UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Douglas Silva Machado

Estudo do comportamento de sistemas hidrotrópicos

Tese apresentada ao Instituto de
química de São Carlos como requisito
para a obtenção do título de doutor em
Ciências (Físico-Química)

Orientador : Prof . Dr Miguel Guillermo Neumann

São Carlos

2012

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

Ao bebê.

À mãe do bebê.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Miguel G. Neumann pela orientação e pelos anos de trabalho dedicado à docência e pesquisa.

À Prof. Dra. Carla S. Cavalheiro pelo auxílio nas atividades do laboratório.

Ao Prof. Dr. Charles F. Zukoski pela oportunidade de estágio de doutorado sanduíche na University of Illinois at Urbana-Champaign.

Ao Prof. Dr. Aldo Craievich pela colaboração e discussões sobre espalhamento a baixo ângulo.

Ao Dr. Mário de Oliveira Neto pela amizade e pela contribuição na realização das medidas de espalhamento a baixo ângulo, assim como as discussões sobre SAXS.

À todos os professores e funcionários do IQSC, fundamentais em minha formação tanto pessoal quanto profissional.

A todos que me ajudaram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Ao LNLS, pela realização das medidas de SAXS.

À Tatiana, que faz o dia nascer mais bonito todo dia.

À Gabriela, por mostrar quais são as reais dificuldades da vida e o que realmente se precisa para ser feliz.

À DEUS

**Conclusão é apenas o lugar onde
se chega quando se cansa de pensar.**

Martin H. Fischer

Resumo

Neste trabalho estudou-se o comportamento de soluções dos hidrótropos toluenossulfonato de sódio (TSS) e *n*-butilbenzeno sulfonato de sódio (NBBSNa) quanto a suas características de agregação/associação por Ressonância Magnética Nuclear ^1H (RMN ^1H), espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS), espalhamento de luz estático (SLS) e espalhamento de luz a médios ângulos (WAXS). Medidas realizadas com outros hidrótropos tais como estirenosulfonato de sódio (ESS), salicilato de sódio (SaIS) e benzoato de sódio (BS) foram realizadas para comparação dos resultados. O NBBSNa foi sintetizado, purificado e caracterizado. Os experimentos de RMN revelam mudanças no deslocamento químico com a concentração, indicando mudança de ambiente a que as moléculas estão submetidas. Pela técnica de SLS pode-se avaliar o segundo coeficiente do virial das soluções de TSS com e sem a adição de um soluto. Pelas análises de SAXS determinou-se o tamanho do agregado de NBBSNa utilizando ajustes pelo programa SASfit, sendo o resultado comparado com um surfactante clássico dodecilbenzenossulfonato de sódio (DBSNa). O NBBSNa é um sistema de três densidades eletrônicas e esférico. Os demais hidrótropos estudados apresentam comportamento de líquido, sendo observado a correlação das moléculas a curta distância nos experimentos de WAXS.

Palavras chave: *n*-butilbenzenossulfonato de sódio, agregação, SAXS, hidrótropos.

Abstract

In this work the behavior of solutions of the hydrotropes sodium toluene sulfonate (TSS) and sodium n-butylbenzene sulfonate (NBBSNa) was studied, concerning the aggregation/association characteristics of these molecules by the use of Nuclear Magnetic Resonance (NMR ^1H), small angle x ray scattering (SAXS), static light scattering (SLS) and wide angle x ray scattering (WAXS). Measurements with other hydrotropic molecules like sodium styrene sulfonate (ESS), sodium salicylate (SaIS), sodium benzoate (BS) were realized in order to discuss the results. The NBBSNa molecule was synthesized, purified and characterized. The experiments of NMR revealed changes in the chemical shift with the concentration, indicating the changes of the surround environment in what molecules are embedded. For the technique of SLS, the second virial coefficient of the solutions of TSS could be evaluated with and without the addition of a solute. By the SAXS data the size of the aggregate of NBBSNa was determined using the SASfit software. The result was compared with a classic surfactant sodium dodecylbenzene sulfonate (DBSNa). NBBSNa is a spherical system of three electronic densities. All the other hydrotropes studied shows a liquid scattering behavior. By WAXS experiments a correlation of the molecules at short distance was observed.

Key words: Sodium n-butylbenzene sulfonate, aggregation, SAXS, hydrotropes.

Lista de Figuras

Figura 1: Estruturas formadas pela associação de moléculas anfifílicas.	17
Figura 2: Mudanças nas propriedades físico-químicas na CMC.	19
Figura 3: Exemplos de moléculas com características hidrotópicas.	22
Figura 4: A mudança de um sistema micelar normal para micela inversa se dá via cristal líquido para surfactantes (A). Com a adição de hidrótopos esta transição se dá via estruturas líquidas desordenadas (B).	24
Figura 5: Diagramas da estrutura cristalina do p-toluenossulfonato monohidratado segundo a referência [37].	25
Figura 6: Esquema simplificado de um sistema de espalhamento a baixo ângulo..	29
Figura 7: Representação esquemática do diagrama de densidade eletrônica de um sistema micelar com três densidades eletrônicas. ρ_{par} : densidade eletrônica da região parafínica (interior). ρ_{agua} : densidade eletrônica da água. ρ_{pol} : densidade eletrônica da cabeça polar.	31
Figura 8: Esquema da síntese do NBBSNa.	36
Figura 9: Esquema geral de um extrator Soxlet.	37
Figura 10: Tensiômetro K6 Kruss.	38
Figura 11: Equipamento Brookhaven para a medição de medidas de espalhamento de luz estático.	40
Figura 12: A: Aspecto geral da Linha SAXS-2 do LNLS. B: porta amostra utilizado. C: Detector bidimensional MARCCD.	43
Figura 13 A: Goniômetro da linha XPD. B: Detalhe do tubo de poliimida utilizado para suportar as amostras em solução.	44
Figura 14: Espectro de Infravermelho do NBBSNa suportado em pastilha de KBr.	46
Figura 15: Tensão superficial em função da concentração para o NBBSNa.	48
Figura 16: Variação da tensão superficial com a concentração para diversos hidrótopos. A: Toluenossulfonato de Sódio (TSS). B: Salicilato de Sódio (SaIS). C: Benzoato de Sódio (BS). D: Estirenosulfonato de sódio (ESS)	48
Figura 17: Espectro de H^1 RMN do n-butilbenzeno sulfonato de sódio (NBBSNa) na concentração 2 M.	50
Figura 18: Espectro de H^1 RMN do NBBSNa a várias concentrações. O gráfico a esquerda corresponde ao sinal dos prótons parafínicos e o da direita aos prótons aromáticos.	51

Figura 19: Variação do valor de deslocamento químico em função da concentração para os sinais de H^1 RMN obtidos para o n-butilbenzeno sulfonato de sódio (NBBSNa). Os sinais correspondem aos prótons de mesma cor dos gráficos acima.....	52
Figura 20: Efeito de anisotropia magnética em anéis aromáticos. A Figura mostra as regiões onde o efeito é observado [58, modificado].	53
Figura 21: Deslocamento químico em função do inverso da concentração para os prótons d1, d4 e d5 do NBBSNa. O ajuste linear da região atribuída ao monômero e ao agregado é mostrada no gráfico.	55
Figura 22: Variação da porcentagem de agregados em função da concentração segundo a Tabela 4	57
Figura 23: Espectro de H^1 RMN do toluenossulfonato de sódio (TSS) a várias concentrações. O gráfico a esquerda corresponde ao sinal dos prótons parafínicos e o da direita aos prótons aromáticos.....	58
Figura 24: Variação do valor de deslocamento químico em função da concentração para os sinais de H^1 RMN obtidos para o TSS. Os sinais correspondem aos prótons de mesma cor da figura a direita do gráfico.	58
Figura 25: Espalhamento de luz estático para toluenossulfonato de sódio (TSS) a diversas temperaturas (indicadas no gráfico). (■)0,25 M; (●)0,50 M; (▲) 0,75 M; (▼) 1,00 M; (◀) 1,25 M; (▶) 1,50 M; (◆)1,75 M; (●) 2,00 M.....	61
Figura 26: C/I_R versus C para toluenossulfonato de sódio (TSS) em água a diversas temperaturas. As linhas são guias para os olhos.....	64
Figura 27: Variação do segundo coeficiente do virial (A_2) para soluções de toluenossulfonato de Sódio a várias temperaturas (indicadas no gráfico).....	65
Figura 28: Espalhamento de luz estático para toluenossulfonato de sódio 1,50 M com a adição de várias concentrações de OHAP (indicada no gráfico).	67
Figura 29: $C/I_{R \rightarrow 0}$ versus C para OHAP dissolvido em toluenossulfonato de sódio 1,50 M. Experimento realizado a 25 °C. A derivada da curva é mostrada em vermelho. As linhas são guias para os olhos.	68
Figura 30: Comportamento das curvas de SAXS para o toluenossulfonato de sódio (TSS) com a concentração.....	69
Figura 31: SAXS para toluenossulfonato de sódio (TSS) 2,0 M com a adição de diferentes concentrações de o-hidroxiacetofenona (OHAP).	70
Figura 32: Curvas de SAXS para o DBSNa a diversas concentrações.	72

Figura 33: Esquerda: Representação de um elipsóide prolato. Direita: Representação gráfica dos parâmetros de ajuste para um elipsóide prolato. ...	73
Figura 34: Curva experimental de SAXS para dodecilbenzenossulfonato de sódio 0,05 M e o melhor ajuste considerando o modelo de elipsóide prolato.	74
Figura 35: Curva experimental de SAXS para dodecilbenzenossulfonato de sódio (DBSNa) 0,05 M e o melhor ajuste considerando o modelo de esfera com uma distribuição gaussiana para o interior hidrofóbico.	76
Figura 36: Imagem obtida por Crio-TEM para DBSNa 0,05 M. As estruturas maiores e mais escuras referem-se a marcas no suporte de carbono.	77
Figura 37: Comportamento das curvas de SAXS para o NBBSNa a diversas concentrações. Esquerda: Todas as concentrações. Direita: Somente as mais diluídas.	79
Figura 38: Curvas de SAXS para o NBBSNa a 0,4 M e a curva de monômero atribuído a esta concentração.	80
Figura 39: Curvas de SAXS para o NBBSNa a várias concentrações, já subtraído da curva de monômero atribuído a esta concentração.	81
Figura 40: Curvas experimentais de SAXS para NBBSNa e o melhor ajuste considerando o modelo de esfera monodispersa.	83
Figura 41: SAXS para estirenosulfonato de sódio (ESS) a diversas concentrações. Esquerda: medidas realizadas utilizando distância amostra detector longa. Direita: medidas realizadas utilizando distância amostra detector curta.	85
Figura 42: SAXS para salicilato de sódio (SalS) a diversas concentrações.	87
Figura 43: Curvas de SAXS para benzoato de sódio (BS) a diferentes concentrações.	88
Figura 44: WAXS para TSS a várias concentrações (indicadas no gráfico). A: Dados como obtidos. B: Dados normalizados pela atenuação da amostra e subtraídos do solvente (água).	89
Figura 45: Microscopia de transmissão eletrônica em modo criogênico (CrioTEM) para TSS 2,0 M.	90
Figura 46: WAXS para ESS a várias concentrações (indicadas no gráfico). A: Dados como obtidos. B: Dados normalizados pela atenuação da amostra e subtraídos do solvente (água).	91
Figura 47: WAXS para BS e SalS 1,20 M.	91

Figura 48: Variação da relação I_1/I_3 da sonda pireno com a concentração de hidrótopo: A: Tolueno sulfonato de sódio (TSS). B: Estireno Sulfonato de Sódio (ESS).....	92
Figura 49: Variação da constante dielétrica como função da força iônica I para diversos sais. São mostrados os valores medidos e os preditos por um modelo teórico.....	93

