorção específica, que nos fornece uma medida da afinidade.

Para simplificar o tratamento de dados, o modelo PEB também assume um elemento de volume da região onde ocorre a reação. Desta forma considera que a reação ocorre numa camada de espessura de 2,4 Å, independente da natureza dos reagentes. O volume molar calculado considerando esta espessura para a região reacional é de 0,115 litros/mol, que é menor do que aquele usado para cálculos baseados no modelo de pseudofase, geralmente na faixa entre 0,14 a 0,37 litros.<sup>25</sup>

Um terceiro modelo de cálculo de concentrações de íons considera que as interações íon-micela seguem as isotermas de Langmuir, e que ambos íons reativos e inertes ligam-se, porém não são colocadas restrições quanto à carga micelar fracional.<sup>69,70</sup>

$$K'_x = [X^-_m] / \{[X^-_w] ([Dn] - [X^-_m])\} \quad \text{Equação 26}$$

A competição entre íons, por exemplo,  $Br^-$  e  $Cl^-$  pode ser tratada quantitativamente pelas equações 27 e 28;

$$K'_{Br} = [Br^-_m] / \{[Br^-_w] ([Dn] - [Br^-_m] - [Cl^-_m])\} \quad \text{Equação 27}$$

$$K'_{Cl} = [Cl^-_m] / \{[Cl^-_w] ([Dn] - [Br^-_m] - [Cl^-_m])\} \quad \text{Equação 28}$$

Enquanto o PIE trata efeitos de interfaces carregadas sobre a velocidade de reações e mudanças de  $pK_a$ , sem considerar fatores como tamanho, forma, curvatura, interações entre agregados, influência da dupla camada elétrica ou magnitude do potencial da superfície, a resolução da PEB requer uma série de considerações com relação a geometria, tamanho e propriedades dos agregados.<sup>69,70</sup>

Assim, a partir de todas as questões abordadas, serão apresentados os fatos que justificam este projeto de tese, seguido dos objetivos.

### 3 JUSTIFICATIVA

O entendimento do comportamento de moléculas iônicas em superfícies carregadas é muito importante, e tem sido extensivamente estudado na eletroquímica, em fenômenos de superfícies, colóides e química interfacial, a partir de pontos de vista teórico e experimental. Modelos matemáticos foram propostos, e teorias surgiram, por exemplo, o modelo da pseudo-fase e troca iônica, seguida pela aplicação da equação de Poisson-Boltzmann, pelas isothermas de adsorção, entre outras. Há desta forma uma grande evolução nos estudos com micelas iônicas, porém a quantificação das concentrações iônicas em interfaces zwitteriônicas e as forças que dirigem a afinidade continuam sendo uma incógnita.

O efeito do íon específico sobre a estrutura das membranas e, o efeito da densidade de carga do grupo cabeça nas propriedades das membranas tem sido conhecido por décadas, porém o entendimento do efeito das interações estrutura íon depende fortemente dos valores das concentrações locais. As concentrações das soluções no volume da solução e na interface podem diferir em ordens de magnitude e dependem de fatores coulômbicos e específicos. As interações com contra-íons são entendidas como uma combinação de efeitos eletrostáticos, que podem ser tratados teoricamente, em conjunto com os efeitos íon específicos que seguem a série de Hofmeister para ânions e descrevem a especificidade das interações iônicas com superfícies carregadas em vários ambientes.

Tentativas de quantificar a fração de ionização micelar ( $\alpha$ ) feitas através de medidas de condutância, em misturas de sulfobetainas com dodecanoato de sódio – SDOS permitiram observar que o valor de  $\alpha$  diminui com o aumento da fração de SDOS. Entretanto, não foi possível conduzir estas medidas em altas frações molares de sulfobetaina. Os valores de  $\alpha$  aumentam com o decréscimo da fração molar de SDOS, porque a presença de sulfobetaina

decrece a afinidade da micela pelo íon sódio e, valores de afinidades de cátions por sulfobetáinas continuam desconhecidos.<sup>72</sup>

Até o momento, ajustes cinéticos envolvendo micelas zwitteriônicas desconsideram o valor do grau de contra-íons ligados  $\beta$ , tratando os dados de forma semelhante a micelas iônicas. Este trabalho propõe quantificar as concentrações iônicas nas interfaces zwitteriônicas, quando diferentes tipos de contra-íons reativos estão presentes em solução. Foram usadas técnicas potenciométricas, eletrodos íon-seletivos e isotermas de adsorção, e os resultados foram usados para esclarecer dados cinéticos e espectroscópicos de RMN de  $^{14}\text{N}$ .

## 4 OBJETIVOS

### *4.1 Objetivo Geral*

Estudar o comportamento de surfactantes zwitteriônicos em presença de eletrólitos;

### *4.2 Objetivos Específicos*

- Determinar a afinidade de micelas zwitteriônicas de sulfobetaínas por íons  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{Cl}^-$  através de métodos potenciométricos;
- Preparar eletrodos potenciométricos íon-seletivos para análise quantitativa;
- Estimar a concentração de íons ligados e número de sítios de ligação em micelas zwitteriônicas, quando se varia a polaridade do contra-íon em solução;
- Utilizar expressões matemáticas para estabelecer relações nas interações entre íons e micelas.
- Estudar reações bimoleculares em meio micelar, na presença de eletrólitos;
- Estudar o comportamento reológico de sulfobetaínas em presença de eletrólitos;
- Buscar relações que ajustem dados cinéticos, espectroscópicos de RMN  $^{14}\text{N}$  e potenciométricos, em função da concentração de eletrólitos em soluções micelares.

## 5 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

### 5.1 Reagentes e Soluções

Neste trabalho, foram usadas as sulfobetâinas *N,N*-dimetilamônio 1-propanosulfonato de *N*-decil, *N*-dodecil, *N*-tetradecil e *N*-hexadecil (SB3-10, SB3-12, SB3-14, SB3-16, respectivamente) adquiridas da Sigma. As demais sulfobetâinas *N,N*-dietil, dipropil e dibutil amônio 1-propanosulfonato de *N*-tetradecil (SBE3-14, SBP3-14, SBB3-14, respectivamente) e *N,N*-dimetil, dietil e dipropil amônio 1-butanosulfonato de *N*-tetradecil (SB4-14, SBE4-14, SBP4-14, respectivamente), foram preparadas conforme descrito na referência 41, e gentilmente cedidas pelo Prof. Gianfranco Savelli da Università di Perugia, Itália.

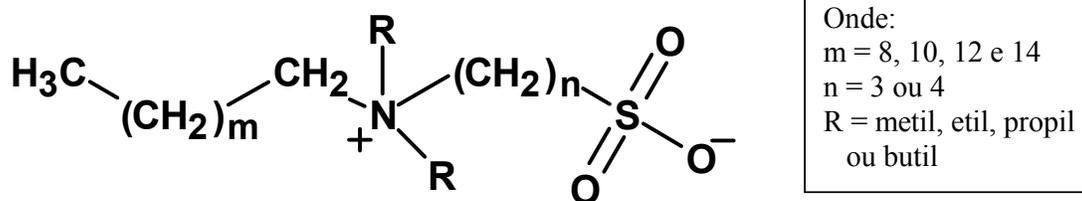


Figura 6- Representação esquemática de uma molécula de sulfobetaina

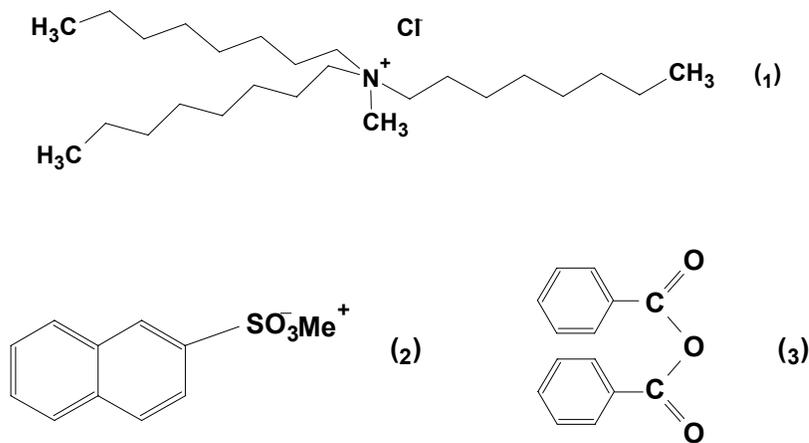
Tabela 3 – Propriedades físico-químicas das sulfobetâinas utilizadas

Sulfobetaina	Peso molecular	CMC <sup>a</sup> mol dm <sup>-3</sup>	Ponto de Fusão (°C)	Solubilidade mol dm <sup>-3</sup>
SB3-10 <sup>72</sup>	307,5	1,66 x 10 <sup>-2</sup>		
SB3-12 <sup>72</sup>	335,5	2,1 x 10 <sup>-3</sup>		
SB3-14 <sup>41</sup>	363,6	2,88 x 10 <sup>-4</sup>	257-260	0,92
SB3-16 <sup>20</sup>	391,7	2,8 x 10 <sup>-5</sup>		
SBE3-14 <sup>41</sup>	391,66	2,48 x 10 <sup>-4</sup>	186-188	
SBP3-14 <sup>41</sup>	419,71	1,91 x 10 <sup>-4</sup>	160-162	0,37
SBB3-14 <sup>41</sup>	447,76	1,03 x 10 <sup>-4</sup>	124-126	
SB4-14 <sup>41</sup>	377,62	3,72 x 10 <sup>-4</sup>	287-289	0,02
SBE4-14 <sup>41</sup>	405,68	3,04 x 10 <sup>-4</sup>		
SBP4-14 <sup>41</sup>	433,73	3,10 x 10 <sup>-4</sup>	189-192	0,44

<sup>a</sup> Temperatura 25°C.

O cloreto de metiltricapril amônio (Aliquat 336-Cl, Aldrich) (**1**) foi usado como recebido para construção do eletrodo de  $\text{Cl}^-$  ou transformado para a forma aliquat-Br e aliquat- $\text{ClO}_4$  através de troca iônica para preparar os eletrodos seletivos a brometo e perclorato. Perclorato de sódio (Riedel), brometo de sódio (Vetec), cloreto de sódio (Merck) e iodeto de potássio (Synth) foram secos em vácuo na temperatura ambiente para o perclorato, e  $35^\circ\text{C}$  para os demais. Os demais reagentes utilizados foram de grau analítico e usados sem purificação prévia, com exceção dos solventes que foram destilados em uma coluna capilar ACE Glass com 62 pratos teóricos. A água deionizada ( $18\text{ M}\Omega\text{ cm}^{-1}$ ) foi usada na preparação de todas as soluções. O controle da temperatura foi realizado utilizando um banho termostatizado de marca Microquímica, modelo MQBTC 99-20.

O substrato  $\beta$ -naftalenossulfonato de metila - MeONs (**2**) foi preparado e purificado como indicado na literatura.<sup>18,73</sup> A confirmação da obtenção do produto foi feita através do ponto de fusão, e o valor foi entre  $53\text{-}54^\circ\text{C}$ , similar ao da literatura.<sup>73</sup> O anidrido benzóico ( $\text{Bz}_2\text{O}$ ) (**3**) foi preparado e gentilmente cedido por Tiago Brandão.<sup>74</sup> Ambos substratos foram solubilizados em acetonitrila e as soluções estoque utilizadas nas corridas cinéticas foram preparadas em concentração de  $3 \times 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$  para MeONs e  $1 \times 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$  para o  $\text{Bz}_2\text{O}$ .



## **5.2 Potenciometria**

A potenciometria está baseada na medida da diferença de potencial de células eletroanalíticas na ausência de correntes apreciáveis, sendo que as correntes iônicas são obtidas diretamente do potencial de uma membrana seletiva a íons. Os equipamentos necessários são muito simples, e incluem um eletrodo de referência, um eletrodo indicador e um dispositivo para medida do potencial.

As medidas com eletrodos de íon-seletivo foram realizadas para os íons  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{Cl}^-$ , e efetuadas contra um eletrodo de referência de calomelano ou de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . Foram usados potenciômetros Metrohm modelo 713, Hanna modelo 200 e Sensoglass Sp769T. Para determinação dos íons perclorato e cloreto os eletrodos foram confeccionados de membrana líquida seletiva a íons de acordo com Moody e Thomas<sup>53-56</sup> e a descrição está a seguir. O íon brometo foi determinado com eletrodos comerciais, de membrana sólida, adquiridos da Metrohm.

### **5.2.1 Preparação dos eletrodos íon-seletivos (ISE) de membrana líquida**

Os eletrodos íon-seletivos foram preparados pela imobilização em uma membrana de policloreto de vinila (PVC), do ionóforo aliquat336-Cl, que carrega consigo o contra-íon em estudo, sendo que este tipo de eletrodo é chamado de Eletrodo de Membrana Líquida. Neste trabalho as medidas potenciométricas das concentrações de íons cloreto e perclorato em soluções micelares de sulfobetainas foram obtidas com eletrodos deste tipo.

**Membrana.** A confecção dos eletrodos começou pela preparação da membrana, que foi composta por uma mistura de 28 mL de tetraidrofurano (THF), 3 mL de dibutilftalato (DBF), 1,20g PVC e 0,60g de aliquat 336. Para o eletrodo seletivo de cloreto, o aliquat 336-Cl foi utilizado como recebido. Para o eletrodo de perclorato, o Aliquat 336-Cl foi diluído em

clorofórmio e convertido à forma aliquat-ClO<sub>4</sub>, através de troca iônica com uma solução de perclorato de sódio (ca.1M).<sup>53,55,56</sup> O aliquat-Cl ou aliquat-ClO<sub>4</sub> foram agregados a uma solução polimérica de PVC já dissolvido em THF, o DBP foi adicionado à solução para atuar como plastificante.

**Suporte.** Bastões de grafite de alta pureza foram usados como suporte para a membrana. Aos bastões foi adaptado um fio de cobre para conectar no milivoltímetro e ler a diferença de potencial gerada durante a análise (Figura 7).

**Preparação e acondicionamento.** Os ISE foram preparados imergindo os suportes de grafite (bastões) na solução da membrana por 5 vezes com intervalos de 1 minuto e, logo os materiais foram deixados ao ar por 24 h para secar. A seguir foram isolados com parafilme para ter uma área de contato constante e, finalmente foram acondicionados por no mínimo 24 horas em solução de 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaClO<sub>4</sub>, ou 0,1 mol dm<sup>-3</sup> de NaCl. Na figura 7 temos um desenho esquemático de um ISE. Os eletrodos foram estocados ao ar, e antes do experimento foram recondicionados por 15 minutos nas mesmas soluções citadas acima, essa descrição (Fluxograma 1).

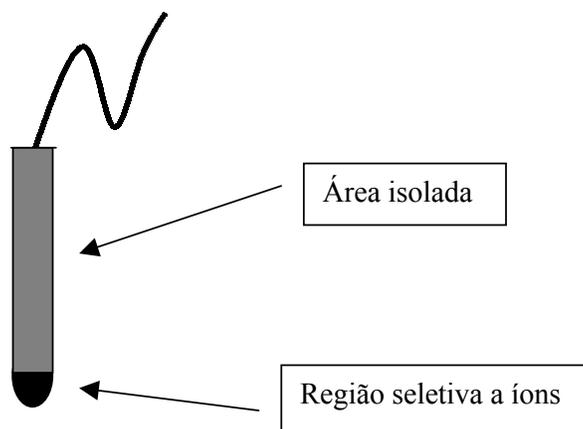
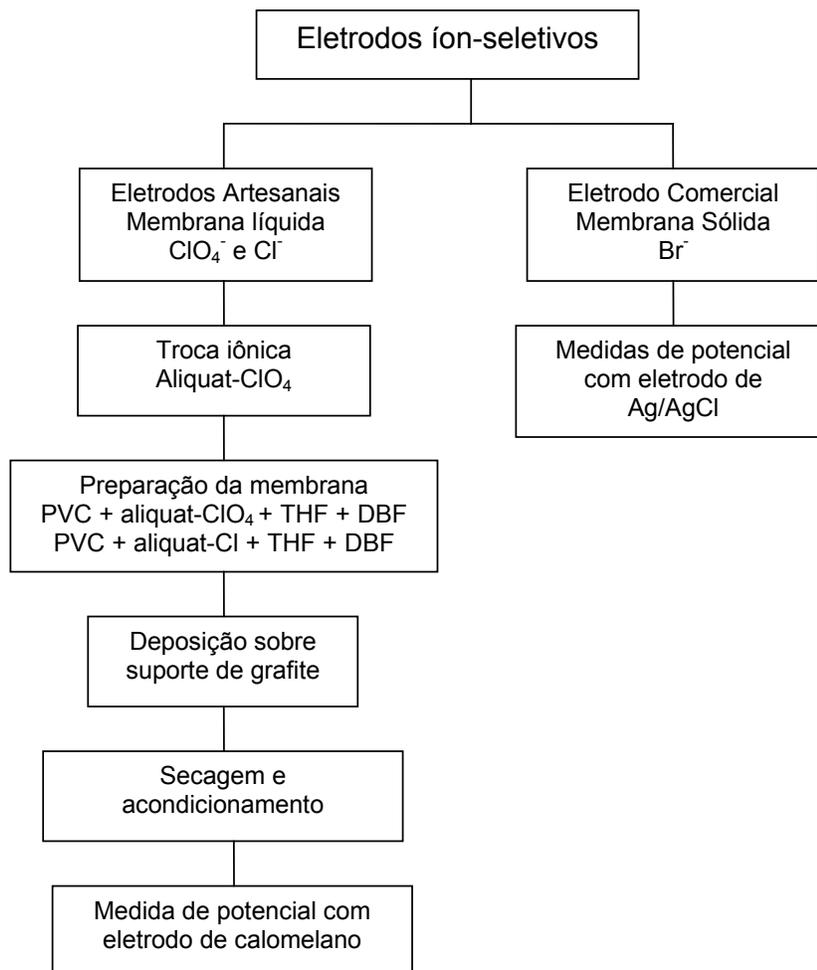


Figura 7 – Desenho esquemático de um eletrodo íon-seletivo de membrana líquida

**Calibração.** O potenciômetro é ligado na rede elétrica e aguardado 20 minutos para sua estabilização, em seguida o eletrodo de referência (calomelano ou Ag/AgCl) e o ISE são conectado ao potenciômetro. A solução tampão, usada para confeccionar a curva de calibração, é colocada em um recipiente encamisado e os eletrodos são mergulhados nesta solução. O valor inicial do potencial pode ser ajustado a um determinado valor (por exemplo 200 mV), porém este procedimento não é necessário quando se utiliza a técnica de titulação potenciométrica. A curva de calibração é construída como mostrado na Figura 8, e o critério mais importante para um eletrodo ser considerado de qualidade é obedecer a lei de Nernst.



Fluxograma 1

### ***5.2.1 Medidas com eletrodos de íon-seletivos (ISE)***

A diferença de potencial entre o eletrodo de referência e o ISE foi medida em pHmetro Sensoglass Sp769T, para o eletrodo íon-seletivo a perclorato e ao íon cloreto. Para o íon brometo foram usados pHmetro da Metrohm modelo 713 e eletrodo da membrana sólida do mesmo fornecedor. O Fluxograma 2, apresenta a seqüência de procedimentos para efetuar as medidas.

**Medidas.** As titulações potenciométricas foram realizadas em recipiente de vidro, de parede dupla e capacidade de 40 mL, equipado com sistema magnético de agitação. Todas as medidas foram realizadas a temperatura de 25°C, mantida constante por meio de um banho termostaticado. O volume inicial da solução a ser titulada foi de 10 mL, e foram realizadas adições de 5µL das soluções contendo os contra-íon, em intervalos de 2 minutos, utilizando micropipeta. A estabilização do sistema ocorreu em poucos segundos, porém aguardou-se 1 minuto para a leitura. Em geral as soluções foram preparadas imediatamente antes do uso.

**Curva de Calibração.** A construção destas curvas teve duas finalidades, a primeira foi avaliar a qualidade do ISE antes do uso, e a segunda foi relacionar o sinal potenciométrico com a concentração de contra-íons em solução na ausência de surfactante. A curva de calibração foi construída com 0,01 mol.dm<sup>-3</sup> de tampão borato pH 9,0 relacionando o potencial (mV) do eletrodo com -log[contra-íon], sendo que a concentração do contra-íon em solução variou entre 0 – 1.0 mol dm<sup>-3</sup>. Um eletrodo íon seletivo foi considerado de boa qualidade quando, a resposta variou linearmente com o logaritmo da concentração do ânion no intervalo entre 10<sup>-1</sup> e 10<sup>-5</sup> mol dm<sup>-3</sup> com inclinação de 58±3 mV (figura 8).

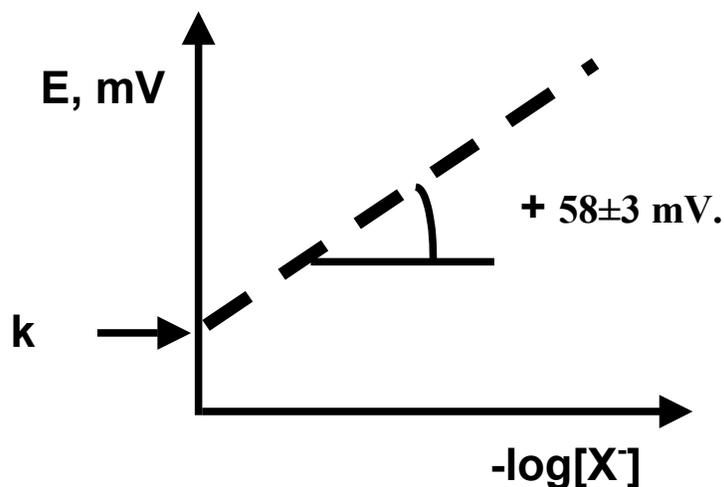
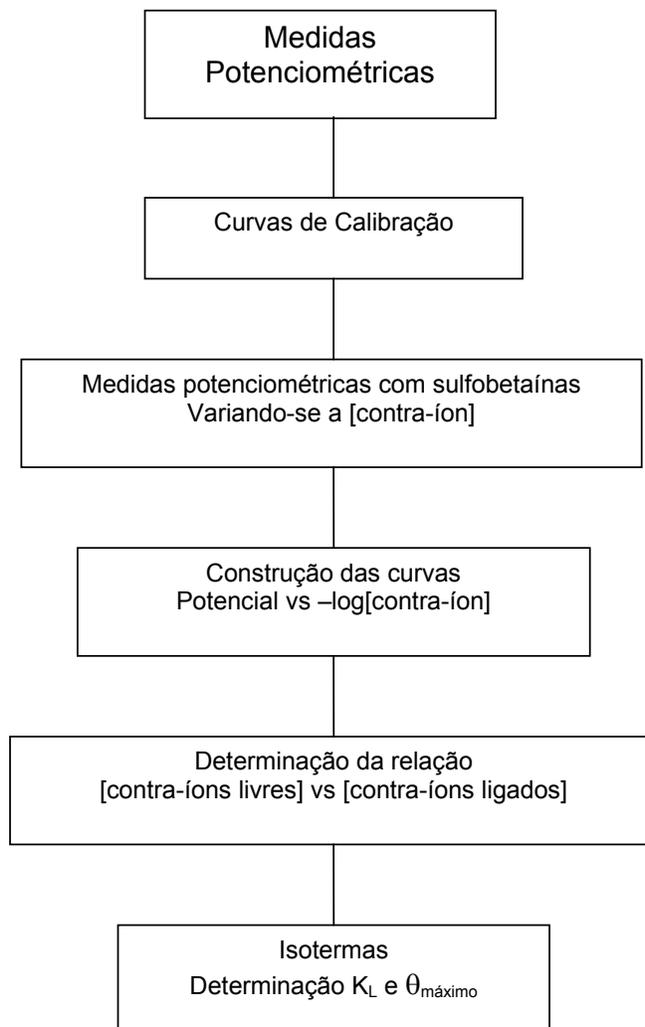


Figura 8 – Curva de calibração relacionando potencial vs  $-\log [X^-]$ .

**Medida de potencial em soluções micelares de sulfobetáinas.** Em soluções tamponadas de sulfobetáinas geralmente em concentrações 0,01, 0,05 ou 0,1 mol.dm<sup>-3</sup>, foi determinado o potencial desenvolvido agregando-se os contra-íons à solução, nas mesmas condições da curva de calibração. Como pode-se observar na Figura 9 para uma mesma concentração de perclorato, o potencial obtido na presença de sulfobetáinas é diferente daquele obtido na curva de calibração. Para um determinado potencial, por exemplo considerando o potencial de 160 mV, examinando a curva de calibração tem-se que  $-\log [\text{ClO}_4^-] = 2,64$  (ou seja o potencial corresponde a uma concentração de  $2,27 \cdot 10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup>) e na presença de sulfobetáina  $-\log [\text{ClO}_4^-] = 2,19$  (concentração  $6,45 \cdot 10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup>), o que leva a um decréscimo na concentração quando a solução contém sulfobetáina de  $4,19 \cdot 10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup>. Este decréscimo representa a concentração de íons que migrou da solução para a interface micelar e é definida como a concentração de íons ligados. O Fluxograma 2 mostra a seqüência operacional de um conjunto de medidas, sendo que as das curvas de calibração e aquelas na presença de sulfobetáinas foram realizadas no mesmo dia.



Fluxograma 2

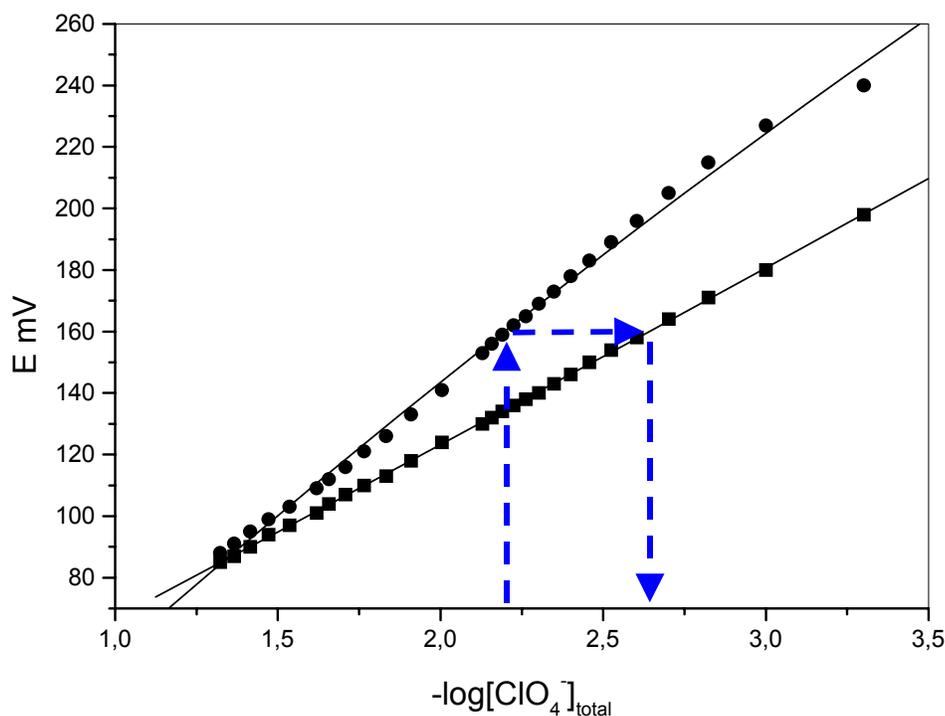


Figura 9 – Representação gráfica do potencial do eletrodo seletivo ao íon perclorato na presença (●) e na ausência (■) de 0,1 mol dm<sup>-3</sup> de SB3-16, em 0,01 mol.dm<sup>-3</sup> de tamão borato pH 9,0, 25 °C.

**Cálculo da concentração de íons.** As concentrações dos íons livres em solução e dos ligados ao meio micelar foram calculadas considerando-se que: (i) o sinal potenciométrico medido está relacionado com a concentração de íons em solução; (ii) a curva de calibração, na ausência de sulfobetáinas, fornece o potencial exato para cada concentração iônica; (iii) na presença de sulfobetáinas o potencial medido torna-se maior o que significa que a concentração de íons em solução diminui. Esse decréscimo é o que será chamado de [íons ligados] e a diferença destes com a concentração total é a [íons livres]. Na Tabela 4 tem-se um modelo de cálculo para determinação das concentrações.

Tabela 4– Modelo usado para calcular a concentração de íons perclorato livres, ligados e total em soluções micelares de sulfobetaina

Volume μL	[ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] <sub>tot</sub> M	-log[ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] <sub>T</sub>	E, mV padrão	E, mV SB	-log[ ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] liv	[ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] <sub>livre</sub> M	-log[ ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] lig	[ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] <sub>ligado</sub> M
1	2		3	4	5		6	

1. Volume de contra-íon adicionado à solução
2. Concentração de perclorato total, considerando-se o volume da amostra
3. Potencial do eletrodo na ausência de sulfobetaina
4. Potencial do eletrodo na presença de sulfobetaina
5. Para um mesmo potencial é a diferença, com base logarítmica entre as concentrações na ausência e na presença de sulfobetaina
6. Diferença  $(-\log [\text{ClO}_4^-]_{\text{total}}) - (-\log [\text{ClO}_4^-]_{\text{livre}})$

Após calculadas as concentrações, são construídos os gráficos relacionando as concentrações de contra-íons livres vs contra-íons ligados. As isotermas de adsorção tipo Langmuir são usadas para poder quantificar a eficiência de adsorção, em termos da constante de Langmuir  $K_L$ , e a proporção de surfactante micelizado disponível como sítio de ligação ( $\theta_{\text{máximo}}$ ). Na equação 29, está representado o formato da isoterma de Langmuir obtida.

$$[\text{ClO}_4^-]_{\text{ligado}} = \frac{\theta_{\text{max}} K_L [\text{ClO}_4^-]_{\text{livre}}}{1 + K_L [\text{ClO}_4^-]_{\text{livre}}} \quad \text{Equação 29}$$

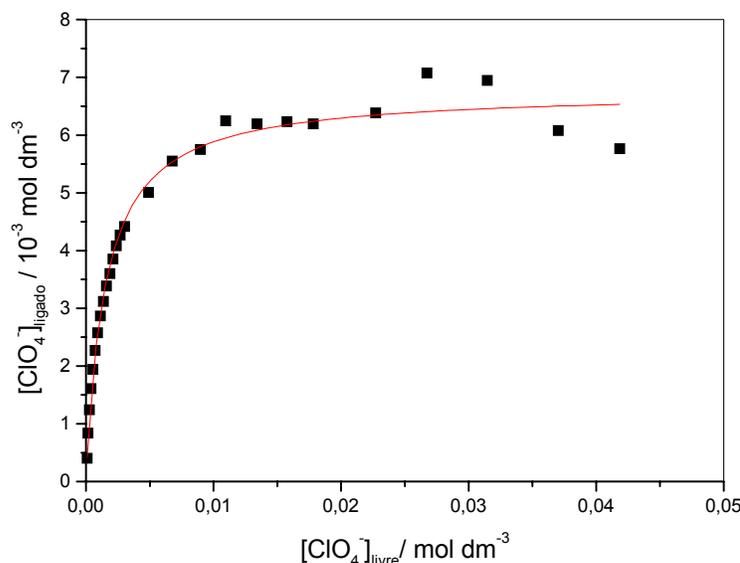


Figura 10 – Gráfico de Langmuir que relaciona [contra-íons]<sub>livres</sub> vs [contra-íons]<sub>ligados</sub> em 0.1 mol dm<sup>-3</sup> de sulfobetaina, pH 9.0 e 25 °C.

