

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Franciane Dutra de Souza

EFEITO DA ADIÇÃO DE SAIS NAS PROPRIEDADES FÍSICO-
QUÍMICAS DE MICELAS NORMAIS E REVERSAS FORMADAS
POR SURFACTANTES DIPOLARES IÔNICOS

Dissertação submetida ao Programa de Pós-
graduação em Química da Universidade Federal
de Santa Catarina para a obtenção do Grau de
Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera

Florianópolis
2012

S729e Souza, Franciane Dutra de

Efeito da adição de sais nas propriedades físico-químicas de micelas normais e reversas formadas por surfactantes dipolares iônicos [dissertação] / Franciane Dutra de Souza ; orientador, Faruk José Nome Aguilera.- Florianópolis, SC, 2012.

108 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Sulfobetainas. 3. Micelas. 4. Catálise. I. Nome Aguilera, Faruk José. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

Franciane Dutra de Souza

EFEITO DA ADIÇÃO DE SAIS NAS PROPRIEDADES FÍSICO-
QUÍMICAS DE MICELAS NORMAIS E REVERSAS FORMADAS
POR SURFACTANTES DIPOLARES IÔNICOS

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Química e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 16 de fevereiro de 2012.

Prof. Almir Spinelli, Dr.
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Faruk J. Nome
Aguilera
Orientador
QMC/CFM/UFSC

Prof. Dr. José C. Gesser
QMC/CFM/UFSC

Prof. Dra. Iolanda C. Vieira
QMC/CFM/UFSC

Prof. Dr. Santiago F. Yunes
QMC/CFM/UFSC

Aos meus pais, Elza e Antonio.

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Aos meus pais, Elza e Antonio, por me ensinarem a lutar pelos meus sonhos e pelo apoio constante em todas as etapas da minha vida.

Ao meu irmão Emerson William e aos meus avós pelo apoio concedido.

Ao Professor Faruk Nome, pela orientação e oportunidade concedida.

À Professora Haidi Fiedler pela colaboração com este trabalho.

Aos colegas e amigos dos laboratórios 312 e 203, especialmente ao Bruno por todo o auxílio durante estes dois anos e ao Elder, meu querido IC insolente.

A todos meus amigos que me ajudaram, das mais diversas formas, a concluir este trabalho: Morango, Taís, Gisele, Alex, Michele, Bruno, Elder, Jaque, Pati, Max, Everton, Siara.

Aos membros da banca examinadora por terem aceito o convite.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química da UFSC.

À UFSC, FAPESC, CAPES e ao INCT-Catálise pelo apoio financeiro.

"Daqui a alguns anos você estará mais arrependido pelas coisas que não fez do que pelas que fez. Então solte suas amarras. Afaste-se do porto seguro. Agarre o vento em suas velas. Explore. Sonhe. Descubra."
Mark Twain

RESUMO

Neste trabalho, estudaram-se as interações de cátions com micelas normais de sulfobetaína. A variação do potencial zeta mostrou que a incorporação de cátions pelas micelas é dependente da valência e tamanho das espécies positivas: cátions trivalentes interagem melhor que di- e monovalentes. Também se observou que a valência e o tamanho dos cátions di- e monovalentes influenciam o raio hidrodinâmico da micela, com o primeiro exercendo maior efeito sobre o raio que o último. Também foram estudadas as propriedades de micelas reversas de um surfactante dipolar iônico contendo um anel imidazólio (ImS3-14). Os resultados mostraram que este surfactante forma micelas reversas em clorofórmio somente na presença de soluções salinas de NaClO_4 e NaCl . O anion perclorato que é mais volumoso e menos hidratado que o cloreto interage mais fortemente com a interface aumentando a solubilidade da água em micelas reversas. Cálculos computacionais indicaram a presença de interações entre o anion sulfonato e os hidrogênios aromáticos do surfactante em clorofórmio. O deslocamento dos sinais de RMN ^1H da água e dos hidrogênios aromáticos depende da quantidade de água presente (w_0) nas micelas reversas. Também foi observado que a variação do w_0 altera significativamente o espectro de absorção da água no infravermelho. Reações de hidrólise básica de um diéster de fosfato em micelas reversas foram mais rápidas na presença de perclorato do que de cloreto. Isto é consistente com a observação de que o perclorato aumenta a solubilidade da água nestes sistemas. As micelas reversas de ImS3-14 foram capazes de estabilizar as nanopartículas de paládio mas não se mostraram capazes de estabilizar as de ouro.

Palavras chaves: sulfobetaína, micelas dipolares iônicas, micelas reversas, efeito salino em micelas reversas, catálise em micelas reversas nanopartículas.

ABSTRACT

In this work interactions between cations and sulfobetaine micelles were studied. Variation of zeta potential showed that incorporation of cations by sulfobetaine micelles is dependent on the valence and size of the positive species: trivalent cations interact with micellar interface better than di- and monovalent cations. We also observed that valence and size of di- and monocations influence the hydrodynamic radius of the micelle, with the former contributing to a greater size of the radius than the latter. We also studied the properties of reversed micelles from a surfactant containing a dipolar ionic imidazolium ring (ImS3-14). Results showed that this surfactant forms reversed micelles in chloroform only in presence of aqueous solutions of NaClO₄ and NaCl. Perchlorate anion which is greater in shape and less hydrated than chloride interacts more strongly with micellar interface increasing water solubility in reversed micelles. Computational calculations indicate the presence of interaction between sulfonate anion and the acidic aromatic hydrogen of the surfactant in chloroform. ¹H NMR chemical shifts of water and aromatic hydrogens depend on the amount of water (w_0) incorporated in the reversed micelle. It was also observed that varying w_0 changes significantly the water absorption infrared spectrum. Alkaline hydrolysis reactions of a phosphate diester in reversed micelles were more accelerated in the presence of perchlorate than chloride. This is consistent with the previous observation that perchlorate increases water solubility in such systems. Reversed micelles of ImS3-14 in chloroform were capable of stabilizing palladium nanoparticles but not gold nanoparticles.

Keywords: sulfobetaine, dipolar ionic micelles, reverse micelles, salt effect in reverse micelles, catalysis in reverse micelles, nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de uma micela catiônica.	32
Figura 2. Exemplo de variação de algumas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do surfactante: 1) detergência, 2) pressão osmótica, 3) condutividade e 4) tensão superficial. A faixa tracejada corresponde à CMC.	33
Figura 3. Representação esquemática de uma micela aniônica de acordo com o modelo de Stigter.	34
Figura 4. Representação gráfica da ligação específica de ânions em micelas dipolares iônicas.	36
Figura 5. Gráfico de potencial zeta (ζ_m) em função da concentração de sais: NaF (◆), NaOH (□), NaC ₂ H ₃ O ₂ (★), NaCl (■), NaBr (Δ), NaNO ₃ (▼), NaI (▽), NaBF ₄ (▲), NaC ₇ H ₇ SO ₃ (*), NaSCN (◇), NaClO ₄ (●) e NaPF ₆ (○), na presença de SB3-14 0,05 M e tetraborato de sódio 3,0 x10 ⁻³ M, a 25 °C e pH 9,0.	37
Figura 6. Estrutura do surfactante AOT.	39
Figura 7. Representação esquemática de uma micela reversa.	40
Figura 8. Mudanças estruturais ocorridas nas micelas reversas com a variação da concentração de água e de surfactante. 1) Aumento da concentração de água e crescimento do agregado; 2) aumento proporcional das concentrações de água e surfactante; 3) aumento da concentração de surfactante e diminuição do tamanho do agregado.	41
Figura 9. Estrutura esquemática de uma micela reversa em w_0 alto com destaque para a interface micelar e o <i>core</i> aquoso.	42

Figura 10. Troca de conteúdo micelar com formação de um dímero....	44
Figura 11. a) Cálice de Licurgo. b) Vitral inglês do século XV.....	46
Figura 12. Representação esquemática dos níveis eletrônicos em um complexo mononuclear, uma nanopartícula metálica e no <i>bulk</i> metálico. (ref ⁵⁷).....	47
Figura 13. Representação esquemática da estabilização de nanopartículas: a) estabilização eletrostática; b) estabilização estérica; c) estabilização eletrostérica.....	48
Figura 14. Estabilização eletrostérica por micela normal e micela reversa.	48
Figura 15. Síntese do surfactante ImS3-14: i) alquilação do imidazol com 1-bromotetradecano, seguida da ii) reação do alquil-imidazol com a 1,3-propanosultona.....	55
Figura 16. Reação de hidrólise básica do BDNPP.	59
Figura 17. Representação esquemática da ligação de ânions às micelas dipolares iônicas.....	61
Figura 18. Efeito da adição de (◆) NaClO ₄ no potencial zeta das micelas normais de SB3-14 0,05M; e efeitos da adição de (■) LiCl; (○) CsCl; (●) BeCl ₂ ; (▲) MgCl ₂ ; (□) CaCl ₂ ; (▼) AlCl ₃ ; (◁) LaCl ₃ ; (☆) ErCl ₃ no potencial zeta das micelas normais de SB3-14 0,05 M, na presença de NaClO ₄ 0,020 M e HClO ₄ 0,010 M.....	62
Figura 19. Representação esquemática da ligação de ânions e cátions à micelas dipolares iônicas.	64
Figura 20. Estrutura do surfactante ImS3-14 com destaque para as ligações envolvidas na formação do ângulo diedro formado entre C1-N2-C3-C4.....	67

Figura 21. Variação do ângulo diedral formado entre C1-N2-C3-C4 do surfactante ImS3-14 obtido pelo método B3LYP/6-31+g(d).....	67
Figura 22. Variação da solubilidade máxima de soluções aquosas de (●) NaClO ₄ e (■) NaCl em função da concentração de sal.....	69
Figura 23. Espectros de RMN ¹ H do surfactante ImS3-14 0,05 M com adição de solução de NaClO ₄ 0,20 M em água deuterada.....	70
Figura 24. Deslocamento dos sinais de hidrogênio da água em função do w ₀ para o surfactante ImS3-14 0,05 M em diferentes concentrações de NaClO ₄ : (■) 0,20 M e (▲) 0,35 M.....	71
Figura 25. Posição dos hidrogênios 1, 2 e 3 no anel imidazólio.....	72
Figura 26. Deslocamento dos sinais de hidrogênios do anel imidazólio para o surfactante ImS3-14 0,05 M com a adição de solução de NaClO ₄ 0,32 M: (■) H ₁ ; (▲) H ₂ e (◆) H ₃	72
Figura 27. Deslocamento dos sinais de hidrogênio da água em função do w ₀ para o surfactante ImS3-14 0,05 M com (■) NaClO ₄ 0,20 M e (▼) NaCl 0,30 M.....	73
Figura 28. Dependência de δ _{obs} da H ₂ O em função do w ₀ para (■) ImS3-14 e (★) ImS3-12 0,05 M, na presença de NaClO ₄ 0,2 M.....	73
Figura 29. Espectros de absorção da água no infravermelho em função da adição de solução de NaClO ₄ 0,2 M. Os w ₀ apresentados são, em ordem crescente de absorção: 2,2; 6,6; 11,0; 17,7; 19,8; 22,1; 24,3; 26,5.....	74
Figura 30. Variação da absorção das bandas da água no infravermelho com a variação do w ₀ para adições de solução de NaClO ₄ 0,2 M em (■) 3460 e (►) 1600 cm ⁻¹	75

Figura 31. Variação da absorção da banda da água em 3460 cm^{-1} com o aumento da concentração de NaClO_4 para w_0 13,2.....	76
Figura 32. Espectros de absorção da água no infravermelho em função da adição de NaCl 0,3 M. Os w_0 apresentados são, em ordem crescente de absorção: 2,2; 4,4; 6,6; 7,7; 8,8; 9,9; 11,0; 12,1; 13,2.....	76
Figura 33. Variação da absorção da água em (■) 3460 e (►) 1600 cm^{-1} com a adição de solução de NaCl 0,3 M.....	77
Figura 34. Variação da absorção da banda da água em 3460 cm^{-1} no infravermelho com o aumento da concentração de NaCl para w_0 8,8...	77
Figura 35. A) k_{obs} obtidos para a reação de hidrólise do BDNPP em meio básico na presença de NaClO_4 0,5 M em função da variação do w_0 . B) $\log k_{obs}$ para a hidrólise do BDNPP. (■) 0,32 M NaOH ; (▲) 0,1 M NaOH	78
Figura 36. A) k_{obs} obtidos para a reação de hidrólise do BDNPP em meio básico na presença de NaCl 0,5 M em função da variação do w_0 . B) $\log k_{obs}$ para a hidrólise do BDNPP. (■) 0,32 M NaOH ; (▲) 0,10 M NaOH	78
Figura 37. Nanopartículas de paládio suportadas em micelas reversas de ImS3-14, sintetizadas em w_0 7,0; da esquerda para a direita, 30 min, 6 e 9 dias após a mistura da sal de paládio e o agente redutor.	80
Figura 38. Espectros de absorção UV/Vis das nanopartículas de paládio suportadas em micelas reversas de ImS3-14 em clorofórmio, sintetizadas em w_0 7,0. Em ordem decrescente de absorção, os espectros referem-se a 30 min, 6 e 9 dias após a síntese.....	80

Figura 39. Nanopartículas de ouro suportadas em micelas reversas de ImS3-14, sintetizadas em w_0 4,4; da esquerda para a direita, 30 min, 29 h e 100 h após a síntese. 81

Figura 40. Espectros de absorção UV/Vis das nanopartículas de ouro suportadas em micelas reversas de ImS3-14 em clorofórmio, sintetizadas em w_0 4,4. Em ordem decrescente de absorção, os espectros referem-se aos tempos de 30 min, 6,5 h, 29 h e 100 h após a síntese.... 81

Figura 41. Espectros de absorção UV/Vis das nanopartículas de ouro suportadas em micelas reversas de ImS3-14 em clorofórmio, sintetizadas em w_0 8,8. Em ordem decrescente de absorção, os espectros referem-se aos tempos de 30 min, 6,5 h e 29 h após a síntese. À direita, alteração da coloração das nanopartículas de ouro em micelas reversas, 30 min e 29 h após a síntese. 82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de surfactantes	30
Tabela 2. Dependência do parâmetro de empacotamento com a estrutura do surfactante e tipo de agregado formado.....	31
Tabela 3. Efeito dos ânions sobre o potencial zeta, a constante B, a energia de transferência e a constante de partição dos ânions obtidos por eletroforese capilar.	38
Tabela 4. Variações máximas do potencial zeta, constantes de ligação, energia livre de transferência e coeficiente de partição dos cátions para a adição de cloretos de sais a micelas normais de SB3-14 0,05 M na presença de NaClO ₄ 0,020 M e HClO ₄ 0,010 M.....	63
Tabela 5. Diâmetro hidrodinâmico das micelas normais de SB3-14 0,05 M na presença de NaClO ₄ 0,020 M, HClO ₄ 0,010 M e 0,02 M de sais de cloreto.....	65
Tabela 6. Estruturas otimizadas para o surfactante ImS3-14 e valores de energias obtidos através dos modelos PCM e SMD.....	68

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a	Área seccional da cabeça polar do surfactante
Abs	Absorbância
AOT	Bis-(2-etilexil)sulfosuccinato de sódio
Brij-30	Éter dodecil-(4)-polioxietilênico
BDNPP	Bis-(2,4-dinitrofenil)fosfato de piridínio
$CDCl_3$	Clorofórmio deuterado
CMC	Concentração micelar crítica
CTABr	brometo de cetiltrimetilamônio
D_h	Diâmetro hidrodinâmico
DLS	Espalhamento de luz dinâmico
D_2O	Água deuterada
E	Força do campo elétrico aplicado
EXAFS	Espectroscopia de absorção de Raio-X da estrutura fina
F	Constante de Faraday
ImS3-12	3-(1-dodecil-imidazólio-3-il)propano-1-sulfonato
ImS3-14	3-(1-tetradecil-imidazólio-3-il)propano-1-sulfonato
IV	Infravermelho
kJ	quilojoules
K_L	Constante de Langmuir para ligação entre íons e micela
k_{obs}	Constante de velocidade observada
l	Comprimento da cadeia hidrofóbica do surfactante
LaCFI	Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais
L_{eff}	Comprimento efetivo do capilar eletroforético
M	Molar ($mol.L^{-1}$)
mV	milivolts
N_{ag}	Número de agregação
nm	Nanômetro

P	Parâmetro de empacotamento
$P_{\text{ânion}}$	Coefficiente de partição para os ânions
$P_{\text{cátion}}$	Coefficiente de partição para os cátions
pH	Potencial hidrogeniônico
R	Constante universal dos gases
R_m	Raio da micela normal esférica
RMN	Ressonância magnética nuclear
s	Segundo
SAXS	Espalhamento de Raio-X a baixo ângulo
SB3-12	<i>N</i> -dodecil- <i>N,N</i> -dimetilamônio-1-propanosulfonato
SB3-14	<i>N</i> -tetradecil- <i>N,N</i> -dimetilamônio-1-propanosulfonato
SDS	Dodecilsulfato de sódio
T	Temperatura
t_{app}	Tempo de migração da micela
t_{e0}	Tempo de migração do fluxo eletroosmótico
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
Triton X-100	Éter <i>p</i> -(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenílico de polietilenoglicol
UV/Vis	Região do espectro eletromagnético compreendida desde o ultravioleta até o visível
v	Volume da cauda hidrofóbica do surfactante
XANES	Espectroscopia de absorção de Raio-X da borda de absorção
XRD	Difração de Raio-X
w_0	Moléculas de água por moléculas de surfactante
z	Carga do íon
α	Carga micelar fracional
β	Grau de contra-íons ligados à micela
δ	Deslocamento dos sinais de RMN
ΔG_{tr}^0	Energia livre de transferência de fase

ε	Permissividade relativa do meio
ε_0	Permissividade no vácuo
ζ_m	Potencial zeta para uma determinada concentração de sal
$\zeta_{máx}$	Potencial zeta máximo da micela
η	Viscosidade do meio
κ	Parâmetro de blindagem de Debye-Huckel
μ	Mobilidade eletroforética
μL	Microlitros
Å	Angstroms

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	29
1.1 Surfactantes	29
1.2 A agregação em meio aquoso.....	32
1.2.1 Ligação de íons em micelas dipolares iônicas	34
1.2.2 Ligação de ânions em micelas dipolares iônicas.....	35
1.3 A agregação em solventes apolares.....	39
1.3.1 A água em micelas reversas.....	40
1.3.2 Reações orgânicas na presença de micelas reversas.....	44
1.3.3 Estabilização de nanopartículas por micelas reversas	45
2. OBJETIVOS.....	51
2.1 Objetivos gerais.....	51
2.2 Objetivos específicos.....	51
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1 Equipamentos.....	53
3.2 Reagentes	54
3.3 Síntese dos surfactantes dipolares iônicos 3-(1-alkil-imidazólio-3-il)propano-1-sulfonato.....	55
3.4 Síntese das nanopartículas de Paládio e Ouro suportadas em micelas reversas.....	56
3.5 Eletroforese Capilar.....	57
3.6 Diâmetro hidrodinâmico das micelas normais de SB3-14	58
3.7 Solubilidade de soluções salinas de NaClO ₄ e NaCl.....	58

3.8 Titulações por RMN ^1H	58
3.9 Titulações por infravermelho	59
3.10 Hidrólise Básica do BDNPP	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
4.1 MICELAS NORMAIS DE SB3-14	61
4.1.1 Efeitos da adição de sais em micelas normais de SB3-14	61
4.1.2 Diâmetro hidrodinâmico das micelas de SB3-14.....	64
4.2 MICELAS REVERSAS DE ImS3-14	66
4.2.1 Estruturas dos surfactantes avaliadas por cálculos computacionais	66
4.2.2 Solubilização de soluções de aquosas de NaClO_4 e NaCl em micelas reversas de ImS3-14.....	68
4.2.3 RMN ^1H	70
4.2.4 RMN ^{13}C	74
4.2.5 Infravermelho	74
4.2.6 Hidrólise Básica do BDNPP em micelas reversas	78
4.2.7 Nanopartículas	79
5. CONCLUSÃO.....	83
6. PERSPECTIVAS.....	85
7. REFERÊNCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

1.1 SURFACTANTES

Os surfactantes são moléculas constituídas por uma cabeça polar ou hidrofílica e uma cauda apolar ou hidrofóbica. A cabeça polar pode ser constituída por grupos iônicos ou não-iônicos polares, enquanto que a cauda é constituída por cadeias carbônicas longas. De acordo com a cabeça polar os surfactantes são classificados como: catiônicos, aniônicos, dipolares iônicos e neutros ou não-iônicos. Alguns exemplos podem ser apresentados na Tabela 1.