Lista de Tabelas

Tabela 1: Uso do parâmetro de empacotamento (F_e) para prever estruturas de agregados.	20
Tabela 2: Índice de refração para o toluenossulfonato de sódio	41
Tabela 3: Resultados obtidos para análise elementar do NBBSNa antes e após a purificação.	45
Tabela 4: Valores da fração de agregados em função da concentração de n-butilbenzeno sulfonato de sódio (NBBSNa) determinados por H^1 RMN. Devido a complexidade do sinal, o cálculo não foi efetuado para os prótons d2 e d3. A correspondência entre o símbolo adotado para os prótons e estes na molécula podem ser observados na Figura 19	56
Tabela 5: Coeficiente do Virial para TSS em água a 25 °C.	64
Tabela 6: Valores obtidos para o ajuste da curva de DBSNa 0,05 M para o modelo de elipsóide prolato. Os parâmetros b , ρ_{par} e $\rho_{água}$ foram mantidos constantes durante a simulação.	74
Tabela 7: Valores obtidos para o ajuste da curva de DBSNa 0,05 M para o modelo de esfera. Os parâmetros, ρ_{par} e $\rho_{água}$ foram mantidos constantes durante a simulação. R: raio interno da micela, t: espessura da camada polar. s: variância (distribuição normal).	76
Tabela 8: Porcentagem de agregados nas soluções de NBBSNa obtidas por SAXS e por RMN. d1, d3 e d4 referem-se aos sinal dos prótons utilizados (Figura 19).	82
Tabela 9: Valores obtidos para o ajuste das curvas de NBBSNa para o modelo de esfera. Os parâmetros, ρ_{par} e $\rho_{água}$ foram mantidos constantes durante a simulação (0,275 e 0,334 e/Å ³ respectivamente).	83
Tabela 10: Raio de Giro (R_g) e raio de giro da seção transversal (Cross section) (R_{gC}) para estirenosulfonato de sódio (ESS) a várias concentrações.	86

Lista de abreviaturas

A ₂ :	segundo coeficiente do virial
BS:	benzoato de sódio
CMC:	concentração micelar crítica
DBSNa:	Dodecilbenzenossulfonato de sódio
ESS:	estirenosulfonato de sódio
M:	massa molar
MHC:	concentração hidrotrópica mínima
NBBSNa:	n-butilbenzeno sulfonato de sódio
OHAP:	o-Hidroxiacetofenona
R _g :	raios de giro
R _{gC} :	raio de giro da secção transversal do cilindro
RMN ¹ H:	Ressonância Magnética Nuclear ¹ H
SalS:	salicilato de sódio
SLS:	espalhamento de luz estático
SAXS:	espalhamento de raios-X à baixo ângulo
TSS:	toluenossulfonato de sódio
WAXS:	espalhamento de luz a médios ângulos

Sumário

1	Introdução	14
1.1	Forças intermoleculares e associação de anfifílicos	15
1.2	Hidrótropos	21
1.3	Espalhamento de radiação eletromagnética	26
1.3.1	Espalhamento de Luz estático	27
1.3.2	Espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS).	28
2	Objetivos	32
3	Experimental	33
3.1	Reagentes	33
3.2	Limpeza do material de vidro e Teflon®	35
3.3	Procedimento da síntese do n-butilbenzenossulfonato de sódio	35
3.4	Tensiometria	37
3.5	Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN).	38
3.6	Espalhamento de Luz estático	39
3.7	Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS).	41
3.8	Espalhamento de raios-X a médios ângulos (WAXS).	43
4	Resultados e Discussões	45
4.1	Caracterização do n-butilbenzeno sulfonato de sódio (NBBSNa)	45
4.2	Tensiometria	47
4.3	Ressonância Magnética Nuclear ^1H (RMN).	50
4.4	Espalhamento de Luz estático (SLS)	60
4.5	Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)	68
4.6	Espalhamento de raios-X a médios ângulos (WAXS).	89
4.7	Considerações finais	92
5	Conclusões	96
6	Referências Bibliográficas	98

1 Introdução

Os hidrótropos são moléculas que, adicionadas em altas concentrações em água possuem a capacidade de solubilizar moléculas orgânicas que seriam inicialmente insolúveis em água.

O mecanismo da solubilização hidrotrópica ainda não está elucidado, sendo objeto de controvérsias na literatura. No momento, a proposta que melhor explica as propriedades hidrotrópicas está relacionada à formação de agregados pelas moléculas denominadas de hidrótropos.

No entanto, existem poucos trabalhos na literatura com propostas consistentes de medição direta do tamanho deste suposto agregado formado, de forma que o mecanismo de agregação e logo de solubilização de outros compostos na solução hidrotrópica permanece em debate. A elaboração de um modelo para a solubilização, além de explicar as propriedades características destas moléculas, proporcionaria também a plena utilização dos hidrótropos nas mais diversas aplicações.

Assim, o conhecimento das leis que regem a agregação de colóides, em especial os colóides de associação, são imprescindíveis no estudo das soluções hidrotrópicas, visto que estas frequentemente são comparadas às propriedades de surfactantes.

As técnicas de espalhamento de luz são utilizadas largamente no estudo de colóides, na determinação de tamanho, forma, interações e massa molar. Neste trabalho estas técnicas foram utilizadas a fim de se estudar a formação de agregados, a interação e o tamanho destes agregados.

1.1 Forças intermoleculares e associação de anfífilicos

Os sistemas coloidais são definidos como sistemas que envolvem a presença de ao menos um componente (partículas ou moléculas) com dimensões entre nanômetros e micrômetros. Devido ao grande intervalo de tamanhos, não há uma distinção clara entre sistemas coloidais e não coloidais [1]. As duas características principais dos colóides estão relacionadas ao alcance das forças repulsivas ou atrativas que atuam entre as partículas, e a escala de tempo da difusão. Estes dois fatores explicam o porquê das interessantes propriedades dos colóides [2]. Outros fatores que contribuem para as propriedades coloidais, além do tamanho, das interações inter-partículas e interações entre partículas e solventes, estão relacionados a sua forma e superfície (e propriedades elétricas desta) [1].

O estudo de colóides é uma ciência multidisciplinar, com destaque para química e física [1]. A química de colóides trata de misturas de substâncias. Estas misturas podem ser heterogêneas ou homogêneas. As misturas heterogêneas podem ser emulsões (gotas de um líquido em outro líquido), suspensões (dispersão de partículas sólidas em uma fase líquida), e aerossóis (gotas de líquido em uma fase gasosa). Já as misturas homogêneas são misturas nas quais o soluto está inserido dentro de agregados supramoleculares.

Misturas homogêneas incluem soluções micelares e cristais líquidos. Estas são formadas quando a molécula do soluto possuir a característica de ser anfífilica, ou seja, possuir uma parte hidrofílica e outra parte hidrofóbica. Geralmente possuem formas alongadas, possuindo uma cadeia carbônica (parte hidrofóbica), e uma parte polar (hidrofílica), esta última solúvel em água [1,2,3].

Quanto à estabilidade termodinâmica, os colóides podem ser classificados em três grupos:

A: *Dispersões coloidais*: São instáveis devido à alta energia livre de superfície. Após a separação de fases (soluto e solvente) não são facilmente reconstituídas (sistema irreversível).

B: *Soluções verdadeiras*: São estáveis e reversíveis, sendo facilmente reconstituídas após a separação do soluto ou solvente.

C: *Colóides de associação*: Termodinamicamente estáveis, consistem principalmente da associação de moléculas anfifílicas com atividade superficial, como surfactantes, que a uma concentração determinada se associam para a formação de micelas.

Colóides de associação

Colóides de associação diferem dos demais colóides constituídos de partículas sólidas ou macromoléculas rígidas como DNA principalmente por serem flexíveis e “moles”. Isto ocorre porque as forças que mantêm as moléculas anfifílicas juntas em um colóide de associação são devidas a interações fracas como forças de Van der Waals, forças hidrofóbicas, ligações de hidrogênio e forças de interações eletrostáticas atenuadas (screened electrostatic interactions). Quando um anfifílico é dissolvido em água acima de uma concentração crítica, são formados agregados micelares nos quais a parte hidrofílica está em contato com a água e as partes hidrofóbicas encontram-se protegidas do solvente, no interior do agregado formado. Na **Figura 1** podem ser observadas algumas estruturas formadas pela associação de anfifílicos.

Figura 1: Estruturas formadas pela associação de moléculas anfifílicas [1,4].

A mudança do ambiente em que estão os colóides (pH, concentração de eletrólito entre outras), além de afetar as forças intermoleculares entre os agregados, ocasionam mudanças no tamanho e na forma destes agregados. Os agregados são formados somente quando existe uma diferença na energia de coesão entre as moléculas dispersas e as agregadas. Para estruturas simples, a energia livre de interação entre as moléculas (μ_n^0) pode ser representada como [5,4]:

$$\mu_n^0 = \mu_\infty^0 + \frac{\alpha kT}{N^p} \quad (1)$$

Onde μ_{∞}^0 é a energia livre de uma molécula na fase agregada, N é o número de moléculas constituintes, α é uma constante positiva que depende das interações intermoleculares:

$$\alpha = \frac{4\pi\gamma(3v/4\pi)^{2/3}}{kT} = \frac{4\pi r^2 \gamma}{kT} \quad (2)$$

Sendo γ a tensão interfacial, v é o volume da molécula e p é um número que depende da forma do agregado, sendo 1/2 para discos e 1/3 para esferas. Para todas estas estruturas, de acordo com a equação 1, μ_n^0 decresce com o aumento de N , até atingir um mínimo. O valor de N em que μ_n^0 atinge o mínimo é chamado de concentração micelar crítica (CMC). Esta concentração é marcada pela mudança brusca de uma série de propriedades físico-químicas do sistema [1,6] (**Figura 2**). Nesta concentração:

$$CMC = \exp[-(\mu_1^0 - \mu_n^0) / kT] \quad (3)$$

Onde μ_1^0 é a energia livre do monômero. Com μ_n^0 dado pela equação 1 e generalizando temos:

$$CMC \approx e^{-\alpha} \text{ para qualquer valor de } p. \quad (4)$$

A força motriz que rege a agregação micelar em estruturas bem definidas deriva da atração hidrofóbica na interface água-hidrocarboneto (que induz as moléculas a se associarem) e da repulsão hidrofílica, iônica ou estérica causada pela cabeça polar da molécula. Em um agregado micelar, a interação atrativa é maior, devido à tensão interfacial entre a interface água-hidrocarboneto ($\sim 50 \text{ mJ m}^{-2}$) comparada com a tensão da parte hidrofílica ($\sim 20 \text{ mJ m}^{-2}$) [4].

Figura 2: Mudanças nas propriedades físico-químicas na CMC [1].

Estas forças opostas tendem a diminuir (atrativa) ou aumentar (repulsiva) a área interfacial por molécula efetivamente exposta à água. No equilíbrio, a área ocupada por uma molécula em um agregado é denominada de área ótima da cabeça polar (a_0) (optimal headgroup area) e é o ponto de equilíbrio entre as forças de atração e repulsão. Isto implica que a energia de interação entre as cadeias parafínicas do surfactante tem um mínimo parabólico (elástico) a uma certa área ótima a_0 . Em surfactantes a geometria da molécula é relacionada ao fator de empacotamento (F_e), definido como [4,5]:

$$F_e = \frac{v}{a_0 l_c} \quad (5)$$

Onde v é o volume da cadeia hidrofóbica, a_0 é a área da superfície do agregado micelar e l_c é o comprimento crítico da cadeia, ou seja, o comprimento máximo que a cadeia de surfactante pode se estender. A **Tabela 1** mostra uma série de possíveis estruturas dependendo do parâmetro de empacotamento obtido.

Tabela 1: Uso do parâmetro de empacotamento (F_e) para prever estruturas de agregados [5,4].