### 5.3 Medidas Reológicas

As medidas da viscosidade foram feitas em duplicata com amostras de 1,0 mL de soluções de sulfobetainas ( $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ ) e concentrações de perclorato de sódio na faixa entre 0 e  $1 \text{ mol.dm}^{-3}$ . As determinações foram feitas em Reômetro Brookfield LV DV-III, (spindle geometry Cp-42) at  $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . A seguir tem-se um modelo de saída de dados fornecido pelo programa do equipamento.

Tabela 5- Modelo da saída de dados do Reometro Brookfield .

Viscosidade	velocidade	% Torque	Tensão de cisalhamento SS	Velocidade de cisalhamento SR	Temperatura / $^\circ\text{C}$	Intervalo de tempo / s	Spindle
1,94	13,28	4,26	0,0991	51,000	25,0	00:30,3	CP42
1,89	26,30	8,26	0,1912	101,000	25,0	00:30,3	CP42
1,54	39,32	10,09	0,2327	151,000	25,0	00:30,6	CP42
1,51	52,34	13,18	0,3041	201,000	25,0	00:30,2	CP42
1,51	65,36	16,44	0,3778	251,000	25,0	00:30,4	CP42
1,52	78,39	19,77	0,4561	301,000	25,0	00:30,2	CP42
1,48	91,41	22,53	0,5183	351,000	25,0	00:30,2	CP42
1,50	104,43	26,15	0,6012	401,000	25,0	00:30,3	CP42
1,55	117,45	30,32	0,6980	451,000	25,0	00:30,4	CP42
1,54	130,47	33,38	0,7694	501,000	25,1	00:30,3	CP42
1,40	117,45	27,45	0,6335	451,000	25,0	00:30,3	CP42
1,40	104,43	24,35	0,5621	401,000	25,1	00:30,2	CP42
1,50	91,41	22,75	0,5252	351,000	25,1	00:30,2	CP42
1,42	78,39	18,53	0,4261	301,000	25,1	00:30,3	CP42
1,53	65,36	16,69	0,3847	251,000	25,1	00:30,3	CP42
1,50	52,34	13,12	0,3018	201,000	25,0	00:30,4	CP42
1,56	39,32	10,18	0,2350	151,000	25,1	00:30,3	CP42
1,78	26,30	7,84	0,1797	101,000	25,0	00:30,3	CP42
1,72	13,28	3,76	0,0875	51,000	25,0	00:30,3	CP42
52,98	0,26	2,25	0,0530	1,000	25,1	00:30,3	CP42

A viscosidade absoluta em cada concentração de perclorato, foi determinada através do coeficiente angular da reta, SR (taxa de cisalhamento) e SS (tensão de cisalhamento), como mostrada na Figura 11. Resultado está expresso em mPa.s.

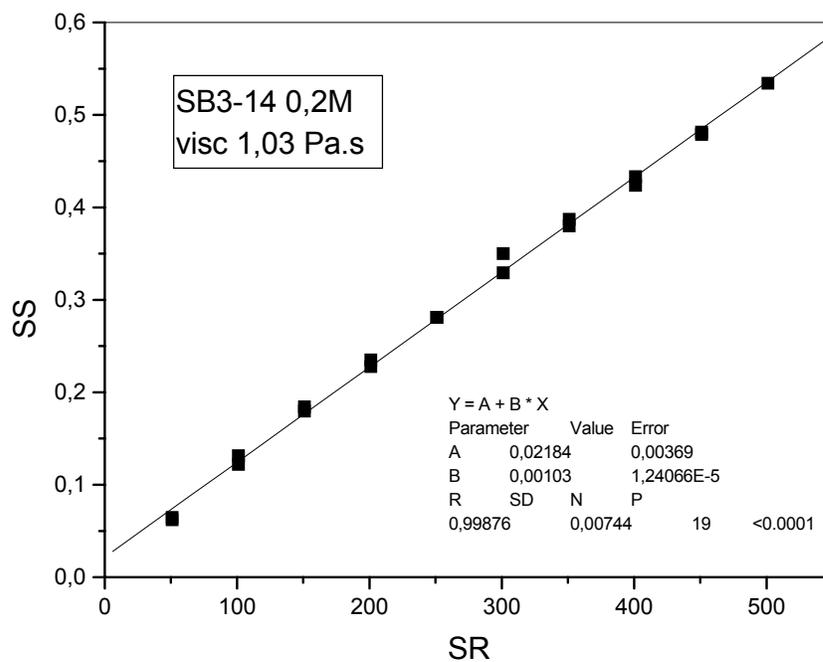


Figura 11 – Determinação da viscosidade de soluções de sulfobetainas em presença de perclorato, pH 9,0 e 25 °C.

As medidas de densidade foram efetuadas, em triplicata, por gravimetria em amostras de 1,0 mL nas mesmas concentrações em que foram realizadas as medidas de viscosidade.

### 5.4 Medidas Cinéticas

O acompanhamento cinético das reações foi realizado utilizando a técnica de espectroscopia de transição eletrônica na região do ultravioleta visível (UV/VIS).

Os espectros de absorção no UV/VIS e as medidas cinéticas foram realizadas nos espectrofotômetros UV/VIS Cary 50 de marca Varian ou HP 8453, acoplados a microcomputadores com sistema de aquisição e tratamento de dados cinéticos, bem como de compartimento de cela termostatizado. Foram utilizadas celas de quartzo com capacidade de 1 mL e de 4 mL e com caminho ótico de 1 cm. A temperatura foi mantida constante em  $25 \pm 0,1$  °C, o pH durante a reação foi mantido com tampão borato 0,01M pH 9,0.

A reação foi iniciada pela adição de uma alíquota de 10  $\mu$ L de uma solução estoque dos substratos, solubilizado em acetonitrila, em uma cela de quartzo com 3 mL da solução aquosa com a mistura reacional. A mistura reacional foi composta pelas sulfobetaínas adicionadas aos nucleófilos iodeto de potássio, formiato de sódio e perclorato de sódio, em 0,01 mol  $\text{dm}^{-3}$  de tampão borato pH 9,0. Na Tabela 6, estão apresentadas as concentrações dos substratos e os comprimentos de onda para as reações estudadas. As Figuras 12 e 13 mostram cinéticas típicas para as reações de MeONs e Bz<sub>2</sub>O.

Tabela 6 – Concentração dos substratos e comprimentos de onda para as reações de hidrólise

Substratos	Nucleófilo	conc. inicial / $10^5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\lambda$ / nm	$\epsilon$ / $\text{cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$
Anidrido Benzóico	HCOONa	3,33	245	25000 <sup>a</sup>
$\beta$ -naftalenossulfonato de metila	NaClO <sub>4</sub> KI	10,0	326	1750 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> valores médios obtidos em 0,01 mol. $\text{dm}^{-3}$  tampão borato, pH 9,0.

As constantes observadas ( $k_{\text{obs}}$ ) em solução aquosa foram calculadas com auxílio de um programa de computação após ter registrado os espectros por no mínimo três meias-vidas.

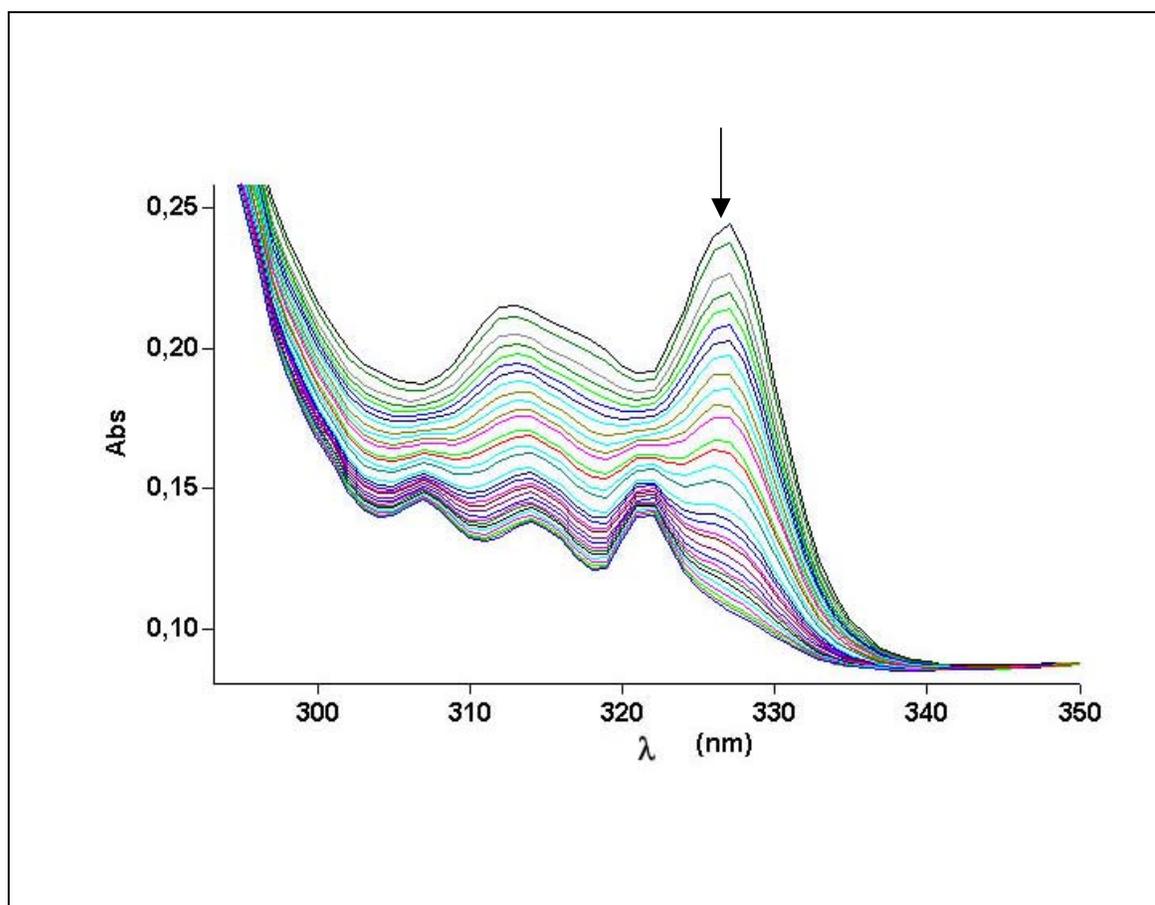


Figura 12- Variação da absorvância vs comprimento de onda ( $\lambda$ ) para a reação do MeONs com KI, em meio micelar de sulfobetaina, e  $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$  de tampão borato pH 9,0 e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

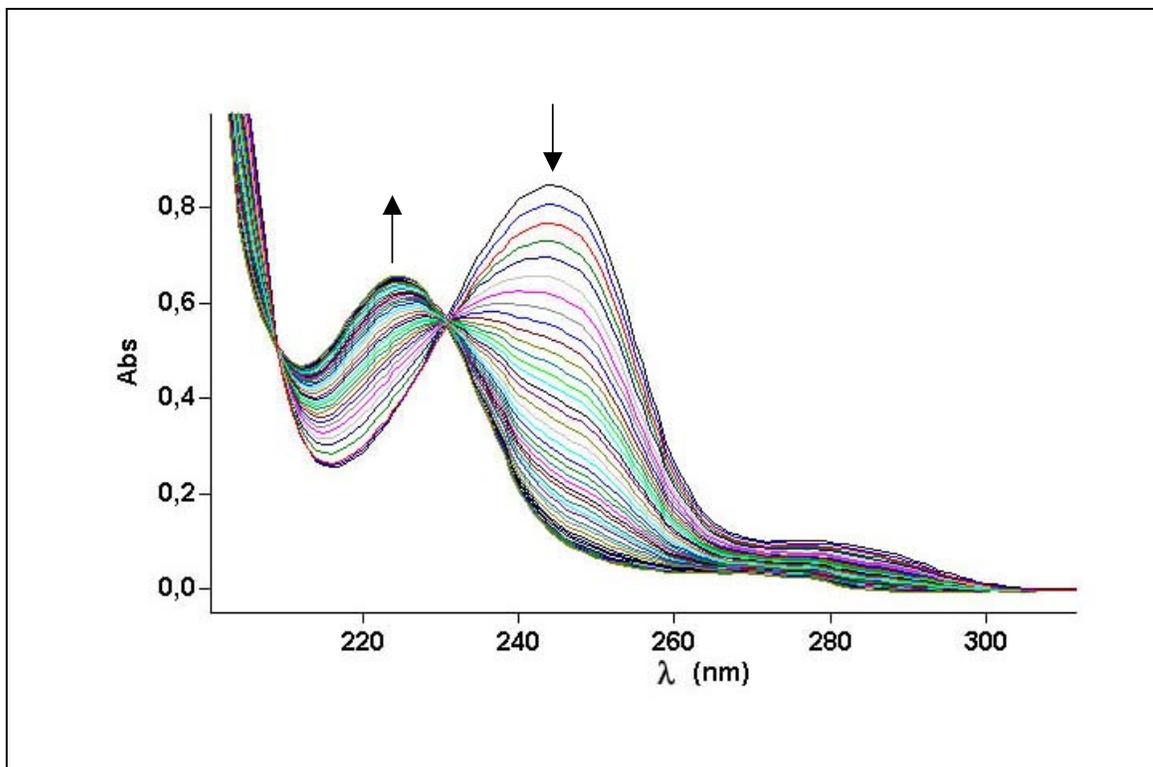


Figura 13- Variação da absorvância vs comprimento de onda ( $\lambda$ ) para a reação de hidrólise do  $Bz_2O$  em meio micelar de sulfobetaina, na presença de  $NaClO_4$ , em  $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$  tampão borato pH 9,0 e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A Figura 14, mostra um gráfico de absorvância em função do tempo para a reação de hidrólise do  $Bz_2O$ . Curvas similares a esta podem ser geradas em todos os comprimentos de onda, a partir dos espectros mostrados na Figura 13.

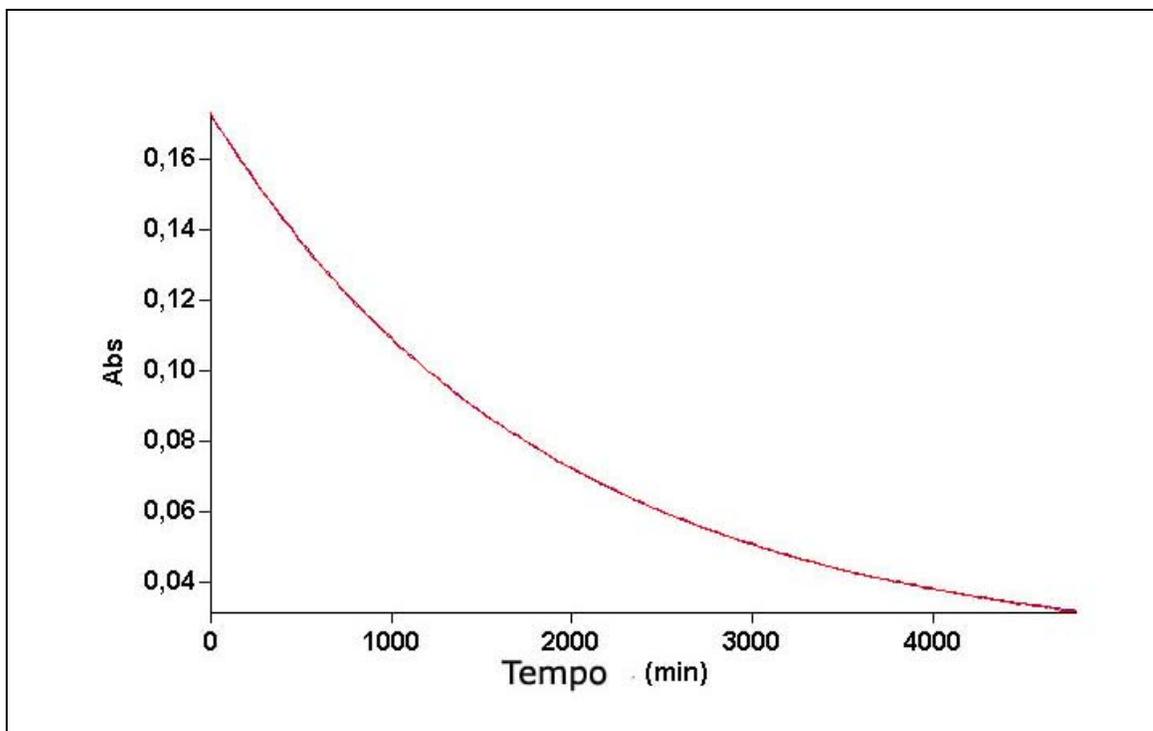


Figura 14- Variação da absorvância vs tempo (min) para a reação de hidrólise do Bz<sub>2</sub>O em meio micelar de sulfobetaina na presença de NaClO<sub>4</sub> em 0,01 mol.dm<sup>-3</sup> tampão borato pH 9,0 e 25 °C.

Para acompanhar as reações escolheu-se os comprimentos de onda  $\lambda$  e as absorvidades molares  $\epsilon$  indicados na Tabela 2, determinados pela Lei de Lambert-Beer e representada pela Equação 30;

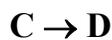
$$A = \log(I/I_0) = \epsilon \cdot b \cdot c \quad \text{Equação 30}$$

onde **A** é a absorvância do composto em um dado  $\lambda$ , **I** e **I<sub>0</sub>** são as intensidades de luz incidente e transmitida a um  $\lambda$  específico, **b** é o caminho ótico, em cm, e  $\epsilon$  é a absorvidade molar que depende de  $\lambda$  e da natureza do absorvente e, **c** a concentração em mol dm<sup>-3</sup>.

Os dados experimentais da variação de absorvância em função do tempo (Equação 31) foram coletadas em condições que obedecem a uma lei cinética de primeira ordem;

$$A = A_0 \cdot \exp(-kt) \quad \text{Equação 31}$$

onde  $A$  é a absorvância medida em cada tempo  $t$ ,  $A_0$  é a absorvância no início da reação e  $k$  é a constante de velocidade. Os dados de absorvância podem ser usados diretamente para medir a constante de velocidade observada,  $k_{obs}$ , sem a necessidade de convertê-las em concentração. Para mostrar isso pode-se considerar a reação hipotética,



O método de Guggenheim<sup>82</sup> para tratamento de reações de primeira ordem (ou de pseudo-primeira ordem) avalia constante de velocidade sem a necessidade de determinar a magnitude das concentrações inicial e final das espécies reagentes.

$$\ln(A - A_0) = -kt_1 + \text{cte}$$

Da equação 30 podemos considerar que no tempo zero,  $A_0 = \varepsilon_C \cdot C_0 + \varepsilon_D \cdot D_0$

Em um tempo  $t$  (qualquer),  $A_t = \varepsilon_C \cdot C_t + \varepsilon_D \cdot D_t$

No tempo  $t_\infty$ ,  $A_\infty = \varepsilon_D \cdot D_\infty = \varepsilon_D(C_0 + D_0) = \varepsilon_D(C_t + D_\infty)$

Reorganizando as equações acima pode-se obter:

$$C_0 = \frac{(A_0 - A_t)}{(\varepsilon_C - \varepsilon_D)} \qquad C_\infty = \frac{(A_t - A_\infty)}{(\varepsilon_C - \varepsilon_D)}$$

Aplicando o operador logaritmo e relacionando com a equação para cinética de primeira ordem, tem-se a Equação 32;

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = \ln \frac{(A_0 - A_\infty)}{(A_t - A_\infty)} \qquad \text{Equação 32}$$

A linearização permite o ajuste da curva mostrada na Figura 14 por regressão linear.

Assim, todas as constantes de velocidade descritas neste trabalho foram calculadas da correlação linear de  $\ln(A_t - A_\infty)$  vs  $t$  para toda a extensão da reação. Os coeficientes de correlação,  $r$ , foram maiores que 0,996 para todas as corridas cinéticas.

## 6 Resultados

### 6.1 Medidas Potenciométricas

Usando potenciometria e eletrodos íon-seletivos ISE foi observado que o aumento da concentração iônica na solução promoveu um decréscimo no potencial lido. A presença de sulfobetainas na solução, ao contrário, promoveu um aumento do potencial medido, fato que foi atribuído à entrada de contra-íons na interface. Um exemplo selecionado dos resultados obtidos do potencial observado pelos diferentes ISE, na presença e na ausência de sulfobetainas, está apresentado na Figura 15. A grande diferença no comportamento entre os íons perclorato, brometo e cloreto quando na presença de  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  de SB3-16 pode ser atribuído as diferentes afinidades que estes contra-íons apresentam pelo meio micelar.

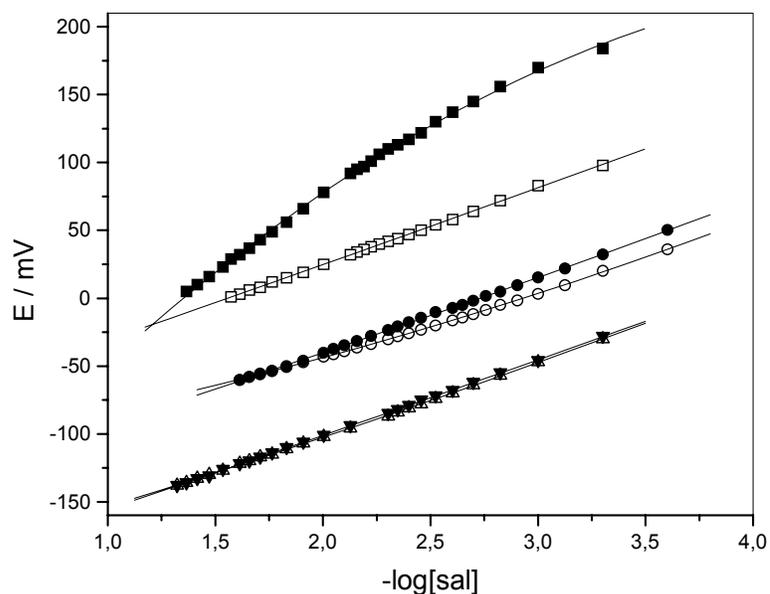


Figura 15– Representação gráfica do potencial do ISE em função da concentração de perclorato na presença (■) e na ausência (□) de  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  SB3-16, para o eletrodo sensível a brometo na presença (●) e na ausência (○) de  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  SB3-16, e para o eletrodo sensível a cloreto na presença (▼) e na ausência (Δ) de  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  SB3-16, em  $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$  de tampão borato pH 9,0 e a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Os valores de potenciais obtidos experimentalmente bem como os cálculos, utilizados para determinar as concentrações de perclorato livre em solução e perclorato ligados ao meio micelar, na presença e na ausência de  $0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$  de SB3-14, estão apresentados na Tabela 7. Para as sulfobetáinas SB3-10, SB3-14, SB3-16, SBE3-14, SBP3-14, SBB3-14, SB4-14, SBE4-14 e SBP4-14 procedeu-as da mesma maneira, no Anexo 1 estão apresentados todos os resultados obtidos usando ISE de perclorato, brometo e cloreto.

Tabela 7– Modelo de cálculo para determinação das concentrações de perclorato livre em solução e de perclorato ligado ao meio micelar de SB3-14  $0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$  em tampão borato  $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$  pH 9,0 e a  $25^\circ\text{C}$ .

Volume mL	$[\text{ClO}_4^-]_{\text{r}}$ M	$-\log[\text{ClO}_4^-]_{\text{r}}$	E / mV <sup>a</sup>	E / mV <sup>b</sup>	$-\log[\text{ClO}_4^-]_{\text{livre}}$	$[\text{ClO}_4^-]_{\text{livre}}$ M	$-\log[\text{ClO}_4^-]_{\text{lig}}$	$[\text{ClO}_4^-]_{\text{lig}}$ M
0,005	$5 \cdot 10^{-4}$	3,30125	154	206	4,1478	$7,12 \cdot 10^{-4}$	3,36795	$4,29 \cdot 10^{-4}$
0,01	$9,99 \cdot 10^{-4}$	3,00043	137	186	3,84649	$1,42 \cdot 10^{-4}$	3,06722	$8,57 \cdot 10^{-4}$
0,015	0,0015	2,82456	126	175	3,67556	$2,11 \cdot 10^{-4}$	2,89053	0,00129
0,02	0,002	2,69984	118	164	3,50061	$3,16 \cdot 10^{-4}$	2,77463	0,00168
0,025	0,00249	2,60314	113	154	3,33781	$4,59 \cdot 10^{-4}$	2,69157	0,00203
0,03	0,00299	2,52418	109	146	3,20484	$6,24 \cdot 10^{-4}$	2,62579	0,00237
0,035	0,00349	2,45745	106	140	3,10341	$7,88 \cdot 10^{-4}$	2,56869	0,0027
0,04	0,00398	2,39967	102	133	2,98316	0,00104	2,53099	0,00294
0,045	0,00448	2,34874	100	128	2,89593	0,00127	2,49362	0,00321
0,05	0,00498	2,3032	97	123	2,80754	0,00156	2,46629	0,00342
0,06	0,00596	2,22445	94	116	2,68176	0,00208	2,41079	0,00388
0,07	0,00695	2,15793	91	111	2,59039	0,00257	2,3582	0,00438
0,08	0,00794	2,10037	88	107	2,51633	0,00305	2,31061	0,00489
0,09	0,00892	2,04965	86	103	2,44139	0,00362	2,27568	0,0053
0,1	0,0099	2,00432	83	100	2,38459	0,00412	2,23836	0,00578
0,14	0,01381	1,85991	76	89	2,17165	0,00674	2,15049	0,00707
0,16	0,01575	1,80277	73	85	2,09229	0,00809	2,11563	0,00766
0,2	0,01961	1,70757	68	78	1,95076	0,0112	2,07534	0,00841
0,25	0,02439	1,61278	64	71	1,80563	0,01564	2,05821	0,00875
0,3	0,02913	1,53572	60	66	1,69961	0,01997	2,03832	0,00916
0,4	0,03846	1,41497	--	58	1,52553	0,02982	2,06326	0,00864
0,5	0,04762	1,32222	--	53	1,41376	0,03857	2,04334	0,00905

<sup>a</sup> Potencial na ausência de sulfobetáina.

<sup>b</sup> potencial na presença de  $0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$  de SB3-14

A Figura 16 mostra as isotermas de adsorção obtidas, em um gráfico da concentração de contra-íons livres em solução e da concentração de contra-íons ligados ao meio micelar,

conforme os dados da Tabela 7. Pode-se observar um comportamento de saturação característico de um processo de adsorção química monomolecular. Um comportamento semelhante foi obtido para todas as sulfobetáínas com os contra-íons perclorato, brometo e cloreto. O ajuste dos dados foi realizado usando a equação da isoterma de Langmuir, na forma apresentada na Equação 29 que permite determinar o número de sítios de ligação  $\theta_{\text{máx}}$  e os valores das constantes de associação  $K_L$  quando contra-íons perclorato, brometo e cloreto estão em solução. A média dos resultados de  $\theta_{\text{máx}}$  e  $K_L$ , obtidos para as diferentes sulfobetáínas estão apresentadas na Tabela 8.

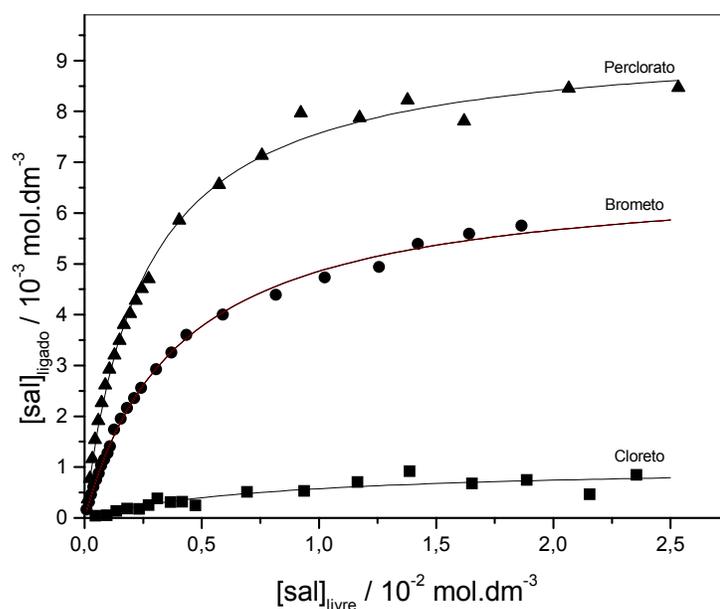


Figura 16– Modelo de isoterma de adsorção do tipo Langmuir para íons cloreto (■), brometo (●) e perclorato (▲) em soluções micelares de 0,10 mol.dm<sup>-3</sup> de SB3-16, em 0,01 mol.dm<sup>-3</sup> de tampão borato pH 9,0 e a 25 °C.

Tabela 8– Porcentagem de sítios de ligação,  $\theta_{\max}$ , e constantes de associação de Langmuir,  $K_L$ , para íons perclorato, brometo e iodeto em soluções micelares de sulfobetainas, com 0,01 mol.dm<sup>-3</sup> de tampão borato pH 9,0 e a 25 °C.