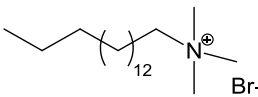
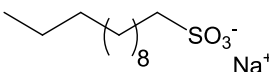
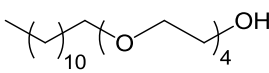
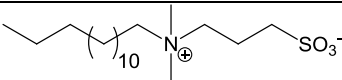
A presença destas duas regiões com diferentes polaridades na mesma molécula faz com que as moléculas de surfactante se adsorvam com facilidade nas interfaces água-óleo, água-ar ou na superfície de sólidos.¹ A adsorção do surfactante nas interfaces reduz a tensão interfacial e/ou superficial, garantindo aos surfactantes características únicas. Essas características os tornam produtos versáteis, apropriados para uma infinidade de aplicações industriais envolvendo lubrificação, emulsificação, detergência, capacidade espumante, molhabilidade, dispersão de fases e solubilização. A maior aplicação dos surfactantes encontra-se na indústria de produtos de limpeza (detergentes, sabões etc), cosméticos, higiene pessoal e na indústria do petróleo.²⁻³

Os surfactantes são amplamente utilizados nas diversas áreas da química devido à sua capacidade de modificar o meio reacional, permitindo a solubilização de espécies insolúveis ou formar um novo ambiente que pode alterar a velocidade e/ou equilíbrio das reações químicas e, em alguns casos, a estereoquímica das reações.³

O tipo de agregado formado pelo surfactante é dependente da sua geometria. A relação entre o espaço ocupado pela cabeça polar e a cauda hidrofóbica e o tipo de agregado formado é dado por um fator de empacotamento P , desenvolvido por Israelachvili e colaboradores em 1976. Este fator P relaciona o volume da cauda hidrofóbica do surfactante, v , o comprimento da cadeia hidrofóbica, l , e área seccional da cabeça polar do surfactante, a , através da equação⁴

$$P = \frac{v}{l.a} \quad (1)$$

Tabela 1. Exemplos de surfactantes

Classificação	Surfactante
Catiônico	 Brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr)
Aniônico	 Dodecilsulfato de sódio (SDS)
Neutro	 Éter dodecil-(4)-polioxietileno (Brij-30)
Dipolar iônico	 N-tetradecil-N,N-dimetilamônio-1-propanosulfonato (SB3-14)

Se a cauda hidrofóbica do surfactante for linear, o volume e comprimento da cauda apolar podem ser obtidos através das equações

$$v = 27,4 + 26,9 \cdot n_c \quad (\text{Å}^3) \quad (2)$$


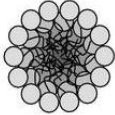

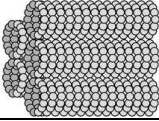

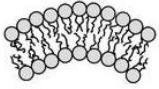

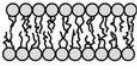

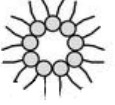
$$l = 1,5 + 1,265 \cdot n_c \quad (\text{Å}) \quad (3)$$

onde n_c refere-se ao número de átomos de carbono na cauda apolar.⁵⁻⁶

Moléculas com valor de P menor que $\frac{1}{3}$ apresentam forte tendência a formar micelas esféricas, enquanto que moléculas com $\frac{1}{3} < P < \frac{1}{2}$ formam estruturas cilíndricas ou em forma de bastão (microemulsões óleo em água). Se $\frac{1}{2} < P < 1$, as moléculas de surfactante formam estruturas lamelares, bicamadas flexíveis ou vesículas e quando os valores de $P \sim 1$ ocorre a formação de bicamadas planas. Se $P > 1$, ocorrerá a formação de micelas reversas ou

microemulsões água em óleo.^{4, 6-7} A relação entre o parâmetro de empacotamento P e a estrutura formada pode ser visualizada na Tabela 2.

Tabela 2. Dependência do parâmetro de empacotamento com a estrutura do surfactante e tipo de agregado formado.

Fator de empacotamento	Estrutura do surfactante	Tipo de agregado	
$P < \frac{1}{3}$		Micelas esféricas	
$\frac{1}{3} < P < \frac{1}{2}$		Micelas cilíndricas	
$\frac{1}{2} < P < 1$		Bicamadas flexíveis ou vesículas	
$P \sim 1$		Bicamadas planas	
$P > 1$		Micelas reversas	

A área da cabeça polar de surfactantes aniônicos é influenciada pela presença de eletrólitos e por mudanças no pH da solução. Em concentrações altas de sal ocorre o aumento da área da cabeça polar e variações no pH influenciam na dissociação do surfactante.⁶

Os diversos tipos de agregados apresentados são formados espontaneamente e possuem propriedades únicas. Esses agregados possuem em comum a característica de apresentar regiões com caráter apolar formada pelas caudas dos surfactantes e regiões polares compostas pelas cabeças hidrofílicas.⁸

1.2 A AGREGAÇÃO EM MEIO AQUOSO

A dissolução de um surfactante em água provoca o surgimento de interações desfavoráveis entre a cauda apolar e o solvente devido à tensão interfacial água-cadeia carbônica. Dessa forma, os monômeros tendem a se adsorver nas interfaces (líquido-vapor, líquido-sólido ou líquido-líquido), reduzindo a energia livre do sistema. Durante este processo, as cadeias carbônicas afastam-se da solução e os grupos hidrofílicos permanecem na interface agregado/solução aquosa.^{3, 9}

Com o aumento da concentração de surfactante e a saturação da interface, os monômeros presentes na solução associam-se em dímeros, trímeros, tetrâmeros etc, atenuando o contato água-cadeia carbônica. O contínuo aumento da concentração de surfactante promove a formação de agregados diminuindo a energia livre do sistema devido à desidratação das cadeias hidrocarbônicas.^{3, 10} Esses agregados são chamados de micelas e as moléculas de surfactante orientam-se de forma que a cauda apolar hidrofóbica está no interior da micela e a cabeça polar em contato com a água (Figura 1).

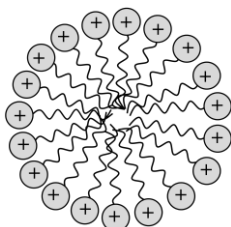


Figura 1. Representação esquemática de uma micela catiônica.

A concentração mínima de surfactante para que ocorra a formação de micelas é denominada de *concentração micelar crítica* (CMC). A formação das micelas ocorre numa faixa estreita de concentrações, na qual podem ser observadas variações bruscas em

propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do surfactante como tensão superficial, pressão osmótica, condutividade, viscosidade etc.^{3, 6, 11} Na Figura 2 observam-se exemplos típicos da variação de propriedades da solução que ocorrem com o aumento da concentração de surfactante.

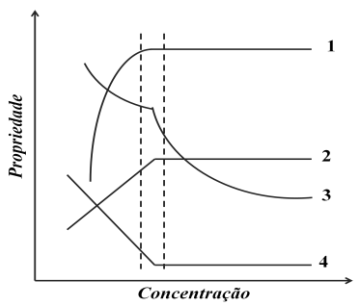


Figura 2. Exemplo de variação de algumas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do surfactante: 1) detergência, 2) pressão osmótica, 3) condutividade e 4) tensão superficial. A faixa tracejada corresponde à CMC.

Entre as técnicas comumente utilizadas para a determinação da CMC pode-se citar: tensão superficial, condutividade elétrica, calor específico, coeficiente de solubilidade, RMN, densidade, viscosidade, pressão osmótica, propriedades óticas e espectroscópicas.⁶

A concentração micelar crítica depende fortemente da estrutura da cabeça polar, sendo que surfactantes dipolares iônicos e neutros possuem tipicamente valores de CMCs menores que anfífilos iônicos similares devido à ausência de repulsão eletrostática formal entre os grupos polares.¹²⁻¹³

A geometria e o tamanho das micelas dependem do *número de agregação micelar* (N_{ag}). Em solução aquosa, agregados esféricos são formados quando o N_{ag} está entre 50 e 100 monômeros.¹⁴

O processo espontâneo de micelização é favorecido pelo aumento da entropia do sistema. O aumento da entropia deve-se à desestruturação da água presente em torno das cadeias carbônicas do surfactante. Esta desestruturação está diretamente relacionada às ligações de hidrogênio que estabilizam a estrutura tridimensional na água.^{6, 14}

O modelo estrutural de micelas normais com maior aceitação foi proposto por Harkins e reforçado por Stigter. Neste modelo, a micela seria composta por três regiões distintas (Figura 3):¹⁵

i) uma região hidrofóbica contendo as caudas dos surfactantes, formando o núcleo da micela;

ii) uma região localizada na superfície da esfera contendo as cabeças polares dos surfactantes, contra-íons e água de hidratação, conhecida também como camada de Stern;

iii) uma região mais externa e difusa contendo os ânions remanescentes que neutralizam a carga superficial da micela, conhecida como dupla camada elétrica ou camada de Gouy-Chapman.

A fração de ocupação da camada de Stern por contra-íons é chamada de β (grau de contra-íons ligados), e pode ser estimada experimentalmente, para micelas iônicas, através da carga micelar fracional α ($\alpha = 1 - \beta$). Para micelas iônicas, α varia entre 0,1 e 0,3 e pode ser considerado insensível a mudanças na concentração de contra-íon. Assim, uma micela iônica é tratada como se fosse saturada de contra-íons. Os contra-íons restantes estão distribuídos na camada de Gouy-Chapman, e sua distribuição é regida por interações eletrostáticas não específicas com a micela.¹⁶⁻¹⁷

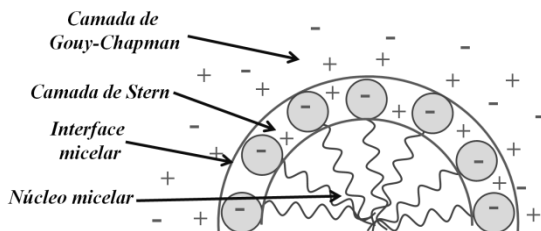


Figura 3. Representação esquemática de uma micela aniônica de acordo com o modelo de Stigter.

1.2.1 Ligação de íons em micelas dipolares iônicas

Micelas dipolares iônicas em solução não apresentam carga formal, embora possuam grupos positivamente e negativamente carregados em uma mesma molécula, nenhum potencial pode ser detectado fora da superfície micelar. Entretanto, quando entram em

contato com íons, adquirem um potencial não nulo devido ao equilíbrio de partição dos íons entre a interface micelar e o meio.¹⁸⁻¹⁹

Politi e colaboradores propuseram um modelo eletrostático fundamentado na linearização de Debye-Hückel para a equação de Poisson-Boltzmann, considerando-se as devidas condições de fronteira. Apesar da simplicidade, o modelo descreve bem as interações de íons com a micela, mas falha em descrever a especificidade da ligação de diferentes cátions e ânions devido ao fato de que todos os íons são tratados como cargas pontuais. Além disso, o modelo ignora a estrutura local da água.²⁰

Okada e colaboradores estudaram a ligação de íons em micelas de sulfobetainas através de experimentos de cromatografia, potenciometria e eletroforese capilar e dois modelos foram propostos para explicar a interação entre íons e micelas. O primeiro modelo considerava a partição de íons e a superfície dipolar iônica foi assumida como planar, simplificando a equação de Poisson-Boltzmann a uma dimensão. O segundo modelo considerava a formação de par iônico entre os ânions e os grupos catiônicos ($-N^+(Me)_2-$) e entre os cátions e os grupos ($-SO_3^-$). Os estudos de Okada e colaboradores mostraram que a ligação de ânions em micelas dipolares iônicas de SB3-12 seguia a ordem da série de Hofmeister, ou seja $ClO_4^- > SCN^- > I^- > Br^- > Cl^-$.¹⁹⁻²⁰

Hofmeister estudou a solubilidade de proteínas na presença de diversos sais.²¹ Ele observou que ânions afetam a solubilidade das proteínas em uma extensão muito maior que cátions e, observou a seguinte ordem: $SO_4^{2-} < HPO_4^{2-} < OH^- < F^- < HCOO^- < CH_3COO^- < Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^- < SCN^- < ClO_4^-$. O mecanismo da série de Hofmeister ainda não está claro, entretanto parece estar relacionado com a propriedade dos ânions de romper e formar ligações de hidrogênio. Outra teoria sugere que as forças de dispersão contribuem significativamente para a série de Hofmeister.²²

1.2.2 Ligação de ânions em micelas dipolares iônicas

A ordem de ligação de ânions monovalentes em micelas derivadas da sulfobetaina SB3-14 (Tabela 1) foi estudada utilizando eletroforese capilar e métodos cinéticos.²³ Foi observado que as micelas dipolares iônicas de sulfobetainas possuem a capacidade de atrair cátions e ânions (Figura 4), adquirindo diferentes características

conforme o meio nos quais estão inseridas. Este fenômeno ficou conhecido como do tipo “camaleão”.

Este estudo mostrou que a ordem de ligação ânion-micela é diretamente proporcional à energia livre de transferência dos ânions da fase aquosa para a fase micelar, ou seja, cada ânion liga-se preferencialmente à interface micelar conforme seu grau de hidratação.

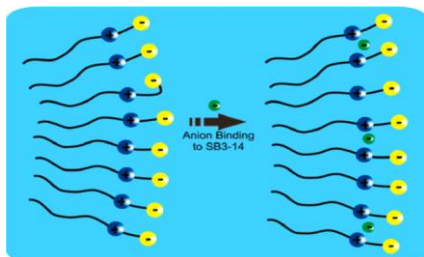


Figura 4. Representação gráfica da ligação específica de ânions em micelas dipolares iônicas.

A Figura 5 mostra os valores de $\zeta_{máx}$ para micelas de sulfobetaina SB3-14, atingidos após a saturação com uma série de ânions, que ocorre em concentração de aproximadamente 0,04 M. O potencial zeta micelar ζ_m para uma determinada concentração de sal adicionado é dado pela equação:

$$\zeta_m = \frac{\zeta_{máx} K_L [\text{ânion}]}{1 + K_L [\text{ânion}]} \quad (5)$$

onde K_L corresponde à constante de associação de Langmuir, a qual descreve adequadamente as mudanças no potencial em função da concentração dos ânions adicionados.¹⁵

A energia de transferência dos ânions presente na solução para a micela (ΔG_{tr}°) está relacionada com o potencial zeta máximo da micela ($\zeta_{máx}$) após atingir a saturação através da expressão:

$$\Delta G_{tr}^\circ = -zF\zeta_{máx} \quad (4)$$

onde z é a carga do íon e F é a constante de Faraday.

O coeficiente de partição para os ânions ($P_{\text{ânion}}$) pode ser obtido a partir da correlação com ΔG_{tr}° pela da equação

$$P_{\text{ânion}} = e^{\Delta G_{tr}^\circ / RT} \quad (6)$$

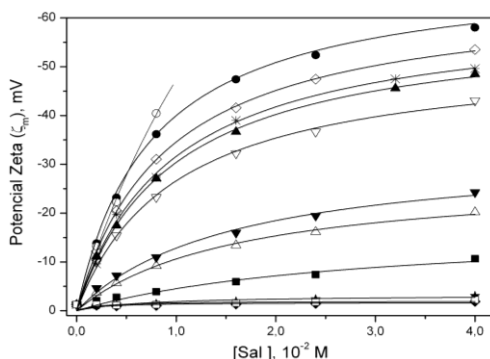


Figura 5. Gráfico de potencial zeta (ζ_m) em função da concentração de sais: NaF (◆), NaOH (□), NaC₂H₃O₂ (★), NaCl (■), NaBr (Δ), NaNO₃ (▼), NaI (▽), NaBF₄ (▲), NaC₇H₇SO₃ (*), NaSCN (◇), NaClO₄ (●) e NaPF₆ (○), na presença de SB3-14 0,05 M e tetraborato de sódio $3,0 \times 10^{-3}$ M, a 25 °C e pH 9,0.

Os valores de energia livre de transferência da fase aquosa para micelas de sulfobetaina e os coeficientes de partição para todos os ânions estudados encontram-se na Tabela 3.

As energias livres de transferências da fase aquosa para a fase micelar e os coeficientes de partição seguem a série de Hofmeister. Ânions volumosos apresentam um efeito mais forte, enquanto que ânions pequenos e hidrofílicos com alta energia de hidratação são fracamente incorporados à pseudo-fase micelar.

Tabela 3. Efeito dos ânions sobre o potencial zeta, a constante B, a energia de transferência e a constante de partição dos ânions obtidos por eletroforese capilar.