Lipídeo	$F_e \ v/(a_0 l_c)$	Forma segundo F_e	Estrutura
Lipídeos com cadeia simples e grande a_0 :	$<1/3$
Lipídeos com cadeia simples e pequeno a_0 .	$1/3 \text{ até } 1/2$
Lipídeos com cadeia dupla e fluída e grande a_0 .	$1/2 \text{ até } 1$
Lipídeos com cadeia duplas e pequeno a_0 . aniônicos /alta concentração de sal. Imobilizado.	~ 1
Lipídeos com cadeia dupla e pequeno a_0 .	>1

Conhecendo os valores de v , a_0 , e l_c , pode se comprovar que uma série de estruturas satisfazem estas considerações geométricas. No entanto, apesar de μ_n^0 ser aproximadamente o mesmo para várias estruturas, (a_0 é o mesmo), a entropia favorecerá a estrutura com o menor número de agregação N , sendo esta estrutura única. Estruturas pequenas, onde o empacotamento induz um aumento da área a por molécula além de a_0 , são energeticamente favorecidas.

1.2 Hidrótropos

A primeira menção relacionada a hidrótropos encontrada na literatura é de Neuberg em 1916 [7,8]. O autor atribuiu este termo ao efeito de aumento de solubilidade de compostos pouco solúveis em água pela adição de altas concentrações de uma outra espécie, os hidrótropos.

Atualmente o termo hidrótropo refere-se a diversas classes de compostos solúveis em água e geralmente com atividade superficial, que quando presentes em altas concentrações aumentam a solubilidade de compostos orgânicos na fase aquosa [8]. Geralmente os hidrótropos são moléculas anfifílicas, como os surfactantes, com a diferença de a parte hidrofóbica dos hidrótropos ser muito menor do que a dos surfactantes. No entanto, são encontrados também na literatura moléculas com grandes grupos hidrofóbicos denominadas de hidrótropos [9,10] além de polímeros hidrotrópicos [11,12,13]. A **Figura 3** mostra exemplos de moléculas com características hidrotrópicas.

Figura 3: Exemplos de moléculas com características hidrotópicas [4, 29].

As características peculiares dos hidrótopos refletem-se na gama de aplicações hoje encontradas para estas moléculas, tais como produtos de limpeza e lavanderia [9], farmacêutica [14,15,16,17,18], alimentação [19,20], e ciência dos cosméticos [21,22]. As soluções hidrotópicas tendem a separar o soluto com a diluição, o que possibilita aplicações diversas como agente de extração e separação de substâncias [8].

Desta forma, o interesse por moléculas com características hidrotópicas é significativo na literatura [23] devido ao grande número de aplicações. Os hidrótopos apresentam-se ainda como um bom meio para reações orgânicas, pela facilidade de separação dos produtos formados, seja por extração líquido-líquido, destilação ou pela característica de solubilização seletiva destas moléculas [23]. A literatura apresenta ainda várias características catalíticas dos meios hidrotópicos em síntese orgânica [24,25,26,27,28], sendo observados aumentos ou diminuições da velocidade de reação, relacionados ao aumento de solubilidade ou a uma associação entre os hidrótopos e o reagente em questão.

O efeito hidrotrópico foi observado na fotopolimerização de estirenosulfonato de sódio [29,30,31,32,33] e de seu copolímero com metacrilato de metila, usando como iniciador os corantes Safranina e Eosina Y e complexos de rutênio. Foi observado que o monômero de estirenosulfonato de sódio forma agregados com regiões de polaridades distintas. A polimerização é fotoiniciada externamente ao agregado pelo corante Eosina Y e internamente pelo corante Safranina, sem a necessidade de co-iniciadores.

Outra linha de estudo das soluções hidrotrópicas está relacionada à adição de hidrótropos a soluções de surfactantes [9,10]. As moléculas hidrotrópicas interagem com o agregado formado, agindo como um modificador de estrutura ou possibilitando a formação de hidrogéis [34,35,36]. Foi observada a formação de micelas alongadas (wormlike) do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) com a adição de salicilato de sódio a solução [34,35].

Friberg *et al.* [9] descreve o mecanismo de ação dos hidrótropos estudando sua ação em um sistema ternário composto de água, surfactante e hidrótropo. O autor afirma que o aumento de solubilidade causado pelos hidrótropos está relacionado à propriedade destas moléculas de possibilitar a mudança de fase de um sistema micelar para cristal líquido a concentrações maiores. Segundo essa proposta, o limite de solubilidade micelar não é o ponto em que o potencial químico do soluto atinge o valor do líquido puro, mas é o ponto onde ocorre a mudança geométrica para cristal líquido, levando o sistema a um estado de energia livre menor. A adição de um hidrótropo possibilita que a mudança de fase se processe de forma mais desordenada (vide **Figura 4**) devido à menor região hidrofóbica destas moléculas. Isto é devido ao hidrótropo favorecer um empacotamento desordenado na fase líquido cristalino [8,9,10].

Figura 4: A mudança de um sistema micelar normal para micela inversa se dá via cristal líquido para surfactantes (A). Com a adição de hidrótipos esta transição se dá via estruturas líquidas desordenadas (B) [9].

O aumento de solubilidade promovido pelos hidrótipos ocorre acima de um ponto chamado de concentração hidrotrópica mínima (MHC), semelhante à CMC (concentração micelar crítica) dos surfactantes. Vários trabalhos [22, 24, 25, 37, 38, 39] mostram que a partir da MHC os hidrótipos se organizam em agregados, não esféricos como as micelas, mas em forma de “stacking”, principalmente nos hidrótipos aromáticos.

Através de tratamentos semelhantes aos utilizados para surfactantes determinou-se o número de agregação destes agregados, encontrando valores entre 4-5 [37, 38, 40], considerados baixos quando comparados com os valores dos surfactantes, ao redor de 74 [4]. Os sais biliares apresentam este mesmo comportamento, e segundo Srinivas *et al.* [37] podem ser considerados como hidrótipos.

Srinivas *et al.* [37], usando técnicas de raios-X em sólidos afirma que o “stacking” entre os hidrótipos aromáticos não é determinante para a agregação.

Figura 5: Diagramas da estrutura cristalina do p-toluenossulfonato monohidratado segundo a referência [37].

Os autores basearam-se no empacotamento do cristal da molécula hidrotrópica (p-toluenossulfonato) para inferir sobre um processo que essencialmente ocorre em solução [9]. Na **Figura 5** pode ser observado o esquema sugerido por esse autor.

Tipicamente os hidrótropos são moléculas com cadeias hidrofóbicas pequenas mas com grupos polares geralmente muito eletronegativos, gerando repulsão entre eles. Este fato ocasiona uma superfície com baixa curvatura, levando a agregados com forma consideravelmente irregular em solução. Além disso, sabe-se que concentrações altas de eletrólitos induzem a formação de pares iônicos, ou agregados superiores como dímeros e trímeros [41], os quais diminuem a constante dielétrica do meio.

Assim, o mecanismo de solubilização dos hidrótropos ainda está em debate [8,42], sendo proposto modelos semelhantes ao efeito de salt in [8] e de auto-associação hidrotrópica, sendo sugerido mecanismos pela formação de dímeros e

trímeros (não cooperativo), e mecanismos cooperativos [24]. O arranjo em solução (tamanho e forma) também não está bem estabelecido, sendo a proposta de Srinivas *et al.* [37] o modelo aceito até o momento.

A medição direta de tamanho e forma dos agregados hidrotrópicos é pouco mencionada na literatura, devido a complexidade do agregado formado em solução. Algumas propostas tem sido realizadas com moléculas com grupos hidrofóbicos maiores, como *n*-butilbenzenossulfonato de sódio (NBBSNa), [43,44] usando espalhamento de nêutrons a baixo ângulo (SANS). Para sua série homóloga, o NBBSNa é considerado como a molécula com tamanho de cadeia carbônica onde as propriedades de moléculas surfactantes se assemelham às propriedades hidrotrópicas [38]. Estudos visando o arranjo molecular em soluções com hidrótropos são mais comuns utilizando estes como aditivos, em especial a surfactantes, nos quais os hidrótropos são utilizados como modificadores de estrutura [44,44,45].

1.3 Espalhamento de radiação eletromagnética

As técnicas de espalhamento de radiação são de fundamental importância no estudo das propriedades coloidais, ao fornecer parâmetros como tamanho, forma, massa molar e interações interpartículas e destas com o solvente. A intensidade de radiação espalhada é função das propriedades ópticas do meio, da dimensão, massa, concentração, ângulo de observação e distância amostra-detector [46].

O uso do termo espalhamento é encontrado em vários ramos da ciência, como óptica, físico-química, ciência de materiais, dinâmica dos fluídos e física dos sólidos. Há diversas técnicas que usam radiação para estudar as propriedades da matéria e sua nomenclatura varia de acordo com a área de estudo.

1.3.1 Espalhamento de Luz Estático

A técnica de espalhamento de luz estático baseia-se na diferença do índice de refração do agregado e do solvente. É muito utilizada para a determinação de raios de giro (R_g), massa molar (M_w) e segundo coeficiente do virial (A_2). Para partículas pequenas ($R_g < \lambda/20$), o espalhamento pode ser descrito como [47]:

$$\frac{KC}{R} = \frac{1}{M} + 2A_2C + \dots \quad (6)$$

onde K e R são dados por:

$$K = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4 N} n_{D,0}^2 \left(\frac{\partial n_D}{\partial c} \right)^2 \quad R = (I_{\text{solução}} - I_{\text{solvente}}) \frac{I_{\text{abs.padrão}}}{I_{\text{padrão}}} \quad (7)$$

Sendo λ o comprimento de onda da luz utilizada e $\partial n_D / \partial c$ é a variação do índice de refração da amostra com a concentração. I é a intensidade de luz espalhada. A intensidade de luz espalhada da solução ($I_{\text{solução}}$) é subtraída da intensidade de luz espalhada do solvente (I_{solvente}), e multiplicada pela razão entre o valor da intensidade absoluta ($I_{\text{abs.padrão}}$) de um padrão (geralmente tolueno puro) e a intensidade medida do padrão nas mesmas condições experimentais da amostra ($I_{\text{padrão}}$).

Note que a equação 6 somente tem validade para solutos menores que $\lambda/20$. Nestes casos a intensidade de luz espalhada é independente do ângulo de observação, sendo somente função da concentração (C), da capacidade espalhadora as partículas (K) e das interações que o sistema apresenta (A_2). Para partículas maiores que $\lambda/20$, interações intrapartículas começam a ser importantes e a intensidade de espalhamento se torna:

$$\frac{KC}{R} = \frac{1}{MP_{(q)}} + 2A_2C + \dots \quad (8)$$

Onde $P_{(q)}$ é o chamado fator de forma, sendo R_g o raio de giro da partícula e q o vetor espalhamento:

$$P_{(q)} = 1 - \frac{1}{3} R_g^2 q^2 + \dots \quad (9)$$

Para partículas pequenas ($R_g \times q \rightarrow 0$), $P_{(q)}$ tende a 1 e a equação (8) reduz-se a equação (6).

1.3.2 Espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS).

A técnica de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS) é uma ferramenta importante e bem estabelecida no estudo de estrutura e interações em sistemas coloidais. Parâmetros como raio de giro, massa molecular, forma e interação entre partículas são obtidos pela técnica, dependendo do grau de ordem supramolecular da amostra. Estas características fazem a técnica de SAXS imprescindível no estudo de colóides. Como o comprimento de onda dos raios-X (geralmente 0,12–0,17 nm) é muito menor que o geralmente utilizado em espalhamento de luz estático (450-650 nm), por SAXS é possível estudar as interações intra-partículas. Geralmente nestes casos a intensidade de espalhamento é dependente do ângulo, sendo a forma da partícula determinada através da determinação de $P_{(q)}$.

No espalhamento de raios-X um feixe monocromático com comprimento de onda λ incide sobre a amostra, sendo uma fração deste espalhada em diferentes direções. A intensidade espalhada em função do ângulo é coletada por um detector colocado a uma distância específica da amostra, que é mantida em vácuo para evitar espalhamento e atenuação pelo ar (**Figura 6**).

Figura 6: Esquema simplificado de um sistema de espalhamento a baixo ângulo [48].