Surfactante	$\theta_{\max} / \%$			$K_L / \text{mol.dm}^{-3}$		
	$\text{ClO}_4^-$	$\text{Br}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{ClO}_4^-$	$\text{Br}^-$	$\text{Cl}^-$
SB3-10	20.5±4	5,8	-	184	60	-
SB3-14	19.2±2	4,6	-	388	171	-
SB3-16	20.5±5	6,6	1.15	548	256	102
SBE3-14	17	-	-	408	-	-
SBP3-14	25	-	-	272	-	-
SBB3-14	27	-	-	470	-	-
SB4-14	26	-	-	164	-	-
SBE4-14	24	-	-	252	-	-
SBP4-14	29	-	-	833	-	-

Os resultados apresentados pelas sulfobetainas SB3-10, SB3-14 e SB3-16 são valores médios. Apesar de ter sido feita a análise em várias concentrações, observou-se que os valores da constante de Langmuir,  $K_L$  independem da concentração de surfactante. O  $\theta_{\max}$  é dependente da concentração, razão pela qual está apresentado como percentual do número de sítios disponíveis.

## 6.2 Medidas de viscosidade e densidade

A viscosidade e densidade de soluções  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  das sulfobetaínas SB3-10, SB3-12, SB3-14, SBE3-14 e SBP3-14, na presença de perclorato de sódio em concentrações entre 0 e  $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$  foram determinadas. A Figura 17, mostra o comportamento do SB3-14, que representa um exemplo típico e foi semelhante as demais sulfobetaínas. Através das medidas reológicas foi possível comprovar que, a presença de contra-íons com grande afinidade como o perclorato, promovem um considerável aumento na viscosidade e um efeito menor na densidade de soluções micelares de sulfobetaínas. Este efeito é sistemático e, o ajuste dos dados mostrou uma relação linear entre a propriedade física e a concentração de contra-íon.

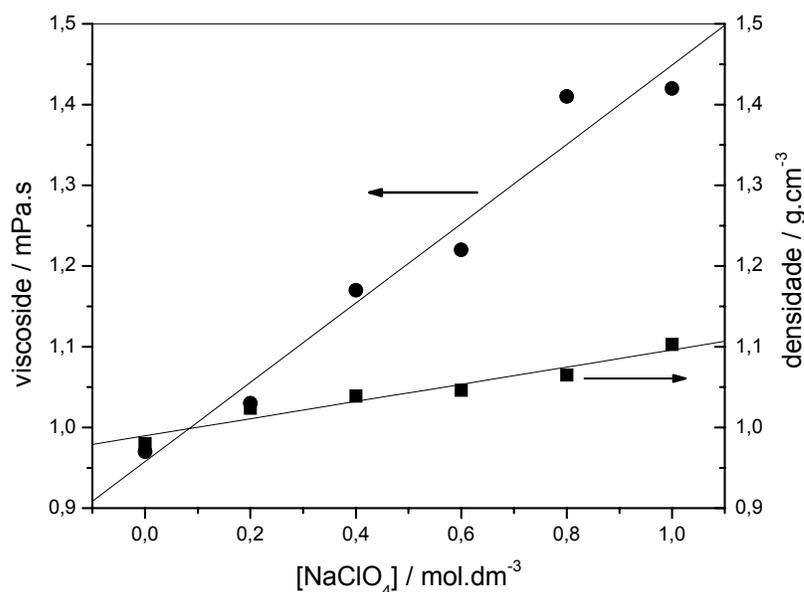


Figura 17– Relação entre o aumento da concentração de  $\text{NaClO}_4$  e a viscosidade e densidade das soluções micelares  $0,1\text{M}$  SB3-14 em  $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$  de tampão borato pH 9,0 a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Os coeficientes angulares das retas de densidade e viscosidade, em relação a concentração de perclorato, para os demais surfactantes estão apresentados na Tabela 9. O aumento da concentração de íons perclorato em solução promoveu um acréscimo

relativamente uniforme, e em torno de 10%, na densidade de todas as sulfobetainas analisadas. A viscosidade é afetada de forma diferenciada, chegando a valores próximos a 50%. Este aumento na viscosidade na presença de perclorato está relacionado com o aumento das cadeias hidrofóbicas da sulfobetaina e com o volume do grupo de cabeça.

As sulfobetainas que possuem o extensor maior ou os grupos ligados ao centro catiônico mais volumosos (por exemplo, SBB3-14 e todas as SB4), em baixa concentração de perclorato sofreram separação de fase, e em altas concentrações ocorreu precipitação, mesmo a 25 °C, o que impossibilitou fazer qualquer medida reológica.

Tabela 9– Coeficiente angular das retas de densidade e viscosidade quando se varia entre 0 e 1 mol dm<sup>-3</sup> a concentração de NaClO<sub>4</sub> em soluções micelares de 0,1 mol dm<sup>-3</sup> de sulfobetainas em 0,01 mol.dm<sup>-3</sup> de tampão borato, pH 9,0 e a 25 °C.

Surfactante	Coeficiente angular	
	Densidade / g.cm <sup>-3</sup>	Viscosidade / mPa.s
SB3-10	0.11	0.09
SB3-12	0.09	0.19
SB3-14	0.11	0.49
SBE3-14	0.08	0.42
SBP3-14	0.08	0.18

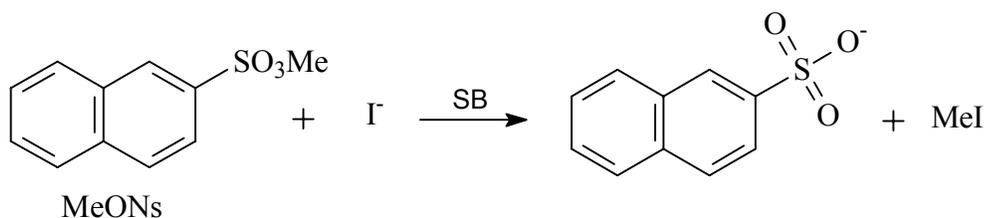
Para confirmar se a presença de altas concentrações de perclorato nas soluções de sulfobetainas estaria promovendo a formação de cristais líquidos, foram realizadas análises microscópicas e observou-se a ausência de birrefringência, o que confirmou a ausência de cristais líquidos. Este aumento na viscosidade observado para o SB3-14 é típico de sistemas onde há aumento de tamanho do agregado. Isto, provavelmente é provocado pelo decréscimo na repulsão entre agregados.

### 6.3 Estudos Cinéticos

Neste estudo foi avaliada a influência de soluções micelares de sulfobetáinas em reações bimoleculares de íons iodeto com  $\beta$ -naftalenossulfonato de metila – MeONs e, em reações de hidrólise do anidrido benzóico - Bz<sub>2</sub>O na presença de íons perclorato e formiato.

6.3.1 Reação do íon iodeto e  $\beta$ -naftaleno sulfonato de metila – MeONs em meio micelar de sulfobetáinas.

O primeiro sistema em estudo foi a reação de  $\beta$ -naftalenossulfonato de metila ( $\beta$ -MeONs) com o contra-íon I<sup>-</sup> em micelas zwitteriônicas de sulfobetáinas (Esquema 3).



**Esquema 3**

A reação bimolecular, espontânea de ésteres sulfônicos com iodeto de potássio é mecanisticamente simples porque o solvente participa somente pela solvatação dos grupos de saída, mas não como um catalisador ácido-base geral. Ocorre interação entre o sistema  $\pi$ -naftaleno do  $\beta$ -MeONs com o nitrogênio da micela, o anel naftaleno tende a inserir-se radialmente para dentro da superfície micelar, e assim o ataque do íon haleto ao grupo metila deve ocorrer na interface micela/água. A constante de incorporação deste substrato é de aproximadamente 1000 dm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>.<sup>63</sup>

A reação do  $\beta$ -naftalenossulfonato de metila com KI em  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  tampão borato pH 9,0 e, em soluções micelares de sulfobetainas também tamponadas, foram seguidas espectrofotometricamente em 326 nm. Não houve variações no pH ao longo das reações. As Tabelas 10 e 11, mostram os dados cinéticos obtidos na presença das diferentes sulfobetainas estudadas.

Tabela 10– Constantes de velocidade observadas para a reação do íon iodeto com MeONs em diferentes concentrações das sulfobetainas SB3-10, SB3-12 e SB3-14, com  $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$  de tampão borato, pH 9,0 a 25 °C.

[KI] mol.dm <sup>-3</sup>	$k_{\text{obs}} / 10^{-3} \text{ s}^{-1}$							
	Sem SB	SB3-10	SB3-12			SB3-14		
		0,05M	0,0063M	0,01M	0,05M	8,2.10 <sup>-4</sup> M	0,01M	0,05M
0	0,0126	0,009	0,0095		0,009	0,008		0,008
0,01				0,55	0,59		0,65	0,68
0,05		1,06	1,06	1,15	1,38	0,64	1,42	1,55
0,10	0,101	1,50		1,47	1,89		1,72	2,17
0,15		1,68	1,63	1,72		0,96	2,12	
0,20	0,15				2,37			
0,30		2,15	2,08	1,99	2,54	1,27	2,65	3,30
0,40	0,26	2,34		2,33			2,73	
0,50		2,53	2,41	2,39	3,28	1,53	3,03	3,61
0,60	0,40							
0,70		2,75	2,62	2,51	3,36	1,69	3,29	
1,0	0,64	3,15	2,96	2,70	3,77	1,89	3,60	4,13

Tabela 11 – Constantes de velocidade observadas para a reação do íon iodeto com MeONs na presença das sulfobetainas SBE3-14, SBP3-14 e SBB3-14, SB4-14, SBE4-14 e SBP4-14 com  $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$  de tampão borato, pH 9,0 a 25 °C.

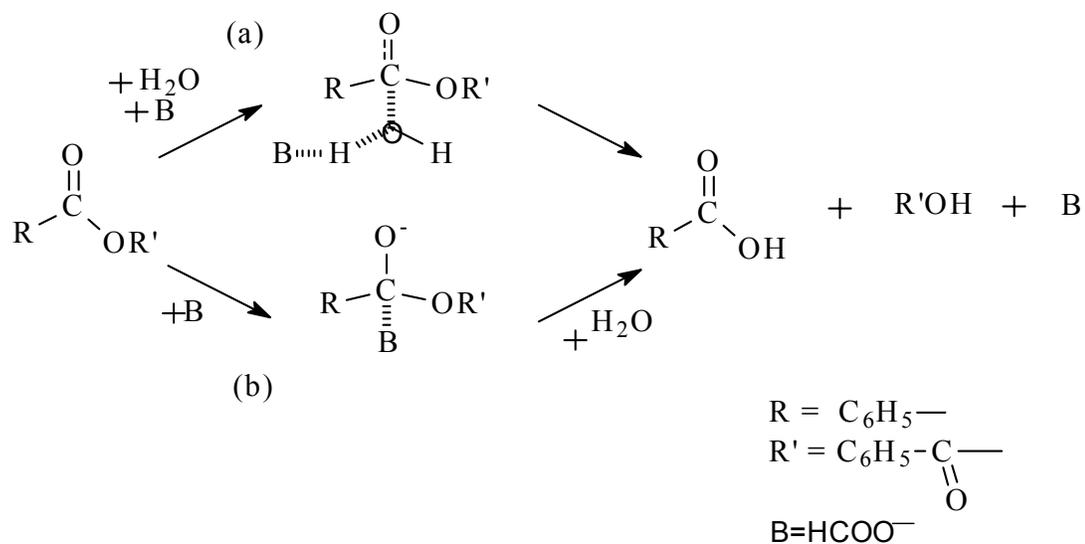
[KI] / mol.dm <sup>-3</sup>	$k_{\text{obs}} / 10^{-3} \text{ s}^{-1}$					
	SBE3-14	SBP3-14	SBB3-14	SB4-14	SBE4-14	SBP4-14
0	0,0472	0,0211	0,0213	0,0118	0,0236	0,0339
0,01	1,18	1,52	1,80	0,97	1,38	1,89
0,05	2,28	3,02	3,32	1,81	2,64	3,56
0,15	3,50	4,27	4,49	2,66	3,90	4,81
0,30	4,02	4,82	5,17	3,11	4,53	5,41
0,60	4,78	5,53	5,63	3,65	5,11	5,79
1,00	5,11	5,85	5,86	3,93	5,42	6,07

O  $\beta$ -naftalenossulfonato de metila apresenta um comportamento típico de reações bimoleculares, ou seja, a presença de sulfobetainas no meio reacional promove uma aceleração da reação do iodeto com MeONs. O aumento da cadeia hidrofóbica, do extensor e também dos grupos ligados ao centro amônio catiônico do surfactante promove o aumento na velocidade da reação. O aumento da concentração KI também está relacionado com a aceleração da reação.

### ***6.3.2 Influência do íon formiato e perclorato na hidrólise do anidrido benzóico – Bz<sub>2</sub>O em meio micelar de sulfobetainas.***

No **Esquema 4** está sendo mostrando o segundo sistema em estudo que é a reação do anidrido benzóico (Bz<sub>2</sub>O) na presença de HCOO<sup>-</sup> em micelas zwitteriônicas de sulfobetainas.

A hidrólise do Bz<sub>2</sub>O ocorre através de catálise nucleofílica pelo íon formiato e por catálise básica geral. Na catálise básica geral (a) o ataque da água é assistido por uma base que atua como reagente fortemente eletrofílico. A constante de incorporação do anidrido benzóico em micela de sulfobetainas é de aproximadamente  $1000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .<sup>69,70,72,81</sup>



**Esquema 4**

O formiato de sódio, que é um composto hidrofílico apresenta comportamento típico esperado para um bom nucleófilo e, acelera a hidrólise, e mesmo em altas concentrações de formiato,  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ , não se observa um patamar. A constante de velocidade aumenta com a concentração de formiato. Os valores estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12– Constantes de velocidade observadas para a hidrólise do anidrido benzóico na presença de HCOONa, em meio micelar de sulfobetáinas, 0,01 mol.dm<sup>-3</sup> de tampão borato, pH 9,0 e 25 °C.

[HCOONa] mol.dm <sup>-3</sup>	$k_{\text{obs}} / 10^{-4} \text{ s}^{-1}$					
	Sem SB	SB3-10	SB3-12		SB3-14	
		0,05M	0,006M	0,05M	0,00082 M	0,05M
0	45,2	9,12	9,30	3,88	17,20	2,74
0,002	64,3	9,80		4,49		3,52
0,005	65,1	10,0		5,05		4,20
0,01	67,3	11,60	11,30	6,35		5,49
0,02	68,3	12,90		8,34		7,62
0,05	72,5	16,40	16,60	14,10	24,70	13,10
0,10	82,1	21,90	22,50	23,20	30,20	22,60
0,20			33,80		39,70	
0,40			52,30		57,60	
0,70			77,20		86,80	
1,0			100,70		97,00	

Comparando-se as reações em função das concentrações de sulfobetáinas, pode-se observar claramente que o aumento de velocidade é menor para maiores concentrações de surfactante (Tabela 12).

A avaliação do efeito do perclorato sobre a velocidade de hidrólise do anidrido benzóico em meio micelar tamponado de sulfobetáinas, foi acompanhada espectrofotometricamente em 245 nm, mantendo-se a concentração de sulfobetáina constante e variando a concentração de perclorato de sódio. Após o termino das cinéticas o valor pH das soluções não mostrou alterações significativas. As constantes de velocidade observadas estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13– Valores das constantes de velocidade observadas para a hidrólise do anidrido benzóico na presença de NaClO<sub>4</sub>, em meio micelar de sulfobetáínas, com 0,01 mol.dm<sup>-3</sup> de tampão borato, pH 9,0 e a 25 °C.

[NaClO <sub>4</sub> ] mol.dm <sup>-3</sup>	$k_{\text{obs}} / 10^{-4} \text{ s}^{-1}$					
	Sem SB	SB3-10	SB3-12		SB3-14	
		0,05M	0,006M	0,05M	0,00082 M	0,05M
0	43,3	9,16	10,1	5,65	19,1	3,63
0,002		6,42		3,80		2,30
0,005		5,02		2,65		1,46
0,01		3,96	6,0	1,85	16,1	0,99
0,02	40,6	3,00		1,51		0,74
0,04	39,6			1,25		
0,05		2,25	4,65	1,14	14,6	0,61
0,06	39,4			1,15		
0,08	39,9			1,09		
0,10	37,6	1,79	4,43	0,99	13,0	0,57
0,20			3,54		12,4	
0,40			3,09		10,8	
0,70			2,51		9,22	
1,0			2,24		7,45	

Os resultados mostram o forte efeito inibitório que o perclorato exerceu sobre a hidrólise do anidrido benzóico. Em concentrações de 0,02 mol.dm<sup>-3</sup> de perclorato o valor de  $k_{\text{obs}}$  já atinge um patamar, e permanece praticamente constante mesmo com o aumento da concentração de perclorato. Este comportamento está relacionado com a forte afinidade que o perclorato tem pelas micelas zwitteriônicas.

## 7 Discussão

### 7.1 Potenciometria

Os resultados mostrados na Figura 9 e 15 demonstram que em todos os casos, na ausência de sulfobetainas, existe uma relação linear entre a concentração de contra-íons em solução, e o sinal potenciométrico medido. Esta relação obedeceu em todos os casos a equação de Nernst, com coeficiente angular de  $58 \pm 2$  mV e  $R^2 = 0,999$ .

A presença de sulfobetaina em solução promove um aumento do sinal potenciométrico medido. Desta maneira, o deslocamento da curva para potenciais mais positivos decorrente da presença de sulfobetaina em solução, é uma comprovação de que ocorreu uma partição de íons entre as pseudofases aquosa e micelar.

Em sistemas com micelas zwitteriônicas de sulfobetainas, medidas potenciométricas com eletrodos íon-seletivo ISE podem ser utilizadas para determinar a distribuição de íons entre a pseudo-fase aquosa e micelar e, são adequadas para examinar ânions como perclorato, brometo e cloreto, que se distribuem entre as fases aquosa e micelar. A distribuição de  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{Cl}^-$  entre a água e as micelas de sulfobetaina SB3-10, 14 e 16 e outros derivados alquil, estimados por ISE a partir de dados semelhantes daqueles e mostradas nas Figuras 14 e 15, estão apresentados na Tabela 8. No Anexo 1 estão os cálculos efetuados e resultados obtidos para todas as sulfobetainas estudadas.

Pela Figura 15 e 16 pode-se observar claramente que existe uma ordem de afinidade dos íons pelos agregados micelares de sulfobetainas, onde íons mais hidrofóbicos com  $\text{ClO}_4^-$  tem maior afinidade, diminuindo para íons com menores energias de hidratação. A ordem segue a série de Hofmeister<sup>75</sup> para ânions,  $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ .

Há um evidente balanço entre a entrada de ânions e uma neutralização da aparente maior densidade de carga nas sulfobetainas, com uma diminuição significativa do caráter catiônico das micelas. Ânions como  $\text{Br}^-$ , e especialmente  $\text{Cl}^-$  são fracamente ligados e, certamente, espera-se que ânions ainda mais hidrofílicos, como por exemplo  $\text{OH}^-$  não consigam atingir saturação das micelas numa faixa de concentrações reais, fato este decorrente da fraca afinidade pela superfície micelar. A natureza da hidratação dos íons parece ser um importante fator na interação íon/micela para micelas zwitteriônicas.

Para todos os íons estudados a concentração de ânions incorporados na superfície micelar mostrou-se dependente da concentração de íons livres, com um comportamento de saturação típico das isothermas de Langmuir, possibilitando assim determinar o grau de contra-íons ligados, representado pelo valor de  $\theta_{\max}$ , e os valores da constante de associação  $K_L$ .

Os valores de  $\theta_{\max}$  encontrados foram em torno de 20-30% para perclorato, 6-8% para brometo e em torno de 2% para cloreto, valores que podem ser considerados baixos quando comparados aos obtidos com micelas catiônicas, onde contra-íons moderadamente hidrofílicos ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) neutralizam 70 - 80% da carga micelar.<sup>2,7,11,12,32</sup> Não foi encontrado na literatura nenhum trabalho quantificando o grau de contra-íons ligados em soluções micelares de sulfobetainas, e apenas em misturas com SDOD foram quantificados os cátions. Neste caso, foi possível determinar o valor de  $\alpha$  até no máximo 60% de sulfobetaina e 40 % SDOD.<sup>72</sup> Em sulfobetainas a seletividade a ânions é evidenciada seguindo a ordem  $\text{ClO}_4^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ , permanecendo invariável mesmo com o aumento do volume do grupo cabeça, do comprimento de extensor ou da cadeia hidrofóbica da sulfobetaina.

Os valores obtidos para a constante de Langmuir, ou constante de associação  $K_L$ , que mede a afinidade do ânion pela micela mostraram-se muito sensíveis à estrutura da sulfobetaina, e às características do contra-íon. Na Tabela 8 pode-se observar que o perclorato apresenta a maior afinidade pelas sulfobetainas, e ela aumenta com o aumento da cadeia

hidrofóbica. Aumentos do extensor, de 3 para 4 carbonos provocou decréscimo no  $K_L$  porém grupos mais volumosos ligados ao centro amônio quaternário aumentaram a afinidade. Variações na concentração de detergente, alteraram o valor de  $\theta_{max}$ , razão pela qual estão apresentados como percentuais relativos para facilitar comparações.

Várias metodologias têm sido empregadas com o objetivo de determinar os valores das constantes de associação, utilizando diferentes aproximações, modelos teóricos ou mesmo procedimentos analíticos. Os valores encontrados na literatura são bastante diversos e, em geral significativamente diferentes dos obtidos neste trabalho.<sup>9,24,33,35,41,45-48</sup> Na Tabela 14 são apresentados alguns exemplos.

Em 1995 Zana et al.<sup>35</sup> apresentaram o primeiro estudo quantitativo da ligação de íons em micelas zwitteriônicas de sulfobetaínas, usando medidas de condutividade elétrica, supressão de fluorescência e coeficiente de difusão. Foi usado um modelo simples de adsorção do tipo Langmuir somado a uma equação de balanço de massa. O modelo proposto envolve somente a constante de associação para o  $Cl^-$  e  $Na^+$  resultando em valores bastante baixos,  $K^{Cl^-} = 0,56$  e  $K^{Na^+} = 0,43$ .

Tabela 14- Constantes de associação obtidas neste trabalho e valores encontrados na literatura.

Sulfobetaina	$K_L / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$					Técnica
	$\text{ClO}_4^-$	$\text{I}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{F}^-$	
SB3-10	<b>184</b>		<b>60</b>	-		Potenciometria
	800		5,9	4,2		Eletroforese de capilaridade <sup>46</sup>
			8,8	2,6		Eletroforese de capilaridade <sup>45</sup>
SB3-12				0,56		Difusão <sup>35</sup>
		0,12				Potenciometria <sup>9</sup>
	1,2					Potenciometria <sup>33</sup>
	50	4,0	0,08			cromatografia <sup>24</sup>
	<b>388</b>		<b>171</b>	-		Potenciometria
SB3-14			8,3	2,0		Eletroforese de capilaridade <sup>46</sup>
	40	21	4,3			Conductimetria, Cinética <sup>41</sup>
			4,3	2,2	1,3	Cinética <sup>37</sup>
SB3-16	<b>548</b>		<b>256</b>	<b>102</b>		Potenciometria
SBP3-14	<b>272</b>		-	-		Potenciometria
SBB3-14	<b>470</b>		-	-		Potenciometria
SB4-14	<b>164</b>		-	-		Potenciometria
SBE4-14	<b>252</b>		-	-		Potenciometria
SBP4-14	<b>833</b>		-	-		Potenciometria

Valores em negrito são resultados deste trabalho.

Iso e Okada usaram a eletroforese de capilaridade para estimar o potencial zeta de micelas de sulfobetainas modificadas e desta forma avaliar a entrada de ânions. Eles obtiveram uma ordem de incorporação de ânions semelhante a deste trabalho e, relacionaram a ordem de entrada de ânions com a ordem de energia livre da transferência de ânions entre a água e solventes dipolares apróticos, como dimetilformamida e dimetilssulfoxido, indicando uma desolvatação iônica parcial. Esses autores explicaram a seletividade através de dois mecanismos, o primeiro foi um mecanismo de partição relacionado com as interações hidrofóbicas entre o analito e o surfactante; o segundo foi a formação de par iônico para íons grandes e fortemente hidratados, usando considerações baseadas no potencial eletrostático.

Porém, no trabalho citado, as isotermas de Langmuir só se ajustaram quando íons muito fracamente hidratados como  $\text{ClO}_4^-$  e  $\text{I}^-$  foram usados, o que não ocorreu neste trabalho onde todos os ânions estudados foram ajustados usando as isotermas de Langmuir.<sup>9,24,33</sup>

É difícil comparar diretamente os resultados experimentais, principalmente, quando estão envolvidos modelos matemáticos que incluem diferentes aproximações. Na tentativa de encontrar alguma semelhança entre os resultados da literatura e os obtidos neste trabalho, alguns dados disponíveis foram digitalizados e comparados.

Conforme pode ser visualizado na Figura 18, os resultados cromatográficos não podem ser comparados com os potenciométricos, devido a diferenças na concentração de SB3-14. Mas as medidas potenciométricas ocorreram em valores de pH e concentrações similares. Para os dados obtidos neste trabalho, o ajuste da curva usando as isotermas de Langmuir, considerando todos os seus pontos até a saturação resulta em um valor para o grau de contra-íons ligados,  $\theta_{\text{máx}} = 19,6\%$  e uma constante de associação  $K_L = 385 \text{ mol.dm}^{-3}$ . Quando o ajuste é feito no intervalo de concentração entre 0 e  $0,02 \text{ mol.dm}^{-3}$ , tem-se o valor de  $\theta_{\text{máx}} = 9,34\%$  e a  $K_L = 1695 \text{ mol.dm}^{-3}$  que é semelhante aqueles obtidos com os resultados citados na literatura ( $\theta_{\text{máx}} = 9,92\%$  e  $K_L = 1351 \text{ mol.dm}^{-3}$ ). Aparentemente a grande divergência nos resultados é decorrente da faixa de concentrações utilizada, e da suposição que o grau de contra-íons ligados é 1,0, o que leva a resultados diversos.<sup>33</sup>

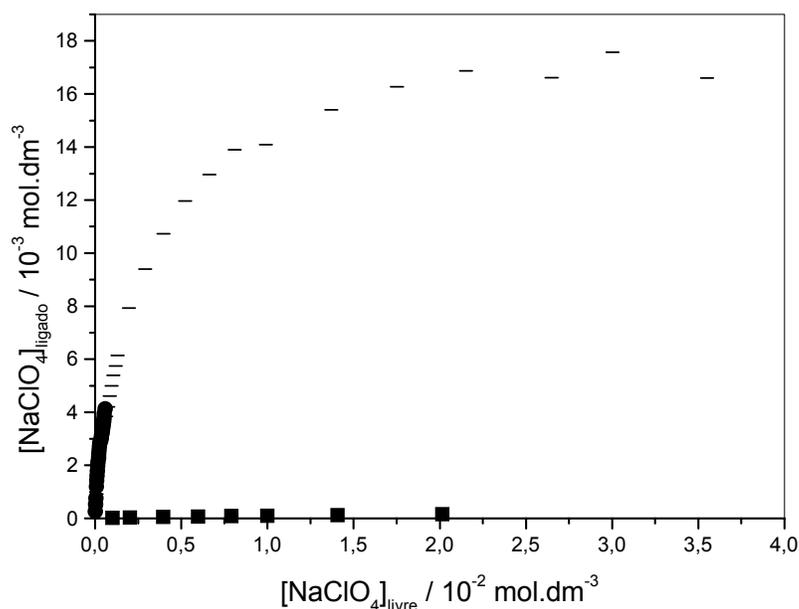


Figura 18– Comparação entre a fração de perclorato livre e perclorato ligado nas micelas de sulfobetainas obtidos por cromatografia<sup>24</sup> (■), potenciometria.<sup>33</sup> (●) e os resultados experimentais deste trabalho (-) para 0,05 mol.dm<sup>-3</sup> de SB3-14.

Neste sentido, é importante salientar que todos os trabalhos buscam uma relação que possa quantificar a visível afinidade diferenciada que os íons apresentam pelas micelas de sulfobetaina, mas não fazem referência ao número de sítios efetivamente ocupados por contra-íons, geralmente definido como  $\beta$  ou  $\theta_{\max}$  e consideram o surfactante zwitteriônico como um surfactante iônico com a carga micelar fracional  $\alpha$ , nula.<sup>9,24,33,35,37,41,46</sup>

O conhecimento do grau de incorporação de ânions na superfície micelar é importante, uma vez que a estabilidade da micela é governada pela oposição entre a repulsão eletrostática dos grupos cabeça do surfactante, e pelo efeito hidrofóbico entre as cadeias de hidrocarboneto e a água. Alterações no sistema que provoquem mudanças na carga superficial podem deslocar ou quebrar esse equilíbrio. As interações entre micela e contra-íon na camada de Stern são cruciais para a estabilidade da micela. A energia mínima para manter a estabilidade do agregado é chamada de energia de Helmholtz.<sup>14</sup>

## 7.2 Espectroscopia de RMN.

O espectro de RMN de alguns íons é sensível a sua transferência da água para soluções micelares, e é percebida pelas mudanças no deslocamento químico ou da largura do sinal “line width – LW”. Em agregados de sulfobetainas as interações de ânions com o centro catiônico amônio mudam a simetria ao redor dos núcleos de  $^{14}\text{N}$  e, por conseguinte no valor do LW ou seja, na largura do sinal de RMN. Este método geral tem sido usado extensivamente para monitorar interações de  $^{35}\text{ClO}_4$ ,  $^{79}\text{Br}$  e  $^{81}\text{Br}$  com sulfobetainas e micelas catiônicas.<sup>41,60-63</sup>

Estudos de NMR dos tempos de relaxação do  $^{14}\text{N}$  em vários aminoácidos e proteínas<sup>65</sup> bem como de polímeros mostraram que há uma proporcionalidade inversa entre a viscosidade da solução e o tempo de relaxação.<sup>60,65,76</sup> Em geral, soluções diluídas de surfactantes não aumentam significativamente a viscosidade, porém a adição de eletrólitos inorgânicos como brometos de sódio, ou contra-íons orgânicos como os salicilatos de sódio são um eficiente caminho para aumentar a viscosidade de surfactantes catiônicos. As betainas apresentam um comportamento semelhante na presença de vários eletrólitos.<sup>20</sup> Esses resultados foram confirmados neste trabalho, onde foi observado um considerável aumento na viscosidade das soluções de sulfobetainas quando é adicionado perclorato. A Tabela 9 e a Figura 17 mostram esses resultados.