Ânion	$\Delta\zeta_{m\acute{a}x}$ (mV)	K_L (M ⁻¹)	ΔG_{tr}° (kJ.mol ⁻¹)	$P_{\acute{a}nion}$
Hexafluorofosfato	-78,1	≈ 150	-12,7	169
Perclorato	-69,8	134	-11,4	97,6
Tiocianato	-64,9	114	-10,6	70,6
Tosilato	-61,5	106	-9,99	56,5
Tetrafluorborato	-59,4	105	-9,65	49,2
Iodeto	-52,7	102	-8,60	31,8
Nitrato	-32,9	64	-5,35	8,7
Brometo	-27,7	62	-4,50	6,2
Cloreto	-17,1	36	-2,78	1,2
Acetato	-3,2		-0,56	1,2
Hidróxido	-2,0		-0,33	1,1
Fluoreto	-1,7		-0,28	1,1

1.3 A AGREGAÇÃO EM SOLVENTES APOLARES

A agregação de moléculas de surfactante não ocorre apenas em solventes aquosos e esse fenômeno já é conhecido há algumas décadas. Em 1948, Arkin e Singleterry relatavam o estudo de micelas em solventes não aquosos usando corantes fluorescentes.²⁴

A principal evidência da existência destes agregados é a habilidade dos surfactantes solubilizarem água em solventes orgânicos apolares ser superior a capacidade de solubilização de água nos solventes puros. Um exemplo é o surfactante Aerosol OT (bis-(2-etilexil)sulfosuccinato de sódio ou AOT) (Figura 6), que quando dissolvido em isoctano pode solubilizar até 60 moléculas de água por molécula de surfactante.²⁵

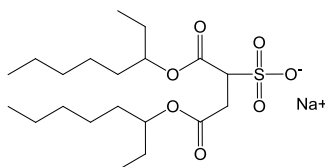


Figura 6. Estrutura do surfactante AOT.

Por possuírem as cadeias carbônicas em contato com o solvente orgânico apolar e a cabeça polar voltada para o interior do agregado, o que corresponde a uma disposição inversa à de micelas normais, os agregados formados em solventes orgânicos apolares são chamados de micelas reversas (Figura 7). As soluções contendo micelas reversas são termodinamicamente estáveis, transparentes e isotrópicas.²⁶ A presença de pequenas quantidades de água é um pré-requisito para a formação de micelas reversas, pois as interações entre a água e cabeça polar do surfactante direcionam a formação das micelas através da formação de ligações de hidrogênio.²⁷⁻²⁸

A formação de micelas em solventes apolares é favorecida pela presença de ligações de hidrogênio entre as cabeças polares do surfactante e a água adicionada e por interações dipolo-dipolo.²⁷⁻²⁹ Isso torna a agregação dependente tanto da constante dielétrica do solvente quanto da polaridade microscópica do agregado. Em solventes orgânicos onde há possibilidade de interação entre o solvente e a cabeça polar do surfactante, a formação de micelas reversas é dificultada, por exemplo, em soluções de surfactantes em alcoóis de cadeia carbônica curta.^{14, 30}

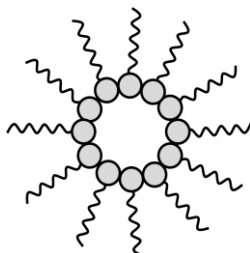


Figura 7. Representação esquemática de uma micela reversa.

Devido ao menor tamanho das micelas reversas, a variação nas propriedades físico-químicas da solução é menos pronunciada durante a agregação. Por exemplo, medidas de tensão superficial usadas para determinar a CMC em soluções aquosas de surfactante, não podem ser utilizadas em sistemas apolares, devido à pequena mudança da tensão superficial nesses sistemas.³¹⁻³² A formação de micelas reversas envolvendo surfactantes e solventes apolares não possuem valores de CMC bem definidos.³³

O número de agregação N_{ag} do surfactante em solventes orgânicos é, em geral, menor que os obtidos em meio aquoso. Isto é devido a natureza dos agregados, já que o *core* micelar é formado pela cabeça polar dos surfactantes que é menor que a cadeia apolar.^{14, 27}

Ao contrário dos sistemas aquosos, a formação de micelas reversas é um processo favorecido por uma significativa diminuição da entalpia, com uma variação de entropia desfavorável à formação de micelas.⁶

1.3.1 A água em micelas reversas

As propriedades dos agregados micelares em solventes apolares dependem da concentração da água solubilizada no interior das micelas reversas, ou mais precisamente, da relação³⁴

$$w_0 = \frac{[H_2O]}{[Surfactante]} \quad (7)$$

A forma e o tamanho dos agregados são diretamente afetados pela variação do w_0 . A Figura 8 resume alguns dos efeitos da variação da concentração de surfactante e água sobre as micelas reversas. Quando as concentrações de surfactante e água são variadas proporcionalmente,

o w_0 permanece constante e aumenta-se o número de micelas presentes no meio (caminho 2). No entanto, o aumento da concentração de água mantendo-se fixa a concentração de surfactante, ocasiona o crescimento do agregado devido ao aumento do w_0 (caminho 1). Por outro lado, se fixarmos a concentração de água e aumentarmos a concentração de surfactante, ocorrerá a formação de um agregado de menor tamanho e uma diminuição do w_0 (caminho 3).³⁵

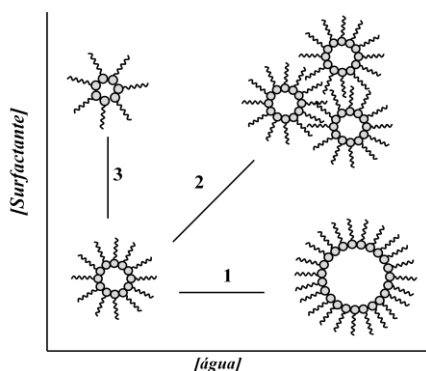


Figura 8. Mudanças estruturais ocorridas nas micelas reversas com a variação da concentração de água e de surfactante. 1) Aumento da concentração de água e crescimento do agregado; 2) aumento proporcional das concentrações de água e surfactante; 3) aumento da concentração de surfactante e diminuição do tamanho do agregado.

As características das moléculas de água presentes nas micelas reversas dependem fortemente do w_0 e da natureza do grupo polar do surfactante. Em valores de w_0 pequenos, a água interage diretamente com a cabeça polar do surfactante e os contra-íons, apresentando alta estruturação.^{27, 34} Com o aumento do w_0 e a completa hidratação do surfactante e dos contra-íons do sistema, a água torna-se livre para formar ligações de hidrogênio e restabelecer a sua estrutura tridimensional.

De acordo com a quantidade de água presente no meio, os agregados formados em solventes apolares podem ser classificados em micelas reversas e microemulsões. Nas micelas reversas, a água adicionada ao sistema está completamente envolvida na hidratação do

surfactante enquanto que nas microemulsões há mais água que o necessário à hidratação e forma-se um *core* aquoso.^{28, 36-37}

A água presente nas micelas reversas pode ocupar duas regiões: uma esfera externa onde a água está associada à cabeça polar do surfactante e aos contra-íons na interface micelar, ou está formando uma camada central com maior mobilidade e propriedades mais parecidas com a da água pura (Figura 9). A segunda camada aparece somente após a completa hidratação do surfactante.³⁷⁻³⁸

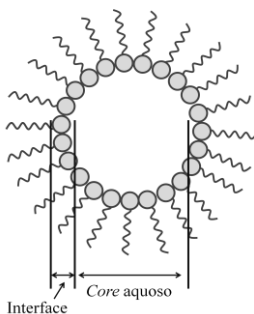


Figura 9. Estrutura esquemática de uma micela reversa em w_0 alto com destaque para a interface micelar e o *core* aquoso.

A água presente na interface micelar possui propriedades diferentes da água em solução, com mobilidade translacional e rotacional restrita, alta viscosidade e baixa polaridade,³⁹ menor número de ligações de hidrogênio e menor constante dielétrica.⁴⁰ Devido a interação com a cabeça polar do surfactante e com os contra-íons presentes, a estrutura das ligações de hidrogênio nesta região apresentam-se alteradas.⁴¹ Por outro lado, a água presente no *core* aquoso apresenta propriedades que se assemelham à água em solução, como o restabelecimento das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água.

As características da interface influenciam as propriedades das micelas reversas. Em particular, a interface determina a troca de solutos durante as colisões e a percolação das micelas. As microp propriedades da interface micelar, como polaridade e viscosidade, tem sido muito estudadas empregando sondas nas quais o comportamento espectroscópico depende das características do meio.²⁷

As maiores diferenças no comportamento da água podem ser observadas em w_0 pequenos, onde as propriedades desta podem ser comparadas as da água presente em sais hidratados ou próxima a interface de membranas biológicas. Com o aumento do w_0 essas diferenças tornam-se menores.

As propriedades espectroscópicas e termodinâmicas da água confinada no interior das micelas reversas podem ser estudadas por diversas técnicas como RMN ^1H ,⁴² absorção no infravermelho³⁸ e UV-Vis,⁴³ espalhamento de luz estático e dinâmico,²⁶ condutividade,⁴⁴ viscosidade,⁴⁵ calorimetria⁴⁶ entre outras. Como as trocas entre a água ligada ao surfactante e a água presente no core micelar são muito rápidas, os espectros de RMN ^1H e infravermelho correspondem a soma da contribuição dos diferentes tipos de água presentes.⁴⁷

Uma das características principais das micelas reversas é o w_0 máximo que pode ser obtido. A quantidade máxima de água que pode ser solubilizada por uma micela é influenciada pela estrutura do surfactante, solvente e presença de aditivos como co-surfactantes (alcoóis lineares com mais de 4 carbonos) e sais dissolvidos.⁴⁸

Os fatores que determinam a quantidade de água máxima que pode ser solubilizada em uma micela reversa são a energia livre do filme interfacial água-óleo e o potencial de atração entre os agregados. O primeiro fator determina o tamanho dos agregados formados, enquanto que o segundo determina a estabilidade dos agregados. A máxima solubilização de água seria atingida quando esses dois fatores fossem minimizados.⁴⁹⁻⁵⁰

A energia livre do filme interfacial é dependente da tensão interfacial água-óleo e da elasticidade de curvatura da interface.⁵⁰ Valores altos de elasticidade de curvatura correspondem a uma interface rígida enquanto que valores baixos correspondem a interfaces fluidas, facilmente deformáveis. A rigidez do filme interfacial é influenciada pelo empacotamento e disposição geométrica dos monômeros e do nível de penetração do solvente na micela reversa.

As micelas reversas não são estruturas rígidas dispersas em um solvente orgânico. Estudos têm demonstrado que as micelas reversas trocam seu conteúdo muito rapidamente. Um exemplo são os estudos com diferentes íons solubilizados e que são trocados com, basicamente, a mesma constante de troca em uma solução de micelas reversas. A constante de troca é independente do tamanho ou da carga do íon

transferido, indicando que o íon desempenha um papel passivo no processo de troca.³⁵

É geralmente aceito que o mecanismo de troca entre as micelas reversas passa por um dímero micelar. Esse dímero é formado devido às forças atrativas entre as micelas reversas e provoca a fusão da camada de surfactante de duas micelas ocorrendo a troca de conteúdo micelar (Figura 10). O processo é reversível e duas micelas novas são formadas a partir do dímero. A constante de troca para o processo é da ordem de $10^6 - 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, indicando que uma colisão em 1000-10000 colisões resultam em fusão e troca de conteúdo.^{33,35}

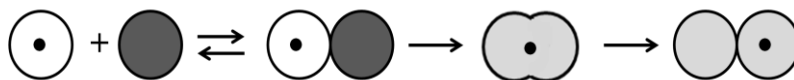


Figura 10. Troca de conteúdo micelar com formação de um dímero.

Devido a este processo de troca existente entre as micelas reversas, diversas reações podem ser processadas no *core* aquoso.⁵¹

1.3.2 Reações orgânicas na presença de micelas reversas

As fases aquosa e orgânica, presentes nas micelas reversas, podem solubilizar preferencialmente as espécies presentes no meio. Substratos com características apolares e hidrofóbicos concentram-se na interface enquanto que compostos polares e hidrofílicos concentram-se preferencialmente no *core* aquoso.

A solubilização dos reagentes na mesma região da micela acelera significativamente a velocidade de reação, enquanto que a localização dos reagentes em diferentes regiões provoca retardos na velocidade de reação. O tamanho da micela reversa pode ser facilmente variado, facilitando a avaliação da influência do sistema micelar sobre as reações orgânicas.

O surfactante pode acelerar a reação atraindo reagentes de carga oposta a cabeça polar do surfactante, situados no *core* aquoso, para a interface ou expulsando reagentes de mesma carga para o *core* aquoso.

A carga do surfactante afeta diretamente a velocidade de reações. Surfactantes catiônicos aceleram reações envolvendo nucleófilos

aniônicos e vice-versa.⁵² Foi observado que os contra-íons dos surfactantes catiônicos podem afetar a velocidade de reação; fato que não é observado para os surfactantes aniônicos.

A velocidade de reação também é afetada pelo w_0 , devido às alterações nas propriedades da água com o aumento da quantidade de água presente no meio.

Micelas reversas são muito utilizadas em reações envolvendo enzimas quando se deseja aumentar a solubilidade dos substratos e/ou produtos hidrofílicos no meio reacional ou realizar reações com um baixo teor de água presente no meio.⁵³

Correa e colaboradores relataram a influência de micelas reversas aniônicas e catiônicas sobre a substituição nucleofílica aromática entre 1-fluoro-2,4-dinitrobenzeno e piperidina. Foi observado que as micelas reversas catiônicas exercem maior efeito catalítico sobre nucleófilos não iônicos que micelas reversas aniônicas.⁵²

Zhil'tsova e colaboradores estudaram a reação de pirimidinofanos com 4-nitrofenil-bis(clorometil)fosfinato em micelas reversas mistas de CTABr e polietileno glicol 600. Os resultados mostraram que o sistema é eficiente na catálise destas reações e que a atividade catalítica das micelas reversas depende da concentração dos surfactantes na solução.⁵⁴

1.3.3 Estabilização de nanopartículas por micelas reversas

Nos últimos anos tem ganhado destaque o uso de materiais nanoparticulados em diversas áreas. Entretanto, a aplicação de nanopartículas sobre a superfície de materiais data de muitos séculos atrás. O cálice de Licurgo (Figura 11.a) feito pelos romanos durante o século IV a.C., é uma peça de vidro recoberta por nanopartículas de prata e ouro que, quando iluminado do exterior apresenta coloração verde enquanto que quando iluminado por dentro, o cálice torna-se vermelho.⁵⁵ As cores dos vitrais ingleses do século XV (Figura 11.b) eram obtidas através da deposição de nanopartículas de ouro, prata e cobre sobre a superfície do vidro.⁵⁶

O estudo de nanopartículas de metais de transição como catalisadores tem recebido ênfase nos últimos anos devido ao fato delas possuírem aspectos peculiares que as distinguem dos colóides tradicionais como:

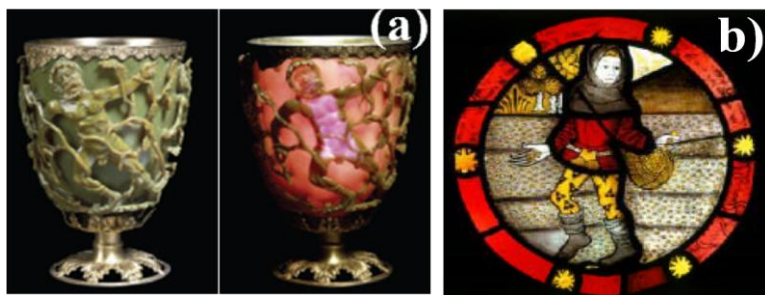


Figura 11. a) Cálice de Licurgo. b) Vitral inglês do século XV.

- diâmetro variando entre 1 e 10 nm;
- são isoláveis e redissolúveis;
- são “solúveis” em solventes orgânicos;
- apresentam composição bem definida;
- apresentam superfícies “limpas”;
- possuem síntese e atividade catalítica reprodutíveis.

A estrutura eletrônica de uma nanopartícula é intermediária entre aquelas dos complexos atômicos mononucleares, que apresentam níveis bem definidos de energia, e dos agregados metálicos “bulk” que apresentam níveis eletrônicos constituídos de bandas alargadas. Com o aumento do número de átomos na nanopartícula, ocorre o crescimento do número de níveis ligantes e antiligantes, diminuindo a diferença de energia entre os níveis eletrônicos (Figura 12).⁵⁷

Nanopartículas de metais de transição podem ser sintetizadas utilizando métodos *top down* (método físico) ou *bottom up* (método químico). No método *top down* ocorre a retirada de partículas do *bulk* metálico através de métodos físicos, como, por exemplo, ablação a laser. No método *bottom up* parte-se do complexo monoatômico alcançando-se estruturas nanométricas. Os precursores mais utilizados são sais metálicos que passam por um processo de redução ou utilizando a decomposição de um complexo organometálico.⁵⁸⁻⁶⁰ Por este método de síntese é possível maior controle do tamanho e forma da nanopartícula.

Se não houver nenhum impedimento, duas nanopartículas pequenas podem se aglomerar, formando um agregado maior e se o processo de aglomeração continuar, pode-se alcançar a estrutura de *bulk* metálico.

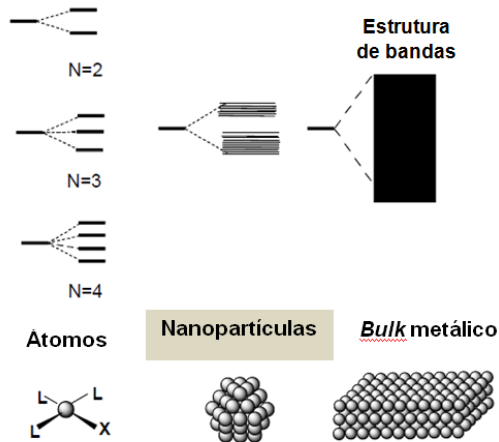


Figura 12. Representação esquemática dos níveis eletrônicos em um complexo mononuclear, uma nanopartícula metálica e no *bulk* metálico. (ref.⁵⁷)

Nanopartículas de metais de transição são estáveis apenas cineticamente, sendo o agregado metálico a forma termodinamicamente mais estável. Dessa forma, faz-se necessário a estabilização das nanopartículas, evitando que ocorra a agregação. Há três tipos de estabilização: eletrostática, estérica e eletrostérica (Figura 13). A estabilização eletrostática é alcançada através da coordenação de espécies aniônicas como haletos, carboxilatos e polioxoânions, que se adsorvem sobre a superfície metálica, juntamente com seus contraíons, gerando uma dupla camada elétrica que afasta as demais nanopartículas por repulsão eletrostática. A estabilização estérica faz uso de polímeros, dendrímeros e cátions alquilamônios, que se adsorvem sobre a superfície metálica criando uma camada protetora, que impede a aproximação das nanopartículas através de efeitos estéricos.⁶¹ Enquanto que a estabilização eletrostática é mais comum em meio aquoso, a estabilização estérica pode ser utilizada também em meio orgânico.⁶²⁻⁶³ A estabilização eletrostérica corresponde a combinação das interações eletrostáticas e estéricas e é originada pela presença de surfactantes aniônicos, onde a cabeça polar carregada promove a formação da dupla camada elétrica enquanto que a cauda lipofílica promove a estabilização estérica.⁶³ Deve-se ressaltar que um bom agente estabilizante deve

prevenir a agregação da nanopartícula, mas não pode impedir a aproximação do substrato, diminuindo a atividade catalítica.