A intensidade coletada é geralmente expressa em função do momento de transferência ou vetor espalhamento (q), definido como a diferença entre o vetor espalhado (K_s) e o vetor incidente (K_i) (**Figura 6**). Seu módulo é definido como [48,49,50,51]:

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (10)$$

Sendo λ o comprimento de onda e 2θ o ângulo de espalhamento.

No caso de um sistema composto de partículas idênticas em um meio de densidade eletrônica constante e esfericamente simétrico a intensidade de espalhamento pode ser aproximada pelo produto [50]:

$$I(q) = N \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (11)$$

Onde N é o número de partículas, $\Delta\rho$ é a diferença de densidade eletrônica da amostra e do solvente, $P(q)$ é o fator de forma e $S(q)$ o fator de estrutura. $P(q)$ é uma função obtida pela forma da partícula, sendo no caso mais simples (para uma esfera) dada por [51]:

$$P(q) = \left(\frac{4}{3} \pi \cdot R^3 \cdot 3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2 \quad (12)$$

O fator de estrutura $S(q)$ é uma função relacionada com a orientação média das partículas, refletindo as correlações espaciais de curto alcance entre estas. É dado por [49]:

$$S(q) = 1 + 4\pi n_p \int_0^{\infty} (g(r) - 1) r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (13)$$

Sendo $g(r)$ a função de distribuição radial, que reflete a probabilidade de se encontrar uma partícula à distância r do centro da partícula de referência. Para o caso de um sistema suficientemente diluído, $S(q)$ pode ser aproximado por 1, sendo que a equação (11) fica reduzida a:

$$I(q) = N \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot P(q) \quad (14)$$

Os agregados micelares se caracterizam por não possuírem uma densidade eletrônica homogênea, consistindo em um sistema envolvendo três densidades eletrônicas (**Figura 7**): do solvente (água), do interior hidrofóbico e da região da cabeça polar. O interior hidrofóbico apresenta densidade eletrônica $\rho_{\text{par}} = 0,275 \text{ e/\AA}^3$, menor que a água $\rho_{\text{água}} = 0,334 \text{ e/\AA}^3$ [52,53]. A cabeça polar, devido a estar sujeita a mudanças no meio, apresenta densidade eletrônica variável, mas maior que a água [49].

Figura 7: Representação esquemática do diagrama de densidade eletrônica de um sistema micelar com três densidades eletrônicas. ρ_{par} : densidade eletrônica da região parafínica (interior). $\rho_{água}$: densidade eletrônica da água. ρ_{pol} : densidade eletrônica da cabeça polar [49].

2 Objetivos

Este trabalho tem por objetivo estudar as propriedades de agregação/associação de moléculas hidrotópicas, com especial ênfase a molécula de tolueno sulfonato de sódio (TSS) e *n*-butilbenzenossulfonato de sódio (NBBSNa). Pretende-se comparar o resultado obtido com sistemas de agregação conhecida como surfactantes, e outros hidrótopos, como: estirenosulfonato de sódio (ESS), salicilato de sódio (SalS) e benzoato de sódio (BS)

Especificamente propõe-se:

Sintetizar, purificar e caracterizar a molécula de NBBSNa.

Estudar os efeitos do aumento da concentração por espalhamento de luz estático (SLS). Determinar parâmetros relacionados a variação da intensidade da luz e a concentração.

Utilizar a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), monitorando os deslocamentos químicos em função da concentração.

Estudar os sistemas por espalhamento de raios-X a baixo (SAXS) e médios ângulos (WAXS), de forma a se obter parâmetros como forma e tamanho dos agregados formados.

3 Experimental

3.1 Reagentes

A água utilizada para o preparo das soluções e para limpeza foi proveniente de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore). Os reagentes utilizados para a síntese do *n*-butilbenzenossulfonato de sódio (NBBSNa) e para as medidas realizadas neste trabalho foram:

- *n*-butilbenzeno (nBB) (C₁₀H₁₅), CAS 104-51-8, Aldrich, pureza 99%:

- Ácido sulfúrico fumegante (H₂SO₄ +20% SO₂) CAS 8014-85-7, Aldrich.
- Hidróxido de sódio (NaOH) CAS 1310-73-2, Aldrich.
- Água deuterada (D₂O), CAS 7789-20-0, Aldrich.
- Toluenossulfonato de sódio (TSS) (C₇H₇SO₃Na) CAS 657-84-1, Aldrich:

- Dodecilbenzenossulfonato de sódio (DBSNa) ($C_{16}H_{29}SO_3Na$) CAS 25155-30-0, Aldrich:

- Salicilato de sódio (SalS) ($C_7H_5O_3Na$) CAS 54-21-7, Fluka:

- Benzoato de sódio (BS) ($C_7H_5O_2Na$) CAS 532-32-1 Mallinckrodt:

- Estirenosulfonato de sódio (ESS) ($C_8H_7SO_3Na$) CAS 2695-37-1 Aldrich:

- o-Hidroxiacetofenona (OHAP) ($C_8H_8O_2$) CAS 118-93-4 Aldrich:

3.2 Limpeza do material de vidro e Teflon®

Toda a vidraria e peças de Teflon® foram lavadas com soluções ácidas de permanganato de potássio (KMnO_4), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e água. O procedimento adotado compreende várias etapas: (a) lavagem com água; (b) imersão em solução ácida de KMnO_4 durante 12 h, sob aquecimento lento, a aproximadamente 60 °C; (c) lavagem com excesso de água; (d) imersão em solução ácida de H_2O_2 durante 5 min; (e) lavagem com excesso de água fervente; (f) imersão em água sob aquecimento lento por aproximadamente 2 h, e (g) secagem de toda vidraria não volumétrica em estufa a 110 °C durante 12 h.

3.3 Procedimento da síntese do n-butilbenzenossulfonato de sódio (NBBSNa)

Em uma típica reação de sulfonação [54,55] (**Figura 8**), adicionou-se 0,1753 moles de H_2SO_4 (9 mL) a 0,1586 moles de n-butilbenzeno (nBB, 25 mL) a temperatura constante de 30 °C por 3h em uma cela encamisada conectada a um banho termostatizado. A reação foi terminada diluindo a mistura reacional em água (100 mL). Em seguida o material não reagido foi separado em um funil de separação, já que o nBB não é solúvel em água e o produto desta etapa (ácido n-butilbenzenossulfônico) é altamente solúvel.

Em seguida a mistura foi neutralizada com NaOH 2 M até pH 7. A solução resultante foi rotoevaporada sob vácuo a 40 °C, sendo o pó resultante seco em estufa a vácuo por, no mínimo, 3 dias.

Figura 8: Esquema da síntese do NBBSNa.

Purificação

Para diversas aplicações o produto obtido por esta via de síntese encontra-se em condições satisfatórias para uso, tendo sulfato de sódio como contaminante. Como os fenômenos de agregação são dependentes da força iônica, para uma melhor caracterização do sistema é necessária a purificação do produto obtido.

Como o sulfato de sódio e o NBBSNa são muito solúveis em água, a purificação foi efetuada com um extrator tipo Soxlet (**Figura 9**) [54], utilizando a diferença de solubilidade entre o sulfato de sódio (insolúvel em etanol absoluto), e o NBBSNa (levemente solúvel em etanol absoluto).

O etanol absoluto foi colocado em um balão de fundo redondo e aquecido até a ebulição. O vapor resultante é condensado e enche o tubo do Soxlet, onde se encontram o sólido envolto em papel de filtro ou cartucho de extração.

Uma parte do composto de interesse é dissolvido no solvente quente. Quando se chega a um certo volume, o tubo é esvaziado por um sifão lateral, levando o solvente com uma fração do composto dissolvido para o balão de fundo redondo.

Figura 9: Esquema geral de um extrator Soxlet.

Este processo foi repetido, obtendo-se o NBBSNa livre do sal contaminante no balão de fundo redondo.

Terminado o processo de extração, o etanol na mistura no balão de fundo redondo é rotoevaporado. O sólido é então transferido para uma placa de Petri com o auxílio de uma pequena quantidade de água e seco em estufa a vácuo por no mínimo 2 dias.

O produto foi caracterizado por análise elementar, RMN e espectroscopia de infravermelho, verificando que o produto obtido era o produto esperado.

3.4 Tensiometria

As análises de tensão superficial do NBBSNa foram realizadas em um tensiômetro Kruss K6 (**Figura 10**). O equipamento funciona por meio de um anel de Du Noüy, onde a tensão superficial (γ) é dada por [1]:

$$\gamma = \frac{\beta F}{4\pi R} \quad (15)$$

Sendo F a força para puxar o anel, β um fator de correção e R o raio do anel. Antes das medidas, o anel de platina foi limpo com ácido sulfúrico, sendo o valor da tensão superficial da água medido para efeitos de controle. Como o valor obtido foi condizente com a literatura (72 mN m^{-1} 25°C) [1,4], não foi aplicada correção ao valor das medidas ($\beta=1$) .

Figura 10: Tensiômetro K6 Krüss.

3.5 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN)

Os experimentos de RMN foram realizados em um Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear – Bruker/AC-200 (200 MHz), disponível na Central de Análises Químicas do instituto de química de São Carlos (CAQI).

As amostras de NBBSNa e do TSS foram dissolvidas em água deuterada em várias concentrações a fim de investigar o efeito da agregação no sinal de RMN. O espectro em domínio de frequência foi convertido para ppm através da aplicação de transformada de Fourier pelo programa Mestre C utilizando-se apodização 0,1.

Pela observação da direção e da magnitude da mudança do deslocamento químico com a concentração é possível inferir sobre o ambiente ao qual os prótons monitorados estão expostos [56,57]. Quando da formação de agregados e especialmente em moléculas com grupos aromáticos são observadas alterações no espectro refletindo as interações a que as moléculas estão experimentando. É possível ainda determinar a concentração crítica de agregação, observando-se o deslocamento do sinal em função da concentração.

3.6 Espalhamento de luz estático (SLS)

Os experimentos de espalhamento de luz estático foram realizados utilizando um equipamento Brookhaven disponível na University of Illinois at Urbana Champaign (**Figura 11**), durante o período de estágio realizado. O equipamento possui um goniômetro móvel BI – 200SM, autocorrelador digital BI-9000AT com 400 canais de dados e uma fonte de radiação laser (Ar) Lexel modelo 95 10 N utilizando o comprimento de onda de 514 nm. Os dados foram coletados variando-se o ângulo de medida entre 15 e 165°. A temperatura foi variada através de um banho termostático entre 15 e 55°C.

O equipamento foi realinhado e as lentes e partes de vidro limpas conforme recomendação do manual do equipamento. O tempo de aquecimento do laser foi avaliado, de forma que as medidas eram realizadas entre 20 e 30 minutos após a ligação do laser. Neste tempo a variação de contagens do laser não era significativa durante o tempo das medidas.

Figura 11: Equipamento Brookhaven para a medição de medidas de espalhamento de luz estático.

Durante os experimentos o número de contagens no detector era ajustado para no mínimo 100 000 e no máximo 1100 000, sendo estes os valores ótimos do sistema de detecção.

Todas as medidas foram normalizadas pelo valor do espalhamento experimental do tolueno puro. Cada curva apresentada é a média de pelo menos 4 diferentes medidas, a fim de se reduzir o efeito de radiações espúrias. Todas as amostras foram filtradas antes das medidas, com filtro de poro 200 nm para as amostras e de 20 nm para o tolueno.

Os dados foram corrigidos pelo volume espalhador e subtraídos do branco, no caso água pura. Para sistemas onde o índice de refração é importante, a equação para o vetor q (equação 10) torna-se:

$$q = n \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (16)$$

Onde n é o índice de refração do meio e λ o comprimento de onda da fonte laser (532 nm). O índice de refração para o tolueno utilizado foi de 1,491 e os utilizados para o toluenosulfonato podem ser observados na **Tabela 2**. A variação do índice de refração com a concentração (dn/dc) resultante é $0,0341 \text{ M}^{-1}$.

Tabela 2: Índice de refração com a concentração para o toluenossulfonato de sódio [59].