Como esperado pelas medidas com ISE, a LW do  $^{14}\text{N}$  na presença de  $\text{ClO}_4^-$  deve aumentar muito rapidamente, refletindo a transferência de  $\text{ClO}_4^-$  da água para as micelas de SB3-14 e então deveria permanecer constante. O resultado experimental mostra que o LW do sinal de  $^{14}\text{N}$  aumenta rapidamente a baixas concentrações de perclorato e, logo, linearmente seguindo o efeito do  $\text{ClO}_4^-$  perturbando o ambiente e a simetria ao redor do  $^{14}\text{N}$  (Figura 19).

Para ajustar resultados partiu-se da equação de ajuste para a transferência de íons da água para soluções micelares (Equação 12) e agregando-se um fator dependente da viscosidade.<sup>60,62,77</sup>

As mudanças na LW do  $^{14}\text{N}$  são ajustadas quantitativamente, assumindo que o aumento inicial é devido a partição do  $\text{ClO}_4^-$  na micela zwitterionica (primeiro e segundo termos da Equação 33) e que, todas as mudanças no LW do  $^{14}\text{N}$  com  $[\text{ClO}_4^-] > 0.1 \text{ M}$  (terceiro termo da Equação 33) é devido ao aumento da viscosidade observado (Figura 20). A variação da largura do pico de RMN do  $^{14}\text{N}$  (LW  $^{14}\text{N}$ ) é ajustada pela Equação 33.

$$LW^{14}\text{N} = LW^{14}\text{N}_{\text{SAT}} X_m + LW^{14}\text{N}_0 X_w + \eta_R [\text{ClO}_4^-]_t \quad \text{Equação 33}$$

Substituindo as frações molares nas pseudo-fases micelar ( $X_m$ ) e aquosa ( $X_w$ ), a Equação 33 pode ser escrita na forma:

$$LW^{14}\text{N} = \frac{LW^{14}\text{N}_{\text{SAT}} K_L [\text{ClO}_4^-]_t}{1 + K_L [\text{ClO}_4^-]_t} + \frac{LW^{14}\text{N}_0}{1 + K_L [\text{ClO}_4^-]_t} + \eta_R [\text{ClO}_4^-]_t$$

Onde a  $[\text{ClO}_4^-]_t$  é a concentração total de perclorato,  $LW^{14}\text{N}_{\text{SAT}}$  e  $LW^{14}\text{N}_0$  correspondem as larguras do pico de RMN quando o surfactante está saturado de perclorato e na ausência de perclorato, respectivamente.  $\eta_R$  é a dependência da largura do pico em relação a viscosidade e concentração e  $K_L$ , a constante de Langmuir.

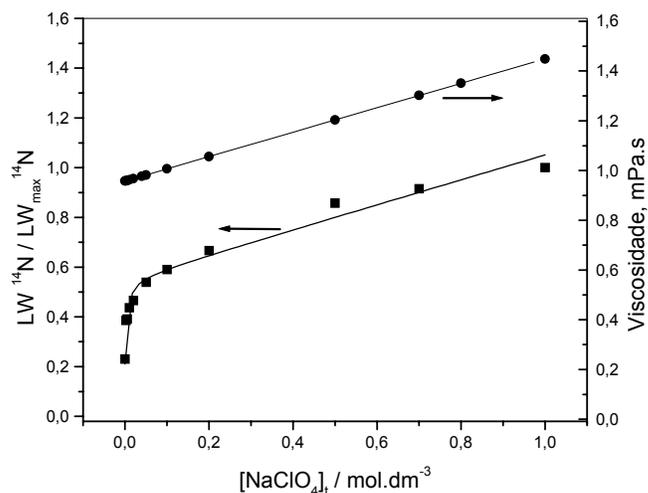


Figura 19 – Representação gráfica da largura do pico de RMN do  $^{14}\text{N}$  e da viscosidade de soluções aquosas de  $0,055 \text{ mol.dm}^{-3}$  de SB3-14, como função da concentração de íon perclorato,  $LW_{\text{max}} \text{ } ^{14}\text{N} = 57 \text{ Hz}$ . As linhas foram calculadas usando a Equação 33.

A aplicação da Equação 33 para o ajuste, está nas linhas sólidas da Figura 19. Pode-se observar que o modelo proposto é bem adequado para explicar as variações no  $LW \text{ } ^{14}\text{N}$  quando soluções micelares de sulfobetainas estão em contato com perclorato.

Di Profio e col fizeram experimentos com  $^{81}\text{Br}$ , observaram que a  $LW$  do  $^{81}\text{Br}$  aumenta aproximadamente linearmente para 5170 Hz com adição de 0,1M de SB3-14.<sup>41</sup> A correspondente  $LW$  para o  $^{81}\text{Br}$  em micelas catiônicas<sup>41,60-63</sup> mostra uma variação de 15 100 Hz e, com razoável precisão pode ser aplicado a micelas de SB3-14. Este trabalho permitiu estimar que um valor aproximado de 7% dos sítios de ligação estão sendo ocupados por brometo, um resultado muito semelhante aos valores estimados usando a Equação 32. É importante salientar que há somente um aumento modesto nos valores de  $^{23}\text{Na}$  embora as micelas desenvolvam uma carga negativa,<sup>41</sup> estando de acordo com outras evidências que cátions hidrofílicos não se ligam a micelas de sulfobetainas, mesmo quando elas desenvolvem um caráter aniônico, porque os resíduos de  $\text{Na}^+$  e o  $\text{SO}_3^-$  são fortemente hidratados.

### 7.3 Estudos Cinéticos

#### 7.3.1 Reação do MeONs com iodeto em meio micelar de sulfobetainas.

A análise do efeito micelar sobre a velocidade de reações bimoleculares está baseada no tratamento da pseudo-fase, onde a ligação de substratos orgânicos em micelas pode ser analisada como uma partição entre duas pseudo-fases, de acordo com o modelo apresentado no Esquema I, página 31. Considerando-se que o substrato está em baixa concentração, a partição entre a água e o pseudo-fase micelar é dada pelas equações 34 e 35.<sup>3,7,11,12</sup> Onde  $C_d$  é a concentração de detergente e  $K_S$  já foi definido na Equação 22.

$$\chi_S^M = \frac{[\text{MeONs}_M]}{[\text{MeONs}_T]} = \frac{K_S[C_d]}{1 + K_S[C_d]} \quad \text{Equação 34}$$

$$\chi_S^W = \frac{[\text{MeONs}_W]}{[\text{MeONs}_T]} = \frac{1}{1 + K_S C_d} \quad \text{Equação 35}$$

No perfil cinético da reação do MeONs com KI, Figura 20, não se observa saturação, ao contrário, a relação  $k_{\text{obs}}$  vs  $[\text{KI}]$  mostra uma subida inicial rápida seguida de um comportamento semelhante a hidrólise na ausência de sulfobetaina. Em meio micelar este comportamento é decorrente de uma composição de efeitos entre os contra-íons efetivamente ligados na interface, que neutralizam a dupla camada elétrica e, da fração contra-íons que não encontram barreira eletrostática e, conseguem percolar na interface.

Considerando isto, a constante de velocidade observada para o MeONs pode ser definida como a soma destes vários efeitos, onde foram considerados, a constante de hidrólise na fase aquosa  $k_W$ , a constante de segunda ordem para o nucleófilo na água  $k_{2Nu}^W$ , a constante de velocidade para a reação de hidrólise na micela  $k_M^W$ , e a constante de velocidade de segunda ordem para a reação na pseudo-fase micelar  $k_{2Nu}^M$  e foi expressa pela Equação 36.

$$k_{obs} = k_W \chi_S^W + k_{2Nu^-}^W [Nu^-]_W \chi_S^W + k_M^W \chi_S^M + k_{2Nu^-}^M [Nu^-]_M \chi_S^M$$

Equação 36

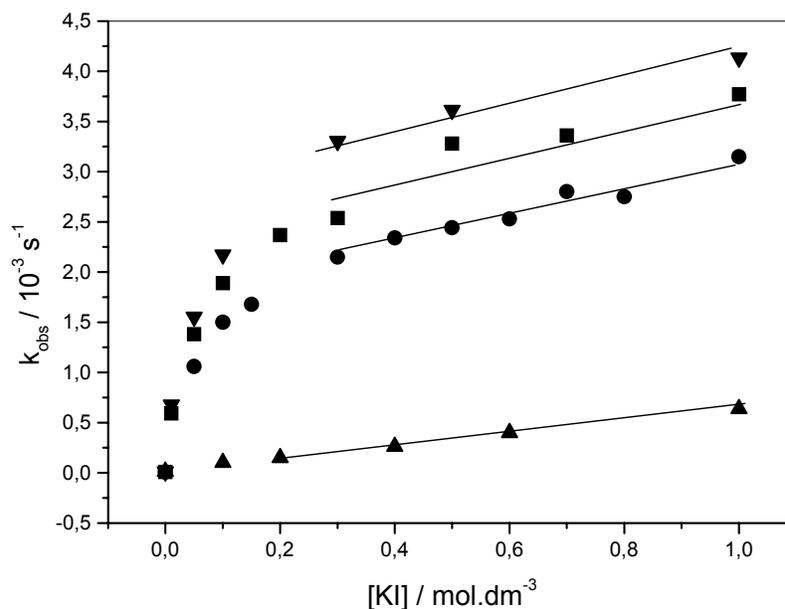


Figura 20- Variação na constante de velocidade de pseudo-primeira ordem na reação bimolecular do MeONs com KI na ausência (▲) e da presença de 0,10 mol.dm<sup>-3</sup> das sulfobetáinas SB3-10 (◆), SB3-12 (■) e SB3-14 (▼) a 25 °C.

Assim, o tratamento de dados referentes as reações nucleofílicas dependem, exclusivamente, da determinação das concentrações do nucleófilo nas pseudo-fases aquosa e micelar. O modelo proposto para surfactantes permite estimar, a concentração do nucleófilo na pseudo-fase micelar como sendo dada por contra-íons efetivamente ligados na interface  $[Nu^-]_{ligado}$ , e, uma fração adicional de contra-íons que após a saturação, não encontram barreira eletrostática na interface dos agregados e, conseguem percolar ou permear pela interface  $[Nu^-]_{percolado}$ . Então, a concentração de nucleófilo na micela foi calculada segundo as Equações 37 e 38:

$$[Nu^-]_M = [Nu^-]_{ligado} + [Nu^-]_{percola} \quad \text{Equação 37}$$

Onde,

$$[Nu^-]_M = \frac{\chi_{Nu}^M \cdot C_d}{C_d \cdot \nabla} + [Nu_T^-] \quad \text{Equação 38}$$

Sendo,

$[Nu_M^-]$  = concentração estequiométrica do nucleófilo na pseudo-fase micelar.

$\chi_{Nu}^M$  = fração molar do nucleófilo na pseudo-fase micellar.

$\nabla$  = volume molar da região de reação na interface micela-água, geralmente citado na literatura valores entre 0,14 e 0,37 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>.<sup>25</sup> O ajuste dos dados foi mais preciso quando o valor do volume molar 0.12 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>.

A correlação entre a concentração de nucleófilo total e a fração molar do nucleófilo é escrita em termos da equação de Langmuir.

$$\chi_{Nu}^M = \frac{K_L [Nu_T^-]}{1 + K_L [Nu_T^-]} \cdot \theta_{max} \quad \text{Equação 39}$$

O valor de  $\theta_{máx}$  utilizado foi o mesmo que foi determinado por potenciometria e o valor para perclorato foi próximo a 20 – 25%, para brometo 6 – 8 %. O melhor ajuste dos dados cinéticos foi obtido utilizando um valor de  $\theta_{máx}$  de 0,2.

Assim, usando o modelo proposto foi possível ajustar todos os resultados cinéticos, relativos a reação de hidrólise do MeONs em presença de KI. As Figuras 21, 22 e 23 mostram a diferença de reatividade decorrente de mudanças na estrutura dos grupos cabeça das sulfobetainas. É possível observar que o aumento do tamanho do extensor não promove mudanças acentuadas na reatividade, porém quando os grupos ligados ao centro amônio tornam-se mais volumosos, ocorre um aumento na velocidade de hidrólise (Figura 24). Este efeito observado com o aumento do grupo cabeça pode ser o resultado da uma maior proximidade entre o nucleófilo e o centro amônio quaternário. Interações entre o centro

amônio quaternário do grupo cabeça, com o sistema  $\pi$  aromático, podem aumentar a reatividade do MeONs porque o ânion naftaleno-2-sulfonato torna-se um melhor grupo de saída.

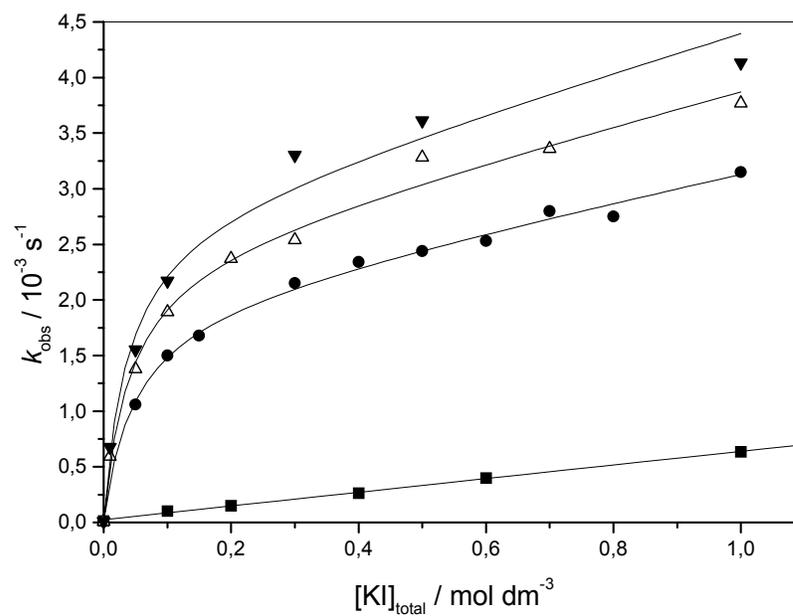


Figura 21 – Constante de velocidade da reação bimolecular do MeONs com KI na ausência (■) e, na presença de 0,10 mol.dm<sup>-3</sup> de SB3-10 (◆), SB3-12 (Δ) e SB3-14 (▼), com 0,01 mol.dm<sup>-3</sup> de tampão borato, pH 9,0 a 25 °C.

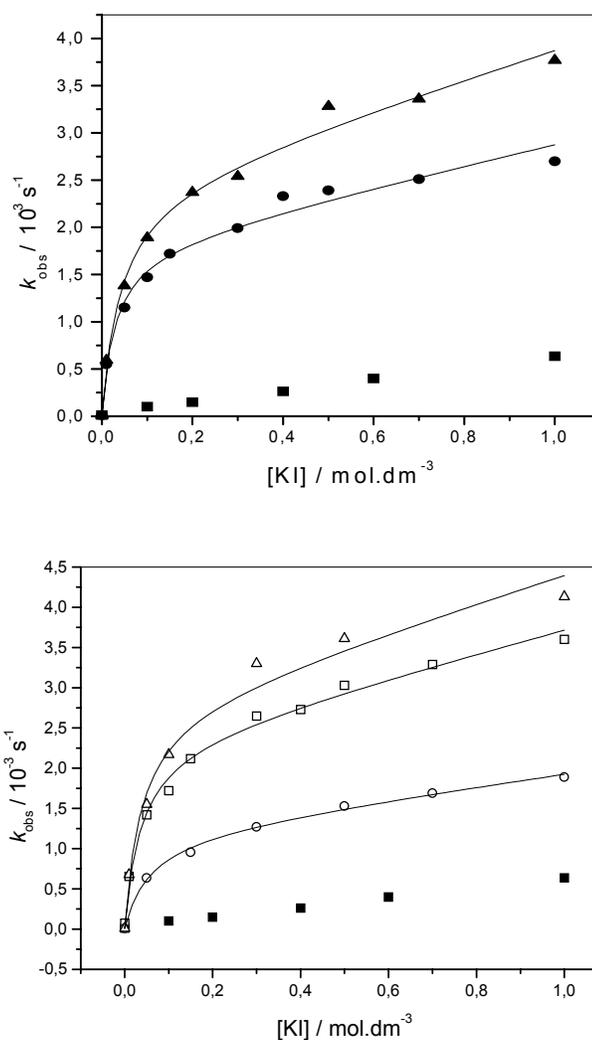


Figura 22– Valores de  $k_{\text{obs}}$  para a reação bimolecular de MeONs com KI, na ausência de sulfobetaina (■) e na presença de  $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$  e (●),  $0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$  de SB3-12 (▲) e, de  $0,0008 \text{ mol.dm}^{-3}$  (○),  $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$  (□) e  $0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$  de SB3-14 (△) em  $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$  de tampão borato, pH 9,0 a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

O excelente ajuste das curvas das Figuras 21, 22 e 23 mostra que a interpretação dos dados experimentais em termos da Equação 35 proposta é bastante coerente. Ou seja, o modelo proposto para a reação de hidrólise do MeONs, catalisada pelos íons iodetos se ajusta perfeitamente aos dados obtidos.

O ajuste das curvas de  $k_{\text{obs}}$  em função da concentração de iodeto, através da Equação 36, fornece os valores das constantes de segunda ordem na pseudo-fase micelar,  $k_{2Nu}^M$ , assim como a constante de afinidade, ou constante de Langmuir  $K_L$  (Tabela 15).

Estes valores são muito importantes, pois o  $K_L$  nos permite comparar com os resultados potenciométricos e aferir os resultados apresentados. A constante de segunda ordem na pseudo-fase micelar mostra que a presença de sulfobetainas tem efeito catalítico forte nas reações de hidrólise do MeONs com KI. Foi usado valor do  $k_{\text{rel}}$  (relação  $k'_m/k'_w$ ) para fazer esta relação. O  $k_{\text{rel}}$  é uma medida que relaciona a velocidade da reação entre a pseudo-fase micelar e aquosa, e na Tabela 15 estão apresentados valores na presença e na ausência de contra-íons reativos. O valor do  $k_{\text{rel}}$  para reações do MeONs em meio micelar na ausência de contra-íons reativos, é 0,56, e na presença de iodeto aumenta esta relação para valores entre 20 e 45.

Tabela 15– Parâmetros de ajuste da reação do MeONs com íons iodeto.

Surfactantes	[SB] / M	$k_{2m} / 10^{-3}$	$K_L /$	$\theta_{\text{max}}$	$k'_m / 10^{-4}$	$k_w / 10^{-6}$	$k_{\text{rel}}^{**}$	
		$M^{-1} \cdot s^{-1}$	$M^{-1}$		$s^{-1}$	$s^{-1}$	0.1M KI	sem KI
SB3-10	0.05	1,27	18.66	0.20	2.54	9,01	20.16	0,71
SB3-12	0.0063	1,18	21.85	0.20	2.36	9,5	18.73	0,75
SB3-12	0.01	1,11	34.84	0.20	2.22	-	17.62	
SB3-12	0.05	1,51	24.38	0.20	3.02	8,58	23.97	0,68
SB3-14	$8.25e^{-4}$	0,75	17.01	0.20	1.50	7,5	11.90	0,59
SB3-14	0.01	1,45	27.23	0.20	2.90	7,5	23.02	0,59
SB3-14	0.05	1,71	26.52	0.20	3.42	7,5	27.14	0,59
SBE3-14*	0.01	1,56	32.71	0.30	4.68	0,47	37.14	3.75
SBP3-14*	0.01	1,80	46.86	0.30	5.40	0,21	42.86	1.67
SBB3-14*	0.01	1,83	62.18	0.30	5.49	0,21	43.57	1.69
SB4-14*	0.01	1,19	37.27	0.30	3.57	0,12	28.33	0.94
SBE4-14*	0.01	1,67	41.87	0.30	5.01	0,24	39.76	1.87
SBP4-14*	0.01	1,90	66.46	0.30	5.70	0,34	45.24	2.69

\*  $v = 0,12 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$  em todos os casos

\*\*  $k_{\text{rel}} = (k_{2m} \times \theta_{\text{max}}) / k'_w$  onde  $k'_w = 1,26 \text{ e}^{-5} \text{ M}$

Nos cálculos do ajuste, foi utilizado um valor de  $0,12 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$  para o volume micelar para todas as sulfobetainas, por outro lado o  $\theta_{\text{max}}$  tende a valores um pouco superiores quando a sulfobetaina tem seu centro catiônico ligado a grupos maiores.

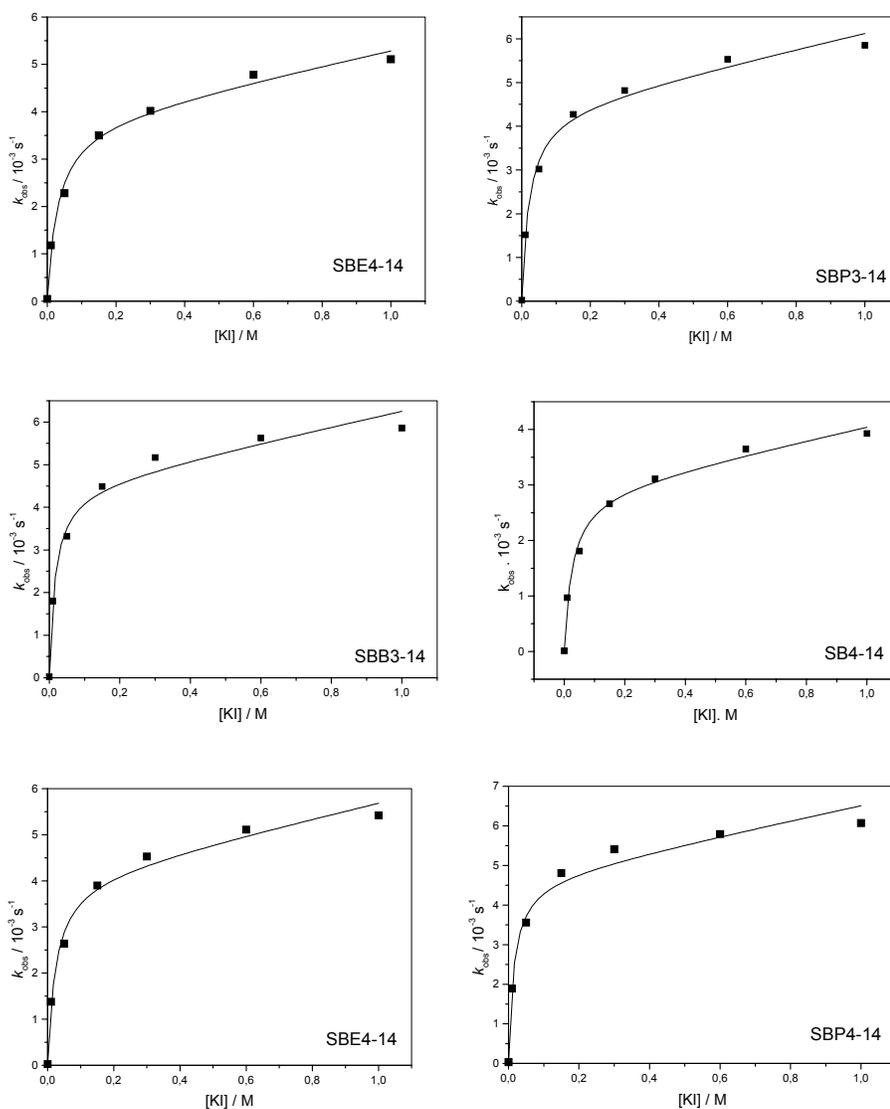


Figura 23 – Variação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem na reação de MeONs com KI na presença de  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  das sulfobetainas SBE3-14, SBP3-14, SBB3-14, SB4-14, SBE4-14 e SBP4-14,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

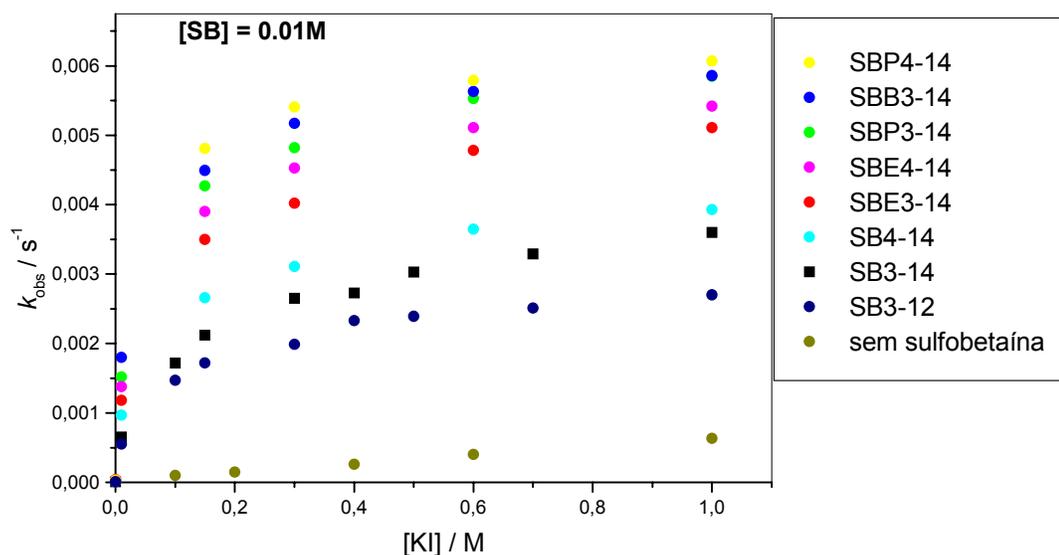


Figura 24- Variação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem na reação de MeONs com KI na presença de  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  das sulfobetainas SBE3-14, SBP3-14, SBB3-14, SB4-14, SBE4-14 e SBP4-14,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ., em  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  de tampão borato, pH 9,0,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Pelas Figuras 23 e 24, pode-se observar a importância da estrutura da sulfobetaina sobre o valor de  $k_{\text{obs}}$  na hidrólise do MeONs. O número de unidades metilênicas do extensor não mostrou ter grande influência sobre a reatividade de sulfobetainas, mas os grupos ligados ao centro amônio catiônico influenciam consideravelmente na reatividade.

Bunton et al através de estudos cinéticos e espectroscopia de NMR, relacionou o aumento da velocidade da reação entre o MeONs e de íons brometo, com o aumento do grupo cabeça de surfactantes catiônicas, através de um equilíbrio entre dois efeitos. O primeiro deles é que a concentração de íons  $\text{Br}^-$  na superfície micelar diminui com o aumento do grupo cabeça do surfactante, porque a carga positiva no grupo amônio torna-se mais protegida. Esta proteção inibe a reação, mas com o impedimento espacial provocado pelo grupo volumoso ocorre um decréscimo da hidratação que promove o aumento da nucleofilicidade do  $\text{Br}^-$ . Esta situação é diferente para  $\text{OH}^-$  que é fortemente hidratado e os grupos cabeça da micela catiônica tem pouco efeito sobre a hidratação.<sup>81</sup> Os resultados obtidos com iodeto são

consistentes com esta interpretação e, o efeito observado com iodeto é maior que aquele observado com brometo e cloreto.

### *7.3.2 O efeito do formiato de sódio na hidrólise do anidrido benzóico em soluções micelares de sulfobetáinas*

A hidrólise do anidrido benzóico apresenta um perfil independente do pH até valores de pH 6, a partir do qual passa a ser catalisado pelo íon hidróxido.<sup>72,74,78,79</sup> Os estudos cinéticos aqui apresentados ocorreram em valores de pH 9, ou seja em região de catálise básica específica.

A Figura 25, mostra o efeito do aumento da concentração de íons formiato em solução na hidrólise do anidrido benzóico. É clara a semelhança em relação ao efeito que os íons iodeto, já que em ambos os casos não se observa comportamento de saturação. Ao contrário, a relação  $k_{\text{obs}}$  vs  $[\text{HCOO}^-]$  é ascendente, com comportamento semelhante ao fenômeno catalítico observado na hidrólise na ausência de sulfobetáina. O modelo de ajuste proposto para a hidrólise do MeONs na presença de KI foi aplicado também no ajuste dos dados obtidos para hidrólise do Bz<sub>2</sub>O.

As cinéticas de hidrólise foram acompanhadas em diferentes concentrações de sulfobetáinas, variando-se a concentração de formiato de sódio nas faixas 0 - 0,10 mol.dm<sup>-3</sup> e 0 - 1,0 mol.dm<sup>-3</sup>. Em todos os casos o modelo proposto (Equação 36, página 78), ajustou os resultados cinéticos.

O menor valor observado para concentração de formiato zero, deve-se a que as sulfobetáinas micelizadas inibem a reação de hidrólise do Bz<sub>2</sub>O em tampão borato. Este efeito acontece apesar de que o valor do pH<sub>ap</sub> na superfície micelar ser levemente superior daquele na fase aquosa. A extensão da inibição do Bz<sub>2</sub>O (em torno de 7 vezes) é similar a aquela

observada em reações do  $\text{OH}^-$  com substratos moderadamente hidrofóbicos. Os dados mostram que o  $\text{OH}^-$  não é completamente excluído da micela, entretanto o valor de  $\theta_{\max}$  é muito baixo.