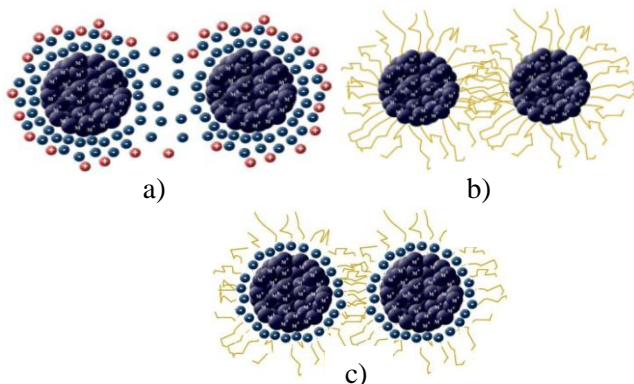


Figura 13. Representação esquemática da estabilização de nanopartículas: a) estabilização eletrostática; b) estabilização estérica; c) estabilização eletrostérica.

A estabilização eletrostérica pode ocorrer através de micelas normais⁶⁴ e micelas reversas.⁶⁵ A estabilização por micelas normais ocorre através da formação de duas camadas de surfactante: uma camada com as cabeças polares em direção a nanopartícula e a outra voltada para o solvente.⁶⁶ Na estabilização por micelas reversas, a nanopartícula é formada no *core* micelar em contato com a cabeça polar do surfactante (Figura 14).

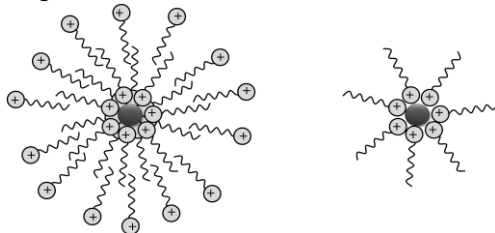


Figura 14. Estabilização eletrostérica por micela normal e micela reversa.

As vantagens do uso de micelas reversas na síntese de nanopartículas são:²⁶

- podem ser sintetizadas nanopartículas pequenas e com maior controle de tamanho;
- as propriedades óticas e químicas das nanopartículas podem ser alteradas pela mudança do surfactante.

A caracterização das nanopartículas pode ser realizada através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM);⁶⁷⁻⁶⁸ difração de Raio-X (XRD);⁶⁹ espalhamento de Raio-X a baixo ângulo (SAXS);⁷⁰ espectroscopia de absorção de Raio-X da borda de absorção (XANES);⁷⁰ espectroscopia de absorção de Raio-X da estrutura fina (EXAFS);⁷¹ entre outros.⁶³ Também podem ser utilizadas sondas químicas, como a piridina para determinar a acidez da nanopartícula.

Cápek relata o uso de micelas reversas e microemulsões na estabilização de nanopartículas de platina, cádmio, paládio, prata, cobre, níquel e ouro. O surfactante mais utilizado na estabilização é o AOT (Figura 6).³³

Calandra e colaboradores descreveram a síntese de nanopartículas de ouro na presença de micelas reversas de AOT em isooctano e de lecitina em cicloexano, com bom controle de tamanho e estabilidade.⁷²

Wu e colaboradores sintetizaram nanopartículas bimetálicas de ouro e paládio na presença de micelas reversas do surfactante AOT em isooctano com uma distribuição de tamanho uniforme em torno de 3 nm.⁷³

Spirin e colaboradores sintetizaram nanopartículas de ouro em micelas reversas de Triton X-100 em hexano e em micelas reversas mistas de Triton X-100/*n*-hexanol em hexano e observaram que as nanopartículas obtidas nas micelas reversas formadas somente pelo surfactante Triton X-100 apresentavam tamanhos menores e maior homogeneidade que as sintetizadas na presença de micelas reversas mistas.

Hoefelmeyer e colaboradores descreveram a síntese de nanopartículas de ródio na presença de micelas reversas de laurato de butilamônio em hexano e obtendo-se nanopartículas com diâmetros menores que 2,9 nm.⁷⁴

Bagwe e Khilar estudaram os efeitos do solvente (*n*-decano, *n*-heptano e cicloexano) e da presença de aditivos (álcool benzílico e sais de cloreto) na síntese de nanopartículas de prata na presença de micelas reversas de AOT.⁷⁵

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

1. Avaliar a interação de cátions com micelas normais do surfactante SB3-14.
2. Analisar a formação de micelas reversas do surfactante dipolar iônico ImS3-14.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i.* Avaliar o efeito de cátions mono, di e trivalentes sobre o potencial zeta na superfície de micelas de SB3-14 e determinar os valores de energia livre de transferência dos cátions para a micela e o coeficiente de partição dos cátions.
- ii.* Determinar o tamanho das micelas de SB3-14 por espalhamento de luz dinâmico.
- iii.* Avaliar a conformação mais estável da molécula do surfactante ImS3-14 através de cálculos computacionais.
- iv.* Avaliar o efeito dos sais NaClO_4 e NaCl sobre a solubilidade máxima de água em solução do surfactante ImS3-14 em clorofórmio.
- v.* Avaliar o efeito da adição de soluções salinas sobre os hidrogênios da água e dos surfactantes ImS3-14 através dos deslocamentos químicos dos sinais de RMN ^1H e sobre as bandas de absorção da água no infravermelho.
- vi.* Avaliar o efeito das micelas reversas (w_0 , concentração de sal) sobre a hidrólise básica do bis-(2,4-dinitrofenil)fosfato de piridínio.
- vii.* Sintetizar nanopartículas de paládio e ouro suportadas em micelas reversas do surfactante ImS3-14 e avaliar a estabilidade das nanopartículas formadas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 EQUIPAMENTOS

Eletroforese Capilar. As medidas de mobilidade eletroforética foram obtidas através de um sistema de eletroforese capilar Agilent Technologies CE^{3D}, equipado com detector de arranjo de diodo e operando a temperatura de 25 °C. O potencial elétrico aplicado foi de 30 kV e as medidas realizadas em colunas capilares de sílica fundida (Polymicro Technologies) de 50 µm de diâmetro interno, 60,0 cm de comprimento e 51,5 cm de comprimento efetivo. O aparelho está equipado com uma estação de trabalho com sistema de aquisição e tratamento de dados HP Chemstation.

Espalhamento de luz dinâmico. O diâmetro hidrodinâmico das micelas foi obtido através de um sistema de espalhamento de luz Brookhaven 90Plus/Bi-MAS com laser operando em 657 nm e ângulo de espalhamento de 90°.

UV/Vis. Os espectros de UV/Vis e as medidas cinéticas foram obtidos em espectrofotômetros HP-8453 e Cary50. O primeiro possui lâmpadas de deutério e tungstênio e é utilizado para acompanhar cinéticas rápidas e o segundo, possui lâmpada de arco de xenônio que permite acompanhar cinéticas mais lentas, pois a incandescência da lâmpada permanece constante em função do tempo. Ambos equipamentos foram acoplados a banhos termostáticos Microquímica, modelo MQBTC99-20, e a microcomputadores, com sistemas de aquisição e tratamento de dados, HP ChemStation versão A.02.05 e Cary WinUV 3.00. Para a obtenção dos espectros de UV/Vis, foram utilizadas cubetas de quartzo com 1,0 cm de caminho ótico e capacidade para 3,0 mL de solução.

RMN. As medidas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram realizadas em um espectrômetro Bruker 100 MHz, operando com detector de ¹H (200 MHz) e ¹³C (50 MHz). Foi utilizado tetrametilsilano (TMS, Cambridge Isotope Laboratories, 99,9 %) como referência interna para as análises de ¹H.

Infravermelho. Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Varian Excalibur 3100 FTIR, na região de 400-4000 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos com uma resolução de 2 cm^{-1} e com 32 varreduras. Para a obtenção dos espectros de IV foi utilizado cela para análise de líquidos equipada com janelas de KBr.

Cálculos Computacionais. Os estudos teóricos da conformação da molécula de ImS3-14 utilizando a teoria do funcional de densidade - B3LYP/6-31+G(d,p) – foram realizados empregando o pacote GAUSSIAN 09 operando em um sistema Linux. Para descrever os efeitos dos solventes foram utilizados os modelos PCM e SMD.

3.2 REAGENTES

Os surfactantes ImS3-12 e ImS3-14 utilizado nos experimentos cinéticos e espectrofotométricos, foram preparados conforme descrito a seguir na seção 3.2. A sulfobetaina SB3-14 procedente da Sigma-Aldrich foi utilizada sem purificação adicional. Os sais NaCl (Synth, 99,0 %) , NaClO₄ (Riedel-deHaën, 99,5 %), LiCl (Riedel-deHaën 99 %), MgCl₂ (Vetec 99 %), BeCl₂ (Aldrich 99 %), CaCl₂ (Vetec 99 %) AlCl₃ (Merck 98 %), LaCl₃ (Aldrich 97 %) e ErCl₃ (Aldrich 97 %) foram desidratados sob baixa pressão em forno de aquecimento e armazenados em dessecador à vácuo, contendo sílica gel. A determinação das concentrações das soluções preparadas com NaOH (Vetec 97 %) e HClO₄ (Aldrich 70 %), foram obtidas por titulações, seguindo metodologia descrita na literatura.⁷⁶ Os sais K₂PdCl₄ (Aldrich 98 %) e AuCl₃ (Aldrich 99%) foram utilizados sem prévia purificação. O clorofórmio utilizado no preparo das soluções foi destilado⁷⁷ e armazenado sobre peneira molecular de 3 Å.

O substrato bis-(2,4-dinitrofenil)fosfato de piridínio – BDNPP – foi obtido por métodos descritos na literatura⁷⁸ e disponibilizado no Laboratório de Catálise e Fenômenos Interficiais - LaCFI.

3.3 SÍNTESE DOS SURFACTANTES DIPOLARES IÔNICOS 3-(1-ALQUIL-IMIDAZÓLIO-3-IL)PROPANO-1-SULFONATO.

Foram sintetizados os surfactantes dipolares iônicos 3-(1-alkilimidazólio-3-il)propano-1-sulfonato, com cadeias alquílicas de 12 e 14 carbonos: ImS3-12 e ImS3-14, respectivamente. A síntese baseou-se no artigo de Tondo e colaboradores⁷⁹ com algumas alterações descritas a seguir.

A síntese foi realizada em duas etapas: i) Alquilação do imidazol com 1-bromotetradecano seguida de: ii) reação do alquilimidazol com 1,3-propanosulfona, conforme Figura 15:

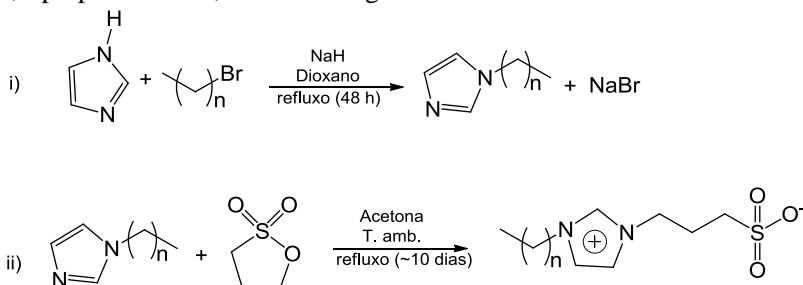


Figura 15. Síntese do surfactante ImS3-14: i) alquilação do imidazol com 1-bromotetradecano, seguida da ii) reação do alquilimidazol com a 1,3-propanosulfona

i) Alquilação do imidazol: Uma solução de imidazol (0,096 mol) em 1,4-dioxano seco (~100 ml) foi adicionada a 150 mL de uma suspensão de hidreto de sódio (0,134 mol). Depois de 2 horas sob refluxo a 90 °C, uma solução de 1-bromotetradecano (0,087 mol) em 1,4-dioxano (~50 mL) foi adicionada gota a gota à solução reacional e a mistura foi deixada sob agitação por 48 horas a 90 °C. Toda a reação foi conduzida sob atmosfera inerte e as transferências de reagentes foram realizadas usando cânulas de aço inox.

ii) Reação dos Alquilimidazóis com a 1,3-propanosulfona: Pesou-se 0,115 mol de 1,3-propanosulfona e dissolveu-se em 100 mL de acetona. Adicionou-se gota a gota (usando uma cânula), a solução de 1,3-propanosulfona sobre a solução contendo o alquilimidazol sob banho de gelo e agitação magnética. Deixou-se a mistura chegar lentamente à temperatura ambiente e esta permaneceu sob agitação por 10 dias. Em seguida filtrou-se o precipitado branco, lavando-o com

acetona diversas vezes. Após a secagem, o produto foi recristalizado em acetona a quente e cristalizado no freezer por 24 h. Filtrou-se novamente o precipitado lavando-o com acetona. O produto obtido foi seco sob vácuo a 50 °C por 8 horas e armazenado em dessecador. Os surfactantes resultantes foram caracterizados por espectroscopia de RMN ¹H.

O surfactante ImS3-14 foi sintetizado seguindo este mesmo procedimento, utilizando-se como reagente na etapa de alquilação o 1-bromododecano.

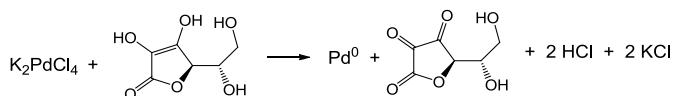
Rendimentos:

- ImS3-12: 62,1%
- ImS3-14: 65,7 %

3.4 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO E OURO SUPORTADAS EM MICELAS REVERSAS

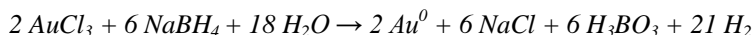
As nanopartículas de paládio e ouro foram obtidas pela redução dos sais K₂PdCl₄ e AuCl₃ na presença de micelas reversas do surfactante ImS3-14.

Nanopartículas de paládio. Preparou-se uma solução do surfactante com o sal precursor pela adição de uma alíquota de uma solução aquosa de K₂PdCl₄ 0,2 M a 2 mL de uma solução de ImS3-14 0,05 M, atingindo-se o w₀ desejado. A solução do agente redutor foi preparada pela adição de uma alíquota (volume igual ao da solução do sal precursor) de uma solução de ascorbato de sódio 2,0 M a 2 mL de uma solução de ImS3-14 0,05 M. Misturaram-se rapidamente as duas soluções e observou-se a mudança de coloração das soluções. A reação de redução do K₂PdCl₄ está representada abaixo.



Nanopartículas de Ouro: Preparou-se uma solução do sal precursor pela adição de uma alíquota de uma solução aquosa de AuCl₃ 0,2 M a 2 mL de uma solução de ImS3-14 0,05 M, atingindo-se o w₀ desejado. A solução do agente redutor foi preparada pela adição de uma

alíquota (volume igual a da solução do sal precursor) de uma solução de NaBH₄ 2,0 M (preparada no momento do uso) a 2 mL de uma solução de ImS3-14 0,05 M. Misturaram-se rapidamente as duas soluções e observou-se a mudança de coloração das soluções. A reação de redução do AuCl₃ está apresentada abaixo.



3.5 ELETROFORESE CAPILAR

A distribuição dos cátions entre a fase aquosa e a fase micelar foi monitorada por eletroforese capilar.⁸⁰ Antes de iniciar os experimentos, o capilar foi acondicionado em solução de NaOH 1,0 M (5 min.), em água deionizada (5 min.) e em solução eletrolítica (10 min.), com o intuito de extrair possíveis impurezas e ativar os grupos silanóis na parede interna do capilar. Também entre as injeções, o capilar foi reconicionado sob um fluxo de uma solução de tetraborato de sódio 3,0 x 10⁻⁵ M (2 min). As amostras foram preparadas em frascos de 1,0 mL, contendo SB3-14 0,01 M, perclorato de sódio 0,02 M, ácido perclórico 0,001 M, pireno 1,0 x 10⁻⁶ M, acetona 0,1% e diferentes concentrações de sais de cloreto (0,0 a 3,0 x 10⁻² M) e introduzidas no capilar a 25 °C, por injeção hidrodinâmica sob pressão de 50 mbar/5 s. Foi utilizado ácido perclórico para prevenir efeitos de pH no fluxo eletrosmótico, pois em valores de pH mais altos os grupos Si-O⁻ afetam o fluxo eletrosmótico. As medidas de mobilidade foram determinadas através do acompanhamento da migração do pireno e da acetona, que são utilizados como marcadores para as micelas e para o fluxo eletrosmótico, respectivamente.

A mobilidade eletroforética das micelas (μ , m².V⁻¹.s⁻¹) foi calculada através da equação

$$\mu = \frac{L_{eff}}{E} \left(\frac{1}{t_{app}} - \frac{1}{t_{e0}} \right) \quad (8)$$

onde E é a força do campo elétrico aplicado (V.m⁻¹), L_{eff} é comprimento efetivo do capilar, t_{app} e t_{e0} são o tempo de migração experimental e de migração da micela, respectivamente.²³ Quando o potencial zeta (ζ_m) não é muito alto ($\zeta_m < 100\text{mV}$), a equação de Henry relaciona o potencial zeta da micela com a mobilidade

$$\zeta_m = \frac{\mu\eta}{\epsilon_0\epsilon_f(\kappa R_m)} \quad (9)$$

onde η é a viscosidade do meio, $f(\kappa R_m)$ corresponde a função de Henry, κ o parâmetro de blindagem de Debye-Hückel, R_m é o raio de uma micela dipolar iônica esférica, ϵ_0 e ϵ correspondem a permissividade do vácuo e permissividade do solvente. O raio, R_m , reportado para micelas dipolares iônicas de SB3-14 é 26 \AA ^{20, 80} e $f(\kappa R_m)$ é $0,73$.⁸⁰ A suposição de que o raio micelar não é alterado com a adição de sal está de acordo com os números de agregação obtidos por supressão de fluorescência, para SB3-14 0,05 M, que mostraram que o N_{ag} variam entre 61 ± 2 na presença de 0,05 M de NaCl, NaClO₄ e NaOTos.⁸⁰⁻⁸¹

3.6 DIÂMETRO HIDRODINÂMICO DAS MICELAS NORMAIS DE SB3-14

O diâmetro hidrodinâmico das micelas normais de SB3-14 0,05 M foram determinadas na presença de NaClO₄ 0,20 M e HClO₄ 0,010 M e 0,2 M de sais de cloreto, a 25 °C. As soluções foram filtradas em filtro de PVDF 0,20 μm antes das análises.