Concentração (M)	Índice de refração
2,00	1,393
1,75	1,385
1,50	1,378
1,25	1,371
1,00	1,363
0,75	1,355
0,50	1,347
0,25	1,341

O erro foi calculado baseando-se na maior contribuição de erro do sistema, a diferença do espalhamento esperado do tolueno para cada ângulo e o efetivamente averiguado segundo a equação:

$$Erro = \left[\left(\frac{I_{tolueno}}{I_{toluenomédio}} - 1 \right) + \frac{s}{I_{amostra}} \right] I_{amostra} \quad (17)$$

Onde $I_{tolueno}$ é a intensidade medida em cada ângulo, $I_{toluenomédio}$ é a intensidade média ao redor de 90° (onde as influências da radiação espúria são menores) s é a estimativa do desvio padrão e $I_{amostra}$ é a intensidade medida em cada ângulo para a amostra.

3.7 Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS).

Os experimentos de SAXS foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na linha D02A- SAXS 2 (**Figura 12 A**). A linha possui um detector bidimensional (MarCCD) (**Figura 12 C**), sendo as medidas realizadas com distância

amostra-detector de 573 mm e comprimento de onda da radiação incidente $\lambda = 0,1488$ nm, possibilitando a aquisição de dados entre aproximadamente $q = 0,4$ e $6,5$ nm⁻¹, sendo $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$. A temperatura foi mantida em $25 \pm 1^\circ\text{C}$ usando um banho termostático.

As medidas foram efetuadas em soluções aquosas de diferentes concentrações dos analitos, suportadas no porta amostra específico para soluções disponível na linha (**Figura 12 B**). Este consiste em um suporte de aço com orifício para inserção da solução, de forma que não é necessário a quebra de vácuo para a troca de amostras. A cela possui ainda duas janelas de mica (baixa absorção de raios-X) espaçadas em 1 mm, possibilitando a separação entre as partes do equipamento em alto vácuo e a amostra, a pressão atmosférica. Foram necessários aproximadamente 300 μL de amostra por medida, inseridos no equipamento por seringas descartáveis.

Para o procedimento de redução dos dados utilizou-se os programas FIT 2D e Origin. Subtraiu-se a imagem gerada pelo ruído eletrônico do detector (darknoise) da imagem obtida da amostra, normalizando-se em seguida pela intensidade do feixe incidente (em Síncrotrons de segunda geração a intensidade de radiação varia muito no decorrer do turno) e pela atenuação do feixe incidente ao passar pela amostra.

A curva de espalhamento do branco (somente o solvente) normalizada foi subtraída da curva de espalhamento da amostra, de forma a obter-se a curva de espalhamento somente do analito de interesse. As curvas obtidas foram comparadas (simuladas) para modelos conhecidos de objetos como micelas esféricas e cilíndricas, de forma a se obter parâmetros como densidade eletrônica, raio hidrofóbico, raio da camada polar e distribuição de tamanhos no programa SASfit.

Figura 12: **A:** Aspecto geral da Linha SAXS-2 do LNLS. **B:** porta amostra utilizado. **C:** Detector bidimensional MARCCD.

3.8 Espalhamento de raios-X a médios ângulos (WAXS).

As medidas de WAXS foram efetuadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na linha de luz D10B-XPD (**Figura 13 A**). Os dados foram coletados utilizando-se um detector unidimensional entre 5 a 45° em geometria θ 2 θ . O comprimento de onda utilizado foi $\lambda = 0,12832$ nm, por proporcionar menor absorção do raio x pelas amostras. Para possibilitar a comparação com os dados de SAXS os ângulos foram convertidos para vetor de espalhamento (q) ($q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$).

As medidas em soluções de hidrótipos foram efetuadas suportando as amostras em tubos de poliimida (**Figura 13 B**) de 0,635 mm de diâmetro interno (Cole-Parmer®). As amostras foram inseridas no tubo utilizando-se de uma micro seringa para aplicação de amostras para cromatografia. Em seguida as extremidades do tubo foram seladas com resina epóxi e o tubo foi inserido no porta amostras específico para capilares da linha XPD.

Por ser constituído por elementos leves (C, H, N, O), o tubo de poliimida apresenta baixo espalhamento dos raios-X, que o faz mais adequados para os estudos de WAXS das soluções de elementos leves aqui estudadas. Os capilares usuais de vidro apresentam alto espalhamento, sendo mais adequados para espécies mais pesadas com melhor resposta ao experimento de espalhamento/difração.

A linha XPD não dispõe de detector para avaliar a atenuação da amostra. Os dados foram reduzidos utilizando-se os valores de atenuação obtidos para o mesmo comprimento de onda na linha SAXS.

Figura 13 A: Goniômetro da linha XPD. **B:** Detalhe do tubo de poliimida utilizado para suportar as amostras em solução.

4 Resultados e Discussões

4.1 Caracterização do n-butilbenzeno sulfonato de sódio (NBBSNa).

O NBBSNa foi analisado por Análise elementar, Infravermelho e RMN ^1H , sendo as análises realizadas na central analítica do Instituto de Química de São Carlos (CAQI). A caracterização por RMN é discutida junto com os outros resultados obtidos para agregação (Secção 4.3).

Análise elementar

Os resultados obtidos por análise elementar do NBBSNa antes e após a purificação são mostrados na **Tabela 3**. Observa-se pelos valores que o produto após purificação apresenta concordância muito maior com os valores calculados através da composição esperada. Observa-se ainda que provavelmente o produto obtido apresenta meia água de hidratação por molécula de NBBSNa.

Tabela 3: Resultados obtidos para análise elementar do NBBSNa antes e após a purificação.

Elemento	% m Calculado			% m Observado	
	0 H ₂ O	½ H ₂ O	1 H ₂ O	Não purificado	Purificado
C	50,84	48,97	47,23	20,50	48,27
H	5,55	5,75	5,95	2,46	5,39
O	20,32	22,83	25,17	—	—
S	13,57	13,07	12,61	11,47	13,01
Na	9,73	9,37	9,04	—	—

Infravermelho

O espectro de infravermelho obtido para o NBBSNa suportado em pastilha de KBr pode ser visto na **Figura 14**.

Figura 14: Espectro de Infravermelho do NBBSNa suportado em pastilha de KBr.

As bandas em torno de 3000 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento axial de C-H alifáticos e aromáticos, sendo a diferenciação entre estes impossibilitada pela sobreposição das bandas. As bandas ao redor de $1601\text{-}1461\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao estiramento C-C do anel aromático. As bandas em 1240 e 1176 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos do grupo SO_2 , respectivamente. As bandas em 1043 e 1010 cm^{-1} são características de sais de sulfonatos na forma anidra, sendo referentes ao estiramento assimétrico e simétrico de S=O, respectivamente. O espectro mostra que o grupo sulfonato foi inserido no anel e a neutralização da reação foi satisfatória, pela formação do sal de sulfonato [58].

4.2 Tensiometria

A tensão superficial em função da concentração para o NBBSNa pode ser observada na **Figura 15**. Observa-se um comportamento similar ao de surfactantes, que atingem um patamar após atingirem a CMC. De acordo com o procedimento usual [1, 4, 59], pela extrapolação de retas traçadas tangentemente aos valores de tensão superficial, encontra-se um valor de CMC de 0,065 M. Este valor é consistente com a CMC de um surfactante com cadeia carbônica de 9 carbonos, observando-se a regra de que cada grupo CH_2 adicionado diminui a CMC pela metade [4].

Srinivas e Balasubramanian [37] encontraram o valor de 0,150 M, para a MHC do NBBSNa, afirmando que esta molécula está no limite entre o comportamento hidrotrópico e o comportamento de um surfactante.

Devido a sua parte hidrofóbica menor, espera-se que a solubilidade do NBBSNa não agregado seja maior que a dos surfactantes homólogos de cadeia maior, de forma que na concentração de 0,065 M uma grande fração do surfactante esteja dissolvido monomericamente, sendo a concentração efetiva igual a concentração na superfície mais a concentração no seio da solução. No caso de surfactantes, a baixas concentrações pode-se desprezar a partição entre a superfície e o seio da solução, assumindo que todo o surfactante adicionado irá para a superfície. Neste caso (surfactante) a CMC é a concentração efetiva de moléculas na superfície do líquido, possibilitando determinar a área efetiva por molécula.

A **Figura 16** apresenta os resultados obtidos anteriormente no grupo [59] para a variação da tensão superficial com a concentração para os hidrótropos estudados. A concentração onde ocorre a mudança de comportamento é indicada no gráfico, sendo indicada como a concentração hidrotrópica mínima (MHC).

Figura 15: Tensão superficial em função da concentração para o NBBSNa.

Figura 16: Variação da tensão superficial com a concentração para diversos hidrótipos. **A:** Toluenossulfonato de Sódio (TSS). **B:** Salicilato de Sódio (SalS). **C:** Benzoato de Sódio (BS). **D:** Estirenosulfonato de sódio (ESS) [59].

Os valores obtidos para a MHC são: TSS (toluenossulfonato de sódio): 1,20 M; SalS (salicilato de sódio): 1,00 M; BS (benzoato de sódio): 0,85 M; ESS: (estirenosulfonato de sódio) 0,16 M. Para o toluenosulfonato de sódio (TSS) e para o salicilato de sódio (SalS) observa-se a formação do patamar característico de soluções com atividade superficial. Já para o benzoato de sódio este patamar não é observado, indicando que este hidrótropo talvez tenha mais caráter salino (iônico) que os outros. Em solução, para efeitos da tensão superficial, a partição entre o seio da solução e a superfície provavelmente não possibilita a formação de um patamar, que indicaria a completa adsorção do anfifílico na superfície. O composto comporta-se mais como um sal muito solúvel em água.

O estirenosulfonato de sódio (ESS), apesar de apresentar a parte hidrofóbica da molécula maior que o TSS, e portanto teoricamente possuir maior atividade superficial não apresenta este patamar. Alguns monômeros solúveis em água em altas concentrações podem sofrer polimerização espontânea, como compostos salinos de vinilpiridina [60,61]. Foi observado que o estirenosulfonato de sódio quando presente na interface de um sistema composto de surfactante e água sofre polimerização espontânea [62]. Supondo que o estirenosulfonato sofra polimerização espontânea, e se este fato acontecer no sistema em questão, o polímero formado é muito solúvel em água, o que favorece sua migração para o seio da solução, retirando moléculas da interface e fazendo a diminuição da tensão superficial não ser tão acentuada.

4.3 Ressonância Magnética Nuclear (^1H RMN).

Na **Figura 17** pode ser observado o espectro de ^1H RMN do n-butilbenzeno sulfonato de sódio (NBBSNa) na concentração de 2 M. Na **Figura 18** podem ser observados os espectros em função da concentração para A) Região parafínica e B) Prótons aromáticos. O NBBSNa apresenta 6 ambientes químicos que podem ser monitorados por RMN (**Figura 19**). Numerando-se os carbonos da cadeia alquílica de 1 a 4, sendo 1 o carbono CH_3 terminal, há um tripleto ao redor de 0,76 ppm referente ao CH_3 terminal da cadeia parafínica; 2: um sexteto ao redor de 1,12 ppm; 3: um quintupletto ao redor de 1,33 ppm; 4: um tripleto ao redor de 2,33 ppm referente ao CH_2 próximo ao anel benzênico.

Figura 17: Espectro de H^1 RMN do n-butilbenzeno sulfonato de sódio (NBBSNa) na concentração 2 M.

Figura 18: Espectro de H^1 RMN do NBBSNa a várias concentrações. O gráfico a esquerda corresponde ao sinal dos prótons parafínicos e o da direita aos prótons aromáticos.

São identificados no anel aromático dois ambientes químicos, um ao redor de 6,97 ppm referente aos prótons próximos da cadeia parafínica e o outro ao redor de 7,66 ppm, referente aos prótons próximos ao grupo sulfonato. O pico em 4,6 refere-se à contaminação do solvente (D_2O) por DOH, sendo o sinal deste próton utilizado como padrão interno para ajuste da frequência de ressonância.