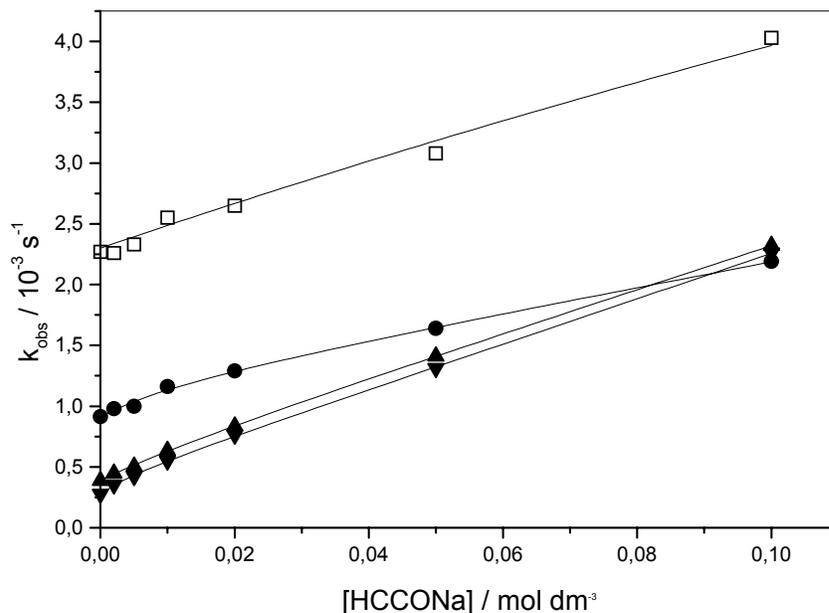


Figura 25 - Relação entre a  $k_{\text{obs}}$  na hidrólise do anidrido benzóico em função da concentração de formiato de sódio em solução, na ausência de sulfobetaina ( $\square$ ), ou na presença de  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  de SB3-10 ( $\bullet$ ), de SB3-12 ( $\blacktriangle$ ) e de SB3-14 ( $\blacktriangledown$ ). Tampão borato em  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  de, pH 9,0 e temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Os valores das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem, obtidos no ajuste dos dados da reação de hidrólise do anidrido benzóico, na presença de formiato estão apresetadas na Tabela 16. Pode-se observar que a constante de segunda ordem na fase micelar é muito semelhante ao valor da constante na água. Na mesma tabela também estão apresentados os valores das constantes de Langmuir,  $K_L$ , que mostram a fraca afinidade do formiato pela micela zwitteriônica. Basicamente nestas condições uma grande parte do formiato presente na fase micelar entra através de percolação e a contribuição de  $[\text{Nu}_T^-]$  é muito importante e determinante para o valor de  $[\text{Nu}_m^-]$ .

Sulfobetáinas micelizadas aumentam a velocidade de ataque nucleofílico por ânions fracamente hidrofílicos. Por exemplo  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$  inibem, mas não suprimem reações com ânions hidrofílicos, por exemplo  $\text{OH}^-$  e  $\text{F}^-$ .<sup>72</sup> O efeito catalítico do formiato na hidrólise do anidrido benzóico é significativo, como apresentado na Figura 26, entretanto, é basicamente um efeito de solubilização do substrato orgânico na fase micelar.

Tabela 16 – Constantes de hidrólise do anidrido benzóico na presença de formiato.

Surfactante	[SB] / M	$k_{2m} / 10^3$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$K_L$ $\text{M}^{-1}$	$\theta_{\max}$	$k'_m / 10^{-4}$ $\text{s}^{-1}$	$k_w / 10^{-4}$ $\text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}}^*$	
							0,1M HCOONa	Sem HCOONa
SB3-10	0,05	3,86	7,80	0.10	3.86	9,12	0.08	0,20
SB3-12	0,006	6,99	3,00	0.10	6.99	9,90	0.15	0,22
	0,05	9,95	1,83	0.10	9.95	3,88	0.22	0,08
SB3-14	0,00082	6,10	1.83	0.10	6.10	17,2	0.13	0,38
	0,05	5,38	2,55	0.10	5.38	2,74	0.12	0,06

$k_w = 4.52 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

### 7.3.3 O efeito do perclorato de sódio na hidrólise do anidrido benzóico em soluções micelares de sulfobetáinas

O íon perclorato não atua como catalisador e, portanto, apresenta um efeito completamente diferente ao observado com os íons iodeto e formiato. A inibição promovida pelo perclorato é evidente e, em concentrações  $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a constante de velocidade atinge um patamar de saturação, assim permanecendo mesmo com o aumento da concentração de perclorato na solução.

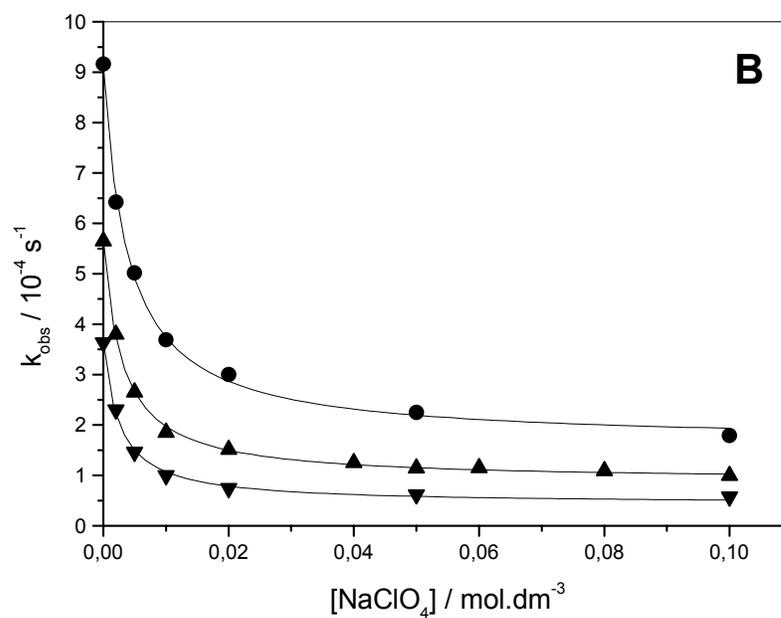
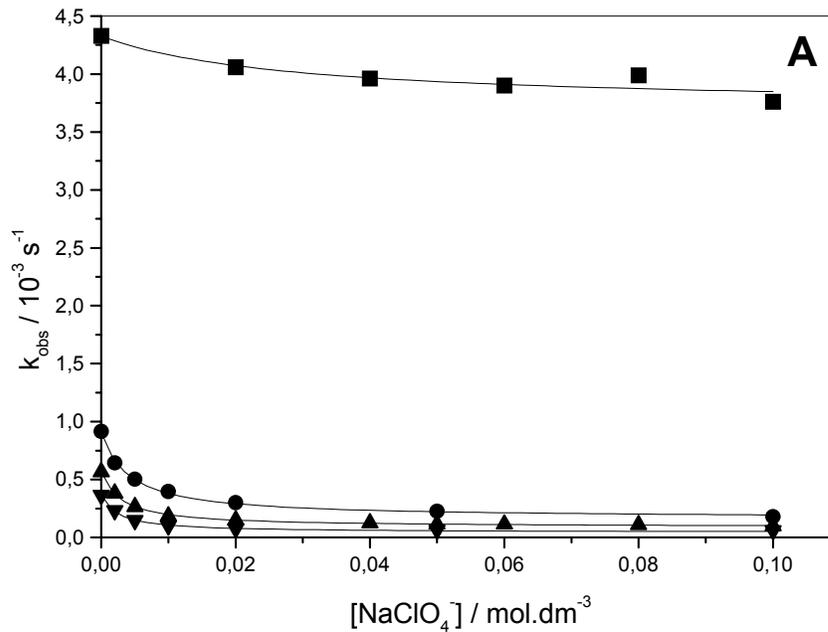


Figura 26 – (A) Relação entre a  $k_{\text{obs}}$  e a  $[\text{ClO}_4^-]_{\text{total}}$  em soluções na ausência de sulfobetaina (■) comparativa com soluções micelares de  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  das sulfobetainas SB3-10 (●), SB3-12 (▲) e SB3-14 (▼), pH 9,0 25 °C. (B) Resultados anteriores com expansão de escala.

Esta diminuição da velocidade deve-se fundamentalmente a diminuição da concentração de íons hidróxido na fase micelar e a reação na pseudo-fase micelar passa a ser determinada diretamente pela isoterma de Langmuir. Este resultado é consistente com a literatura, já que é conhecido que reações nucleofílicas de  $\text{Br}^-$  com substratos moderadamente hidrofóbicos são aceleradas por micelas de sulfobetáinas, mas essa reação é fortemente inibida por  $\text{ClO}_4^-$  que expulsa o  $\text{Br}^-$  da micela. Na reação em estudo, o perclorato tem uma afinidade muito grande pela fase micelar, que pode ser observado pelo alto valor de  $K_L$  na Tabela 17, e efetivamente expulsa eficientemente o hidróxido, atingindo um valor mínimo de  $k_{\text{obs}}$  que corresponde a reação espontânea na fase micelar.

Tabela 17 – Constantes de hidrólise do anidrido benzóico em presença de  $\text{NaClO}_4$

Surfactante	[SB] / M	$k_{2m} / 10^{-5}$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$K_L \text{ M}^{-1}$	$\theta_{\text{max}}$	$k'_m / 10^{-4}$ $\text{s}^{-1}$	$k_{\text{rel}}^*$ 0,1M $\text{NaClO}_4$
SB3-10	0,05	3,76	258	0.21	1,94	0,40
SB3-12	0,006	4,70		0.21	2,24	0,46
	0,05	2,08	341	0.21	0,99	0,20
SB3-14	0,00082	0,16		0.21	7,45	1,52
	0,05	1,20	470	0.21	0,57	0,11

$k_w = 4.9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Os dados mostram que em sulfobetáinas o  $k_{\text{rel}}$  (relação  $k'_m/k'_w$ ) caracteriza uma inibição, semelhante daquela em surfactantes aniônicos como SDS (0,22)<sup>31</sup>. Micelas zwitteriônicas tem comportamento diferentes de micelas aniônicas, o valor de  $k'_m$  poderia ter relação com as ligações de hidrogênio da água ou do grupo cabeça zwitteriônico.<sup>28,30,31,40</sup>

A estrutura das ligações de hidrogênio da água em soluções aquosas de vários surfactantes foi estudada por espectroscopia de Raman. O número de ligações de hidrogênio quebradas devido a presença de uma molécula de surfactante foi avaliada sendo, grande e

positivo para surfactantes iônicos, baixa e positiva para carboxibetaínas e levemente negativa para as sulfobetaínas. Esse resultados sugere que os surfactantes zwitteriônicos perturbam levemente a rede de hidrogênio da estrutura da água, provavelmente devido ao efeito dos centros catiônicos e aniônicos.<sup>80</sup>

#### ***7.4 Forças que controlam a ligação iônica.***

A entrada de ânions em micelas de sulfobetaínas depende de interações não específicas, eletrostáticas, que podem ser tratadas classicamente, e também de interações anion específicas.<sup>9,24,25,33</sup> Com eletrólitos diluídos essas interações são aditivas em termos de energia livre, reforçando a ligação do íon, porém como ânions entram na região interfacial, tornando a micela aniônica, as interações ânion específicas tornam-se muito importantes. Esse balanço de forças significa que a região interfacial torna-se ânion-saturada com modesta ocupação, situação diferente das micelas iônicas onde, dependendo da densidade de carga do contraíon, aproximadamente 70% das cargas dos grupos cabeça é neutralizada. Essa generalização será mais aplicável em micelas de sulfobetaínas onde a ocupação por ânions, ou número de sítios ligados,  $\theta_{\max}$ , está limitado a 20-30% com 0,10 M de NaClO<sub>4</sub> e não é muito sensível a estrutura dos grupos cabeças dos surfactantes. A situação é similar a de micelas iônicas onde, exceto com concentrações de eletrólitos muito altas a carga micelar fracional é quase constante com valores em torno de 0,3. Por outro lado a constante de Langmuir  $K_L$ , é sensível a estrutura dos grupos cabeça em micelas de sulfobetaínas.

Efeito da estrutura da sulfobetaína. A ligação de Br<sup>-</sup> e ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> a micelas de sulfobetaínas é sensível ao comprimento da cadeia alquílica, bem como ao comprimento do extensor entre o centro amônio e sulfonato e ao tamanho do grupo dialquil ligado ao nitrogênio. Essas mudanças estruturais têm somente um pequeno efeito sobre o valor do  $\theta_{\max}$

(que aumenta com o aumento da hidrofobicidade do surfactante), porém elas afetam a constante de Langmuir,  $K_L$ , que é sensível a estrutura do grupo cabeça do surfactante em micelas de sulfobetáinas. Sem dúvida, o valor de  $K_L$  depende do tamanho do extensor, do comprimento da cadeia alquílica e do grupo R ligado ao centro N catiônico.

Um aumento do comprimento do grupo alquílico de  $C_{10}H_{21}$  para  $C_{14}H_{29}$  e  $C_{16}H_{33}$  aumenta a constante de Langmuir para o  $Br^-$  e  $ClO_4^-$ . A constante para a ligação do  $ClO_4^-$  nas sulfobetáinas  $C_{14}$  aumenta com o aumento do comprimento do extensor do  $(CH_2)_3$  para o  $(CH_2)_4$  e para o N-alkil grupo aumenta na seqüência  $Me < Et < n-Pr < n-Bu$ .

Parece que o aumento do volume da região interfacial devido a mudanças na geometria do surfactante aumenta a extensão da partição da água para as micelas. Segundo Iso e Okada<sup>9,24,33</sup> um aumento do tamanho do grupo N-alkil poderá deslocar a água desta região, e foi assumido que isso poderá aumentar a transferência de ânions polarizáveis, como o  $ClO_4^-$  da água para a região interfacial.

## 8 CONCLUSÕES

- A determinação potenciométrica das concentrações de íons nas interfaces mostrou que, a constante de afinidade segue a série de Hofmeister para ânions, confirmando dados já publicados. A extensão da incorporação foi inferior que em micelas catiônicas, como já esperado, resultando em valores de  $\theta_{\text{máx}}$  de 20-30% para íons perclorato, de 5-7% para brometo e inferiores a 2% para o cloreto. Para o iodeto foi estimado um valor entre 10-12%.
- Mudanças estruturais dos grupos hidrofílicos das sulfobetáinas, provocaram variações nos valores das constantes de afinidade, e na carga micelar fracional. A concentração de detergente não influenciou na constante de afinidade  $K_L$ , mas a carga micelar fracional sofre este efeito.
- A entrada de ânions em micelas de sulfobetáinas depende da combinação entre o efeito eletrostático e ânion específico. A entrada de ânions na região interfacial torna a micela aniônica e as interações ânion específicas são muito importantes. A região interfacial torna-se ânion saturada apesar da modesta ocupação.
- As medidas reológicas mostraram que a presença de perclorato de sódio aumenta a viscosidade das soluções micelares de sulfobetáina e, provavelmente aumenta o número de agregação e este aumento foi maior em sulfobetáinas com cadeia hidrofóbica maior.
- As mudanças na largura do sinal (LW) do  $^{14}\text{N}$  foram ajustadas quantitativamente assumindo que, o aumento no LW do  $^{14}\text{N}$  inicial, é devido a partição do perclorato entre as micelas e a solução, sendo que partir da concentração 0,1 M de perclorato de sódio foi decorrente do aumento da viscosidade da solução.

- Nos ajustes cinéticos foi considerado os valores das concentrações locais na interface micela/água e as constantes de velocidade em cada pseudo-fase. Nas reações do MeONs com iodeto e a hidrólise do Bz<sub>2</sub>O pelo formiato, na presença de sulfobetainas, ocorreu catálise.
- A hidrólise do anidrido benzóico, em meio micelar de sulfobetaina, sofreu forte inibição pelo perclorato. Ocorre que a afinidade do perclorato por micelas de sulfobetainas é muito grande, sua presença em solução promove a troca iônica dos íons hidróxido da fase micelar pelo perclorato da solução, promovendo a inibição da reação.

## 9 REFERÊNCIAS CITADAS

- 1 BUNTON, C. A. e SAVELLI, G. Organic reactivity in aqueous micelles and similar assemblies. In: **Advances in Physical Organic Chemistry**. London: Academic Press, 1986. Vol. 22, p. 213-309.
- 2 FENDLER, E. J. e FENDLER, J. H. Micellar catalysis in organic reactions: kinetic and mechanistic implications. In: **Advances in Physical Organic Chemistry**. London: Academic Press, 1970. Vol. 8, p. 271-407.
- 3 FENDLER, J. H. **Membrane Mimetic Chemistry**. New York: C & EM, 1982. Vol. 25-38 p.
- 4 BRANDÃO, M. Os fenômenos de autoconstrução e auto-organização de substâncias tensoativas e sua importância na agricultura e em biotecnologia. Disponível em <[http://www.biotecnologia.com.br/8\\_k.asp](http://www.biotecnologia.com.br/8_k.asp)> acessado em 19/07/2002.
- 5 EVENS, D. F. e NINHAM, B. W. Molecular forces in the organization of amphiphiles. **J. Phys. Chem.**, v. 90, p. 226-234, 1986.
- 6 EVENS, F. D. Self-organization of amphiphiles. **Langmuir**, v. 4, p. 3-12, 1988.
- 7 FENDLER, E. J. e FENDLER, J. H. **Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems**. New York: Academic Press, 1975.
- 8 HOLMBERG, K.; JÖNSON, B.; KRONBERG, B. e MAN, B. L. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. 2002. 562 p.
- 9 MASUDO, T. e OKADA, T. Potentiometric and Chromatographic evaluation of ion uptake by zwitterionic micelles. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 1, p. 3577-3582, 1999.
- 10 ROMSTED, L. **Rate Enhancements in Micellar Systems**. Tese. Bloomington: Indiana University, 1970. 384p.
- 11 BUNTON, C. A. e MOFFAT, J. R. Ionic competition in micellar reactions: a quantitative treatment. **J. Phys. Chem.**, v. 90, p. 538-541, 1986.
- 12 BUNTON, C. A.; NOME, F.; QUINA, F. H. e ROMSTED, L. S. Ion binding and reactivity at charged aqueous interfaces. **Acc. Chem Res.**, v. 24, 12, p. 357-364, 1991.
- 13 FEITOSA, E.; AGOSTINHO NETO, A. e CHAIMOVICH, H. Integration of the nonlinear Poisson-Boltzmann equation for charged vesicles in electrolytic solutions. **Langmuir**, v. 9, n., p. 702-707, 1993.
- 14 ADAMSON, A. W. **Physical Chemistry of Surfaces**. 3 ed.; John Wiley & sons, 1976. 697 p.

- 15 SHAW, D. **Introdução à Química de Colóides e de Superfície**. Editora da Universidade de São Paulo, 1975.185 p.
- 16 FERNANDES, J. C. B.; KUBOTA, L. T. e OLIVEIRA NETO, G. Eletrodos íon-seletivos: histórico, mecanismos de resposta, seletividade e revisão dos conceitos. **Quím. Nova**, v. 24, p.120-130, 2001.
- 17 QUINA, F. H. e CHAIMOVICH, H. V. Ion exchange in micellar solutions. 1. conceptual framework for ion exchange in micellar solutions. **J. Phys. Chem.**, v. 83, n. 14, p.1844-1850, 1979.
- 18 BERTONCINI, C. R. **Efeito de Aditivos em Micelas Catiônicas**. Tese. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1989. 115p.
- 19 GRACIANI, M. D. M.; RODRÍGUEZ, A.; MUÑOS, M. e MOYÁ, M. L. Study of the reaction 2-(p-nitrophenyl)ethyl bromide + OH<sup>-</sup> in sulfobetaine aqueous micellar solutions in the presence and absence of added salts. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 235, p. 260-264, 2001.
- 20 WEERS, J. G.; RATHMAN, J. F.; AXE, F. U.; CRICHLLOW, C. A.; FOLAND, L. D.; SCHEUING, D. R.; WIERSEMA, R. J. e ZIELSKE, A. Effects of intramolecular charges separation distance on the solutions properties of betaines and sulfobetaines. **Langmuir**, v. 7, n. 5, p. 854-867, 1991.
- 21 BRINCHI, L.; DIONIGI, C.; DI PROFIO, P.; GERMANI, R.; SAVELLI, G. e BUNTON, C. A. Effects of amine oxide surfactants on reactions of bromide and hydroxide ions methylnaphthalene-2-sulfonate. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 211, p. 179-184, 1999.
- 22 KAMENKA, N.; CHEVALIER, Y. e ZANA, R. Aqueous solutions of zwitterionic surfactants with varying carbon number of the interchange group. 1. micelle aggregation number. **Langmuir**, v. 11, p. 3351-3355, 1995.
- 23 FLORENZANO, F. H. e DIAS, L. G. Critical micelle concentration and average aggregation number estimate of zwitterionic amphiphiles: salt effect. **Langmuir**, v. 13, p. 5756-5758, 1997.
- 24 OKADA, T. e PATIL, J. M. Ion uptake by zwitterionic surface. **Langmuir**, v. 14, p. 6241-6248, 1998.
- 25 BAPTISTA, M. D. S.; CUCCOVIA, I.; CHAIMOVICH, H. e POLITI, M. J. Electrostatic properties of zwitterionics micelles. **J. Phys. Chem.**, v. 96, p. 6442-6449, 1992.
- 26 BAPTISTA, M. S. e POLITI, M. J. Dipole oriented anion binding and exchange in zwitterionic micelles. **J. Phys. Chem.**, v. 95, p. 5936-5942, 1991.
- 27 RODRIGUEZ, A.; GRACIANI, M. D. M.; GUINDA, A.; MUÑOZ, M. e MOYÁ, M. L. Study of the dehydrochlorination of DDT in basic media in sulfobetaine aqueous micellar solutions. **Langmuir**, v. 16, n. 7, p. 3182-3186, 2000.

- 28 BRINCHI, L.; DI PROFIO, P.; GERMANI, R.; MARTE, L.; SAVELLI, G. e BUNTON, C. A. Micellar SN2 reaction of methyl naphthalene-2-sulfonate and its 6-sulfonate derivative: effect of the negative charge. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 243, p. 469-475, 2001.
- 29 BRINCHI, L.; DI PROFIO, P.; GERMANI, R.; MARTE, L.; SAVELLI, G. e BUNTON, C. A. Micellar SN2 reactions of methyl naphthalene-2-sulfonate derivative: Effect of the negative charge. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 243, p. 469-475, 2001.
- 30 BRINCHI, L.; DI PROFIO, P.; GERMANI, R.; SAVELLI, G.; GILLITT, N. D. e BUNTON, C. A. Micellar effects on SN2 reactions of alkyl naphthalene-2-sulfonate: The role of hydrophobic substituents. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 236, p. 85-95, 2001.
- 31 BRINCHI, L.; DI PROFIO, P.; GERMANI, R.; SAVELLI, G.; SPRETI, N. e BUNTON, C. A. Effects of micellar head group structure on the spontaneous hydrolysis of methyl naphthalene-2-sulfonate. The role of perchlorate ion. **J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2**, v.2, p. 361-364, 1998.
- 32 BUNTON, C. A.; MAHALA, M. M. e MOFFAT, J. R. Nucleophilic reactions in zwitterionic micelles of amine oxide or betaine sulfonate surfactants. **J. Phys. Chem.**, v. 93, p. 854-858, 1989.
- 33 ISO, K. e OKADA, T. Evaluation of electrostatic potential induced by anion-dominated into zwitterionic micelles and origin of selectivity in anion uptake. **Langmuir**, v. 16, p. 9199-9204, 2000.
- 34 CHEVALIER, Y.; KAMENKA, N.; CHORRO, M. e ZANA, R. Aqueous solutions of zwitterionic surfactants with varying carbon number of the interchange group. 3. intermicellar interactions. **Langmuir**, v. 12, p. 3225-3232, 1996.
- 35 KAMENKA, N.; CHORRO, M.; CHEVALIER, Y.; LEVY, H. e ZANA, R. Aqueous solutions of zwitterionic surfactants with varying carbon number of the interchange group. 2. binding by the micelles. **Langmuir**, v. 11, p. 4234-4240, 1995.
- 36 BUNTON, C. A.; MAHALA, M. M. e MOFFAT, J. R. Dephosphorylation in zwitterionic micelles of amine oxide or metaine sulfonate surfactants. **J. Phys. Chem.**, v. 52, p. 3832, 1987.
- 37 RODRIGUEZ, A.; GRACIANI, M. D. M.; MUÑOZ, M. e MOYÁ, M. L. Influence of the nature of the cation on the reaction DDT + OH<sup>-</sup> in sulfobetaine micellar solutions in the presence of added salts. **Langmuir**, v. 17, n. 7, p. 1860-1863, 2001.
- 38 NOME, F.; RUBIRA, A. F.; FRANCO, C. e IONESCU, L. Limitations of the pseudophase modelo of micellar catalysis. The dehydrochlorination of 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane and some of its derivatives. **J. Phys. Chem.**, v. 86, p. 1881-1885, 1982.

- 39 CUCCOVIA, I.; ROMSTED, L. e CHAIMOVICH, H. V. Determination of halide concentrations at the interface of zwitterionic micelles by chemical trapping: influence of the orientation of the dipole and the nature of the cation. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 220, p. 96-102, 1999.
- 40 DI PROFIO, P.; BRINC, L.; GERMANI, R.; SEVELLI, G.; CERICHELLI, G. e BUNTON, C. A. Rate enhancements of SN2 reactions of methyl naphthalene-2-sulfonate by sulfobetaine micelles. **J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2**, p. 2162-2167, 2000.
- 41 DI PROFIO, P.; GERMANI, R.; SEVELLI, G.; CERICHELLI, G.; CHIARINI, M.; MANCINI, G.; BUNTON, C. A. e GILLITT, N. D. Effects of headgroup structure on the incorporation of the anions into sulfobetaine micelles. Kinetic and physical evidence. **Langmuir**, v. 14, p. 2662-2669, 1998.
- 42 SMITH, M. e MARCH, J. **March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure**. 5 ed.; New York: John Wiley & Sons, 2001. 2082 p.
- 43 BEBER, R. C.; BUNTON, C. A.; SAVELLI, G. e NOME, F. Incorporation and differential reactivity of anions in zwitterionic micelles. **Prog. Coll. Polym. Sci.**, v. 128, p. 249-254, 2004.
- 44 UMEMURA, T.; KAMIYA, S.; ITOH, A.; CHIBA, K. e HARAGUCHI, H. Evaluation of sulfobetaine-type zwitterionic stationary phases for ion chromatographic separation using water as a mobile phase. **Anal. Chem. Acta**, v. 349, p. 231-238, 1997.
- 45 WOODLAND, M. A. e LUCY, C. A. Altering the selectivity of inorganic anion separations using electrostatic capillary electrophoresis. **Analyst**, v. 126, p. 28-32, 2001.
- 46 YOKOYAMA, T.; MACKA, M. e HADDAD, P. R. Determination of association constants of inorganic ions with C<sub>12</sub><sup>-</sup> and C<sub>14</sub><sup>-</sup>alkyldimethylammonipropane sulfonate zwitterionic surfactants using capillary electrochromatography. **Anal. Chem. Acta**, v. 442, p. 221-230, 2001.
- 47 NASCIMENTO, M. D. G.; MIRANDA, S. A. F. e NOME, F. Use of reactive counterion type micelles for the determination of selectivity coefficients. **J. Phys. Chem.**, v. 90, p. 3366-3368, 1986.
- 48 BROCHSZTAIN, S.; BERCI FILHO, P.; TOSCANO, V. G.; CHAIMOVICH, H. e POLITI, M. J. Ion binding and selectivity in zwitterionic micelles. **J. Phys. Chem.**, v. 94, p. 6781-6785, 1990.
- 49 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. e NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5 ed.; Porto Alegre: Bookman, 2002.
- 50 SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. e CROUCH, S. R. **Analytical Chemistry an Introduction**. seventh edition ed.; New York: Harcourt College Publishers, 2000. 773 p.

- 51 SCHINEIDER, N. S. H. **Fundamentos da Potenciometria**. Santa Maria RS: O Autor, 2000. 176 p.
- 52 LIMA, J. L. F. e MACHADO, A. A. S. C. Construção e avaliação de eléctrodos selectivos de halogenetos com suporte de resinas condutoras. **Rev. Portuguesa Quím.**, v. 21, p. 153-178, 1979.
- 53 MOODY, G. J.; OKE, R. B. e THOMAS, J. D. R. A calcium-sensitive electrode based on a liquid ion exchanger in a poly(vinyl chloride) matrix. **Analyst**, v. 95, p. 910-918, 1970.
- 54 JANATA, J. Twenty years of the ion-selective field-effect transistors. **Analyst**, v. 119, p. 2275-2278, 1994.
- 55 JAMES, H.; CARMACK, G. e FREISER, H. Coated wire ion selective electrodes. **Anal. Chem.**, v. 44, p. 856-857, 1972.
- 56 ROHM, T. J. e GUILBAULT, G. G. New methods for the preparation of perchlorate ion-selective electrodes. **Anal. Chem.**, v. 46, p. 590-592, 1974.
- 57 BARD, A. J. e FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: Wiley, 1980. 718 p.
- 58 JANATA, J. e JOSOWICZ, M. Nernstian and non-nernstian potentiometry. **Solid State Ionics**, v. 94, p. 209-215, 1997.
- 59 GADZEKPO, V. P. Y. e CHRISTIAN, G. D. Determination of selectivity coefficients of ion-selective electrodes by a matched-potential method. **Anal. Chem. Acta**, v. 164, p. 279-282, 1984.
- 60 FABRE, H.; KAMENKA, N.; KHAN, A.; LINDBLOM, G. e LINDMAN, B. Self-diffusion and NMR studies of chloride and bromide ion binding in aqueous hexadecyltrimethylammonium salt solutions. **J. Phys. Chem.**, v. 84, p. 3428-3433, 1980.
- 61 BACALOGLU, R.; BUNTON, C. A.; CERICHELLI, G. e ORTEGA, F. NMR study of the location of bromide ion and methyl naphthalene-2-sulfonate in cationic micelles: relation to reactivity. **J. Phys. Chem.**, v. 93, p. 1490-1497, 1989.
- 62 BLASKÓ, A.; BUNTON, C. A.; CERICHELLI, G. e MCKENZIE, D. A Nuclear magnetic resonance study of ion exchange in cationic micelles. Successes and failures of models. **J. Phys. Chem.**, v. 97, p. 11324-11331, 1993.
- 63 BACALOGLU, R.; BUNTON, C. A. e ORTEGA, F. Micellar enhancements of rates of  $S_N2$  reactions of halide ions. The effect of headgroup size. **J. Phys. Chem.**, v. 93, p. 1497-1502, 1989.
- 64 CHARLESBY, A. e BRIDGES, B. J. Pulsed NMR of cis-polyisoprene solutions  $T_1$  and  $T_2$  relaxations, free volume, viscosity relationships. **Eur. Polym. J.**, v. 17, p. 645-656, 1981.