3.7 SOLUBILIDADE DE SOLUÇÕES SALINAS DE NaClO₄ E NaCl

A variação da solubilidade da água na presença dos sais NaClO₄ e NaCl foi acompanhada por UV/Vis. Foram adicionados 3 mL da solução do surfactante ImS3-14 0,05 M em CHCl₃ a uma cubeta de quartzo e adicionou-se alíquotas de 5 μL de solução salina. A adição continuou sendo realizada até ocorrer variações da linha base. As medidas foram realizadas a 25 °C.

3.8 TITULAÇÕES POR RMN ¹H

O deslocamento dos sinais de ¹H da água e dos hidrogênios do anel imidazólio em função da adição de água foi acompanhado por RMN ¹H. As soluções dos surfactantes ImS3-12 e ImS3-14 0,05M foram preparadas em CDCl₃ e foram realizadas medidas na presença de alíquotas de soluções salinas de NaClO₄ (0,2 e 0,35 M) e NaCl (0,3 M) preparadas em D₂O.

3.9 TITULAÇÕES POR INFRAVERMELHO

A variação das bandas de absorção da água em função do volume de água adicionado foi acompanhada por espectroscopia de absorção no Infravermelho. A solução do surfactante ImS3-14 0,05M foi preparada em CHCl_3 e realizou-se a adição de alíquotas de soluções salinas de NaClO_4 e NaCl em diversas concentrações.

3.10 HIDRÓLISE BÁSICA DO BDNPP

A hidrólise básica do BDNPP na presença de micelas reversas do surfactante ImS3-14 em clorofórmio, foi acompanhada por espectrometria de UV/Vis monitorando-se a formação do 2,4-dinitrofenol (Figura 16),⁷⁸ no comprimento de onda de 363 nm. Para cada corrida cinética foram adicionados a uma cubeta de quartzo, 2 mL de solução do surfactante ImS3-14 0,05 M e alíquotas de solução salina com NaOH , à temperatura de 25°C. As reações foram iniciadas pela adição de 10 μL de uma solução estoque do substrato BDNPP ($4,0 \times 10^{-3}$ M) em acetonitrila de grau espectroscópico (Tedia, 99,99%), de modo que a concentração inicial do BDNPP na cubeta foi de aproximadamente $2,0 \times 10^{-5}$ M.

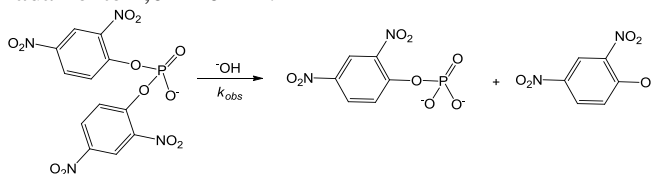


Figura 16. Reação de hidrólise básica do BDNPP.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MICELAS NORMAIS DE SB3-14

4.1.1 Efeitos da adição de sais em micelas normais de SB3-14

A interação entre uma série de cátions e micelas normais de SB3-14 em função da concentração de sal adicionado foi avaliada através de estudos de eletroforese capilar. Como resultados anteriores mostraram que o cátion Na^+ compete fracamente com H_3O^+ na ligação às micelas dipolares iônicas, os efeitos no potencial zeta devido a adição de NaCl foram desconsiderados.⁸² Além disso, estudos avaliando a ligação de ânions em micelas de SB3-14 mostraram que ânions ClO_4^- ligam-se muito mais fortemente às micelas que o ânion Cl^- .²³ Um esquema da ligação de ânions às micelas dipolares iônicas pode ser observado na Figura 17.

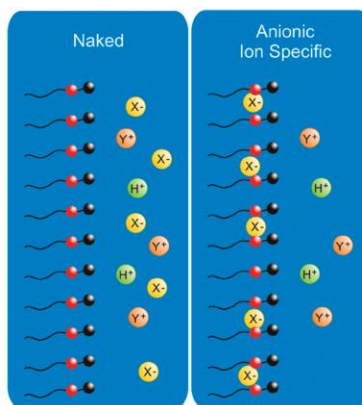


Figura 17. Representação esquemática da ligação de ânions às micelas dipolares iônicas.

Estudos de eletroforese capilar mostraram que micelas de SB3-14 na presença de NaClO_4 possuem potenciais zeta negativos.²³ A adição de sais de cloreto de diferentes cátions sobre uma solução contendo 0,05 M de SB3-14 e 0,02 M de NaClO_4 , provoca a neutralização da carga negativa na superfície micelar, ocasionando um aumento no potencial zeta das micelas de SB3-14,⁸³ como pode ser observado na Figura 19.

Esta diminuição está mais relacionada à incorporação e valência dos cátions do que ao aumento da concentração de Cl^- no meio. Deve-se ressaltar que as micelas permanecem aniônicas e com potencial zeta negativo durante todo o experimento devido a presença de NaClO_4 na solução.

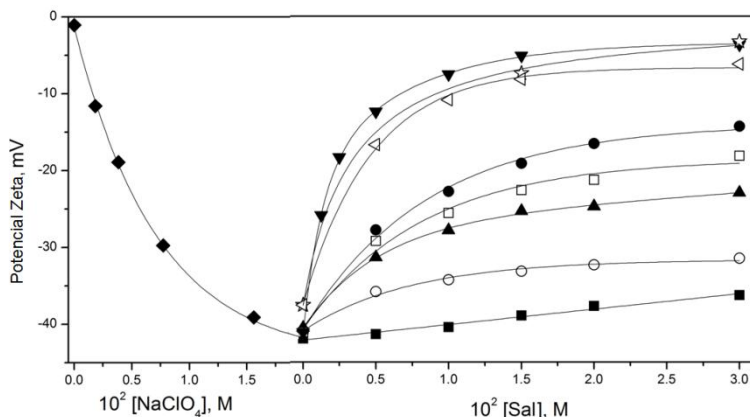


Figura 18. Efeito da adição de (◆) NaClO_4 no potencial zeta das micelas normais de SB3-14 0,05M; e efeitos da adição de (■) LiCl ; (○) CsCl ; (●) BeCl_2 ; (▲) MgCl_2 ; (□) CaCl_2 ; (▼) AlCl_3 ; (◁) LaCl_3 ; (☆) ErCl_3 no potencial zeta das micelas normais de SB3-14 0,05 M, na presença de NaClO_4 0,020 M e HClO_4 0,010 M.

Os maiores efeitos no potencial zeta foram observados para os cátions trivalentes, seguido dos divalentes. Os cátions monovalentes apresentaram pequeno efeito devido à fraca interação destes com a micela.

A dependência entre o potencial zeta das micelas de SB3-14 e a concentração do sal adicionado é descrita pela equação 10:

$$\zeta_{m,obs} - \zeta_{m,0} = \frac{\Delta\zeta_{m\acute{a}x}K_L[M^{n+}]}{1 + K_L[M^{n+}]} \quad (10)$$

onde $\zeta_{m,0}$ é o termo ânion-específico devido a adição inicial de NaClO_4 0,020 M e HClO_4 0,010 M e equivale a -41 mV, $\Delta\zeta_{m\acute{a}x}$ é a variação máxima observada no potencial zeta para um dado cátion e K_L corresponde a constante de ligação do cátion à micela de SB3-14 e descreve a dependência do aumento do potencial zeta em função da

concentração de sal adicionada $[M^{n+}]$. Devido o valor da CMC da sulfobetaína SB3-14 ser muito baixa ($2,2 \times 10^{-4}$ M), os efeitos da adição de eletrólitos na CMC não foram considerados. Os valores de $\Delta\zeta_{máx}$ podem ser relacionados à energia livre de transferência de fase ΔG_{tr}° e ao coeficiente de partição através das equações 4 e 6, respectivamente. Os valores obtidos de $\Delta\zeta_{máx}$, K_L , ΔG_{tr}° e $P_{cátion}$ para a interação de cátions com micelas de SB3-14 estão apresentados na Tabela 4.

Os valores das energias livres de transferência de cátions da água para micelas dipolares iônicas estão correlacionadas com as energias livres de hidratação dos cátions, logo o efeito do cátion é dependente da natureza da camada de hidratação iônica. Este fato está de acordo com o efeito das interações dos ânions com micelas dipolares iônicas de SB3-14, onde a ligação de ânions é muito mais forte para íons fracamente hidratados do que para aqueles com forte camada de hidratação.⁸³ Um esquema da ligação de ânions e, posteriormente, de cátions à micelas dipolares iônicas está apresentado na Figura 19.

Tabela 4. Variações máximas do potencial zeta, constantes de ligação, energia livre de transferência e coeficiente de partição dos cátions para a adição de cloretos de sais a micelas normais de SB3-14 0,05 M na presença de NaClO₄ 0,020 M e HClO₄ 0,010 M.

Cátion	$\Delta\zeta_{máx}$ (mV)	K_L (M ⁻¹)	ΔG_{tr}° (kJ.mol ⁻¹)	$P_{cátion}$
Li ⁺	-4,0	36,8	-0,39	1,17
Cs ⁺	-8,0	143,5	-0,77	1,36
Be ²⁺	-24,2	118,2	-9,32	43,1
Mg ²⁺	-14,7	127,7	-5,68	9,90
Ca ²⁺	-19,7	129,3	-7,60	21,50
La ³⁺	-22,3	305,6	-19,4	2520
Er ³⁺	-24,4	290,6	-21,1	5005
Al ³⁺	-28,5	494,1	-24,7	21400

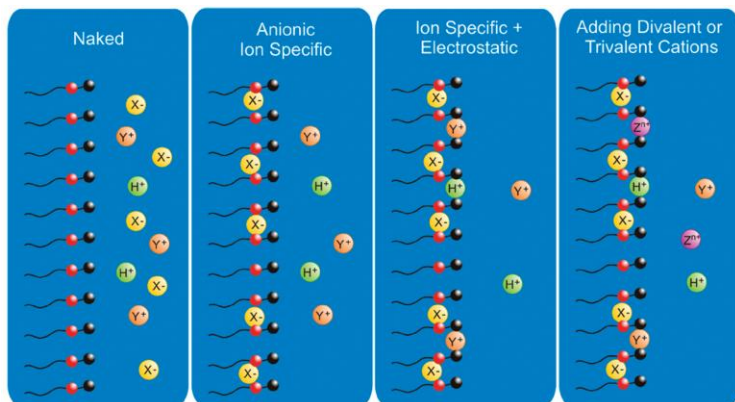


Figura 19. Representação esquemática da ligação de ânions e cátions à micelas dipolares iônicas.

No entanto, os valores de potencial zeta ou coeficiente de partição dos cátions não segue a ordem esperada, pois o Be^{2+} apresenta valores maiores que o Mg^{2+} e Ca^{2+} , indicando que as micelas de sulfobetainas fornecem um meio favorável à associação de Be^{2+} e seus sais. Este efeito anômalo deve ser estudado em detalhe.

4.1.2 Diâmetro hidrodinâmico das micelas de SB3-14

Os diâmetros hidrodinâmicos obtidos para as micelas dipolares iônicas de SB3-14 na presença de cátions mono e divalentes estão apresentados na Tabela 5. Os tamanhos obtidos são indicativos da presença de pequenos agregados esféricos com raio hidrodinâmico em torno de 2,4 nm, condizente com o comprimento de um monômero de SB3-14 de 2,6 nm.^{20, 80} Os metais alcalinos terrosos mostraram um aumento de 31 % no valor do diâmetro hidrodinâmico, indícios de que a diminuição⁸³ do potencial de superfície promove o crescimento da micela.

Tabela 5. Diâmetro hidrodinâmico das micelas normais de SB3-14 0,05 M na presença de NaClO_4 0,020 M, HClO_4 0,010 M e 0,02 M de sais de cloreto.

Cátions	D_h (nm)
Li^+ , Na^+ , K^+	$4,8 \pm 0,5$
Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}	$6,3 \pm 0,4$

4.2 MICELAS REVERSAS DE IMS3-14

Micelas reversas são formadas pela dissolução do surfactante em um solvente apolar na presença de pequenas quantidades de água. Os solventes mais utilizados para a formação de micelas reversas são hexano, isooctano, cicloexano e clorofórmio. O surfactante ImS3-14 mostrou-se solúvel apenas em clorofórmio. A solução de surfactante em clorofórmio não foi capaz de solubilizar água pura, somente soluções salinas. Por isso, em todos os estudos envolvendo micelas reversas foram adicionadas soluções salinas à solução do surfactante em clorofórmio.

A seguir, é apresentada uma análise detalhada da formação de micelas reversas em soluções dos surfactantes ImS3-14 em clorofórmio. Foram realizados experimentos para quantificar a solubilidade da água em micelas reversas, bem como a influência do w_0 nos sinais de RMN ^1H e ^{13}C e na absorção da água no infravermelho. Também estudou-se a influência de micelas reversas em reações de hidrólise e na estabilização de nanopartículas metálicas.

4.2.1 Estruturas dos surfactantes avaliadas por cálculos computacionais

A variação do ângulo diedral formado entre C1-N2-C3-C4 (Figura 20) desde -90° a $+90^\circ$ (Figura 21) mostrou que a estrutura mais estável corresponde ao ângulo diedral de -90° ou 90° .

A partir das estruturas de menor energia, foi realizada a otimização das mesmas em água e em clorofórmio usando os modelos PCM e SMD para descrever o efeito do solvente. A Tabela 6 apresenta as estruturas otimizadas do surfactante ImS3-14 em água e em clorofórmio e os valores de energia obtidos (em Hartree). A formação de sal intramolecular é favorecida pela proximidade das cargas na estrutura e pela maior acidez do hidrogênio ligado ao C1.

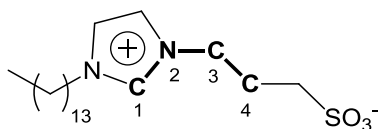


Figura 20. Estrutura do surfactante ImS3-14 com destaque para as ligações envolvidas na formação do ângulo diedro formado entre C1-N2-C3-C4.

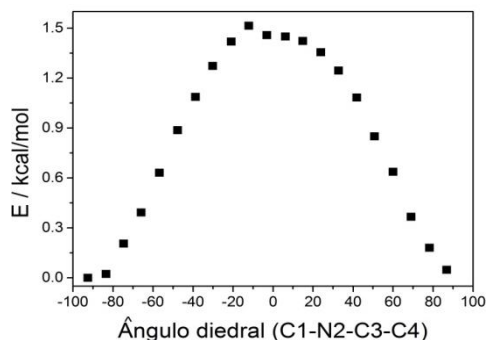

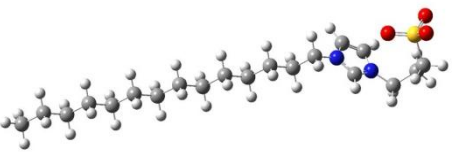
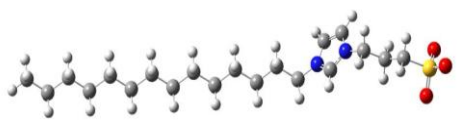
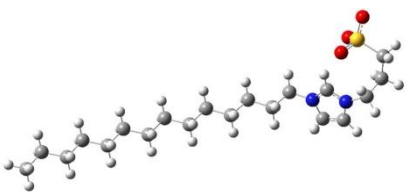


Figura 21. Variação do ângulo diedral formado entre C1-N2-C3-C4 do surfactante ImS3-14 obtido pelo método B3LYP/6-31+g(d).

Analisando-se as energias obtidas para as estruturas otimizadas observa-se que a formação de sal intramolecular em água não é favorecida, sendo a estrutura linear 5,77 kcal/mol mais estável que a estrutura com formação de sal interno. Por outro lado, em clorofórmio a formação de sal intramolecular é favorecida, sendo esta 2,01 kcal/mol mais estável que a estrutura linear.

A maior estabilidade obtida pela molécula de ImS3-14 através formação do sal intramolecular pode explicar a necessidade da adição de soluções salinas para a formação de micelas reversas. É necessária a adição de ânions que interajam com o anel imidazólio para quebrar a ligação de hidrogênio formada entre este e o grupo sulfonato.

Tabela 6. Estruturas otimizadas para o surfactante ImS3-14 e valores de energias obtidos através dos modelos PCM e SMD.

Solvente	Estrutura	Energia (Hartree)
Água	 Linear	-1518,4473
	 Sal intramolecular	-1518,4381
Clorofórmio	 Linear	-1518,4160
	 Sal intramolecular	-1518,4192

4.2.2 Solubilização de soluções de aquosas de NaClO₄ e NaCl em micelas reversas de ImS3-14

A adição de sais aumenta a solubilidade da água em micelas reversas alterando a estrutura do agregado micelar. Com o aumento da

concentração de sal, a solubilidade da água aumenta até atingir um valor máximo, a partir do qual a solubilidade diminui, como pode ser observado na Figura 22. A adição de sais é responsável pela redução da repulsão eletrostática entre os grupos iônicos do surfactante e por tornar o filme interfacial mais rígido e estável, aumentando a capacidade de solubilização de água. O aumento da rigidez decorre da diminuição da espessura da dupla camada elétrica formada no interior da micela que gera um aumento da curvatura natural côncava da monocamada de surfactante. No entanto, o aumento da concentração das soluções salinas torna a interface micelar muito rígida, diminuindo a capacidade de uma micela solubilizar água.^{50, 85-86}

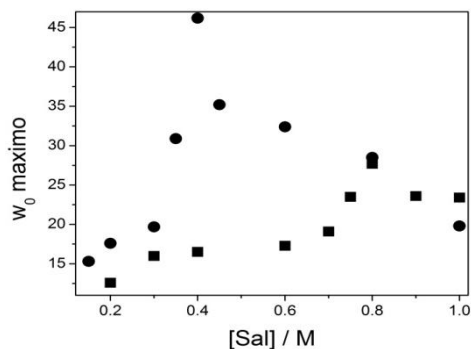


Figura 22. Variação da solubilidade máxima de soluções aquosas de (●) NaClO₄ e (■) NaCl em função da concentração de sal.