Observa-se que o aumento da concentração do NBBSNa ocasiona o deslocamento dos sinais para menores valores de deslocamento químico, o que corresponde a um efeito de blindagem destes prótons, desde concentrações baixas até aproximadamente 0,5 M. Após esta concentração é observado um deslocamento para maiores valores de deslocamento químico, correspondendo a um efeito de desblindagem dos prótons. O efeito é similar em quase todos os prótons, exceto pelos prótons aromáticos mais próximos ao grupo sulfonato.

Figura 19: Variação do valor de deslocamento químico em função da concentração para os sinais de H^1 RMN obtidos para o n-butilbenzeno sulfonato de sódio (NBBSNa). Os sinais correspondem aos prótons de mesma cor dos gráficos acima.

O grupo sulfonato apresenta forte efeito indutivo aceptor de densidade eletrônica, que aliado ao efeito de anisotropia magnética do anel benzênico ocasiona o grande deslocamento químico natural destes prótons [58]. Provavelmente, como

estes prótons já se encontram fortemente desblindados, não são sensíveis a mudanças nas vizinhanças. Este efeito é observado novamente no espectro obtido para o toluenossulfonato de sódio (TSS) (**Figura 23**), corroborando esta hipótese.

Com o aumento da concentração e sob influência do campo magnético externo, os prótons passam a experimentar o campo magnético ocasionado pelos elétrons das moléculas vizinhas, deslocando o sinal dos prótons para campo baixo. No caso da molécula de benzeno, os elétrons π sob influência do campo magnético B_0 produzem um efeito denominado de corrente do anel, que gera um campo magnético que interage com o campo B_0 causando um efeito de blindagem ou desblindagem, dependendo da região próxima ao anel a que o próton monitorado se encontra. Os prótons no plano do anel sofrem desblindagem enquanto os prótons acima e abaixo do anel são blindados (**Figura 20**).

Até a concentração de 0,5 M o resultado obtido é condizente com a literatura para agregação de sistemas anfífilos [56,57,63], do qual propôs-se o modelo de “stacking” dos anéis aromáticos. Para ser condizente com a região de blindagem do anel, supõe-se que as moléculas estejam ligeiramente deslocadas entre si.

Figura 20: Efeito de anisotropia magnética em anéis aromáticos. A Figura mostra as regiões onde o efeito é observado [58, modificado].

A partir de 0,5 M ocorre uma inversão do comportamento observado, indicando uma alteração do ambiente capaz de alterar a forma como as moléculas interagem entre si. Em uma primeira aproximação, pode-se assumir que este efeito seja ocasionado por indução de densidade eletrônica, sendo então necessário a proximidade de grupos retiradores de densidade eletrônica (eletronegativos).

Outro fato a se mencionar aqui é que a curva de surfactantes em água (sistema binário) geralmente apresenta solubilidade limitada, fato este que chamou a atenção devido às altas concentrações atingidas com NBBSNa. Considerando o modelo de esfera para o agregado, na concentração de 2 M a distância média entre o centro das micelas estaria muito próxima, o que ocasionaria efeitos mensuráveis na solução. No entanto, não são observadas alterações consideráveis nestas propriedades, como a viscosidade por exemplo. Isto sugere que as moléculas estão empacotadas de forma diferente a das esferas micelares. Esta estrutura pode ser gerada alternando-se as moléculas de surfactante, formando uma espécie de bicamada. As considerações de energia livre favorecerão uma estrutura com menor número de agregação [4], mas como o potencial químico é muito alterado pela alta concentração, essa estrutura poderia ser favorecida.

Utilizando-se o tratamento proposto por Florence [56] para soluções até com concentração menor que 0,5 M (**Figura 19**), pode ser encontrada uma concentração crítica pela intersecção das retas atribuídas ao deslocamento químico do monômero e do agregado (**Figura 21**). Segundo estes autores esta concentração representa o início da formação de agregados. Foram encontradas como concentrações críticas 0,122 M utilizando-se o deslocamento do próton d1, 0,154 M para o d4 e 0,174 M para o d5. A diferença entre eles provavelmente refere-se a diferença de sensibilidade de cada próton ao ambiente químico.

Figura 21: Deslocamento químico em função do inverso da concentração para os prótons d1, d4 e d5 do NBBSNa. O ajuste linear da região atribuída ao monômero e ao agregado é mostrada no gráfico.

Os autores ainda propõem o uso da equação (18) para o cálculo da fração do composto agregada, onde X_{Agr} é a fração dos agregados, δ_{obs} é o valor de deslocamento químico, δ_{Agr} é o valor de deslocamento químico para os agregados e δ_{mon} é o valor obtido para os monômeros. Os resultados por este método para o NBBSNa podem ser observados na **Tabela 4**.

$$X_{Agr} = \frac{\delta_{obs} - \delta_{mon}}{\delta_{Agr} - \delta_{mon}} \quad (18)$$

Tabela 4: Valores da fração de agregados em função da concentração de n-butilbenzeno sulfonato de sódio (NBBSNa) determinados por H^1 RMN. Devido a complexidade do sinal, o cálculo não foi efetuado para os prótons d2 e d3. A correspondência entre o símbolo adotado para os prótons e estes na molécula podem ser observados na **Figura 19**.

Concentração M	Fração de agregado (%)		
	d1	d4	d5
0,5	70	66	63
0,45	60	56	54
0,4	55	50	46
0,35	48	42	38
0,325	41	37	32
0,3	40	32	28
0,25	34	28	23

Observa-se que os valores começam a ficar coerentes entre si somente a altas concentrações, pois a concentrações maiores as mudanças no ambiente ao redor dos prótons são menos pronunciadas. Graficando as porcentagens de agregação e utilizando um ajuste linear (**Figura 22**) observa-se pelo gráfico que os prótons do anel aromático (d4) indicam um aumento mais rápido (maior tangente) da proporção de agregado. O CH_3 terminal (d1) possui somente ligações sigma, pouco sensíveis a efeitos de anisotropia magnética, justificando a mudança menos acentuada.

Figura 22: Variação da porcentagem de agregados em função da concentração segundo a **Tabela 4**.

Foi realizado o monitoramento dos sinais de RMN para a molécula de toluenossulfonato de sódio (TSS) em função da concentração. Os espectros obtidos podem ser observados na **Figura 23**, e a variação da posição dos picos na **Figura 24**. O TSS é considerado uma molécula modelo para o fenômeno de hidrotropia, sendo suas propriedades de solubilização de compostos orgânicos atribuídas à agregação [23,24,25,37].

Similarmente ao n-butilbenzeno sulfonato de sódio (NBBSNa), para o TSS observa-se o deslocamento dos sinais dos prótons para campo baixo dos prótons 1 e 2 (**Figura 24**). Já os prótons 3, próximos ao grupo sulfonato apresentam deslocamento para campos altos em toda a extensão da medida. Utilizando a equação (18), encontra-se o valor de 0,5 M para o início da agregação.

Figura 23: Espectro de H^1 RMN do toluenossulfonato de sódio (TSS) a várias concentrações. O gráfico a esquerda corresponde ao sinal dos prótons parafínicos e o da direita aos prótons aromáticos.

Figura 24: Variação do valor de deslocamento químico em função da concentração para os sinais de H^1 RMN obtidos para o TSS. Os sinais correspondem aos prótons de mesma cor da **Figura** a direita do gráfico.

Para outros hidrótipos de cadeia pequena como o salicilato e o benzoato de sódio [57] o deslocamento dos prótons aromáticos é sempre para campos baixos, mesmo o dos localizados perto da parte polar da molécula. Isto demonstra o efeito de desblindagem por indução do grupo sulfonato.

No entanto, observa-se uma diferença entre o n-butilbenzeno sulfonato de sódio (NBBSNa) e o toluenossulfonato de sódio (TSS) no comportamento do deslocamento químico dos prótons aromáticos próximos ao sulfonato. No TSS observa-se uma tendência crescente (0,054 ppm/M), ao passo que no NBBSNa há uma tendência a não se deslocar com o aumento da concentração (0,001 ppm/M). Desta forma, o deslocamento químico positivo para estes prótons do TSS não pode ser explicado apenas por efeitos indutivos.

O deslocamento observado pode ser devido a uma estrutura local ao redor da parte próxima ao grupo sulfonato diferente da estrutura encontrada no NBBSNa. No trabalho de SRINIVAS *et al.* [37] (**Figura 5**), foi determinada a estrutura do cristal de TSS, sendo esta estrutura extrapolada para solução. Observa-se a formação de região hidrofóbicas (pequenas) devido ao stacking dos anéis aromáticos.

Em solução acredita-se que a repulsão dos grupos sulfonatos seja muito forte, não sendo contrabalanceada pelas fracas forças de Van der Waals da pequena cadeia hidrofóbica do TSS. Entende-se que uma estrutura com os grupos sulfonatos alternados seja mais estável, considerando que a alta concentração força as moléculas a se aproximarem umas das outras. Como ilustração pode-se dizer que a distância média entre as moléculas de TSS, considerando-as esféricas e homoganeamente distribuídas é de 0,58 nm, sendo que as interações entre nuvens aromáticas observadas por fluorescência começam ao redor de 5 nm de distância.

A forte repulsão pode ainda ocasionar uma associação dinâmica, ocorrendo alternância na posição das moléculas. Isto não permite a existência de um agregado do tipo micelar, com 3 densidades eletrônicas definidas. Como será visto na próxima seção (SAXS), o TSS não apresenta espalhamento condizente com estruturas micelares.

4.4 Espalhamento de Luz estático (SLS)

Toluenossulfonato de sódio (TSS)

Os resultados obtidos por espalhamento de luz estático para toluenossulfonato de sódio (TSS) em água a várias concentrações podem ser observados na **Figura 25**. A temperatura do experimento é indicada no gráfico. O valor da intensidade foi normalizado pela intensidade do tolueno puro, sendo I_r a intensidade de espalhamento das soluções de TSS em relação ao espalhamento do tolueno: $I_r = I_{TSS}/I_{\text{tolueno}}$.

Os valores de intensidade obtidos para ângulos extremos ($\theta < 25^\circ$ e $\theta > 155^\circ$) foram desprezados conforme o erro se tornava significativo, indicando que o desvio do alinhamento ideal ($>2\%$) inviabilizava a utilização do ponto. Na presença de radiação espúria, a medida foi repetida até se ter certeza da validade da medida.

Observou-se o aumento da intensidade de espalhamento com a concentração para todas as temperaturas estudadas, não sendo observada dependência significativa com o ângulo da medida.

O TSS tem baixa intensidade de espalhamento (menor que a do tolueno), devido aos elementos constituintes da sua molécula serem elementos leves (C, H, O, S). O espalhamento de luz de macromoléculas constituídas dos mesmos elementos é significativamente maior devido ao tamanho da macromolécula, ocasionado pela concentração de densidade eletrônica no espaço. Isto indica que TSS não forma agregados grandes ou o agregado formado possui índice de refração semelhante ao solvente.

De acordo com a equação 11, a intensidade de espalhamento é dada por:

$$I(q) = N \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (19)$$

Figura 25: Espalhamento de luz estático para toluenossulfonato de sódio (TSS) a diversas temperaturas (indicadas no gráfico). (■) 0,25 M; (●) 0,50 M; (▲) 0,75 M; (▼) 1,00 M; (◀) 1,25 M; (▶) 1,50 M; (◆) 1,75 M; (●) 2,00 M.

Para partículas pequenas, $P(q)$ tende a 1 para q_s pequenos, indicando que neste caso a intensidade de espalhamento só depende de fatores relacionados a quantidade de partículas e $S(q)$, que descreve as correlações entre as partículas. Neste caso:

$$I(q) = N(\Delta\rho)^2 S(0) \quad (20)$$

O perfil de espalhamento apresentado é semelhante ao observado para líquidos puros. A intensidade de espalhamento de um líquido é dada por [64]:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = r_e^2 \rho^2 kT \xi(T) \quad (21)$$

Sendo $d\Sigma/d\Omega$ a intensidade absoluta espalhada (seção de choque diferencial), r é o comprimento de Thompson do elétron, ρ é a densidade eletrônica do líquido, k a constante de Boltzmann, T a temperatura e ξ é a compressibilidade isotérmica do líquido à temperatura T :

$$\xi(T) = -\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (22)$$

A compressibilidade isotérmica do líquido pode ainda ser relacionada ao fator de estrutura $S(q)$ extrapolado para $q=0$ [65]:

$$S(0) = \frac{\xi(T)N^2}{kTV} \quad (23)$$

O segundo coeficiente do virial pode ser relacionado a $S(0)$ [66]:

$$\frac{1}{S(0)} = 1 + \frac{2NA_2}{N_A} \quad (24)$$

Onde N_A é o número de Avogadro.