- 65 TROGANIS, A. N.; TSANAKTSIDIS, C. e GEROTHANASSIS, I. P.  $^{14}\text{N}$  NMR relaxation times of several protein amino acids in aqueous solution-comparison with  $^{17}\text{O}$  NMR data and estimation of the relative hydration numbers in the cationic and zwitterionic forms. **J. Magn. Reson.**, v. 164, n. 2, p. 294-303, 2003.
- 66 GLASEL, J. A. Deuteron magnetic relaxation times and molecular and intermolecular motion in some organic liquids. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 91, n. 16, p. 4569-4571, 1969.
- 67 BUNTON, C. A. e MOFFAT, J. R. Micellar effects upon substitutions by nucleophilic anions. **J. Phys. Chem.**, v. 92, p. 2896-2902, 1988.
- 68 MUÑOZ-PÉREZ, M.; RODRIGUEZ, A.; GRACIANI, M. D. M.; MOZO, J. D. e MOYÁ, M. L. Dehydrochlorination of 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane in cationic micelles systems. **Langmuir**, v. 14, p. 3524-3530, 1998.
- 69 BERTONCINI, C.; CERICHELLI, G. e BUNTON, C. A. Effect of 1-butanol upon  $\text{S}_{\text{N}}2$  reactions in cationic micelles. A quantitative treatment. **J. Phys. Chem.**, v. 94, n. 15, p. 5875-5878, 1990.
- 70 BERTONCINI, C.; NEVES, M. D. F. S. e NOME, F. Effects of 1-butanol-modified micelles on  $\text{S}_{\text{N}}2$  reactions in mixed-ion systems. **Langmuir**, v. 9, n. 5, p. 1274-1279, 1993.
- 71 ORTEGA, F. e RODENAS, E. An electrostatic approach for explaining the kinetic results in reactive counterion surfactants CTAOH and CTACN. **J. Phys. Chem.**, v. 91, p. 837-840, 1987.
- 72 FRESCURA, V. L. A.; MARCONI, D.; ZANETTE, D.; NOME, F.; BLASKÓ, A. e BUNTON, C. A. Effects of sulfobetaine - sodium dodecanoate micelles on deacylation and indicator equilibrium. **J. Phys. Chem.**, v. 99, p. 11494-11500, 1995.
- 73 VOGEL, A. I. **Vogel's textbook of practical organic chemistry**. 1989. Vol. 1491 p.
- 74 BRANDÃO, T. Estudos das hidrólises de anidridos benzóicos e alcenoatos fe p-nitrofenila na presença das  $\beta$ -ciclodextrinas nativas e sulfatadas. Dissertação. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.
- 75 GURAU, M. C.; LIM, S.; CASTELLANA, E.; ALBERTORIO, F.; KATAOKA, S. e CREMER, P. S. On the mechanism of the Hofmeister effects. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126, p. 10522, 2004.
- 76 MAUERHOFER, E. e RÖSCH, F. Dependence of the mobility of tracer ions aqueous perchlorate solutions on the hydrogen ion concentration. **Phys. Chem. Chem Phys.**, v. 5, n. 1, p. 117-126, 2003.
- 77 GRANDJEAN, J. Interaction of zwitterionic surfactants with synthetic clay in aqueous suspensions: A multinuclear magnetic resonance study. **J. Coll. Int. Sci.**, v. 239, p. 27-32, 2001.

- 78 MARCONI, D.; FRESCURA, V. L. A.; ZANETTE, D.; NOME, F. e BUNTON, C. A. Nucleophilically assisted deacylation in sodium dodecanoate and dodecyl sulfate micelles. Quantitative evidence on premicellar complexes. **J. Phys. Chem.**, v. 98, p. 12415-12419, 1994.
- 79 LEE, B. S. e NOME, F. Effects of sulfobetaine - sodium decyl phosphate mixed micelles on deacylation and indicator equilibrium. **Langmuir**, v. 16, n., p. 10131-10136, 2000.
- 80 KITANO, H.; IMAI, M.; GEMMEI-IDE, M. e KOHEI, T. Raman spectroscopic study on the structure of water in aqueous solution of zwitterionic surfactants. **J. Coll. Int. Sci.**, v. 269, p. 459-465, 2004.
- 81 SAVELLI, G.; FOCHER, B. e BUNTON, C. A. Effects of head group structure on the properties of surfactants. **Colloids Sur.**, v. 48, p. 29-34, 1990.
- 82 GUGGENHEIM, E.A. *Phil. Mag.* v. 2, p. 538, 1926.

## 10 ANEXOS

<b>1. PERCLORATO .....</b>	<b>103</b>
<i>SB3-16 - 0.05 mol.dm<sup>-3</sup> .....</i>	<i>103</i>
<i>SB3-16 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup> .....</i>	<i>104</i>
<i>SB3-16 - 0.025 mol.dm<sup>-3</sup> .....</i>	<i>105</i>
<i>SB3-16 - 0,01 mol.dm<sup>-3</sup> .....</i>	<i>106</i>
<i>SB3-16 - 0.05 mol.dm<sup>-3</sup> .....</i>	<i>107</i>
<i>SB3-10 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup> .....</i>	<i>108</i>
<i>SB3-10 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup> .....</i>	<i>109</i>
<i>SB3-10 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup> .....</i>	<i>110</i>
<i>SB3-10 - 0.15 mol.dm<sup>-3</sup> .....</i>	<i>111</i>
<i>SB3-10 - 0.20 mol.dm<sup>-3</sup> .....</i>	<i>112</i>
<i>SB3-14 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup> .....</i>	<i>113</i>
<i>SB3-14 - 0.05 mol.dm<sup>-3</sup> .....</i>	<i>114</i>
<i>SB3-14 - 0.05 mol.dm<sup>-3</sup> .....</i>	<i>115</i>
<i>SBE3-14 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup> .....</i>	<i>116</i>
<i>SBP3-14 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup> .....</i>	<i>117</i>
<i>SBP3-14 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup> .....</i>	<i>118</i>
<i>SB4-14 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup> .....</i>	<i>119</i>
<i>SBE4-14 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup> .....</i>	<i>120</i>
<i>SBP4-14 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup> .....</i>	<i>121</i>
<b>2. BROMETO .....</b>	<b>122</b>
<i>SB3-10 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup> .....</i>	<i>122</i>
<i>SB3-14 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup> .....</i>	<i>123</i>
<i>SB3-16 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup> .....</i>	<i>124</i>

<b>3. CLORETO</b> .....	<b>125</b>
<i>SB3-16 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup></i> .....	<i>125</i>
<b>4. LARGURAS DO SINAL DE RMN</b> .....	<b>126</b>

# 1. PERCLORATO

## SB3-16 - 0.05 mol.dm<sup>-3</sup>

Volume NaClO <sub>4</sub> / μL	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub>	E / mV Sem SB	E / mV SB3-16	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub>	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub> / mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub> / mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub> / mol.dm <sup>-3</sup>
10	3,30103	164	218	4,18845	3,36131	5,00E-04	4,35E-04	6,48E-05
20	3,00043	148	200	3,88485	3,06116	9,99E-04	8,69E-04	1,30E-04
30	2,82391	139	183	3,59684	2,90414	0,0015	0,00125	2,53E-04
40	2,70115	131	174	3,44386	2,78778	0,00199	0,00163	3,60E-04
50	2,6038	125	167	3,32463	2,69541	0,00249	0,00202	4,74E-04
60	2,52433	121	158	3,17101	2,63536	0,00299	0,00232	6,75E-04
70	2,45717	118	152	3,06839	2,5791	0,00349	0,00264	8,54E-04
80	2,40012	115	147	2,98276	2,53173	0,00398	0,00294	0,00104
90	2,34872	111	144	2,93133	2,48034	0,00448	0,00331	0,00117
100	2,30277	108	142	2,89701	2,43035	0,00498	0,00371	0,00127
150	2,12843	96	126	2,62187	2,29659	0,00744	0,00505	0,00239
200	2,00436	90	114	2,41475	2,21811	0,0099	0,00605	0,00385
250	1,91009	84	105	2,25897	2,16802	0,0123	0,00679	0,00551
300	1,83268	80	97	2,12018	2,14767	0,0147	0,00712	0,00758
350	1,76447	76	92	2,03329	2,10029	0,0172	0,00794	0,00926
400	1,70774	73	86	1,92887	2,10677	0,0196	0,00782	0,01178
450	1,65758	70	82	1,85916	2,08782	0,022	0,00817	0,01383
500	1,61979	67	78	1,78937	2,11024	0,024	0,00776	0,01624
600	1,53611	63	72	1,68455	2,07446	0,0291	0,00842	0,02068
700	1,47108	60	67	1,59707	2,07001	0,0338	0,00851	0,02529
800	1,41567	58	63	1,52699	2,06134	0,0384	0,00868	0,02972
900	1,36552	55	60	1,47439	2,0197	0,0431	0,00956	0,03354
1000	1,32239	52	56	1,40418	2,08772	0,0476	0,00817	0,03943

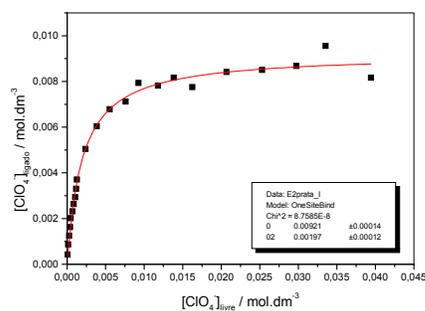
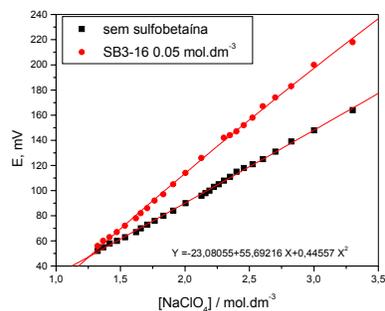
Eletrodo de referência: Ag/AgCl - ISE- perclorato

Volume inicial = 20 mL

[NaClO<sub>4</sub>] = 1.0 mol.dm<sup>-3</sup>

[SB3-16] = 0.05 mol.dm<sup>-3</sup>

Temperatura = 25 ± 0.1 °C



## SB3-16 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Volume NaClO <sub>4</sub> / μL	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>t</sub>	E / mV Sem SB	E / mV SB3-16	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>t</sub>	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>t</sub> / mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub> / mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub> / mol.dm <sup>-3</sup>
10	3,30103	128	200	4,50841	3,32884	5,00E-04	4,69E-04	3,10E-05
20	3,00043	110	183	4,22708	3,027	9,99E-04	9,40E-04	5,93E-05
30	2,82391	100	170	4,01069	2,85312	0,0015	0,0014	9,76E-05
40	2,70115	93	161	3,86023	2,73235	0,00199	0,00185	1,38E-04
50	2,6038	87	154	3,74284	2,63653	0,00249	0,00231	1,81E-04
60	2,52433	83	147	3,62512	2,56021	0,00299	0,00275	2,37E-04
70	2,45717	78	142	3,54083	2,49455	0,00349	0,0032	2,88E-04
80	2,40012	75	139	3,49018	2,43693	0,00398	0,00366	3,23E-04
90	2,34872	72	136	3,43946	2,38547	0,00448	0,00412	3,64E-04
100	2,30277	69	130	3,33785	2,3448	0,00498	0,00452	4,59E-04
150	2,12843	60	118	3,13388	2,17359	0,00744	0,00671	7,35E-04
200	2,00436	53	112	3,03151	2,0472	0,0099	0,00897	9,30E-04
250	1,91009	48	107	2,94602	1,95203	0,0123	0,01117	0,00113
300	1,83268	43	101	2,84319	1,87729	0,0147	0,01327	0,00143
350	1,76447	39	95	2,74011	1,81302	0,0172	0,01538	0,00182
400	1,70774	36	84	2,55044	1,77509	0,0196	0,01678	0,00282
450	1,65758	33	67	2,25559	1,78388	0,022	0,01645	0,00555
500	1,61979	30	61	2,15102	1,77116	0,024	0,01694	0,00706
600	1,53611	26	54	2,02867	1,70468	0,0291	0,01974	0,00936
700	1,47108	23	42	1,81807	1,73055	0,0338	0,0186	0,0152
800	1,41567	19	39	1,76525	1,67304	0,0384	0,02123	0,01717
900	1,36552	16	35	1,69471	1,6401	0,0431	0,0229	0,0202
1000	1,32239	14	31	1,62405	1,62279	0,0476	0,02383	0,02377

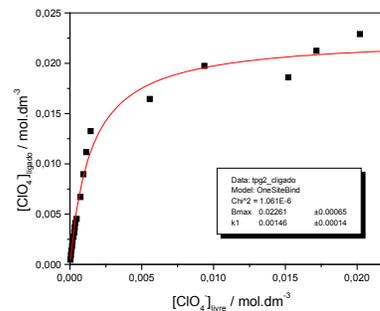
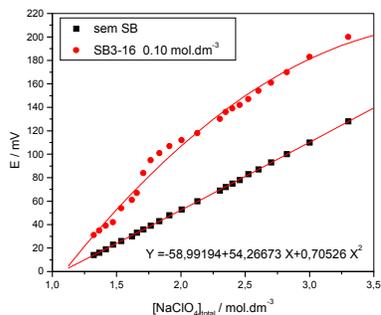
Eletrodo de referência: Calomelano - ISE-perclorato

Volume inicial = 20 mL

[NaClO<sub>4</sub>] = 1.0 mol.dm<sup>-3</sup>

[SB3-16] = 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Temperatura = 25 ± 0.1 °C



## SB3-16 - 0.025 mol.dm<sup>-3</sup>

Volume NaClO <sub>4</sub> μL	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>t</sub>	E / mV Sem SB	E / mV SB3-16	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>t</sub>	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>t</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>t</sub> mol.dm <sup>-3</sup>
10	3,30103	127	175	4,11007	3,37429	5,00E-04	4,22E-04	7,76E-05
20	3,00043	110	152	3,72236	3,09178	9,99E-04	8,09E-04	1,90E-04
30	2,82391	99	139	3,50166	2,92629	0,0015	0,00118	3,15E-04
40	2,70115	93	124	3,24557	2,84714	0,00199	0,00142	5,68E-04
50	2,6038	87	114	3,07399	2,7834	0,00249	0,00165	8,43E-04
60	2,52433	83	105	2,91895	2,7484	0,00299	0,00178	0,00121
70	2,45717	78	100	2,83258	2,69472	0,00349	0,00202	0,00147
80	2,40012	75	95	2,74602	2,66048	0,00398	0,00219	0,00179
90	2,34872	72	90	2,65929	2,64042	0,00448	0,00229	0,00219
100	2,30277	70	86	2,58977	2,6183	0,00498	0,00241	0,00257
110	2,26201	67	83	2,53756	2,59011	0,00547	0,00257	0,0029
120	2,22475	65	81	2,50271	2,55014	0,00596	0,00282	0,00314
130	2,18977	63	78	2,45039	2,53536	0,00646	0,00291	0,00354
140	2,15802	61	76	2,41547	2,5075	0,00695	0,00311	0,00384
150	2,12843	59	73	2,36303	2,50792	0,00744	0,00311	0,00433
200	2,00436	53	64	2,20533	2,43563	0,0099	0,00367	0,00623
250	1,91009	47	57	2,08225	2,39517	0,0123	0,00403	0,00827
300	1,83268	43	51	1,97647	2,38266	0,0147	0,00414	0,01056
350	1,76447	39	46	1,8881	2,37048	0,0172	0,00426	0,01294
400	1,70774	36	42	1,81727	2,3596	0,0196	0,00437	0,01523
450	1,65758	33	39	1,76407	2,32022	0,022	0,00478	0,01722
500	1,61979	31	36	1,71108	2,34321	0,024	0,00454	0,01946

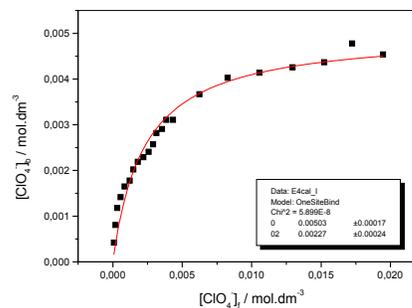
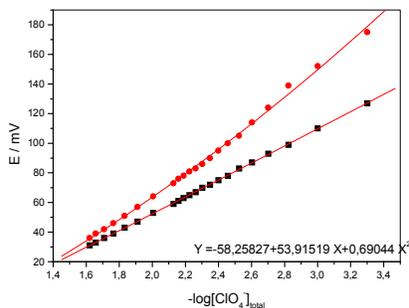
Eletrodo de referência: Calomelano - ISE- perclorato

Volume inicial = 20 mL

[NaClO<sub>4</sub>] = 1.0 mol.dm<sup>-3</sup>

[SB3-16] = 0.025 mol.dm<sup>-3</sup>

Temperatura = 25 ± 0.1 °C



## SB3-16 - 0,01 mol.dm<sup>-3</sup>

Volume NaClO <sub>4</sub> / μL	-log[ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] <sub>t</sub>	E / mV Sem SB	E / mV SB3-16	-log[ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] <sub>f</sub>	-log[ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] <sub>b</sub>	[ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] <sub>t</sub> / mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] <sub>b</sub> / mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] <sub>f</sub> / mol.dm <sup>-3</sup>
10	3,30103	124	151	3,75081	3,49146	5,00E-04	3,23E-04	1,77E-04
20	3,00043	106	129	3,38552	3,23106	9,99E-04	5,87E-04	4,12E-04
30	2,82391	96	113	3,11578	3,13429	0,0015	7,34E-04	7,66E-04
40	2,70115	89	103	2,94539	3,06752	0,00199	8,56E-04	0,00113
50	2,6038	83	95	2,80805	3,02955	0,00249	9,34E-04	0,00156
60	2,52433	79	89	2,70443	2,99354	0,00299	0,00101	0,00198
70	2,45717	75	84	2,61768	2,96725	0,00349	0,00108	0,00241
80	2,40012	71	81	2,56544	2,89962	0,00398	0,00126	0,00272
90	2,34872	69	77	2,49558	2,89095	0,00448	0,00129	0,00319
100	2,30277	66	74	2,44303	2,86187	0,00498	0,00137	0,00361
110	2,26201	--	70	2,37274	2,90971	0,00547	0,00123	0,00424
120	2,22475	--	68	2,3375	2,86556	0,00596	0,00136	0,0046
130	2,18977	--	66	2,3022	2,83166	0,00646	0,00147	0,00499
140	2,15802	--	63	2,24913	2,88098	0,00695	0,00132	0,00563
150	2,12843	56	61	2,21368	2,87746	0,00744	0,00133	0,00611
200	2,00436	49	54	2,08907	2,75589	0,0099	0,00175	0,00815
250	1,91009	44	48	1,98162	2,72864	0,0123	0,00187	0,01043
300	1,83268	40	43	1,89163	2,7291	0,0147	0,00187	0,01283
350	1,76447	36	39	1,81934	2,69008	0,0172	0,00204	0,01516
500	1,61979	28	30	1,65568	2,72044	0,024	0,0019	0,0221

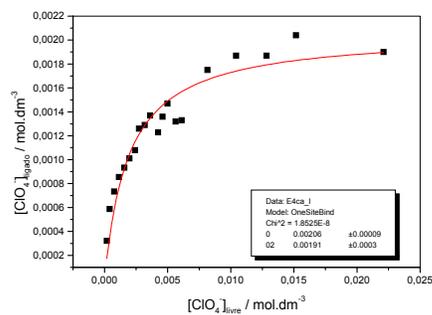
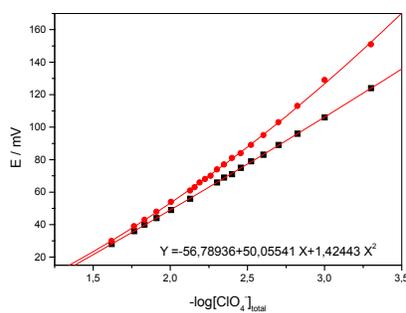
Eletrodo de referência: Calomelano - ISE- perclorato

Volume inicial = 20 mL

[NaClO<sub>4</sub>] = 1.0 mol.dm<sup>-3</sup>

[SB3-16] = 0.01 mol.dm<sup>-3</sup>

Temperatura = 25 ± 0.1 °C



## SB3-16 - 0.05 mol.dm<sup>-3</sup>

Volume [NaClO <sub>4</sub> ] μL	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>t</sub>	E / mV Sem SB	E / mV SB3-16	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>t</sub>	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>t</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub> mol.dm <sup>-3</sup>
10	3,30103	108	173	4,39685	4,60E-04	5,00E-04	4,60E-04	4,01E-05
20	3,00043	91	154	4,0664	9,13E-04	9,99E-04	9,13E-04	8,58E-05
30	2,82391	81	139	3,80523	0,00134	0,0015	0,00134	1,57E-04
40	2,70115	74	128	3,61355	0,00175	0,00199	0,00175	2,43E-04
50	2,6038	69	120	3,47406	0,00215	0,00249	0,00215	3,36E-04
60	2,52433	64	112	3,3345	0,00253	0,00299	0,00253	4,63E-04
70	2,45717	61	105	3,21233	0,00288	0,00349	0,00288	6,13E-04
80	2,40012	58	100	3,12503	0,00323	0,00398	0,00323	7,50E-04
90	2,34872	55	96	3,05517	0,0036	0,00448	0,0036	8,81E-04
100	2,30277	52	92	2,98529	0,00395	0,00498	0,00395	0,00103
110	2,26201	50	89	2,93287	0,0043	0,00547	0,0043	0,00117
120	2,22475	47	85	2,86296	0,00459	0,00596	0,00459	0,00137
130	2,18977	45	81	2,79303	0,00485	0,00646	0,00485	0,00161
140	2,15802	44	76	2,7056	0,00498	0,00695	0,00498	0,00197
150	2,12843	42	73	2,65312	0,00522	0,00744	0,00522	0,00222
200	2,00436	35	63	2,47814	0,00657	0,0099	0,00657	0,00333
250	1,91009	30	54	2,32055	0,00752	0,0123	0,00752	0,00478
300	1,83268	25	47	2,19792	0,00836	0,0147	0,00836	0,00634
350	1,76447	22	41	2,09277	0,00912	0,0172	0,00912	0,00808
400	1,70774	19	35	1,98757	0,00931	0,0196	0,00931	0,01029
450	1,65758	16	32	1,93496	0,01038	0,022	0,01038	0,01162
500	1,61979	13	28	1,86479	0,01035	0,024	0,01035	0,01365
600	1,53611	--	21	1,74195	0,01098	0,0291	0,01098	0,01812
700	1,47108	--	16	1,65418	0,01163	0,0338	0,01163	0,02217
800	1,41567	--	11	1,56638	0,01126	0,0384	0,01126	0,02714

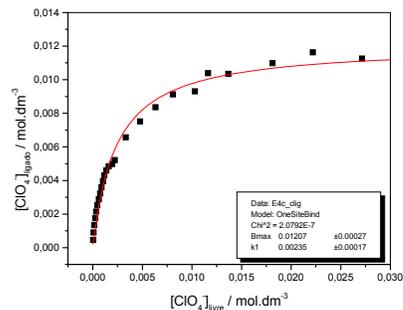
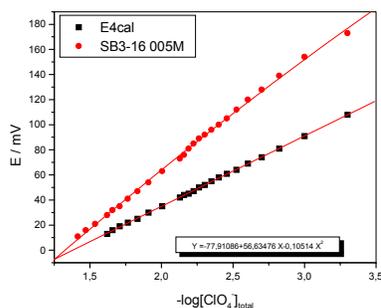
Eletrodo de referência: Calomelano - ISE- perclorato

Volume inicial = 20 mL

[NaClO<sub>4</sub>] = 1.0 mol.dm<sup>-3</sup>

[SB3-16] = 0.05 mol.dm<sup>-3</sup>

Temperatura = 25 ± 0.1 °C



## SB3-10 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Volume NaClO <sub>4</sub> μL	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>i</sub>	E / mV Sem SB	E / mV SB3-10	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>i</sub>	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>i</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub> mol.dm <sup>-3</sup>
10	3,30103	135	176	3,95372	3,41032	5,00E-04	3,89E-04	1,11E-04
20	3,00043	118	162	3,72749	3,09059	9,99E-04	8,12E-04	1,87E-04
30	2,82391	108	152	3,56452	2,911	0,0015	0,00123	2,73E-04
40	2,70115	101	144	3,4333	2,79015	0,00199	0,00162	3,69E-04
50	2,6038	95	137	3,31786	2,69702	0,00249	0,00201	4,81E-04
60	2,52433	90	130	3,20182	2,62678	0,00299	0,00236	6,28E-04
70	2,45717	86	125	3,11856	2,564	0,00349	0,00273	7,61E-04
80	2,40012	83	120	3,035	2,51465	0,00398	0,00306	9,23E-04
90	2,34872	80	117	2,98471	2,46291	0,00448	0,00344	0,00104
100	2,30277	77	113	2,91748	2,42357	0,00498	0,00377	0,00121
110	2,26201	75	110	2,86692	2,386	0,00547	0,00411	0,00136
120	2,22475	73	107	2,81624	2,35327	0,00596	0,00443	0,00153
130	2,18977	70	105	2,7824	2,3179	0,00646	0,00481	0,00165
140	2,15802	68	102	2,73153	2,29291	0,00695	0,00509	0,00186
150	2,12843	66	100	2,69755	2,26493	0,00744	0,00543	0,00201
200	2,00436	60	89	2,50972	2,16699	0,0099	0,00681	0,00309
250	1,91009	54	81	2,37208	2,09395	0,0123	0,00805	0,00425
300	1,83268	50	74	2,25093	2,0415	0,0147	0,00909	0,00561
350	1,76447	46	68	2,14654	1,99723	0,0172	0,01006	0,00714
400	1,70774	43	63	2,05916	1,96363	0,0196	0,01087	0,00873
450	1,65758	40	59	1,98899	1,93022	0,022	0,01174	0,01026
500	1,61979	38	55	1,91859	1,92306	0,024	0,01194	0,01206
600	1,53611	33	48	1,79482	1,88403	0,0291	0,01306	0,01604
700	1,47108	30	42	1,68816	1,87628	0,0338	0,0133	0,0205
800	1,41567	27	38	1,61674	1,84677	0,0384	0,01423	0,02417
900	1,36552	24	34	1,54508	1,83579	0,0431	0,0146	0,02851
1000	1,32239	22	30	1,47317	1,85505	0,0476	0,01396	0,03364
1100	1,28316	19	27	1,41907	1,85388	0,0521	0,014	0,0381
1200	1,24718	18	25	1,38293	1,81834	0,0566	0,01519	0,04141
1300	1,21467	16	22	1,32859	1,85156	0,061	0,01407	0,04693
1400	1,18442	14	20	1,29229	1,84213	0,0654	0,01438	0,05102
1500	1,15614	13	18	1,25592	1,84381	0,0698	0,01433	0,05547

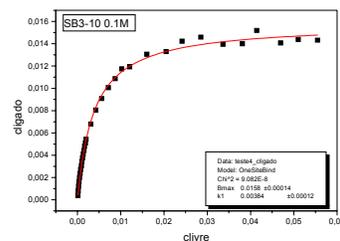
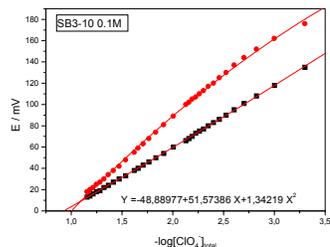
Eletrodo de referência: Calomelano - ISE- perclorato

Volume inicial = 20 mL

[NaClO<sub>4</sub>] = 1.0 mol.dm<sup>-3</sup>

[SB3-10] = 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Temperatura = 25 ± 0.1 °C



## SB3-10 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Volume [NaClO <sub>4</sub> ] μL	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub>	E / mV Sem SB	E / mV SB3-10	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub>	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub> mol.dm <sup>-3</sup>
10	3,30103	162	212	4,12805	3,37107	5,00E-04	4,26E-04	7,45E-05
20	3,00043	144	199	3,91546	3,05674	9,99E-04	8,78E-04	1,21E-04
30	2,82391	135	186	3,70091	2,88576	0,0015	0,0013	1,99E-04
40	2,70115	127	178	3,56788	2,76459	0,00199	0,00172	2,70E-04
50	2,6038	122	171	3,45083	2,67043	0,00249	0,00214	3,54E-04
60	2,52433	117	165	3,35002	2,5946	0,00299	0,00254	4,47E-04
70	2,45717	113	160	3,26567	2,53053	0,00349	0,00295	5,42E-04
80	2,40012	109	156	3,19796	2,47547	0,00398	0,00335	6,34E-04
90	2,34872	106	151	3,11304	2,43072	0,00448	0,00371	7,71E-04
100	2,30277	104	148	3,06193	2,38585	0,00498	0,00411	8,67E-04
110	2,26201	102	144	2,9936	2,35113	0,00547	0,00446	0,00101
120	2,22475	100	141	2,94222	2,31716	0,00596	0,00482	0,00114
130	2,18977	98	138	2,89071	2,28619	0,00646	0,00517	0,00129
140	2,15802	96	135	2,83909	2,25952	0,00695	0,0055	0,00145
150	2,12843	94	133	2,80461	2,23123	0,00744	0,00587	0,00157
200	2,00436	88	123	2,63138	2,12129	0,0099	0,00756	0,00234
250	1,91009	83	113	2,45676	2,05518	0,0123	0,00881	0,00349
300	1,83268	78	108	2,36893	1,98198	0,0147	0,01042	0,00428
350	1,76447	74	102	2,26305	1,93022	0,0172	0,01174	0,00546
400	1,70774	71	97	2,17442	1,88915	0,0196	0,01291	0,00669
450	1,65758	68	93	2,10325	1,85029	0,022	0,01412	0,00788
500	1,61979	66	89	2,03185	1,83248	0,024	0,01471	0,00929
550	1,57795	63		--	--	--	--	--