As diferenças observadas nos valores de w₀ máximo obtidos para NaClO₄ e NaCl podem ser explicadas pela diferença de hidratação dos ânions ClO₄⁻ e Cl⁻. A maior hidratação do íon Cl⁻ em relação ao íon ClO₄⁻ dificulta sua aproximação da interface micelar e sua ligação à cabeça do surfactante.

Os surfactantes ImS3-14 e ImS3-12 mostraram-se eficientes na solubilização de alíquotas de água em clorofórmio, indicando que ocorre a formação de micelas reversas na solução. No entanto, não há formação de micelas reversas quando se utiliza água pura, somente quando se faz uso de soluções aquosas de sais como NaCl e NaClO₄.

4.2.3 RMN ^1H

4.2.3.1 ImS3-14

Os espectros de RMN ^1H do surfactante e da água em função da adição de solução aquosa de NaClO_4 0,20 M estão apresentados na Figura 23. É possível observar o deslocamento de alguns sinais com o aumento da concentração de água na micela reversa.

Uma análise mais detalhada pode ser realizada analisando a Figura 24, que apresenta o deslocamento dos prótons da água com o aumento do w_0 . Os sinais de hidrogênio refletem as propriedades locais da água. Em w_0 pequenos, os deslocamentos químicos dos sinais apresentam valores muito menores que a água em solução ($\delta_{\text{H}_2\text{O}} \sim 4,8$ ppm), indicando mudanças na estrutura tridimensional da água com fracas ligações de hidrogênio, sendo as interações entre água-cabeça polar do surfactante mais importantes que as interações entre as moléculas de água.⁸⁷ Aumentando a concentração da água observa-se um deslocamento do sinal de hidrogênio para campo mais alto, até alcançar um deslocamento químico equivalente ao da água normal em solução.

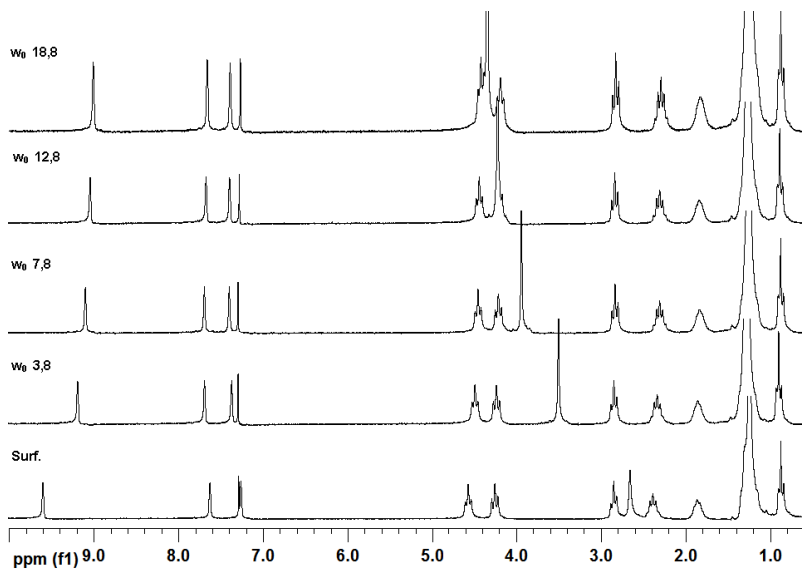


Figura 23. Espectros de RMN ^1H do surfactante ImS3-14 0,05 M com adição de solução de NaClO_4 0,20 M em água deuterada.

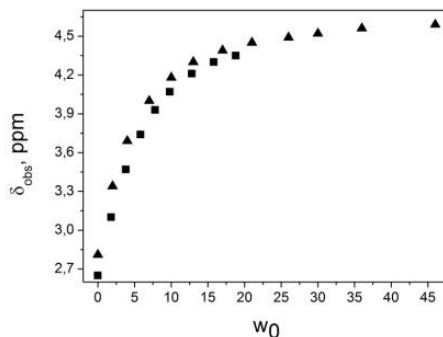


Figura 24. Deslocamento dos sinais de hidrogênio da água em função do w_0 para o surfactante ImS3-14 0,05 M em diferentes concentrações de NaClO_4 : (■) 0,20 M e (▲) 0,35 M.

Em valores de w_0 pequenos, a água está envolvida na hidratação da cabeça polar do surfactante e dos íons presentes no meio. Entretanto, com o aumento da quantidade de água e a completa hidratação do surfactante e íons presentes, a água torna-se livre para formar ligações de hidrogênio entre si, resultando no deslocamento do sinal de hidrogênio para campos maiores.⁸⁸ O deslocamento dos sinais para campos maiores sugerem que com o aumento do w_0 , as propriedades da água presente nas micelas reversas aproximam-se das propriedades da água normal em solução.

O aumento da concentração de NaClO_4 ocasionou uma pequena alteração no deslocamento químico dos hidrogênios indicando que as interações mais importantes, principalmente em w_0 pequenos, são entre a água e a cabeça polar do surfactante.

Observou-se também que os sinais dos hidrogênios do anel imidazólio (Figura 25) deslocam-se com a variação do w_0 , como pode ser observado na Figura 26. Como a água penetra na interface e interage diretamente com a cabeça do surfactante, pode ocorrer a formação de ligações de hidrogênio entre a água e o anel imidazólio, alterando significativamente o ambiente em torno desses prótons.

Alterações menos pronunciadas foram observadas para os hidrogênios da cadeia metilênica localizada entre o grupo sulfonato e o anel imidazólio, indicando que estes hidrogênios também estão

localizados num ambiente que sofre influência da quantidade de água presente.

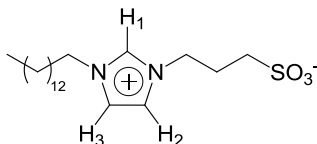


Figura 25. Posição dos hidrogênios 1, 2 e 3 no anel imidazólio.

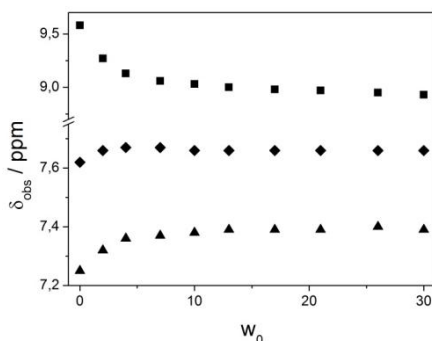


Figura 26. Deslocamento dos sinais de hidrogênios do anel imidazólio para o surfactante ImS3-14 0,05 M com a adição de solução de NaClO_4 0,32 M: (■) H_1 ; (▲) H_2 e (◆) H_3 .

O deslocamento químico dos hidrogênios da água é fracamente afetado pela alteração do sal NaClO_4 por NaCl , Figura 27, confirmando que as interações predominantes, em w_0 pequenos, são entre as moléculas de água e a cabeça polar do surfactante. Os deslocamentos químicos dos hidrogênios do anel imidazólio com a adição de solução aquosa de NaCl apresentaram valores muito próximos aos apresentados na Figura 24.

Observa-se que a partir do w_0 10, os deslocamentos químicos correspondentes aos sinais da água apresentam um perfil de saturação, onde o aumento do volume de solução aquosa adicionada altera levemente os deslocamentos químicos. Este perfil de saturação está relacionado à formação de *core* aquoso, com restabelecimento da estrutura tridimensional da água.

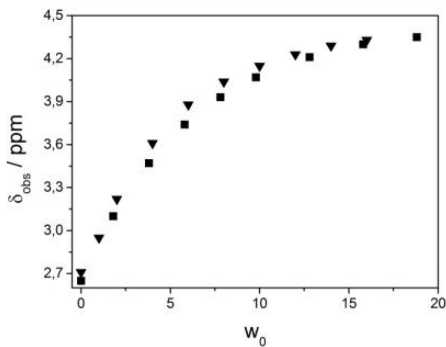


Figura 27. Deslocamento dos sinais de hidrogênio da água em função do w_0 para o surfactante ImS3-14 0,05 M com (■) NaClO_4 0,20 M e (▼) NaCl 0,30 M.

4.2.3.2 ImS3-12

O deslocamento químico dos hidrogênios da água na presença de micelas reversas do surfactante ImS3-12 (cadeia alquílica contendo 12 carbonos) apresentaram valores aproximadamente iguais aos obtidos para o surfactante ImS3-14, Figura 28, indicando que a alteração do tamanho da cadeia alquílica não interfere na interação entre as moléculas de água e o surfactante. Os hidrogênios do anel imidazólio apresentaram comportamento semelhante ao obtido para o surfactante ImS3-14, conforme apresentado na Figura 24.

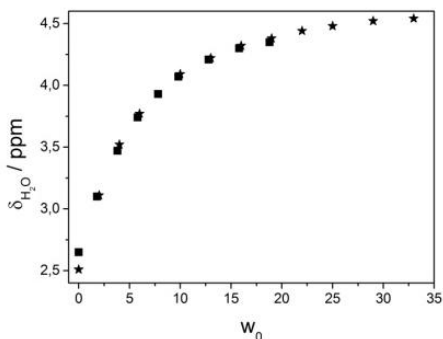


Figura 28. Dependência de δ_{obs} da H_2O em função do w_0 para (■) ImS3-14 e (★) ImS3-12 0,05 M, na presença de NaClO_4 0,2 M.

4.2.4 RMN ^{13}C

A adição de solução aquosa de NaClO_4 0,2 M a solução do surfactante ImS3-14 0,123 M – obtendo-se um valor de w_0 final de 16,8 – deslocou o sinal do carbono localizado entre os nitrogênios do anel imidazólio de 137,06 ppm para 135,86 ppm, confirmando que a adição de água altera o ambiente em torno do anel imidazólio.

4.2.5 Infravermelho

Os espectros de absorção da água no infravermelho estão apresentados na Figura 29. O perfil da banda de absorção da água confinada nas micelas reversas é dependente da quantidade de água presente na micela reversa. Em w_0 pequenos, o espectro de IV da água mostra-se significativamente diferente do espectro da água pura, indicando que a água solubilizada apresenta uma estrutura diferente de ligações de hidrogênio em relação à estrutura presente na água pura.³⁴ Em w_0 maiores, as bandas de absorção da água confinada na micela reversa apresentam perfil semelhante aquele observado para água pura, indicando o restabelecimento da estrutura tridimensional da água com formação das ligações de hidrogênio.⁸⁹

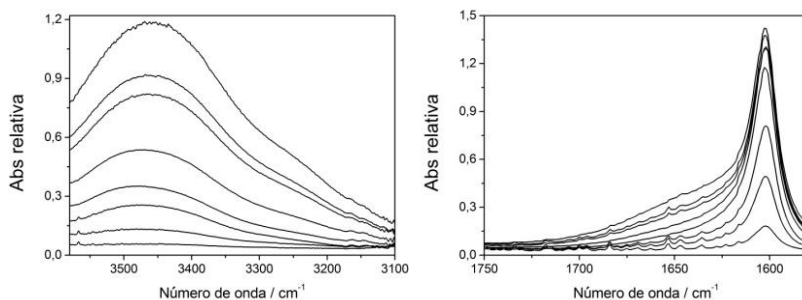


Figura 29. Espectros de absorção da água no infravermelho em função da adição de solução de NaClO_4 0,2 M. Os w_0 apresentados são, em ordem crescente de absorção: 2,2; 6,6; 11,0; 17,7; 19,8; 22,1; 24,3; 26,5.

A banda de absorção em torno de 3460 cm^{-1} refere-se à deformação axial dos grupos hidroxila e a banda em torno de 1600 cm^{-1} à deformação angular. A Figura 30 apresenta a variação da absorção da água no IV em função do w_0 . Observa-se que ocorre uma alteração no

perfil de absorção após w_0 15, indicando mudanças no ambiente micelar: a contribuição da água presente no *core* micelar torna-se maior que a água de hidratação da cabeça polar do surfactante.

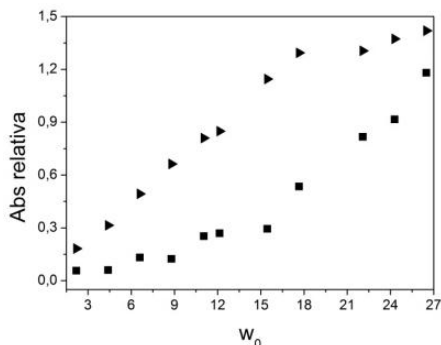


Figura 30. Variação da absorção das bandas da água no infravermelho com a variação do w_0 para adições de solução de NaClO_4 0,2 M em (■) 3460 e (►) 1600 cm^{-1} .

Aumentando a concentração de NaClO_4 e mantendo w_0 constante em 13,2, a absorção da água apresentou um máximo de absorção em torno de 0,4 mol.L^{-1} de NaClO_4 , conforme pode ser visualizado na Figura 31. Essa variação na absorção em função da concentração de NaClO_4 deve-se ao aumento da concentração de íons na micela, o que altera o ambiente micelar, já que com um maior concentração de íons presentes, maior a fração de água envolvida na hidratação destes e comprometimento da estrutura das ligações de hidrogênio formadas.

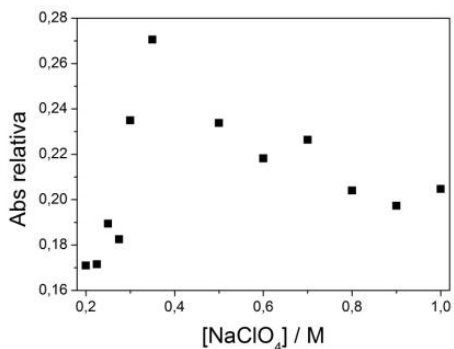


Figura 31. Variação da absorção da banda da água em 3460 cm^{-1} com o aumento da concentração de NaClO_4 para w_0 13,2.

Analisou-se a variação das bandas de absorção da água no IV com a adição de solução aquosa de NaCl $0,3\text{ mol.L}^{-1}$ e observou-se um comportamento semelhante a adição de NaClO_4 (Figura 32), com mudança no perfil de absorção a partir de w_0 11,5 (Figura 33).

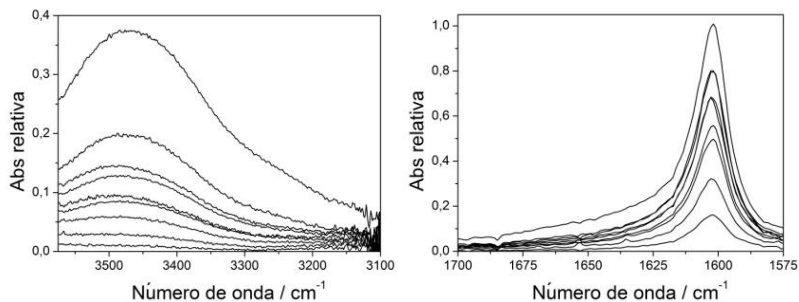


Figura 32. Espectros de absorção da água no infravermelho em função da adição de NaCl $0,3\text{ M}$. Os w_0 apresentados são, em ordem crescente de absorção: 2,2; 4,4; 6,6; 7,7; 8,8; 9,9; 11,0; 12,1; 13,2.

A adição de soluções de diferentes concentrações de NaCl mantendo-se o w_0 constante, ocasionou a formação de um máximo de absorção entre $0,45$ e $0,6\text{ mol.L}^{-1}$, como pode ser observado na Figura 34.

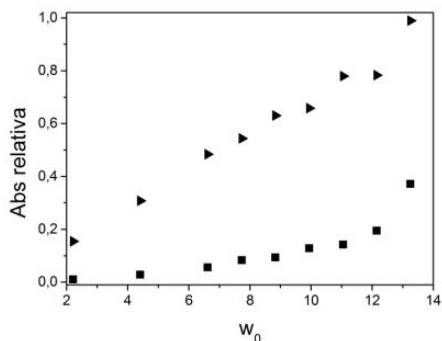


Figura 33. Variação da absorção da água em (■) 3460 e (►) 1600 cm^{-1} com a adição de solução de NaCl 0,3 M.

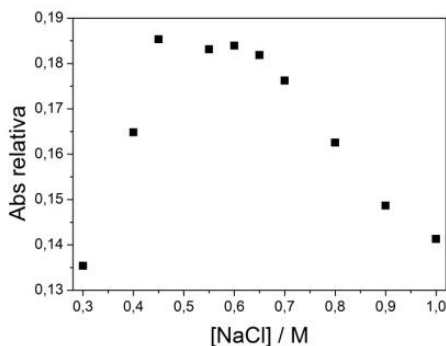


Figura 34. Variação da absorção da banda da água em 3460 cm^{-1} no infravermelho com o aumento da concentração de NaCl para w_0 8,8.

A diferença encontrada nos perfis de absorção com NaClO_4 e NaCl podem ser explicadas devido às diferenças na hidratação dos ânions envolvidos: o cloreto por ser um ânion mais hidratado interage menos com a interface e concentra-se mais no *core* aquoso, enquanto que o ânion perclorato apresenta comportamento inverso.

4.2.6 Hidrólise Básica do BDNPP em micelas reversas

As constantes de velocidade observadas – k_{obs} – para a hidrólise básica do BDNPP em micelas reversas com *core* aquoso de NaClO_4 0,5 M estão apresentadas na Figura 35. Observa-se que na presença de NaOH 0,32 M, ocorre um aumento significativo nos valores k_{obs} para valores de $w_0 > 8$, enquanto que na presença de NaOH 0,10 M esse aumento ocorre apenas para valores de $w_0 > 11$.

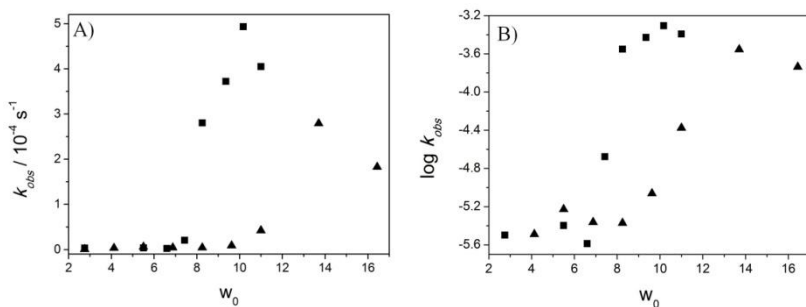


Figura 35. A) k_{obs} obtidos para a reação de hidrólise do BDNPP em meio básico na presença de NaClO_4 0,5 M em função da variação do w_0 . B) $\log k_{obs}$ para a hidrólise do BDNPP. (■) 0,32 M NaOH ; (▲) 0,1 M NaOH .