De acordo com a equação 6, um gráfico de $KC/R_{\rightarrow 0}$ versus C é suficiente para determinar o segundo coeficiente do virial (A_2) sendo que este corresponde a tangente da gráfico através de medidas de espalhamento estático. Lembrando que

$R = I_r \times R_{\text{tolueno}}$ e K é uma constante dada pela equação 7, pode-se efetuar o gráfico usando $C/I_{r \rightarrow 0}$ versus C , de forma que assim este somente depende de resultados experimentais. Para converter A_2 para as unidades usuais basta multiplicar C/I_r por uma constante (D) dada por:

$$D = \frac{K}{R_{\text{tolueno}}} \quad (25)$$

O gráfico obtido pode ser visualizado na Figura 26. Uma análise geral do gráfico mostra que acima de 1,0 M todas as curvas são decrescentes, indicando um A_2 negativo. Entre 0,80 e 1,00 M as curvas tem tendência a inclinação nula ($A_2=0$) e para as concentrações mais baixas este tem tendência a ser positivo para as temperaturas mais altas (35 a 55°C) e negativo para concentrações altas nas temperaturas mais baixas (15 e 25°C).

Utilizando-se o programa Origin®, calculou-se a derivada da curva a 25°C ponto a ponto, multiplicando o valor obtido pelo fator D (equação 25) e obtendo assim A_2 em valor absoluto (**Tabela 5**). Todos os valores de A_2 utilizando R para o tolueno igual a $1,34 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ a 25°C (para $\lambda=532 \text{ nm}$) podem ser observados na **Figura 27**.

A forma da função $S(q)$ em sistemas coloidais é definida pelo potencial total entre as partículas [49]. Se este é repulsivo, $S(q)$ diminui, diminuindo a intensidade total da curva (equação 20) e consequentemente aumentando A_2 (equação 24). Se o potencial total é atrativo, $S(q)$ aumenta e a intensidade total da curva sofre o mesmo efeito. Neste caso A_2 diminui.

A baixas concentrações (até 0,75 M) e em temperaturas entre 35 e 55°C, as forças de repulsão eletrostáticas predominam no sistema, sendo condizente com o comportamento de um sal dissolvido em água, no qual este interage bem com o solvente e tende a se afastar o máximo das moléculas vizinhas.

Figura 26: C/l_R versus C para toluenossulfonato de sódio (TSS) em água a diversas temperaturas. As linhas são guias para os olhos.

Tabela 5: Coeficiente do Virial para TSS em água a 25 °C.

Concentração (M)	Tangente (M^{-1})	A_2 ($L^2 cm^{-3} mol^{-1}$)
0,25	0,10805	1,56E+04
0,50	0,22656	3,27E+04
0,75	0,04545	6,55E+03
1,00	-0,08973	-1,29E+04
1,25	-0,00522	-7,53E+02
1,50	-0,10163	-1,47E+04
1,75	-0,05793	-8,35E+03
2,00	0,00227	3,27E+02

A baixas concentrações e em temperaturas menores (25 e 35°C), foi observado que A_2 é negativo, condizente com uma perda de estabilidade do TSS em água devido ao potencial agora ser mais atrativo. Isto é condizente com a diminuição de solubilidade com a diminuição da temperatura.

Figura 27: Variação do segundo coeficiente do virial (A_2) para soluções de toluenossulfonato de Sódio (TSS) a várias temperaturas (indicadas no gráfico).

A temperaturas mais baixas, a perda de estabilidade das soluções hidrotrópicas a concentrações mais baixas pode estar relacionado à propriedade hidrotrópica de separação de fases quando um soluto está dissolvido na solução hidrotrópica [8]. Com a diluição, foi observado que um soluto pode ser separado da solução hidrotrópica. O valor de A_2 negativo a temperatura ambiente e a concentrações baixas pode indicar que a com a diluição, o TSS tem interação favorecida entre suas próprias moléculas, sendo a interação entre soluto-TSS desfavorecida.

A concentrações medianas (0,75 a 1,25 M) o sistema aparenta estar em uma região de transição na qual o A_2 aproxima-se de zero. Coincidentemente, as medições de MHC realizadas anteriormente no grupo [59] para TSS estão neste intervalo. Com o aumento da concentração, as forças atrativas de Van der Waals [4],

mesmo pequenas quando comparadas com as forças repulsivas de origem eletrostática começam a ser mensuráveis e a mostrar seus efeitos na solução.

A concentrações maiores e a todas as temperaturas, A_2 é negativo, indicando que o sistema é atrativo. Isto pode indicar um estado associado destas moléculas, uma vez que mesmo com A_2 negativo o TSS ainda é solúvel até 2,00 M. A associação pode explicar a solubilidade deste composto, por via de associação iônica [41] ou por interações hidrofóbicas [4].

TSS 1,50 M com adição de o-hidroxiacetofenona (OHAP)

De forma a investigar a influência da adição de um soluto na solução de TSS por espalhamento de luz, diferentes concentrações de o-hidroxiacetofenona (OHAP) foram adicionadas a uma solução de TSS 1,50 M. O pH das soluções foi ajustado para 7, de forma a garantir a estabilidade do OHAP em solução.

A solubilidade do OHAP em TSS foi estudada na literatura [67,68], sendo relatada a separação de uma mistura de o-hidroxiacetofenona e de p-hidroxiacetofenona através de um procedimento utilizando-se de soluções hidrotrópicas de TSS.

O espalhamento da solução de TSS 1,50 M com a adição de OHAP pode ser observado na **Figura 28**. O procedimento para obtenção e redução dos dados foi o mesmo utilizado para as soluções de TSS em água.

Figura 28: Espalhamento de luz estático para toluenossulfonato de sódio 1,50 M com a adição de várias concentrações de OHAP (indicada no gráfico).

Observa-se uma variação da intensidade da curva de espalhamento com a adição de OHAP, primeiramente diminuindo a intensidade quando comparada com a curva de TSS 1,50 M sem a adição de OHAP. Após é observado um aumento da intensidade com a concentração de OHAP.

De forma a avaliar as interações entre o OHAP e a solução de TSS graficou-se $C/I_{r \rightarrow 0}$ versus C de forma a avaliar A_2 para o sistema (**Figura 29**). A medida de A_2 neste caso é uma medida comparativa, entre o OHAP e o TSS.

A baixas concentrações de OHAP, a tangente da curva é positiva, indicando A_2 positivo. Este comportamento pode ser interpretado como as interações entre o OHAP e o TSS sendo favorecidas. Com o aumento da concentração de OHAP observa-se além do aumento da intensidade uma pequena dependência do espalhamento com o ângulo, indicando a presença de alguma estrutura maior no meio.

Figura 29: $C/I_{R=0}$ versus C para OHAP dissolvido em toluenossulfonato de sódio 1,50 M. Experimento realizado a 25 °C. A derivada da curva é mostrada em vermelho. As linhas são guias para os olhos.

Como observado na **Figura 29**, A_2 tende a 0 à partir de 0,08 M. O limite de solubilidade do OHAP é em TSS a 25°C é 0,15 M, em concordância com o valor de A_2 tendendo a zero.

4.5 Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS).

A técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo foi aplicada para analisar as soluções das moléculas de toluenossulfonato de sódio (TSS), n-butilbenzenossulfonato de sódio (NBBSNa), dodecilbenzenossulfonato de sódio (DBSNa), estirenosulfonato de sódio (ESS), Salicilato de sódio (SalS) e Benzoato de sódio (BS).

Toluenossulfonato de sódio (TSS)

A **Figura 30** apresenta o perfil de espalhamento do TSS a várias concentrações. A concentrações menores não há dependência da intensidade com o vetor q , em um típico perfil relacionado ao espalhamento de líquidos. A curva não se parece com a esperada para um sistema agregado tipo micelar.

Com o aumento da concentração, observa-se um aumento pronunciado da intensidade ao redor de $2,5 \text{ nm}^{-1}$ indicando a formação de uma estrutura. Utilizando a Lei de Bragg em unidades de q ($d=2\pi/q$) temos $d = 2,5 \text{ nm}$ para esta região.

Esta distância de correlação significa que TSS apresenta estruturas com distância entre elas a partir de $2,5 \text{ nm}$.

A longas distâncias amostra-detector, o fluxo de fótons é muito reduzido, e como TSS não espalha muito, as curvas obtidas com a informação a q_s mais baixos apresentaram muito ruído, não trazendo informações novas.

Figura 30: Comportamento das curvas de SAXS para o toluenossulfonato de sódio (TSS) com a concentração.

No entanto as curvas obtidas por SLS são a q_s mais baixos, revelando que o TSS em solução aquosa comporta-se como líquido, com correlações reveladas pela determinação de A_2 .

Experimentos de difração a altos vetores de espalhamento (q) para líquidos podem revelar a distribuição destas moléculas no líquido [[69, 70], pela obtenção da função de correlação de pares ($g(r)$) [49].

Foi adicionado a uma solução de TSS 2 M diferentes concentrações de o-hidroxiacetofenona (OHAP), a fim de se estudar a influência da adição de um soluto no perfil da curva de espalhamento. O resultado obtido pode ser observado na

Figura 31.

O aumento da concentração de OHAP ocasiona um aumento da intensidade de espalhamento a valores de q_s mais baixos, assim como observado para o espalhamento estático.

Figura 31: SAXS para toluenossulfonato de sódio (TSS) 2,0 M com a adição de diferentes concentrações de o-hidroxiacetofenona (OHAP).

A valores de q_s mais elevados, a adição de OHAP desloca a curva à partir da concentração 0,15 M para baixos q_s , indicando a formação de estruturas com maior distância de correlação com a adição do soluto. Pelo valor de A_2 determinado na secção de SLS, observa-se uma interação atrativa ($A_2 > 0$) entre o soluto e o TSS a baixas concentrações, tendendo a $A_2 = 0$ perto do limite de solubilidade do OHAP em TSS. Isto pode indicar a associação das moléculas de TSS com o soluto, aumentando o agregado responsável pelo espalhamento de luz (ou raios-X) antes do soluto atingir uma concentração suficiente para se separar da solução.

Dodecilbenzenossulfonato de sódio (DBSNa)

O DBSNa é um surfactante conhecido, com CMC em torno de $1,2 \times 10^{-3}$ M [1]. Possui uma parte polar similar ao TSS, NBBSNa e ESS, e parte parafínica composta de um anel benzênico e uma cadeia alquílica de 12 carbonos:

As curvas experimentais obtidas por SAXS para o DBSNa em soluções de diferentes concentrações podem ser observadas na **Figura 32**.

A concentrações mais altas observa-se mudanças no perfil das curvas, indicando a presença de efeitos de concentração (espalhamento múltiplo, fator de estrutura) que dificultam a análise de forma e tamanho. Assim para as simulações realizadas no programa SASFit foi utilizada somente a curva de 0,05 M.

Figura 32: Curvas de SAXS para o DBSNa a diversas concentrações.

Para micelas esféricas, o tamanho da parte interna da micela é dado pelo comprimento da cadeia parafínica, denominado de comprimento crítico l_c , relacionado com o tamanho máximo que a cadeia de alquílica pode ser estender. Este pode ser aproximado por [5,4]:

$$l_c = 0,154 + 0,1265n \quad (28)$$

Onde n é o número de átomo de carbono da cadeia e l_c é expresso em nm. Para o DBSNa, que possui um anel benzênico utilizou-se o valor de n igual a 14,5. O valor encontrado para l_c foi de 1,98 nm, sendo que simulando a molécula com o programa Chem Sketch o valor é de 1,85 nm.