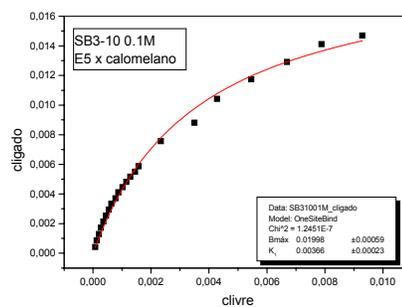
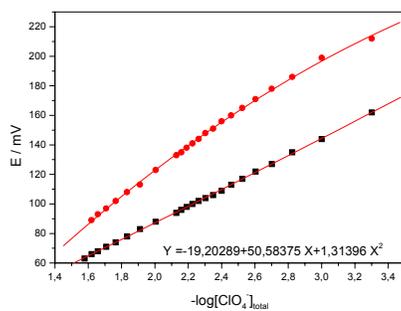
Eletrodo de referência: Calomelano - ISE- perclorato

Volume inicial = 20 mL

[NaClO<sub>4</sub>] = 1.0 mol.dm<sup>-3</sup>

[SB3-10] = 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Temperatura = 25 ± 0.1 °C



## SB3-10 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Volume NaClO <sub>4</sub> μL	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>i</sub>	E / mV Sem SB	E / mV SB3-10	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub>	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>i</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub> mol.dm <sup>-3</sup>
10	3,30103	157	185	3,75232	3,49064	5,00E-04	3,23E-04	1,77E-04
20	3,00043	140	173	3,55548	3,14224	9,99E-04	7,21E-04	2,78E-04
30	2,82391	131	164	3,40632	2,9556	0,0015	0,00111	3,92E-04
40	2,70115	122	157	3,28937	2,8308	0,00199	0,00148	5,14E-04
50	2,6038	117	151	3,18846	2,7347	0,00249	0,00184	6,48E-04
60	2,52433	112	146	3,10389	2,65704	0,00299	0,0022	7,87E-04
70	2,45717	108	142	3,03591	2,59017	0,00349	0,00257	9,21E-04
80	2,40012	106	138	2,96765	2,53721	0,00398	0,0029	0,00108
90	2,34872	103	134	2,8991	2,49235	0,00448	0,00322	0,00126
100	2,30277	100	130	2,83025	2,45572	0,00498	0,0035	0,00148
150	2,12843	90	117	2,60442	2,30509	0,00744	0,00495	0,00249
200	2,00436	83	108	2,44616	2,19925	0,0099	0,00632	0,00358
250	1,91009	78	101	2,32195	2,1229	0,0123	0,00754	0,00476
300	1,83268	74	96	2,23261	2,0532	0,0147	0,00885	0,00585
350	1,76447	70	91	2,14276	1,99993	0,0172	0,01	0,0072
400	1,70774	67	86	2,05237	1,96915	0,0196	0,01074	0,00886
450	1,65758	64	82	1,97967	1,93853	0,022	0,01152	0,01048
500	1,61979	62	79	1,92491	1,91676	0,024	0,01211	0,01189
600	1,53611	58	73	1,8148	1,86069	0,0291	0,01378	0,01532
700	1,47108	54	68	1,72242	1,82823	0,0338	0,01485	0,01895
800	1,41567	51	64	1,6481	1,79821	0,0384	0,01591	0,02249
900	1,36552	49	60	1,5734	1,78529	0,0431	0,0164	0,02671
1000	1,32239	47	57	1,51713	1,76445	0,0476	0,0172	0,0304
1100	1,28316	45	54	1,46064	1,75751	0,0521	0,01748	0,03462
1200	1,24718	43	52	1,42286	1,72512	0,0566	0,01883	0,03777
1300	1,21467	41	49	1,36601	1,74598	0,061	0,01795	0,04305
1400	1,18442	40	47	1,32798	1,73498	0,0654	0,01841	0,04699
1500	1,15614	38	45	1,28985	1,7329	0,0698	0,0185	0,0513
1600	1,13018	37	44	1,27075	1,68846	0,0741	0,02049	0,05361
1700	1,10624	36	42	1,23247	1,70445	0,0783	0,01975	0,05855
1800	1,08302	34	41	1,21329	1,66946	0,0826	0,02141	0,06119
1900	1,06198	33	39	1,17486	1,70237	0,0867	0,01984	0,06686
2000	1,04144	32	38	1,1556	1,67753	0,0909	0,02101	0,06989

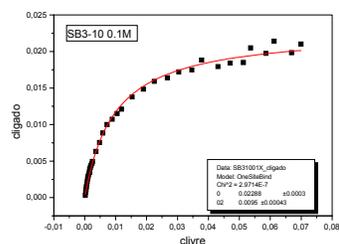
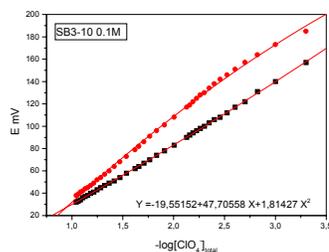
Eletrodo de referência: Calomelano - ISE- perclorato

Volume inicial = 20 mL

[NaClO<sub>4</sub>] = 1.0 mol.dm<sup>-3</sup>

[SB3-10] = 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Temperatura = 25 ± 0.1 °C



## SB3-10 - 0.15 mol.dm<sup>-3</sup>

Volume NaClO <sub>4</sub> μL	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>i</sub>	E / mV Sem SB	E / mV SB3-10	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>i</sub>	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>i</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub> mol.dm <sup>-3</sup>
10	3,30103	132	149	3,61646	3,58812	5,00E-04	2,58E-04	2,42E-04
20	3,00043	115	141	3,4706	3,18004	9,99E-04	6,61E-04	3,38E-04
30	2,82391	105	135	3,3617	2,97258	0,0015	0,00107	4,35E-04
40	2,70115	98	131	3,28933	2,83082	0,00199	0,00148	5,14E-04
50	2,6038	93	127	3,21714	2,72504	0,00249	0,00188	6,07E-04
60	2,52433	88	123	3,14514	2,64319	0,00299	0,00227	7,16E-04
70	2,45717	84	120	3,09125	2,57194	0,00349	0,00268	8,10E-04
80	2,40012	81	117	3,03747	2,5139	0,00398	0,00306	9,17E-04
90	2,34872	78	115	3,00167	2,45794	0,00448	0,00348	9,96E-04
100	2,30277	75	113	2,96592	2,40912	0,00498	0,0039	0,00108
150	2,12843	65	101	2,75232	2,24633	0,00744	0,00567	0,00177
200	2,00436	58	93	2,61079	2,12785	0,0099	0,00745	0,00245
250	1,91009	53	85	2,46995	2,05006	0,0123	0,00891	0,00339
300	1,83268	48	79	2,36476	1,9837	0,0147	0,01038	0,00432
350	1,76447	45	74	2,27739	1,92371	0,0172	0,01192	0,00528
400	1,70774	42	69	2,19028	1,88115	0,0196	0,01315	0,00645
450	1,65758	39	65	2,12077	1,84081	0,022	0,01443	0,00757
500	1,61979	36	61	2,05143	1,82054	0,024	0,01512	0,00888
600	1,53611	32	54	1,93047	1,76036	0,0291	0,01736	0,01174
700	1,47108	28	49	1,84438	1,71017	0,0338	0,01949	0,01431
800	1,41567	25	43	1,74138	1,69334	0,0384	0,02026	0,01814
900	1,36552	20	39	1,67292	1,66027	0,0431	0,02186	0,02124
1000	1,32239	18	35	1,60461	1,64308	0,0476	0,02275	0,02485
1100	1,28316	15	31	1,53646	1,63783	0,0521	0,02302	0,02908
1200	1,24718	13	28	1,48544	1,62161	0,0566	0,0239	0,0327
1300	1,21467		26	1,45148	1,59109	0,061	0,02564	0,03536
1400	1,18442		23	1,40061	1,59099	0,0654	0,02565	0,03976
1500	1,15614		21	1,36674	1,57152	0,0698	0,02682	0,04298

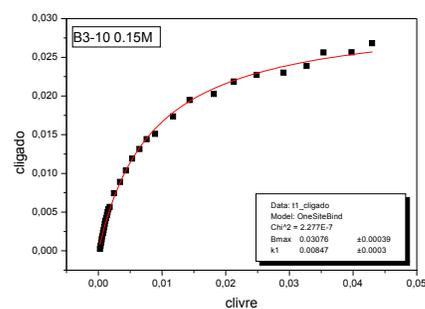
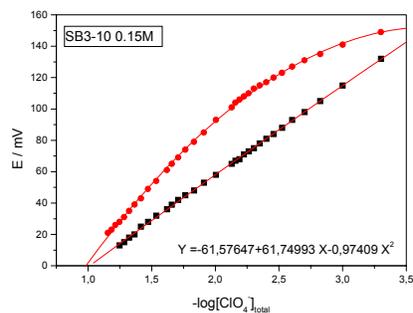
Eletrodo de referência: Calomelano - ISE- perclorato

Volume inicial = 20 mL

[NaClO<sub>4</sub>] = 1.0 mol.dm<sup>-3</sup>

[SB3-10] = 0.15 mol.dm<sup>-3</sup>

Temperatura = 25 ± 0.1 °C





## SB3-14 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Volume NaClO <sub>4</sub> μL	-log[ClO <sub>3</sub> ] <sub>i</sub>	E / mV Sem SB	E / mV SB3-14	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub>	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub> mol.dm <sup>-3</sup>
10	3,30103	215	278	4,27175	3,35017	5,00E-04	4,47E-04	5,35E-05
20	3,00043	197	264	4,05951	3,04009	9,99E-04	9,12E-04	8,72E-05
30	2,82391	187	254	3,90616	2,86142	0,0015	0,00138	1,24E-04
40	2,70115	179	245	3,76686	2,74018	0,00199	0,00182	1,71E-04
50	2,6038	173	238	3,65765	2,64397	0,00249	0,00227	2,20E-04
60	2,52433	169	230	3,5319	2,56925	0,00299	0,0027	2,94E-04
70	2,45717	164	223	3,42101	2,50714	0,00349	0,00311	3,79E-04
80	2,40012	161	216	3,30931	2,45725	0,00398	0,00349	4,91E-04
90	2,34872	158	209	3,19679	2,41517	0,00448	0,00384	6,36E-04
100	2,30277	155	204	3,1159	2,37528	0,00498	0,00421	7,66E-04
150	2,12843	145	190	2,88705	2,21163	0,00744	0,00614	0,0013
200	2,00436	138	179	2,70471	2,10092	0,0099	0,00793	0,00197
250	1,91009	133	169	2,53695	2,02707	0,0123	0,0094	0,0029
300	1,83268	128	161	2,40133	1,96935	0,0147	0,01073	0,00397
350	1,76447	125	154	2,28159	1,92186	0,0172	0,01197	0,00523
400	1,70774	122	148	2,17814	1,88723	0,0196	0,01296	0,00664
450	1,65758	119	143	2,09135	1,85708	0,022	0,0139	0,0081
500	1,61979	116	138	2,00402	1,85103	0,024	0,01409	0,00991
600	1,53611	112	130	1,86313	1,81262	0,0291	0,0154	0,0137
700	1,47108	108	124	1,75651	1,78829	0,0338	0,01628	0,01752
800	1,41567	105	119	1,66702	1,77281	0,0384	0,01687	0,02153
900	1,36552	102	114	1,57693	1,7796	0,0431	0,01661	0,02649
1000	1,32239	100	111	1,52259	1,75498	0,0476	0,01758	0,03002
1100	1,28316	98	107	1,44978	1,77986	0,0521	0,0166	0,0355
1200	1,24718	96	104	1,39492	1,78725	0,0566	0,01632	0,04028
1300	1,21467	94	101	1,33983	1,81607	0,061	0,01527	0,04573
1400	1,18442	93	99	1,30297	1,80623	0,0654	0,01562	0,04978
1500	1,15614	91	97	1,26601	1,80682	0,0698	0,0156	0,0542

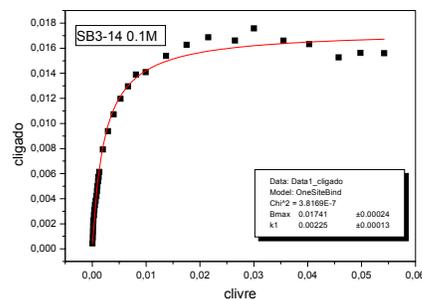
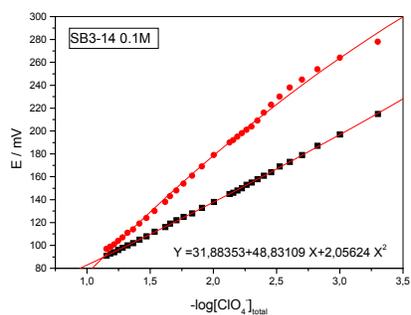
Eletrodo de referência: Calomelano - ISE- perclorato

Volume inicial = 20 mL

[NaClO<sub>4</sub>] = 1.0 mol.dm<sup>-3</sup>

[SB3-14] = 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Temperatura = 25 ± 0.1 °C



## SB3-14 - 0.05 mol.dm<sup>-3</sup>

Volume NaClO <sub>4</sub> μL	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>i</sub>	E / mV Sem SB	E / mV SB3-14	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub>	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>i</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub> mol.dm <sup>-3</sup>
5	3,30125	154	206	4,1478	3,36795	5,00E-04	4,29E-04	7,12E-05
10	3,00043	137	186	3,84649	3,06722	9,99E-04	8,57E-04	1,42E-04
15	2,82456	126	175	3,67556	2,89053	0,0015	0,00129	2,11E-04
20	2,69984	118	164	3,50061	2,77463	0,002	0,00168	3,16E-04
25	2,60314	113	154	3,33781	2,69157	0,00249	0,00203	4,59E-04
30	2,52418	109	146	3,20484	2,62579	0,00299	0,00237	6,24E-04
35	2,45745	106	140	3,10341	2,56869	0,00349	0,0027	7,88E-04
40	2,39967	102	133	2,98316	2,53099	0,00398	0,00294	0,00104
45	2,34874	100	128	2,89593	2,49362	0,00448	0,00321	0,00127
50	2,3032	97	123	2,80754	2,46629	0,00498	0,00342	0,00156
60	2,22445	94	116	2,68176	2,41079	0,00596	0,00388	0,00208
70	2,15793	91	111	2,59039	2,3582	0,00695	0,00438	0,00257
80	2,10037	88	107	2,51633	2,31061	0,00794	0,00489	0,00305
90	2,04965	86	103	2,44139	2,27568	0,00892	0,0053	0,00362
100	2,00432	83	100	2,38459	2,23836	0,0099	0,00578	0,00412
120	1,926	79	94	2,26937	2,18845	0,01186	0,00648	0,00538
140	1,85991	76	89	2,17165	2,15049	0,01381	0,00707	0,00674
160	1,80277	73	85	2,09229	2,11563	0,01575	0,00766	0,00809
180	1,75248	71	81	2,01184	2,09959	0,01768	0,00795	0,00973
200	1,70757	68	78	1,95076	2,07534	0,01961	0,00841	0,0112
250	1,61278	64	71	1,80563	2,05821	0,02439	0,00875	0,01564
300	1,53572	60	66	1,69961	2,03832	0,02913	0,00916	0,01997
350	1,47087	57	62	1,61328	2,02439	0,03382	0,00945	0,02436
400	1,41497	--	58	1,52553	2,06326	0,03846	0,00864	0,02982
450	1,3659	--	55	1,45876	2,08148	0,04306	0,00829	0,03477
500	1,32222	--	53	1,41376	2,04334	0,04762	0,00905	0,03857

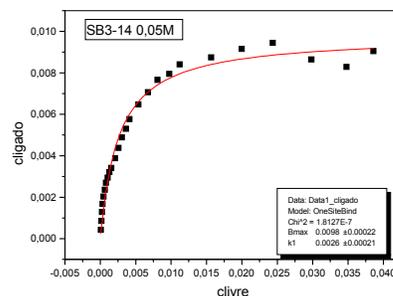
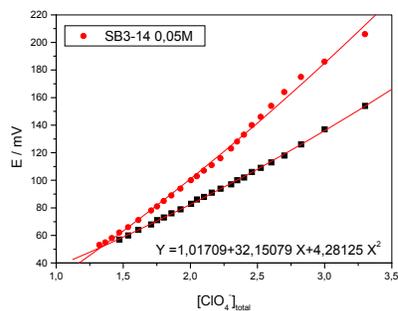
Eletrodo de referência: Calomelano - ISE- perclorato

Volume inicial = 10 mL

[NaClO<sub>4</sub>] = 1.0 mol.dm<sup>-3</sup>

[SB3-14] = 0.05 mol.dm<sup>-3</sup>

Temperatura = 25 ± 0.1 °C



## SB3-14 - 0.05 mol.dm<sup>-3</sup>

Volume NaClO <sub>4</sub> μL	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>i</sub>	E / mV Sem SB	E / mV SB3-14	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>i</sub>	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>i</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub> mol.dm <sup>-3</sup>
5	3,30125	219	274	4,09539	3,3773	5,00E-04	4,19E-04	8,03E-05
10	3,00043	201	254	3,81434	3,07281	9,99E-04	8,46E-04	1,53E-04
15	2,82456	189	241	3,62617	2,8992	0,0015	0,00126	2,37E-04
20	2,69984	182	231	3,47825	2,77897	0,002	0,00166	3,32E-04
25	2,60314	176	221	3,32738	2,69396	0,00249	0,00202	4,71E-04
30	2,52418	171	212	3,18893	2,63008	0,00299	0,00234	6,47E-04
35	2,45745	167	206	3,09515	2,57113	0,00349	0,00268	8,03E-04
40	2,39967	163	200	3,00013	2,52515	0,00398	0,00298	1,00E-03
45	2,34874	160	196	2,93607	2,4787	0,00448	0,00332	0,00116
50	2,3032	158	190	2,83888	2,45272	0,00498	0,00353	0,00145
60	2,22445	154	183	2,72374	2,38986	0,00596	0,00408	0,00189
70	2,15793	150	177	2,62347	2,33993	0,00695	0,00457	0,00238
80	2,10037	147	173	2,55579	2,28773	0,00794	0,00516	0,00278
90	2,04965	145	168	2,47021	2,25705	0,00892	0,00553	0,00339
100	2,00432	142	164	2,40093	2,22706	0,0099	0,00593	0,00397
120	1,926	138	157	2,27789	2,18151	0,01186	0,00658	0,00527
140	1,85991	135	152	2,18852	2,135	0,01381	0,00733	0,00648
160	1,80277	131	147	2,09787	2,10982	0,01575	0,00777	0,00798
180	1,75248	129	143	2,02439	2,08472	0,01768	0,00823	0,00945
200	1,70757	127	140	1,96869	2,05255	0,01961	0,00886	0,01075
250	1,61278	122	132	1,8176	2,0376	0,02439	0,00917	0,01522
300	1,53572	118	127	1,72117	1,99469	0,02913	0,01012	0,019
350	1,47087	114	122	1,62313	1,99999	0,03382	0,01	0,02382
400	1,41497	111	118	1,54346	2,00655	0,03846	0,00985	0,02861
450	1,3659	109	115	1,48297	1,99247	0,04306	0,01017	0,03289
500	1,32222	107	112	1,42181	2,01061	0,04762	0,00976	0,03786

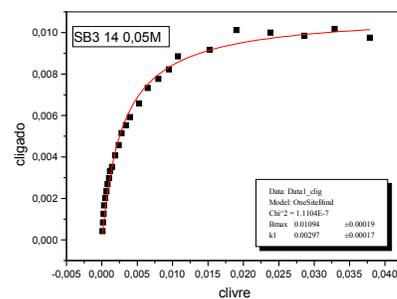
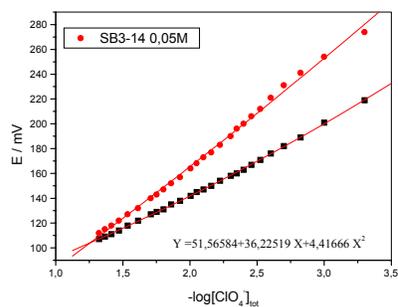
Eletrodo de referência: Calomelano - ISE- perclorato

Volume inicial = 10 mL

[NaClO<sub>4</sub>] = 1.0 mol.dm<sup>-3</sup>

[SB3-14] = 0.05 mol.dm<sup>-3</sup>

Temperatura = 25 ± 0.1 °C



## SBE3-14 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Volume NaClO <sub>4</sub> μL	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>i</sub>	E / mV Sem SB	E / mV SBE3-14	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub>	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub> mol.dm <sup>-3</sup>
5	3,30125	183	206	3,70476	3,51942	5,00E-04	3,02E-04	1,97E-04
10	3,00043	165	199	3,58559	3,13116	9,99E-04	7,39E-04	2,60E-04
15	2,82456	156	194	3,49983	2,9276	0,0015	0,00118	3,16E-04
20	2,69984	149	189	3,41353	2,79314	0,002	0,00161	3,86E-04
25	2,60314	144	186	3,36148	2,6864	0,00249	0,00206	4,35E-04
30	2,52418	139	182	3,29178	2,6055	0,00299	0,00248	5,11E-04
35	2,45745	135	179	3,23927	2,5359	0,00349	0,00291	5,76E-04
40	2,39967	132	176	3,18655	2,47713	0,00398	0,00333	6,51E-04
45	2,34874	130	173	3,13363	2,42658	0,00448	0,00374	7,35E-04
50	2,3032	127	170	3,08049	2,38255	0,00498	0,00414	8,31E-04
60	2,22445	123	165	2,99146	2,30589	0,00596	0,00494	0,00102
70	2,15793	120	160	2,90182	2,2443	0,00695	0,0057	0,00125
80	2,10037	117	155	2,81157	2,19428	0,00794	0,00639	0,00154
90	2,04965	114	152	2,75712	2,14446	0,00892	0,00717	0,00175
100	2,00432	112	148	2,68416	2,10615	0,0099	0,00783	0,00207
120	1,926	108	141	2,55548	2,04217	0,01186	0,00907	0,00278
140	1,85991	105	135	2,44414	1,99096	0,01381	0,01021	0,0036
160	1,80277	102	129	2,33182	1,95506	0,01575	0,01109	0,00466
180	1,75248	99	124	2,23744	1,9247	0,01768	0,01189	0,00579
200	1,70757	97	119	2,14235	1,90649	0,01961	0,0124	0,00721
250	1,61278	92	110	1,96931	1,86461	0,02439	0,01366	0,01073
300	1,53572	88	103	1,83301	1,84051	0,02913	0,01444	0,01469
350	1,47087	85	97	1,71495	1,83747	0,03382	0,01454	0,01928
400	1,41497	82	93	1,63558	1,81478	0,03846	0,01532	0,02314
450	1,3659	79	89	1,55569	1,81687	0,04306	0,01525	0,02782
500	1,32222	77	85	1,47525	1,8495	0,04762	0,01414	0,03348
550	1,28289		82	1,41455	1,86538	0,05213	0,01363	0,0385
600	1,24715		80	1,37391	1,8438	0,0566	0,01433	0,04228
650	1,21444		77	1,31268	1,90809	0,06103	0,01236	0,04868

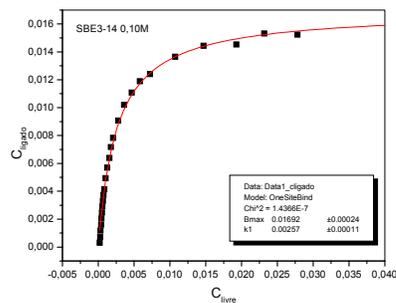
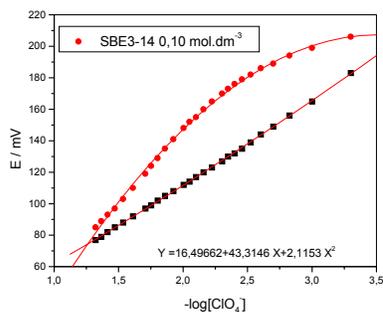
Eletrodo de referência: Calomelano - ISE- perclorato

Volume inicial = 10 mL

[NaClO<sub>4</sub>] = 1.0 mol.dm<sup>-3</sup>

[SBE3-14] = 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Temperatura = 25 ± 0.1 °C



## SBP3-14 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Volume NaClO <sub>4</sub> μL	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>i</sub>	E / mV Sem SB	E / mV SBP3-14	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub>	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>i</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub> mol.dm <sup>-3</sup>
5	3,30125	185	194	3,44666	3,84711	5,00E-04	1,42E-04	3,58E-04
10	3,00043	167	190	3,38053	3,2346	9,99E-04	5,83E-04	4,16E-04
15	2,82456	157	187	3,33071	2,98684	0,0015	0,00103	4,67E-04
20	2,69984	151	185	3,29738	2,82629	0,002	0,00149	5,04E-04
25	2,60314	145	182	3,24721	2,71494	0,00249	0,00193	5,66E-04
30	2,52418	141	180	3,21366	2,6235	0,00299	0,00238	6,11E-04
35	2,45745	137	177	3,16315	2,55269	0,00349	0,0028	6,87E-04
40	2,39967	133	175	3,12936	2,48923	0,00398	0,00324	7,42E-04
45	2,34874	130	173	3,09548	2,43448	0,00448	0,00368	8,03E-04
50	2,3032	128	172	3,0785	2,38295	0,00498	0,00414	8,35E-04
60	2,22445	123	169	3,02743	2,29883	0,00596	0,00503	9,39E-04
70	2,15793	119	165	2,95899	2,23267	0,00695	0,00585	0,0011
80	2,10037	116	161	2,89016	2,17726	0,00794	0,00665	0,00129
90	2,04965	114	158	2,83828	2,12676	0,00892	0,00747	0,00145
100	2,00432	111	155	2,78617	2,08277	0,0099	0,00826	0,00164
120	1,926	107	150	2,6988	2,00626	0,01186	0,00986	0,002
140	1,85991	104	144	2,5931	1,94867	0,01381	0,01125	0,00255
160	1,80277	101	139	2,50427	1,89905	0,01575	0,01262	0,00313
180	1,75248	99	134	2,41475	1,85906	0,01768	0,01383	0,00385
200	1,70757	96	129	2,32453	1,82765	0,01961	0,01487	0,00474
250	1,61278	91	119	2,14191	1,76504	0,02439	0,01718	0,00721
300	1,53572	87	111	1,99363	1,72174	0,02913	0,01898	0,01015
350	1,47087	84	104	1,86224	1,69716	0,03382	0,02008	0,01373
400	1,41497	81	99	1,76741	1,67005	0,03846	0,02138	0,01708
450	1,3659	78	94	1,67173	1,66219	0,04306	0,02177	0,02129
500	1,32222	76	90	1,59458	1,65395	0,04762	0,02218	0,02543
600	1,24715		84	1,47778	1,63225	0,0566	0,02332	0,03328
700	1,18429		79	1,37945	1,6256	0,06542	0,02368	0,04174
800	1,13033		75	1,30011	1,62036	0,07407	0,02397	0,05011
900	1,08318		71	1,22016	1,651	0,08257	0,02234	0,06023
1000	1,04139		68	1,15979	1,66369	0,09091	0,02169	0,06922

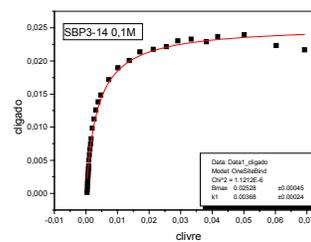
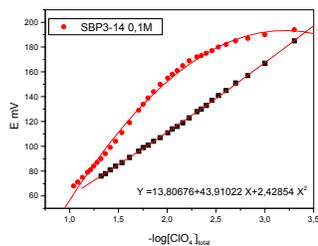
Eletrodo de referência: Calomelano - ISE- perclorato

Volume inicial = 10 mL

[NaClO<sub>4</sub>] = 1.0 mol.dm<sup>-3</sup>

[SBP3-14] = 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Temperatura = 25 ± 0.1 °C



## SBP3-14 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Volume NaClO <sub>4</sub> μL	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub>	E / mV Sem SB	E / mV SBP3-14	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub>	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub> mol.dm <sup>-3</sup>
5	3,30125	178	211	3,87286	3,43683	5,00E-04	3,66E-04	1,34E-04
10	3,00043	161	207	3,80484	3,07455	9,99E-04	8,42E-04	1,57E-04
15	2,82456	151	203	3,73653	2,8813	0,0015	0,00131	1,83E-04
20	2,69984	145	200	3,68511	2,74726	0,002	0,00179	2,06E-04
25	2,60314	139	197	3,63352	2,64565	0,00249	0,00226	2,33E-04
30	2,52418	135	194	3,58177	2,56399	0,00299	0,00273	2,62E-04
35	2,45745	131	192	3,54717	2,49429	0,00349	0,0032	2,84E-04
40	2,39967	128	189	3,49513	2,43601	0,00398	0,00366	3,20E-04
45	2,34874	125	186	3,44292	2,38519	0,00448	0,00412	3,61E-04
50	2,3032	123	184	3,40802	2,33873	0,00498	0,00458	3,91E-04
60	2,22445	118	180	3,33798	2,25924	0,00596	0,0055	4,59E-04
70	2,15793	115	175	3,24998	2,19457	0,00695	0,00639	5,62E-04
80	2,10037	112	171	3,17923	2,13819	0,00794	0,00727	6,62E-04
90	2,04965	110	167	3,10815	2,08937	0,00892	0,00814	7,80E-04
100	2,00432	108	163	3,03674	2,04662	0,0099	0,00898	9,19E-04
120	1,926	103	156	2,91097	1,97346	0,01186	0,01063	0,00123
140	1,85991	100	149	2,78415	1,91496	0,01381	0,01216	0,00164
160	1,80277	97	143	2,67459	1,86542	0,01575	0,01363	0,00212
180	1,75248	95	137	2,56423	1,82524	0,01768	0,01495	0,00273
200	1,70757	92	132	2,47163	1,78962	0,01961	0,01623	0,00338
250	1,61278	87	121	2,26585	1,72197	0,02439	0,01897	0,00542
300	1,53572	83	112	2,09529	1,67579	0,02913	0,0211	0,00803
350	1,47087	80	105	1,96122	1,6405	0,03382	0,02288	0,01093
400	1,41497	77	99	1,8453	1,6165	0,03846	0,02418	0,01428
450	1,3659	75	94	1,74797	1,59867	0,04306	0,0252	0,01787
500	1,32222	72	89	1,64996	1,59809	0,04762	0,02523	0,02239
600	1,24715		83	1,53143	1,56561	0,0566	0,02719	0,02942
700	1,18429		77	1,41187	1,57376	0,06542	0,02668	0,03874
800	1,13033		72	1,31145	1,59758	0,07407	0,02526	0,04882