A hidrólise do BDNPP na presença de micelas reversas com NaCl 0,5 M apresentou valores de k_{obs} consideravelmente menores que nas micelas com NaClO_4 , como pode ser observado na Figura 36. Em

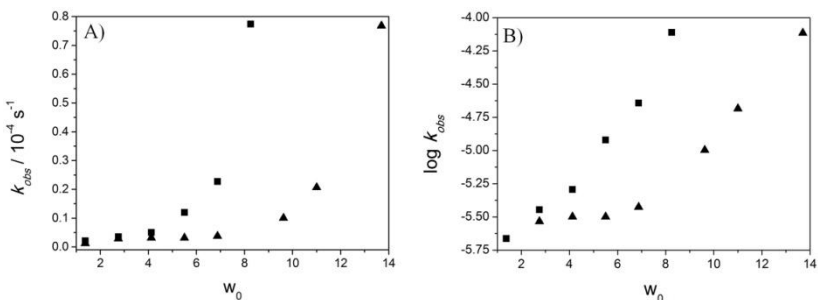


Figura 36. A) k_{obs} obtidos para a reação de hidrólise do BDNPP em meio básico na presença de NaCl 0,5 M em função da variação do w_0 . B) $\log k_{obs}$ para a hidrólise do BDNPP. (■) 0,32 M NaOH ; (▲) 0,10 M NaOH .

w_0 12, k_{obs} em NaCl é 6 vezes menor que em NaClO₄ na presença de NaOH 0,32 M. O mesmo ocorre na presença de NaOH 0,10 M.

Devido o BDNPP ser um substrato aniônico e o surfactante ImS3-14 também possuir uma carga negativa na sua estrutura, a molécula do BDNPP localizar-se-á preferencialmente no *core* aquoso, distante da carga negativa do surfactante. Isso pode ser observado pela análise das Figuras 35 e 36: somente quando ocorre a formação de um *core* discreto, a velocidade de reação aumenta.

A presença de ânions ClO₄⁻ que interagem melhor com a interface, devido ao seu tamanho volumoso e baixa hidratação, aceleram a reação pois provavelmente geram um maior potencial zeta na interface das micelas reversas e, como conseqüência, deslocam os íons hidróxidos da interface para o *core* micelar, onde reagem com o BDNPP. Esse efeito é menos pronunciado na presença de Cl⁻, que é um ânion pequeno e muito hidratado.

4.2.7 Nanopartículas

Nanopartículas de Paládio. A solução de nanopartículas de paládio não possui uma banda de absorção no UV/Vis.

As nanopartículas de paládio apresentam coloração marrom esverdeado que pode ser visualizada na Figura 37. As nanopartículas de paládio mostraram-se muito estáveis em micelas reversas de ImS3-14, sendo que em até 9 dias não ocorre alteração da coloração da solução e formação de precipitado.

A Figura 38 apresenta o espectro de absorbância da solução com o tempo após a mistura da sal de paládio e o agente redutor. Observa-se que na amostra com 30 min de mistura, o paládio não se encontra totalmente reduzido pois ainda mostra a banda de absorção em torno de 360 nm.



Figura 37. Nanopartículas de paládio suportadas em micelas reversas de ImS3-14, sintetizadas em w_0 7,0; da esquerda para a direita, 30 min, 6 e 9 dias após a mistura da sal de paládio e o agente redutor.

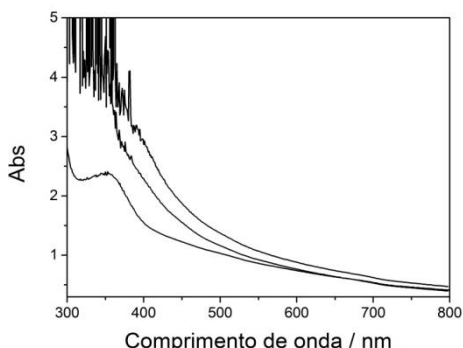


Figura 38. Espectros de absorção UV/Vis das nanopartículas de paládio suportadas em micelas reversas de ImS3-14 em clorofórmio, sintetizadas em w_0 7,0. Em ordem decrescente de absorção, os espectros referem-se a 30 min, 6 e 9 dias após a síntese.

Nanopartículas de Ouro. As nanopartículas de ouro possuem uma banda de absorção característica na região entre 500 e 550 nm. A localização e largura desta banda dependem do tamanho e forma da nanopartícula.⁹⁰⁻⁹¹

As nanopartículas de ouro sintetizadas possuem forte coloração avermelhada, como pode ser observado na Figura 39. Com o passar do tempo houve perda da coloração da solução, tornando-se incolor. A Figura 40 apresenta a variação dos espectros de absorção da solução de nanopartículas suportadas em micelas reversas do surfactante ImS3-14, com o tempo.

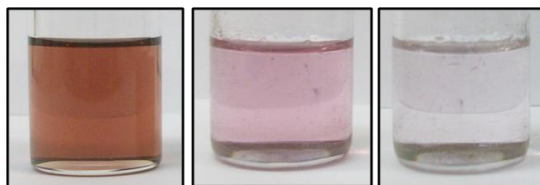


Figura 39. Nanopartículas de ouro suportadas em micelas reversas de ImS3-14, sintetizadas em w_0 4,4; da esquerda para a direita, 30 min, 29 h e 100 h após a síntese.

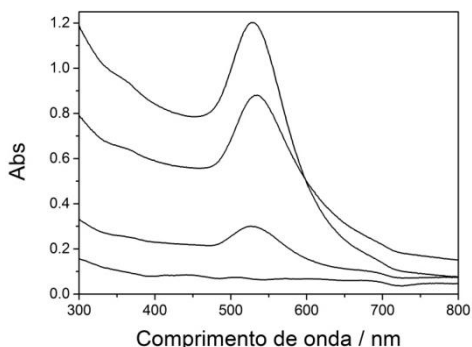


Figura 40. Espectros de absorção UV/Vis das nanopartículas de ouro suportadas em micelas reversas de ImS3-14 em clorofórmio, sintetizadas em w_0 4,4. Em ordem decrescente de absorção, os espectros referem-se aos tempos de 30 min, 6,5 h, 29 h e 100 h após a síntese.

A alteração da coloração da solução e a conseqüente diminuição da absorção indicam que as nanopartículas de ouro não são estáveis na presença de micelas reversas de ImS3-14. Observou-se também que o aumento do w_0 acelerou a desestabilização das nanopartículas de ouro (Figura 41). Poucas horas após a síntese, a solução perdeu sua coloração avermelhada.

A baixa estabilidade das nanopartículas em micelas reversas de ImS3-14 pode ser devido ao fato de sulfonatos não serem bons estabilizantes para nanopartículas de ouro. Além disso, as nanopartículas de ouro podem sofrer oxidação devido a presença de oxigênio no *core* micelar.⁹⁰

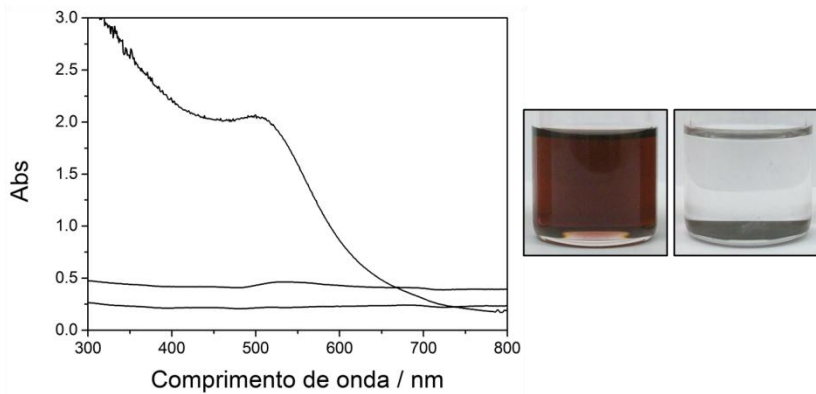


Figura 41. Espectros de absorção UV/Vis das nanopartículas de ouro suportadas em micelas reversas de ImS3-14 em clorofórmio, sintetizadas em w_0 8,8. Em ordem decrescente de absorção, os espectros referem-se aos tempos de 30 min, 6,5 h e 29 h após a síntese. À direita, alteração da coloração das nanopartículas de ouro em micelas reversas, 30 min e 29 h após a síntese.

5. CONCLUSÃO

Em relação à incorporação de cátions, proveniente de sais de cloreto, em micelas normais do surfactante SB3-14 na presença de NaClO_4 e HClO_4 conclui-se que:

- i.* A incorporação de cátions é dependente da valência e do tamanho do cátion. Cátions monovalentes (Li^+ , Na^+ e K^+) apresentaram menor incorporação que cátions divalentes (Be^{2+} , Mg^{2+} e Ca^{2+}) e trivalentes (Al^{3+} , Er^{3+} e La^{3+}).
- ii.* As micelas de SB3-14 apresentaram diâmetros maiores na presença de sais divalentes, indicando que o tamanho das micelas depende do potencial zeta micelar.

Em relação aos estudos realizados com o surfactante ImS3-14 conclui-se que há formação de micelas reversas em clorofórmio mediante a adição de soluções salinas, e pode-se concluir também que:

- i.* A estabilidade da molécula de ImS3-14 em clorofórmio deve-se a formação de sal intramolecular entre o hidrogênio do anel imidazólio e o grupo sulfonato, explicando a necessidade da adição de soluções salinas para quebrar esta ligação e formar micelas reversas;
- ii.* A quantidade de água solubilizada nas micelas reversas é dependente do ânion. Soluções de ânions mais volumosos e menos hidratados como ClO_4^- são mais solúveis que soluções de ânions menores e mais hidratados como Cl^- .
- iii.* Os deslocamentos dos sinais de RMN ^1H da água e dos hidrogênios do anel imidazólio são dependentes do w_0 , indicando que há alterações no ambiente micelar como a adição de água. A mudança do ânion não ocasionou alterações significativas no deslocamento da água. A absorção da água no infravermelho é dependente também do w_0 .
- iv.* A velocidade de hidrólise do BDNPP em micelas reversas é dependente do sal e da basicidade do meio. Na presença de ânions que interagem melhor com a interface, como ClO_4^- , a velocidade de reação em dado w_0 é maior do que na presença de ânions que interagem pouco com a interface, como Cl^- .

- v. As micelas reversas de ImS3-14 mostraram-se bons estabilizantes para nanopartículas de paládio. Entretanto não foram eficientes na estabilização das nanopartículas de ouro.

6. PERSPECTIVAS

1. Determinar o diâmetro hidrodinâmico das micelas reversas na presença de NaCl ou NaClO₄ por espalhamento de luz dinâmico (DLS).
2. Determinar o tamanho das nanopartículas de paládio e ouro por microscopia eletrônica de transmissão (TEM).
3. Determinar o diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de paládio e ouro por espalhamento de luz dinâmico (DLS).

7. REFERÊNCIAS

1. Previdello, B. A. F.; de Carvalho, F. R.; Tessaro, A. L.; de Souza, V. R.; Hioka, N. The pK(a) of acid-base indicators and the influence of colloidal systems., *Química Nova* **2006**, *29*, 600-606.
2. Nitschke, M.; Pastore, G. M. Biosurfactants: Properties and applications., *Química Nova* **2002**, *25*, 772-776.
3. Maniasso, N. AMBIENTES MICELARES EM QUÍMICA ANALÍTICA, *Química Nova* **2001**, *24*, 87-93.
4. Rosen, M. J., *Surfactants and interfacial phenomena*, 3rd ed.; Wiley-Interscience: Hoboken, N.J., 2004; p xiii, 444 p.
5. Tanford, C. Micelle Shape and Size, *Journal of Physical Chemistry* **1972**, *76*, 3020-&.
6. Hiemenz, P. C.; Rajagopalan, R., *Principles of colloid and surface chemistry*, 3rd ed.; Marcel Dekker: New York, 1997; p xix, 650 p.
7. Nagarajan, R. Molecular packing parameter and surfactant self-assembly: The neglected role of the surfactant tail, *Langmuir* **2002**, *18*, 31-38.
8. Bunton, C. A.; Nome, F.; Quina, F. H.; Romsted, L. S. Ion Binding and Reactivity at Charged Aqueous Interfaces, *Accounts of Chemical Research* **1991**, *24*, 357-364.
9. Evans, D. F.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. Oil, Water, and Surfactant - Properties and Conjectured Structure of Simple Microemulsions, *Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90*, 2817-2825.
10. Tanford, C. Theory of Micelle Formation in Aqueous-Solutions, *Journal of Physical Chemistry* **1974**, *78*, 2469-2479.
11. Fainerman, V. B.; Möbius, D.; Miller, R., *Surfactants : chemistry, interfacial properties, applications*, 1st ed.; Elsevier Science, Ltd.: Amsterdam ; New York, 2001; p xvi, 661 p.
12. Evans, D. F.; Ninham, B. W. Molecular Forces in the Self-Organization of Amphiphiles, *Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90*, 226-234.

13. Evans, D. F. Self-Organization of Amphiphiles, *Langmuir* **1988**, *4*, 3-12.
14. Shchukin, E. D., *Colloid and surface chemistry*, 1st ed.; Elsevier: Amsterdam ; New York, 2001; p xxvi, 747 p.
15. Adamson, A. W., *Physical chemistry of surfaces*, 3d ed.; Wiley: New York, 1976; p xviii, 698 p.
16. Kamenka, N.; Chevalier, Y.; Zana, R. Aqueous-Solutions of Zwitterionic Surfactants with Varying Carbon Number of the Intercharge Group .1. Micelle Aggregation Numbers, *Langmuir* **1995**, *11*, 3351-3355.
17. Corrin, M. L.; Harkins, W. D. The Effect of Salts on the Critical Concentration for the Formation of Micelles in Colloidal Electrolytes, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 683-688.
18. Baptista, M. S.; Politi, M. J. Dipole Oriented Anion Binding and Exchange in Zwitterionic Micelles, *Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 5936-5942.
19. Okada, T.; Patil, J. M. Ion uptake by zwitterionic surfaces, *Langmuir* **1998**, *14*, 6241-6248.
20. Iso, K.; Okada, T. Evaluation of electrostatic potential induced by anion-dominated partition into zwitterionic micelles and origin of selectivity in anion uptake, *Langmuir* **2000**, *16*, 9199-9204.
21. Gurau, M. C.; Lim, S. M.; Castellana, E. T.; Albertorio, F.; Kataoka, S.; Cremer, P. S. On the mechanism of the Hofmeister effect, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 10522-10523.
22. Bostrom, M.; Williams, D. R. M.; Ninham, B. W. Surface tension of electrolytes: Specific ion effects explained by dispersion forces, *Langmuir* **2001**, *17*, 4475-4478.
23. Nome, F.; Priebe, J. P.; Satnami, M. L.; Tondo, D. W.; Souza, B. S.; Priebe, J. M.; Micke, G. A.; Costa, A. C. O.; Fiedler, H. D.; Bunton, C. A. The Chameleon-like Nature of Zwitterionic Micelles: The Intrinsic Relationship of Anion and Cation Binding in Sulfobetaine Micelles, *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 14373-14378.
24. Arkin, L.; Singleterry, C. R. Study of Soap Micelles in Non-Aqueous Solvents Using a Fluorescent Dye, *Journal of the American Chemical Society* **1948**, *70*, 3965-3965.
25. Zulauf, M.; Eicke, H. F. Inverted Micelles and Microemulsions in the Ternary-System H₂O-Aerosol-Ot-Isooctane as Studied by Photon

- Correlation Spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry* **1979**, *83*, 480-486.
26. Lemyre, J. L.; Lamarre, S.; Beaupre, A.; Ritcey, A. M. A New Approach for the Characterization of Reverse Micellar Systems by Dynamic Light Scattering, *Langmuir* **2010**, *26*, 10524-10531.
27. Silber, J. J.; Biasutti, A.; Abuin, E.; Lissi, E. Interactions of small molecules with reverse micelles, *Advances in Colloid and Interface Science* **1999**, *82*, 189-252.
28. El Seoud, O. A. Use of NMR to probe the structure of water at interfaces of organized assemblies, *Journal of Molecular Liquids* **1997**, *72*, 85-103.
29. Honig, J. G.; Singleterry, C. R. The Physical-Chemical Behavior of Oil-Dispersible Soap Solutions .3. Colloid Structure in Dilute Arylstearate-Benzene Systems, *Journal of Physical Chemistry* **1956**, *60*, 1114-1119.
30. Kitahara, A.; Kobayashi, T.; Tachibana, T. Light Scattering Study of Solvent Effect O Micelle Formation of Aerosol Ot, *Journal of Physical Chemistry* **1962**, *66*, 363-&.
31. Eicke, H. F. Properties of Amphiphilic Electrolytes in Non-Polar Solvents, *Pure and Applied Chemistry* **1981**, *53*, 1417-1424.
32. Fowkes, F. M. Micelle Phase of Calcium Dinonylnaphthalene Sulfonate in Decane, *Journal of Physical Chemistry* **1962**, *66*, 1843-&.
33. Capek, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions, *Advances in Colloid and Interface Science* **2004**, *110*, 49-74.
34. Onori, G.; Santucci, A. Ir Investigations of Water-Structure in Aerosol Ot Reverse Micellar Aggregates, *Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 5430-5434.
35. Bru, R.; Sanchezferrer, A.; Garciacarmona, F. Kinetic-Models in Reverse Micelles, *Biochemical Journal* **1995**, *310*, 721-739.
36. Novaki, L. P.; El Seoud, O. A. A Fourier transform infrared study on the structure of water solubilized by reverse aggregates of sodium and magnesium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinates in organic solvents, *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, *202*, 391-398.
37. Freda, M.; Onori, G.; Paciaroni, A.; Santucci, A. Hydration and dynamics of Aerosol OT reverse micelles, *Journal of Molecular Liquids* **2002**, *101*, 55-68.