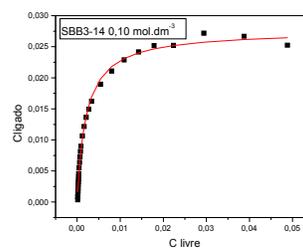
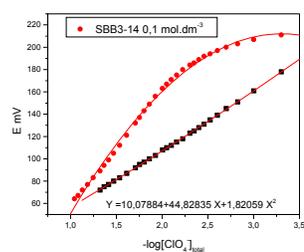
Eletrodo de referência: Calomelano - ISE- perclorato

Volume inicial = 10 mL

[NaClO<sub>4</sub>] = 1.0 mol.dm<sup>-3</sup>

[SBB3-14] = 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Temperatura = 25 ± 0.1 °C



## SB4-14 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Volume NaClO <sub>4</sub> μL	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>i</sub>	E / mV Sem SB	E / mV SB4-14	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub>	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>i</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub> mol.dm <sup>-3</sup>
5	3,30125	175	189	3,393	4,02146	5,00E-04	9,52E-05	4,05E-04
10	3,00043	156	185	3,32982	3,27485	9,99E-04	5,31E-04	4,68E-04
15	2,82456	145	181	3,26619	3,01955	0,001498	9,56E-04	5,42E-04
20	2,69984	139	178	3,21816	2,85671	0,001996	0,001391	6,05E-04
25	2,60314	133	175	3,16987	2,74053	0,002494	0,001817	6,76E-04
30	2,52418	128	172	3,12132	2,65077	0,002991	0,002235	7,56E-04
35	2,45745	124	169	3,07249	2,57815	0,003488	0,002642	8,46E-04
40	2,39967	121	166	3,02339	2,51763	0,003984	0,003036	9,48E-04
45	2,34874	118	164	2,9905	2,46121	0,00448	0,003458	0,001022
50	2,3032	116	162	2,95749	2,41203	0,004975	0,003872	0,001103
60	2,22445	111	158	2,89107	2,32983	0,005964	0,004679	0,001285
70	2,15793	108	155	2,84092	2,25893	0,006951	0,005509	0,001442
80	2,10037	105	153	2,80731	2,19531	0,007937	0,006378	0,001558
90	2,04965	102	150	2,75666	2,14457	0,00892	0,007169	0,001751
100	2,00432	101	147	2,7057	2,10063	0,009901	0,007932	0,001969
120	1,926	97	142	2,62006	2,02415	0,01186	0,009459	0,002399
140	1,85991	93	137	2,53352	1,9634	0,01381	0,01088	0,002927
160	1,80277	90	132	2,44605	1,9148	0,01575	0,01217	0,003581
180	1,75248	88	127	2,35763	1,87639	0,01768	0,01329	0,004389
200	1,70757	85	123	2,28618	1,84062	0,01961	0,01443	0,005174
250	1,61278	80	114	2,123	1,77323	0,02439	0,01686	0,007534
300	1,53572	76	106	1,97502	1,73203	0,02913	0,01853	0,01059
350	1,47087	73	100	1,86211	1,69725	0,03382	0,02008	0,01374
400	1,41497	70	95	1,7667	1,67061	0,03846	0,02135	0,01711
450	1,3659	67	91	1,68948	1,6455	0,04306	0,02262	0,02044
500	1,32222	65	87	1,61143	1,6354	0,04762	0,02315	0,02447
600	1,24715		81	1,49275	1,61174	0,0566	0,02445	0,03215
700	1,18429		75	1,37206	1,63894	0,06542	0,02296	0,04246
800	1,13033		72	1,31093	1,59858	0,07407	0,0252	0,04887
900	1,08318		68	1,22857	1,62911	0,08257	0,02349	0,05908
1000	1,04139		65	1,16615	1,644	0,09091	0,0227	0,06821

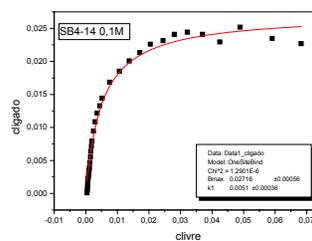
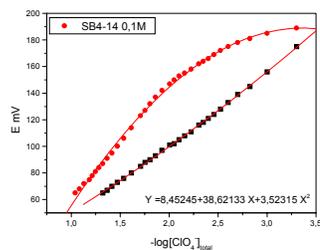
Eletrodo de referência: Calomelano - ISE- perclorato

Volume inicial = 10 mL

[NaClO<sub>4</sub>] = 1.0 mol.dm<sup>-3</sup>

[SB4-14] = 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Temperatura = 25 ± 0.1 °C (na presença de perclorato) e 37°C (na ausência de perclorato)



## SBE4-14 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Volume NaClO <sub>4</sub> μL	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>i</sub>	E / mV Sem SB	E / mV SBE4-14	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub>	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>i</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub> mol.dm <sup>-3</sup>
5	3,30125	174	176	3,34069	4,36265	5,00E-04	4,34E-05	4,56E-04
10	3,00043	154	173	3,29223	3,3109	9,99E-04	4,89E-04	5,10E-04
15	2,82456	144	171	3,25981	3,0232	0,001498	9,48E-04	5,50E-04
20	2,69984	138	169	3,22729	2,85279	0,001996	0,001403	5,93E-04
25	2,60314	133	166	3,17834	2,73742	0,002494	0,001831	6,63E-04
30	2,52418	128	164	3,14558	2,64286	0,002991	0,002276	7,15E-04
35	2,45745	124	162	3,11272	2,56601	0,003488	0,002716	7,71E-04
40	2,39967	120	160	3,07976	2,50144	0,003984	0,003152	8,32E-04
45	2,34874	117	158	3,0467	2,4459	0,00448	0,003582	8,98E-04
50	2,3032	114	156	3,01354	2,39731	0,004975	0,004006	9,69E-04
60	2,22445	110	153	2,96361	2,31186	0,005964	0,004877	0,001087
70	2,15793	106	150	2,91344	2,24179	0,006951	0,005731	0,001221
80	2,10037	103	147	2,86304	2,18272	0,007937	0,006566	0,001371
90	2,04965	100	144	2,8124	2,13198	0,00892	0,007379	0,00154
100	2,00432	98	141	2,76151	2,08782	0,009901	0,008169	0,001732
120	1,926	94	136	2,67615	2,011	0,01186	0,00975	0,002108
140	1,85991	90	130	2,57278	1,95341	0,01381	0,01113	0,002674
160	1,80277	87	125	2,48585	1,90375	0,01575	0,01248	0,003267
180	1,75248	85	120	2,39818	1,86379	0,01768	0,01368	0,003998
200	1,70757	82	115	2,30974	1,83247	0,01961	0,01471	0,004901
250	1,61278	78	104	2,11239	1,77806	0,02439	0,01667	0,00772
300	1,53572	73	96	1,96635	1,73706	0,02913	0,01832	0,01081
350	1,47087	70	89	1,83674	1,7155	0,03382	0,01925	0,01456
400	1,41497	67	84	1,74309	1,69051	0,03846	0,02039	0,01807
450	1,3659	65	79	1,6485	1,68619	0,04306	0,0206	0,02246
500	1,32222	61	75	1,57214	1,68119	0,04762	0,02084	0,02678
600	1,24715		69	1,45641	1,66469	0,0566	0,02164	0,03496
700	1,18429		63	1,33922	1,7071	0,06542	--	--
800	1,13033		59	1,26024	1,71782	0,07407	--	--
900	1,08318		56	1,20055	1,70878	0,08257	--	--
1000	1,04139		53	1,14046	1,73182	0,09091	--	--

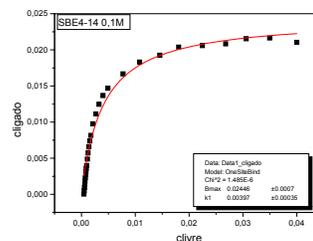
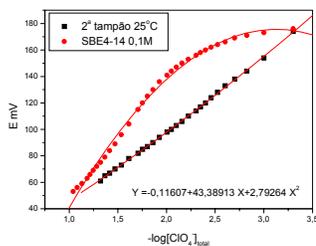
Eletrodo de referência: Calomelano - ISE- perclorato

Volume inicial = 10 mL

[NaClO<sub>4</sub>] = 1.0 mol.dm<sup>-3</sup>

[SBE4-14] = 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Temperatura = 25 ± 0.1 °C



## SBP4-14 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Volume NaClO <sub>4</sub> μL	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub>	E / mV Sem SB	E / mV SBP4-14	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub>	-log[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>b</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sub>f</sub> mol.dm <sup>-3</sup>
5	3,30125	170	225	4,25555	3,35239	5,00E-04	4,44E-04	5,55E-05
10	3,00043	152	219	4,15506	3,03197	9,99E-04	9,29E-04	7,00E-05
15	2,82456	143	213	4,05397	2,85095	0,001498	0,001409	8,83E-05
20	2,69984	136	208	3,96929	2,72384	0,001996	0,001889	1,07E-04
25	2,60314	131	204	3,90124	2,62558	0,002494	0,002368	1,26E-04
30	2,52418	126	201	3,85003	2,54519	0,002991	0,00285	1,41E-04
35	2,45745	123	197	3,7815	2,47855	0,003488	0,003322	1,65E-04
40	2,39967	120	194	3,72993	2,42046	0,003984	0,003798	1,86E-04
45	2,34874	116	191	3,6782	2,36957	0,00448	0,00427	2,10E-04
50	2,3032	114	188	3,62631	2,32434	0,004975	0,004739	2,36E-04
60	2,22445	110	183	3,53948	2,246	0,005964	0,005675	2,89E-04
70	2,15793	107	178	3,4522	2,18057	0,006951	0,006598	3,53E-04
80	2,10037	103	173	3,36446	2,12468	0,007937	0,007504	4,32E-04
90	2,04965	101	169	3,29393	2,07513	0,00892	0,008411	5,08E-04
100	2,00432	99	164	3,20535	2,03256	0,009901	0,009278	6,23E-04
120	1,926	96	156	3,06263	1,95892	0,01186	0,01099	8,66E-04
140	1,85991	92	149	2,93672	1,89792	0,01381	0,01265	0,001157
160	1,80277	89	142	2,80982	1,84776	0,01575	0,0142	0,001549
180	1,75248	86	135	2,68192	1,80683	0,01768	0,0156	0,00208
200	1,70757	84	129	2,57147	1,77146	0,01961	0,01693	0,002682
250	1,61278	79	116	2,32949	1,70537	0,02439	0,01971	0,004683
300	1,53572	75	106	2,14078	1,65966	0,02913	0,02189	0,007231
350	1,47087	72	97	1,96894	1,63686	0,03382	0,02308	0,01074
400	1,41497	68	90	1,83395	1,62334	0,03846	0,0238	0,01466
450	1,3659	66	85	1,73678	1,60678	0,04306	0,02473	0,01833
500	1,32222	63	81	1,65859	1,59057	0,04762	0,02567	0,02195
600	1,24715		73	1,50098	1,60115	0,0566	0,02505	0,03155
700	1,18429		67	1,38166	1,62173	0,06542	0,02389	0,04153
800	1,13033		62	1,28149	1,66209	0,07407	--	--
900	1,08318		58	1,20085	1,70783	0,08257	--	--
1000	1,04139		55	1,14007	1,73335	0,09091	--	--

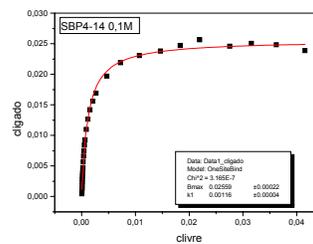
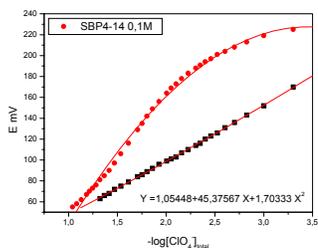
Eletrodo de referência: Calomelano - ISE- perclorato

Volume inicial = 10 mL

[NaClO<sub>4</sub>] = 1.0 mol.dm<sup>-3</sup>

[SBP4-14] = 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Temperatura = 25 ± 0.1 °C



## 2. BROMETO

### SB3-10 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Volume NaBr μL	-log[Br] <sub>t</sub>	E / mV Sem SB	E / mV SB3-10	-log[Br] <sub>t</sub>	-log[Br] <sub>b</sub>	[Br] <sub>t</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[Br] <sub>b</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[Br] <sub>f</sub> mol.dm <sup>-3</sup>
5	3,60217	36	42,4	3,70697	4,27094	2,50E-04	5,36E-05	1,96E-04
10	3,30125	19,4	26,1	3,42355	3,91133	5,00E-04	1,23E-04	3,77E-04
15	3,12526	9,5	16,2	3,24443	3,74511	7,49E-04	1,80E-04	5,70E-04
20	3,00043	2,5	9,6	3,12177	3,61347	9,99E-04	2,44E-04	7,55E-04
25	2,90363	-1,9	4,3	3,02125	3,52841	0,00125	2,96E-04	9,52E-04
30	2,82456	-6,2	-0,2	2,93441	3,47531	0,0015	3,35E-04	0,00116
35	2,75772	-9,4	-3,6	2,86784	3,40752	0,00175	3,91E-04	0,00136
40	2,69984	-12,4	-6,7	2,8064	3,36221	0,002	4,34E-04	0,00156
45	2,64879	-14,9	-9,4	2,75229	3,32235	0,00224	4,76E-04	0,00177
50	2,60314	-17	-11,6	2,70777	3,27252	0,00249	5,34E-04	0,00196
60	2,52418	-20,7	-15,5	2,62788	3,19701	0,00299	6,35E-04	0,00236
70	2,45745	-24	-18,6	2,56345	3,12184	0,00349	7,55E-04	0,00273
80	2,39967	-26,6	-21,3	2,50664	3,06056	0,00398	8,70E-04	0,00311
90	2,34874	-28,8	-23,7	2,45559	3,01009	0,00448	9,77E-04	0,0035
100	2,3032	-30,8	-26	2,40614	2,97884	0,00498	0,00105	0,00393
120	2,22445	-34,2	-29,6	2,32771	2,8989	0,00596	0,00126	0,0047
140	2,15793	-37,1	-32,7	2,25911	2,84023	0,00695	0,00144	0,00551
160	2,10037	-39,6	-35,3	2,20078	2,78563	0,00794	0,00164	0,0063
180	2,04965	-41,7	-37,8	2,14398	2,75911	0,00892	0,00174	0,00718
200	2,00432	-43,7	-39,8	2,09802	2,71638	0,0099	0,00192	0,00798
250	1,90849	-48	-44,4	1,99047	2,6729	0,01235	0,00212	0,01022
300	1,83037	-51,2	-48	1,90442	2,63513	0,01478	0,00232	0,01246
350	1,7645	-53,8	-52,1	1,80425	2,82262	0,0172	--	--
400	1,70757	-56,3	-55,5	1,71933	3,28079	0,01961	--	--
450	1,65748	-58,5	-58	1,65574	--	0,022	--	--
500	1,61278	-60,4	-60	1,60414	--	0,02439	--	--

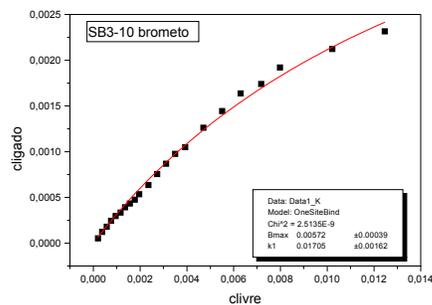
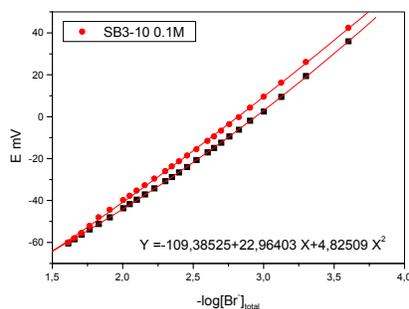
Eletrodo de referência: Calomelano - ISE- brometo

Volume inicial = 20 mL

[NaBr] = 1.0 mol.dm<sup>-3</sup>

[SB3-10] = 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Temperatura = 25 ± 0.1 °C



## SB3-14 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Volume NaBr μL	-log[Br] <sub>t</sub>	E / mV Sem SB	E / mV SB3-14	-log[Br] <sub>t</sub>	-log[Br] <sub>b</sub>	[Br] <sub>t</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[Br] <sub>b</sub> mol.dm <sup>-3</sup>	[Br] <sub>t</sub> mol.dm <sup>-3</sup>
5	3,60217	35,7	46	3,78548	4,06519	2,50E-04	8,61E-05	1,64E-04
10	3,30125	18,6	29,7	3,50219	3,73257	5,00E-04	1,85E-04	3,15E-04
15	3,12526	9	20,2	3,33175	3,54732	7,49E-04	2,84E-04	4,66E-04
20	3,00043	2,1	13,1	3,20159	3,43139	9,99E-04	3,70E-04	6,29E-04
25	2,90363	-3	7,7	3,1009	3,34127	0,00125	4,56E-04	7,93E-04
30	2,82456	-7	3,4	3,01963	3,26604	0,0015	5,42E-04	9,56E-04
35	2,75772	-10,3	-0,5	2,94506	3,21319	0,00175	6,12E-04	0,00113
40	2,69984	-13	-3,5	2,88711	3,15543	0,002	6,99E-04	0,0013
45	2,64879	-15,8	-6,3	2,83255	3,11098	0,00224	7,74E-04	0,00147
50	2,60314	-18,1	-8,1	2,79723	3,04636	0,00249	8,99E-04	0,0016
60	2,52418	-21,8	-12,3	2,71406	2,97497	0,00299	0,00106	0,00193
70	2,45745	-25	-15,6	2,64794	2,90714	0,00349	0,00124	0,00225
80	2,39967	-27,2	-18,6	2,58721	2,85477	0,00398	0,0014	0,00259
90	2,34874	-29,6	-21,2	2,5341	2,80789	0,00448	0,00156	0,00292
100	2,3032	-31,7	-23,7	2,48259	2,77378	0,00498	0,00168	0,00329
120	2,22445	-35,2	-27,8	2,39717	2,70839	0,00596	0,00196	0,00401
140	2,15793	-38,8	-31,7	2,31477	2,67634	0,00695	0,00211	0,00484
160	2,10037	-41,4	-34,9	2,24629	2,64496	0,00794	0,00226	0,00567
180	2,04965	-44,5	-37,6	2,18788	2,6141	0,00892	0,00243	0,00649
200	2,00432	-46,2	-38,7	2,16392	2,51643	0,0099	0,00304	0,00686
250	1,90849	-50,2	-45,1	2,02248	2,54515	0,01235	0,00285	0,0095
300	1,83037	-53,5	-49	1,93452	2,50157	0,01478	0,00315	0,01163
350	1,7645	-56,3	-52,3	1,85898	2,47329	0,0172	0,00336	0,01384
400	1,70757	-58,7	-55	1,7964	2,44044	0,01961	0,00363	0,01598
450	1,65748	-61	-58	1,72601	2,49323	0,022	0,00321	0,01879
500	1,61278	-63	-60,1	1,67617	2,47987	0,02439	0,00331	0,02108

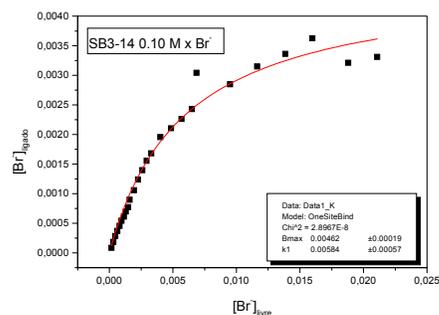
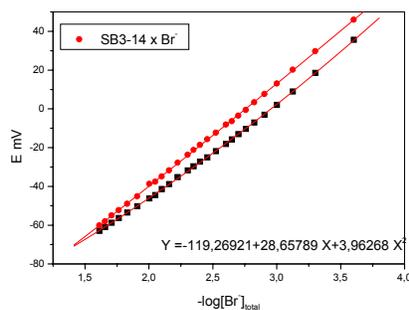
Eletrodo de referência: Calomelano - ISE- brometo

Volume inicial = 20 mL

[NaBr] = 1.0 mol.dm<sup>-3</sup>

[SB3-14] = 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Temperatura = 25 ± 0.1 °C



## SB3-16 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Volume NaBr μL	$-\log[\text{Br}]_t$	E / mV Sem SB	E / mV SB3-16	$-\log[\text{Br}]_t$	$-\log[\text{Br}]_b$	$[\text{Br}]_t$ mol.dm <sup>-3</sup>	$[\text{Br}]_b$ mol.dm <sup>-3</sup>	$[\text{Br}]_f$ mol.dm <sup>-3</sup>
5	3,60217	36,1	50,4	4,05767	3,78949	2,50E-04	1,62E-04	8,76E-05
10	3,30125	20,1	32,2	3,73192	3,50257	5,00E-04	3,14E-04	1,85E-04
15	3,12526	9,5	22	3,54204	3,33499	7,49E-04	4,62E-04	2,87E-04
20	3,00043	3,2	15,2	3,41222	3,21328	9,99E-04	6,12E-04	3,87E-04
25	2,90363	-1,6	9,6	3,30324	3,12437	0,00125	7,51E-04	4,97E-04
30	2,82456	-5	4,8	3,20825	3,05617	0,0015	8,79E-04	6,19E-04
35	2,75772	-8,6	1,6	3,14409	2,98746	0,00175	0,00103	7,18E-04
40	2,69984	-11,7	-1,9	3,0731	2,93896	0,002	0,00115	8,45E-04
45	2,64879	-14,2	-5	3,0095	2,89736	0,00224	0,00127	9,78E-04
50	2,60314	-16,5	-7,2	2,96393	2,85165	0,00249	0,00141	0,00109
60	2,52418	-20,2	-10,2	2,90121	2,76055	0,00299	0,00174	0,00126
70	2,45745	-23,3	-14,4	2,81223	2,71066	0,00349	0,00195	0,00154
80	2,39967	-25,8	-17,8	2,73915	2,66538	0,00398	0,00216	0,00182
90	2,34874	-28,1	-20,8	2,67385	2,62695	0,00448	0,00236	0,00212
100	2,3032	-30,2	-23,4	2,61662	2,59218	0,00498	0,00256	0,00242
120	2,22445	-33,7	-27,9	2,51612	2,53505	0,00596	0,00292	0,00305
140	2,15793	-36,5	-31,6	2,43203	2,48767	0,00695	0,00325	0,0037
160	2,10037	-39	-34,6	2,36285	2,44371	0,00794	0,0036	0,00434
180	2,04965	-41,2	-37,4	2,29743	2,41139	0,00892	0,00388	0,00504
200	2,00432	-43,1	-40,3	2,22877	2,39838	0,0099	0,004	0,00591
250	1,90849	-47,3	-46,1	2,08857	2,37774	0,01235	0,00419	0,00816
300	1,83037	-50,7	-50,1	1,98948	2,34358	0,01478	0,00453	0,01025
350	1,7645	-53,7	-53,6	1,90107	2,33344	0,0172	0,00464	0,01256
400	1,70757	-56,1	-55,7	1,84721	2,2683	0,01961	0,00539	0,01422
450	1,65748	-58,1	-58,1	1,78488	2,25224	0,022	0,00559	0,01641
500	1,61278	-60,2	-60,2	1,72964	2,24003	0,02439	0,00575	0,01864

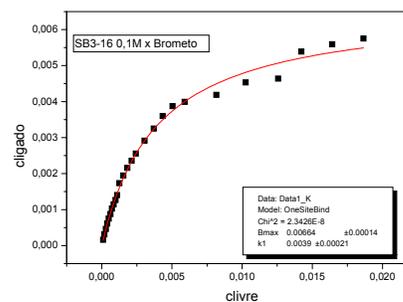
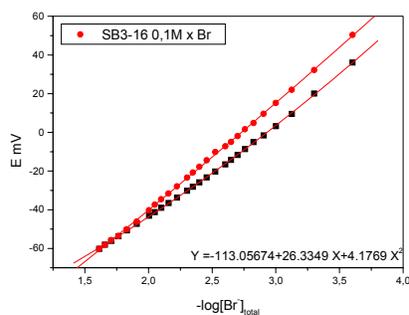
Eletrodo de referência: Calomelano - ISE- brometo

Volume inicial = 20 mL

[NaBr] = 1.0 mol.dm<sup>-3</sup>

[SB3-16] = 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Temperatura = 25 ± 0.1 °C



### 3. CLORETO

#### SB3-16 - 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Volume NaCl μL	$-\log[Cl]_t$	E / mV Sem SB	E / mV SB3-16	$-\log[Cl]_f$	$-\log[Cl]_b$	$[Cl]_t$ mol.dm <sup>-3</sup>	$[Cl]_b$ mol.dm <sup>-3</sup>	$[Cl]_f$ mol.dm <sup>-3</sup>
10	3,30125	170	172	3,33684	4,40535	5,00E-04	3,93E-05	4,60E-04
20	3,00043	153	154	3,02495	4,26093	9,99E-04	5,48E-05	9,44E-04
30	2,82456	143	145	2,86651	3,8604	0,0015	1,38E-04	0,00136
40	2,69984	136	138	2,74208	3,73281	0,002	1,85E-04	0,00181
50	2,60314	130	132	2,63457	3,75927	0,00249	1,74E-04	0,00232
60	2,52418	126	128	2,56245	3,59814	0,00299	2,52E-04	0,00274
70	2,45745	122	125	2,50811	3,41561	0,00349	3,84E-04	0,0031
80	2,39967	119	121	2,43535	3,50283	0,00398	3,14E-04	0,00367
90	2,34874	116	118	2,38053	3,50005	0,00448	3,16E-04	0,00416
100	2,3032	113	115	2,32549	3,60388	0,00498	2,49E-04	0,00473
150	2,12818	104	106	2,15908	3,29144	0,00744	5,11E-04	0,00693
200	2,00432	98	99	2,02826	3,27499	0,0099	5,31E-04	0,00937
250	1,90849	93	94	1,93404	3,15143	0,01235	7,06E-04	0,01164
300	1,83037	89	90	1,85821	3,03747	0,01478	9,17E-04	0,01386
350	1,7645	85	86	1,78194	3,16929	0,0172	6,77E-04	0,01652
400	1,70757	83	83	1,72446	3,12614	0,01961	7,48E-04	0,01886
450	1,65748	80	80	1,66673	3,33367	0,022	4,64E-04	0,02154
500	1,61278	78	78	1,62811	3,07282	0,02439	8,46E-04	0,02354
600	1,53572	73	74	1,55052	3,01039	0,02913	9,76E-04	0,02815
700	1,47087	70	69	1,4529	--	0,03382	--	--
800	1,41497	67	67	1,41365	--	0,03846	--	--
900	1,3659	64	64	1,35455	--	0,04306	--	--
1000	1,32222	62	62	1,315	--	0,04762	--	--

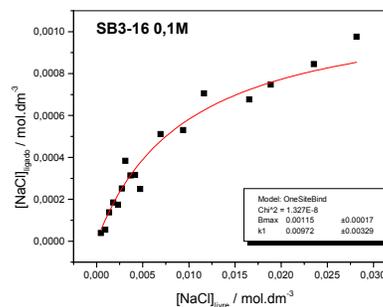
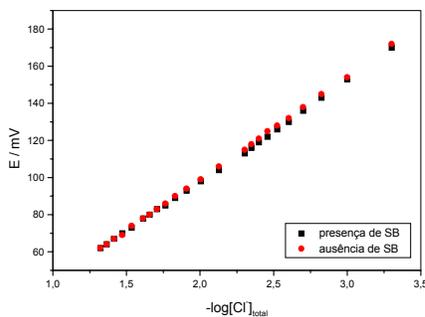
Eletrodo de referência: Calomelano - ISE- Cloreto

Volume inicial = 20 mL

[NaCl] = 1.0 mol.dm<sup>-3</sup>

[SB3-16] = 0.10 mol.dm<sup>-3</sup>

Temperatura = 25 ± 0.1 °C



## 4. Larguras do sinal de RMN

Tabela 18 – Line Widths do  $^{35}\text{Cl}$  e  $^{14}\text{N}$  em 0.095 M de SB3-14 +  $\text{NaClO}_4^a$

$10^2[\text{NaClO}_4] / \text{mol.dm}^{-3}$	LW $^{14}\text{N} / \text{Hz}$	Lw $^{35}\text{Cl} / \text{Hz}$
0	19.2	
0.18	20.6	42.1
0.45	20.7	41.3
0.90	23.1	41.8
1.35	24.5	38.5
1.80	25.8	37.35
3.00	27.6	30.8
4.50	29.6	28.4
9.00	33.7	21.1
18.0	37.9	14.7
30.0	39.3	11.0
45.0	49.2	8.2
55.0	56.0	7.1
63.0	66.7	6.7
75.0	64.2	5.8
90.0	70.7	5.4

<sup>a</sup> dados retirados da referência 41

<sup>b</sup> Solvente  $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:4$

<sup>c</sup> Line Widths do  $^{23}\text{Na}$  e  $^{35}\text{Cl}$  em 0.05M de  $\text{NaClO}_4$  aquoso é 6.5 e 1.44 Hz, respectivamente

Tabela 19 – Line Widths do  $^{14}\text{N}$ ,  $^{35}\text{Cl}$  e  $^{23}\text{Na}$  em 0.055 M de SB3-14 +  $\text{NaClO}_4$

$10^2[\text{NaClO}_4] / \text{mol.dm}^{-3}$	LW $^{14}\text{N} / \text{Hz}$	Lw $^{35}\text{Cl} / \text{Hz}$	LW $^{23}\text{Na} / \text{Hz}$
0	13.1		
0.20	21.9	38.6	7.0
0.50	22.2	36.7	5.7
1.00	24.8	32.2	
2.00	26.4	26.5	6.0
4.00			5.9
5.00	30.6	17.1	
10.0	33.5	12.9	
20.0	37.8	8.1	
50.0	48.6	5.5	
70.0	51.9	4.2	
80.0			6.1
100.0	56.7	3.7	6.2

<sup>a</sup> Solvente  $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:4$

<sup>b</sup> Line Widths do  $^{23}\text{Na}$  e  $^{35}\text{Cl}$  em 0.05M de  $\text{NaClO}_4$  aquoso é 6.5 e 1.44 Hz, respectivamente