38. Temsamani, M. B.; Maeck, M.; El Hassani, I.; Hurwitz, H. D. Fourier transform infrared investigation of water states in Aerosol-OT reverse micelles as a function of counterionic nature, *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 3335-3340.
39. Hasegawa, R.; Sugimura, T.; Suzaki, Y.; Shindo, Y.; Kitahara, A. Microviscosity in Water Pool of Aerosol-Ot Reversed Micelle Determined with Viscosity-Sensitive Fluorescence Probe, Auramine-O, and Fluorescence Depolarization of Xanthene Dyes, *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 2120-2124.
40. Faeder, J.; Ladanyi, B. M. Molecular dynamics simulations of the interior of aqueous reverse micelles, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 1033-1046.
41. Sechler, T. D.; DelSole, E. M.; Deak, J. C. Measuring properties of interfacial and bulk water regions in a reverse micelle with IR spectroscopy: A volumetric analysis of the inhomogeneously broadened OH band, *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *346*, 391-397.
42. Lemyre, J. L.; Ritcey, A. M. Characterization of a Reverse Micellar System by (1)H NMR, *Langmuir* **2010**, *26*, 6250-6255.
43. Falcone, R. D.; Correa, N. M.; Silber, J. J. On the Formation of New Reverse Micelles: A Comparative Study of Benzene/Surfactants/Ionic Liquids Systems Using UV-Visible Absorption Spectroscopy and Dynamic Light Scattering, *Langmuir* **2009**, *25*, 10426-10429.
44. Li, Q.; Li, T.; Wu, J. G. Comparative study on the structure of reverse micelles. 2. FT-IR, H-1 NMR, and electrical conductance of H₂O/AOT/NaDEHP/n-heptane systems, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 9011-9016.
45. Kinugasa, T.; Kondo, A.; Nishimura, S.; Miyauchi, Y.; Nishii, Y.; Watanabe, K.; Takeuchi, H. Estimation for size of reverse micelles formed by AOT and SDEHP based on viscosity measurement, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, *204*, 193-199.
46. Mukherjee, K.; Mukherjee, D. C.; Moulik, S. P. Thermodynamics of microemulsion formation .3. Enthalpies of solution of water in chloroform as well as chloroform in water aided by cationic, anionic, and nonionic surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, *187*, 327-333.

47. Di Profio, P.; Germani, R.; Onori, G.; Santucci, A.; Savelli, G.; Bunton, C. A. Relation between the infrared spectrum of water and decarboxylation kinetics in cetyltrimethylammonium bromide in dichloromethane, *Langmuir* **1998**, *14*, 768-772.
48. De, T. K.; Maitra, A. Solution Behavior of Aerosol Ot in Nonpolar-Solvents, *Advances in Colloid and Interface Science* **1995**, *59*, 95-193.
49. Hou, M. J.; Shah, D. O. Effects of the Molecular-Structure of the Interface and Continuous Phase of Solubilization of Water in Water Oil Microemulsions, *Langmuir* **1987**, *3*, 1086-1096.
50. Liu, D. J.; Ma, J. M.; Cheng, H. M.; Zhao, Z. G. Solubilization behavior of mixed reverse micelles: effect of surfactant component, electrolyte concentration and solvent, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, *143*, 59-68.
51. Pileni, M. P. The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals, *Nature Materials* **2003**, *2*, 145-150.
52. Correa, N. M.; Durantini, E. N.; Silber, J. J. Influence of anionic and cationic reverse micelles on nucleophilic aromatic substitution reaction between 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene and piperidine, *Journal of Organic Chemistry* **2000**, *65*, 6427-6433.
53. Carvalho, C. M. L.; Cabral, J. M. S. Reverse micelles as reaction media for lipases, *Biochimie* **2000**, *82*, 1063-1085.
54. Zhil'tsova, E. P.; Kudryavtseva, L. A.; Gainanova, G. A.; Timosheva, A. P.; Mikhailov, A. S.; Giniyatullin, R. H.; Nafikova, A. A.; Reznik, V. S.; Konovalov, A. I. Phosphorylation of pyrimidinophane in the reversed micellar solutions of cationic and nonionogenic surfactants, *Russian Journal of General Chemistry* **2005**, *75*, 1729-1734.
55. Freestone, I.; Meeks, N.; Sax, M.; Higgitt, C. The Lycurgus Cup - A Roman nanotechnology, *Gold Bulletin* **2007**, *40*, 270-277.
56. Wagner, F. E.; Haslbeck, S.; Stievano, L.; Calogero, S.; Pankhurst, Q. A.; Martinek, P. Before striking gold in gold-ruby glass, *Nature* **2000**, *407*, 691-692.
57. Belyakova, O. A.; Slovokhotov, Y. L. Structures of large transition metal clusters, *Russian Chemical Bulletin* **2003**, *52*, 2299-2327.
58. Brust, M.; Kiely, C. J. Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review,

Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects **2002**, *202*, 175-186.

59. Shenhar, R.; Rotello, V. M. Nanoparticles: Scaffolds and building blocks, *Accounts of Chemical Research* **2003**, *36*, 549-561.
60. Girard, C.; Dujardin, E. Near-field optical properties of top-down and bottom-up nanostructures, *Journal of Optics a-Pure and Applied Optics* **2006**, *8*, S73-S86.
61. Pan, C.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M. J. Ligand-stabilized ruthenium nanoparticles: Synthesis, organization, and dynamics, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 7584-7593.
62. Lin, Y.; Finke, R. G. Novel Polyoxoanion-Stabilized and Bu(4)N(+)-Stabilized, Isolable, and Redissolvable, 20-30-Angstrom Ir-Similar-to(300)-(900) Nanoclusters - the Kinetically Controlled Synthesis, Characterization, and Mechanism of Formation of Organic Solvent-Soluble, Reproducible Size, and Reproducible Catalytic Activity Metal Nanoclusters, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 8335-8353.
63. Aiken, J. D.; Finke, R. G. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **1999**, *145*, 1-44.
64. Semagina, N.; Joannet, E.; Parra, S.; Sulman, E.; Renken, A.; Kiwi-Minsker, L. Palladium nanoparticles stabilized in block-copolymer micelles for highly selective 2-butyne-1,4-diol partial hydrogenation, *Applied Catalysis a-General* **2005**, *280*, 141-147.
65. Eastoe, J.; Hollamby, M. J.; Hudson, L. Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles, *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, *128*, 5-15.
66. Souza, B. S. L., E. C.; Tondo, D. W.; Dupont, J.; Nome, F. Imidazolium-Based Zwitterionic Surfactant: A New Amphiphilic Pd Nanoparticle Stabilizing Agent, *Langmuir* **2012**, *28*, 833-840.
67. Shevchenko, E. V.; Talapin, D. V.; Murray, C. B.; O'Brien, S. Structural characterization of self-assembled multifunctional binary nanoparticle superlattices, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 3620-3637.
68. Gopidas, K. R.; Whitesell, J. K.; Fox, M. A. Nanoparticle-cored dendrimers: Synthesis and characterization, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 6491-6502.

69. Beck, W.; Souza, C. G. S.; Silva, T. L.; Jafelicci, M.; Varanda, L. C. Formation Mechanism via a Heterocoagulation Approach of FePt Nanoparticles Using the Modified Polyol Process, *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 10475-10482.
70. Polte, J.; Ahner, T. T.; Delissen, F.; Sokolov, S.; Emmerling, F.; Thunemann, A. F.; Kraehnert, R. Mechanism of Gold Nanoparticle Formation in the Classical Citrate Synthesis Method Derived from Coupled In Situ XANES and SAXS Evaluation, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 1296-1301.
71. Norman, T. J.; Grant, C. D.; Magana, D.; Zhang, J. Z.; Liu, J.; Cao, D. L.; Bridges, F.; Van Buuren, A. Near infrared optical absorption of gold nanoparticle aggregates, *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 7005-7012.
72. Calandra, P.; Giordano, C.; Longo, A.; Liveri, V. T. Physicochemical investigation of surfactant-coated gold nanoparticles synthesized in the confined space of dry reversed micelles, *Materials Chemistry and Physics* **2006**, *98*, 494-499.
73. Wu, M. L.; Chen, D. H.; Huang, T. C. Synthesis of Au/Pd bimetallic nanoparticles in reverse micelles, *Langmuir* **2001**, *17*, 3877-3883.
74. Hoefelmeyer, J. D.; Liu, H.; Somorjai, G. A.; Tilley, T. D. Reverse micelle synthesis of rhodium nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *309*, 86-93.
75. Bagwe, R. P.; Khilar, K. C. Effects of the intermicellar exchange rate and cations on the size of silver chloride nanoparticles formed in reverse micelles of AOT, *Langmuir* **1997**, *13*, 6432-6438.
76. Assumpção, R. M. V.; Morita, T., *Manual de soluções, reagentes e solventes; padronização-preparação-purificação*, Edgard Blücher, Ed. da Universidade: São Paulo, 1968; p xlii, 627 p.
77. Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D., *Purification of laboratory chemicals*, 4th ed.; Butterworth Heinemann: Oxford ; Boston, 1996; p xi, 529 p.
78. Bunton, C. A.; Farber, S. J. Hydrolysis of Bis(2,4-Dinitrophenyl) Phosphate, *Journal of Organic Chemistry* **1969**, *34*, 767-&.
79. Tondo, D. W.; Leopoldino, E. C.; Souza, B. S.; Micke, G. A.; Costa, A. C.; Fiedler, H. D.; Bunton, C. A.; Nome, F. Synthesis of a New Zwitterionic Surfactant Containing an Imidazolium Ring.

Evaluating the Chameleon-like Behavior of Zwitterionic Micelles, *Langmuir* **2010**, *26*, 15754-15760.

80. Nome, F.; Marte, L.; Beber, R. C.; Farrukh, M. A.; Micke, G. A.; Costa, A. C. O.; Gillitt, N. D.; Bunton, C. A.; Di Profio, P.; Savelli, G. Specific anion binding to sulfobetaine micelles and kinetics of nucleophilic reactions, *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 9762-9769.

81. Savelli, G.; Di Profio, P.; Germani, R.; Cerichelli, G.; Chiarini, M.; Mancini, G.; Bunton, C. A.; Gillitt, N. D. Effects of headgroup structure on the incorporation of anions into sulfobetaine micelles. Kinetic and physical evidence, *Langmuir* **1998**, *14*, 2662-2669.

82. Nome, F.; Tondo, D. W.; Priebe, J. M.; Souza, B. S.; Priebe, J. P.; Bunton, C. A. The chameleon-like nature of zwitterionic micelles. Control of anion and cation binding in sulfobetaine micelles. Effects on acid equilibria and rates, *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 11867-11869.

83. Priebe, J. P. S., F. D.; Silva, M.; Tondo, D. W.; Priebe, J. M.; Micke, G. A.; Costa, A. C. O.; Bunton, C. A.; Quina, F. H.; Fiedler, H. D.; Nome, F. The Chameleon-Like Nature of Zwitterionic Micelles: Effect of Cation Binding, *Langmuir* **2012**, *28*, 1758-1764.

84. Cotton, F. A.; Wilkinson, G., *Advanced inorganic chemistry*, 5th ed.; Wiley: New York, 1988; p xvii, 1455 p.

85. Li, Q.; Li, T.; Wu, J. G. Water solubilization capacity and conductance behaviors of AOT and NaDEHP systems in the presence of additives, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, *197*, 101-109.

86. Hamada, K.; Ikeda, T.; Kawai, T.; Kon-No, K. Ionic strength effects of electrolytes on solubilized states of water in AOT reversed micelles, *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, *233*, 166-170.

87. Jung, H. M.; Price, K. E.; McQuade, D. T. Synthesis and characterization of cross-linked reverse micelles, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 5351-5355.

88. Wong, M.; Thomas, J. K.; Nowak, T. Structure and State of H₂O in Reversed Micelles .3., *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*, 4730-4736.

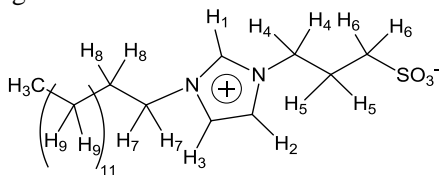
89. Li, Q.; Weng, S. F.; Wu, J. G.; Zhou, N. F. Comparative study on structure of solubilized water in reversed micelles. 1. FT-IR spectroscopic evidence of water/AOT/n-heptane and water/NaDEHP/n-

heptane systems, *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 3168-3174.

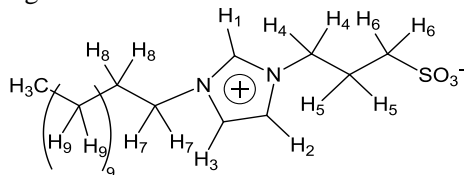
90. Spirin, M. G.; Brichkin, S. B.; Razumov, V. F. Synthesis and stabilization of gold nanoparticles in reverse micelles of aerosol OT and triton X-100, *Colloid Journal* **2005**, *67*, 485-490.

91. Spirin, M. G.; Brichkin, S. B.; Razumov, V. F. Studies on absorption spectra of uniform gold nanoparticles prepared in Triton X-100 reverse micelles, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2008**, *196*, 174-179.

APÊNDICE A. Estrutura do surfactante ImS3-14, com destaque para a posição dos hidrogênios.



APÊNDICE B. Estrutura do surfactante ImS3-12, com destaque para a posição dos hidrogênios.



APÊNDICE C. Deslocamento dos sinais de RMN ^1H (em ppm) do surfactante ImS3-14 devido a adição de solução aquosa de NaClO_4 0,20 M.

w_0	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	δ_6	δ_7	δ_8	δ_9	δ_{CH_3}
0	2,65	9,58	7,25	7,61	4,56	2,38	2,84	4,24	1,86	1,25	0,88
1,8	3,10	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
3,8	3,47	9,17	7,35	7,67	4,46	2,31	2,82	4,21	1,83	1,24	0,87
5,8	3,74	9,10	7,37	7,67	4,44	2,30	2,82	4,20	1,83	1,24	0,87
7,8	3,93	9,07	7,37	7,67	4,43	2,30	2,82	4,19	1,83	1,24	0,87
9,8	4,07	9,05	7,38	7,66	4,43	2,29	2,82	4,19	1,82	1,24	0,87
12,8	4,21	9,03	7,39	7,66	4,42	2,29	2,82	4,19	1,82	1,24	0,87
15,8	4,30	9,02	7,39	7,66	4,42	2,29	2,82	4,19	1,82	1,24	0,87
18,8	4,35	9,01	7,39	7,66	4,42	2,29	2,82	4,19	1,82	1,24	0,87

* não foi possível determinar os valores.

APÊNDICE D. Deslocamento dos sinais de RMN ^1H (em ppm) do surfactante ImS3-14 devido a adição de solução aquosa de NaClO_4 0,35 M.

w_0	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	δ_6	δ_7	δ_8	δ_9	δ_{CH_3}
0,0	2,81	9,58	7,25	7,62	4,56	2,39	2,84	4,25	1,87	1,25	0,88
2,0	3,34	9,27	7,32	7,66	4,49	2,32	2,82	4,22	1,84	1,24	0,87
4,0	3,69	9,13	7,36	7,67	4,45	2,30	2,82	4,30	1,83	1,24	0,87
7,0	4,00	9,06	7,37	7,67	4,43	2,30	2,82	4,19	1,83	1,24	0,87
10,0	4,18	9,03	7,38	7,66	4,42	2,29	2,82	4,18	1,83	1,25	0,87
13,0	4,30	9,00	7,39	7,66	4,42	2,29	2,82	4,18	1,83	1,25	0,87
17,0	4,39	8,98	7,39	7,66	4,40	2,28	2,83	4,18	1,83	1,25	0,87
21,0	4,45	8,97	7,39	7,66	4,40	2,28	2,83	4,17	1,83	1,25	0,87
26,0	4,49	8,95	7,40	7,66	4,40	2,28	2,83	4,10	1,83	1,25	0,87
30,0	4,52	8,93	7,39	7,66	4,39	2,28	2,83	4,10	1,83	1,25	0,87
36,0	4,56	8,91	7,39	7,65	4,38	2,27	2,83	4,10	1,83	1,25	0,87
46,0	4,59	8,88	7,39	7,64	4,38	2,27	2,83	4,10	1,83	1,25	0,87

APÊNDICE E. Deslocamento dos sinais de RMN ^1H (em ppm) do surfactante ImS3-14 devido a adição de solução aquosa de NaCl 0,30 M.

w_0	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	δ_6	δ_7	δ_8	δ_9	δ_{CH_3}
0,0	2,71	9,60	7,25	7,62	4,56	2,39	2,85	4,25	1,86	1,25	0,88
1,0	2,95	9,46	7,27	7,63	4,53	2,36	2,83	4,24	1,86	1,25	0,88
2,0	3,22	9,34	7,31	7,65	4,50	2,34	2,83	4,23	1,84	1,25	0,88
4,0	3,61	9,18	7,35	7,68	4,46	2,31	2,83	4,21	1,84	1,24	0,87
6,0	3,88	9,12	7,38	7,68	4,44	2,30	2,83	4,20	1,83	1,24	0,87
8,0	4,04	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
10,0	4,15	9,09	7,39	7,67	4,43	2,30	2,83	4,20	1,83	1,24	0,87
12,0	4,23	9,08	7,39	7,67	4,43	2,29	2,83	4,20	1,83	1,24	0,87
14,0	4,29	9,08	7,40	7,67	4,43	2,29	2,83	4,20	1,83	1,24	0,87
16,0	4,33	9,07	7,40	7,67	4,43	2,29	2,83	4,20	1,83	1,24	0,87

* não foi possível determinar os valores.

APÊNDICE F. Deslocamento dos sinais de RMN ^1H (em ppm) do surfactante ImS3-12 devido a adição de solução aquosa de NaCl 0,30 M.

w_0	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	δ_6	δ_7	δ_8	δ_9	δ_{CH_3}
0,0	2,51	9,66	7,24	7,65	4,58	2,40	2,85	4,25	1,87	1,25	0,87
2,0	3,11	9,39	7,31	7,66	4,52	2,35	2,83	4,24	1,84	1,24	0,87
4,0	3,52	9,20	7,35	7,68	4,47	2,31	2,82	4,21	1,83	1,24	0,87
6,0	3,77	9,10	7,37	7,68	4,44	2,30	2,82	4,20	1,83	1,24	0,87
10,0	4,09	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
13,0	4,22	9,03	7,39	7,66	4,42	2,29	2,82	4,18	1,83	1,24	0,87
16,0	4,32	9,02	7,39	7,66	4,42	2,29	2,82	4,18	1,83	1,24	0,87
19,0	4,38	9,00	7,39	7,66	4,42	2,29	2,82	4,18	1,83	1,24	0,87
22,0	4,44	9,00	7,40	7,66	4,41	2,29	2,82	4,18	1,83	1,24	0,87
25,0	4,48	8,99	7,40	7,66	4,41	2,29	2,82	4,18	1,83	1,24	0,87
29,0	4,52	8,98	7,40	7,66	4,41	2,29	2,82	4,18	1,82	1,24	0,87
33,0	4,54	8,96	7,40	7,66	4,40	2,29	2,82	4,18	1,8	1,24	0,87

* não foi possível determinar os valores.