Em simulações contendo sistemas micelares esféricos ou com baixa anisotropia (elípticos) geralmente este parâmetro é mantido fixo, assim como a densidade eletrônica da água e do interior da micela (mencionados na introdução).

Nas simulações feitas aqui utilizou-se o valor fornecido pelo programa Chem Sketch, por acreditar-se estar mais próximo do valor real.

Com respeito ao fator de empacotamento F_e (equação 6), o valor do volume v dividido pelo comprimento crítico da cadeia l_c resulta em um valor ao redor de $0,21 \text{ nm}^2$ [4], próximo ao valor para a secção de choque de cadeias carbônicas. Para que a micela apresente aspecto esférico, o valor de a_0 deve estar ao redor de $0,62 \text{ nm}^2$ ($F_e < 1/3$). Medidas experimentais mostram valor em torno de $0,57 \text{ nm}^2$ para grupos sulfatos na ausência de sal a pH 7. Desta forma, é pouco provável que surfactantes iônicos com a parte polar similar a do SDS tenham empacotamento esférico. Apesar do átomo de oxigênio a mais presente no SDS, em uma primeira aproximação considerou-se que em pH 7 e na ausência de sal (efeitos que alteram o valor de a_0) o valor de a_0 para o DBSNa deveria ser próximo ao do SDS. Devido a isto, para a primeira simulação da curva do DBSNa utilizou-se o modelo de elipsóide prolato (**Figura 33**). O melhor ajuste obtido pode ser observado na **Figura 34** e os resultados do ajuste na **Tabela 6**. Uma representação gráfica do significado dos parâmetros de ajuste pode ser observada na **Figura 33**.

Figura 33: Esquerda: Representação de um elipsóide prolato. Direita: Representação gráfica dos parâmetros de ajuste para um elipsóide prolato.

Figura 34: Curva experimental de SAXS para dodecilbenzenossulfonato de sódio (DBSNa) 0,05 M e o melhor ajuste considerando o modelo de elipsóide prolato.

Tabela 6: Valores obtidos para o ajuste da curva de DBSNa 0,05 M para o modelo de elipsóide prolato. Os parâmetros b , ρ_{par} e $\rho_{\text{água}}$ foram mantidos constantes durante a simulação.

Parâmetro	Valor	Unidade
a	1,863	nm
b	1.859	nm
t	0,576	nm
ρ_{par}	0,275	$e/\text{\AA}^3$
$\rho_{\text{água}}$	0,334	$e/\text{\AA}^3$
ρ_{pol}	0,448	$e/\text{\AA}^3$

O valor de b foi mantido constante, sendo este o valor do comprimento crítico l_c para a cadeia do DBSNa. O valor obtido para t e ρ_{pol} é coerente com o tamanho da

parte polar, um pouco acima do encontrado, por exemplo, para o SDS ($t=0,51\text{nm}$; $\rho_{\text{pol}} 0,41 \text{ e/\AA}$ [53,53], o que pode ser explicado considerando que o anel benzênico possui caráter hidrofílico maior que uma cadeia alquílica, e que possíveis moléculas de água tenham maior penetração na camada polar.

Observa-se na **Figura 34** que o ajuste no pico característico da micela é mais estreito que os pontos experimentais. Observa-se ainda que os valores a e b são muito próximos, o que não caracteriza um elipsóide, mas uma esfera. Assim simulou-se a curva do DBSNa para uma esfera, podendo o ajuste ser visualizado na **Figura 35** e os dados na **Tabela 7**.

O programa SASFit possibilita a inserção de uma distribuição para uma determinada variável. Para estes dados foi aplicada uma distribuição normal (Gaussiana) ao raio parafínico, devido ao observado na região do pico para os dados no modelo de elipse.

Os valores obtidos são ligeiramente diferentes dos obtidos para o modelo elíptico, mas como apresentaram boa concordância com os dados experimentais e são obtidos de um modelo mais simples. Mesmo assim o valor para o raio R ainda é próximo ao comprimento crítico do DBSNa, e está de acordo com dados obtidos para o raio hidrodinâmico $R_H = 2,56 \text{ nm}$ obtidos por espalhamento dinâmico de Luz.

O valor obtido para a variância é relativamente elevado, levantando o questionamento sobre a polidispersividade da amostra. Com relação ao número de agregação, a polidispersividade é somente a raiz quadrada do número de agregação, o que ocasiona desvios pequenos ao redor do número de agregação.

Figura 35: Curva experimental de SAXS para dodecilbenzenossulfonato de sódio (DBSNa) 0,05 M e o melhor ajuste considerando o modelo de esfera com uma distribuição gaussiana para o interior hidrofóbico.

Tabela 7: Valores obtidos para o ajuste da curva de DBSNa 0,05 M para o modelo de esfera. Os parâmetros, ρ_{par} e $\rho_{\text{água}}$ foram mantidos constantes durante a simulação. R: raio interno da micela, t: espessura da camada polar. s: variância (distribuição normal).

Parâmetro	Valor	Unidade
R	1,811	nm
t	0,527	nm
s	0,183	nm
ρ_{par}	0,275	$\text{e}/\text{\AA}^3$
$\rho_{\text{água}}$	0,334	$\text{e}/\text{\AA}^3$
ρ_{pol}	0,438	$\text{e}/\text{\AA}^3$

Foi realizado um experimento de microscopia de transmissão em modo criogênico (Crio TEM) de uma solução de DBSNa 0,05 M (**Figura 36**). Na imagem obtida pode ser observada uma grande variação de estruturas esféricas, confirmando que estas soluções podem ser polidispersas a temperatura ambiente. Em Crio TEM, a amostra é gotejada em um suporte de carbono e imediatamente submergida em etano líquido (em torno de -180°C), mantendo no estado sólido as características do estado líquido.

Um fato negligenciado com frequência no estudo de micelas por espalhamento é o efeito da temperatura, provavelmente pela dificuldade experimental. No entanto, surfactantes iônicos apresentam forte dependência das propriedades micelares com a temperatura. Por exemplo, o ponto de Kraft de um surfactante é a temperatura em que começa a ser possível a formação de micelas [1]. Os valores em geral são próximos ao intervalo de medidas usuais, sendo por exemplo, para o SDS de 25°C .

Figura 36: Imagem obtida por Crio-TEM para DBSNa 0,05 M. As estruturas maiores e mais escuras referem-se a marcas no suporte de carbono.

Considerando que à temperatura ambiente as micelas estejam menos estáveis, com tendência a agregação e separação de fases, uma dispersão dos valores de tamanho pode ser esperada.

Refazendo a conta do fator de empacotamento obtêm-se $F_e = 0,31$ confirmando de novo que a estrutura formada é uma micela esférica. O valor de a_0 foi recalculado ($a_0 = 3v/R$), utilizando-se o valor do raio parafínico experimental, obtendo-se $0,79 \text{ nm}^2$. O número de agregação para micelas esféricas é dado por $N = 4\pi R^2 / a_0$ resultando em um valor de aproximadamente 55.

n-Butilbenzeno sulfonato de sódio (NBBSNa)

Na **Figura 37** podem ser observados o padrão de espalhamento do NBBSNa a diversas concentrações a esquerda, e até a concentração de 0,50 M à direita. Observa-se a formação de um pico relacionado a formação de micelas entre 0,30 e 0,325 M e o deslocamento deste pico com o aumento da concentração, indicando uma mudança de fase ou interação entre os agregados formados ($S(q)$). Outro fato é que mesmo sendo uma concentração relativamente elevada quando comparado a surfactantes usuais, não é observada a formação de agregados na concentração 0,20 M, sendo o espalhamento observado condizente com o apresentado para líquidos. As curvas parecem ainda estar deslocadas na vertical, fato associado a um efeito de fundo.

Figura 37: Comportamento das curvas de SAXS para o NBBSNa a diversas concentrações. Esquerda: Todas as concentrações. Direita: Somente as mais diluídas.

De forma a eliminar os efeitos de interação entre as micelas, analisou-se somente as curvas até 0,50 M (**Figura 37** direita), não tendo assim que incluir um fator de estrutura ($S(q)$) nas simulações.

Observa-se que nas concentrações até 0,50 M não há deslocamento do máximo do pico, sendo os mínimos coincidentes exceto pelo deslocamento na vertical. Isto indica um raio parafínico semelhante entre as concentrações [49].

De forma a quantificar o efeito de fundo e inferir sobre a quantidade de n-butilbenzeno sulfonato de sódio (NBBSNa) não associado em micelas, subtraiu-se a curva 0,25 M das outras concentrações, multiplicando esta por um fator de escala proporcional a sua concentração. Considerou-se que este efeito é causado pela quantidade de NBBSNa solubilizado monomericamente, em um efeito similar ao observado para o toluenossulfonato de sódio (TSS). A quantidade de NBBSNa agregada foi determinada atribuindo duas componentes ao espalhamento total, sendo a parte monomérica igual à curva de 0,25 M multiplicado pelo fator de escala, de forma que no final as curvas coincidam.

A **Figura 38** mostra a curva de 0,40 M e a curva atribuída ao efeito de fundo da amostra. Observa-se as que curvas podem ser sobrepostas a altos q . Na **Figura 39** as curvas de 0,30 a 0,50 M são mostradas já subtraídas pelo espalhamento atribuído ao monômero.

Observa-se agora que os mínimos coincidem mais claramente, refletindo que não há mudança na parte parafínica do agregado até 0,45 M. Pode-se afirmar agora com mais certeza que o efeito de fundo observado é devido ao NBBSNa solubilizado monomericamente. De fato, pelo menor tamanho da cadeia parafínica era esperada uma solubilidade maior e uma tendência a agregação menor em água, devido as forças de Van der Waals (que ocasionam a agregação) serem proporcionais à área da parte parafínica.

Figura 38: Curvas de SAXS para o NBBSNa a 0,4 M e a curva de monômero atribuído a esta concentração.

Figura 39: Curvas de SAXS para o NBBSNa a várias concentrações, já subtraído da curva de monômero atribuído a esta concentração.

O efeito é similar à adição de um sal em água, que ocasiona um aumento da densidade eletrônica do líquido, aumentando a intensidade de espalhamento. De acordo com os dados de tensão superficial, espera-se que mesmo a concentrações acima de 0,065 M, onde toda a superfície do líquido está coberta por uma monocamada de NBBSNa, ainda seja possível dissolver o anfifílico em forma monomérica até concentrações bem mais altas, em um comportamento típico de hidrótropo. A quantidade em % de agregados determinada por este método está mostrada na **Tabela 8**, junto com a % de agregados obtida por RMN (secção 4.3).

Tabela 8: Porcentagem de agregados nas soluções de NBBSNa obtidas por SAXS e por RMN. d1, d3 e d4 referem-se aos sinal dos prótons utilizados (**Figura 19**).

Concentração M	Fração de agregado (%)			
	RMN			SAXS
	d1	d3	d4	
0,5	70	66	63	46
0,45	60	56	54	54
0,4	55	50	46	44
0,35	48	42	38	36
0,325	41	37	32	30
0,3	40	32	28	14
0,25	34	28	23	-----

Observa-se que os dados concordam com os obtidos por RMN, principalmente com o sinal do próton d4. O valor obtido para a % de agregado em 0,50 M sofre uma diminuição, mas no entanto nesta concentração já ocorrem mudanças no perfil da curva, indicando interação entre os agregados. Assim a determinação nesta concentração fica prejudicada por este efeito.

Os dados subtraídos do espalhamento foram simulados no programa SASfit, utilizando o modelo de esferas micelares. O modelo de elipsóide novamente forneceu os dois eixos muito próximos, indicando que o agregado realmente tem a forma esférica.

A inclusão de uma distribuição de tamanhos também não melhorou muito o ajuste, de forma que os dados apresentam a aproximação monodispersa disponível no programa. Os ajustes podem ser vistos na **Figura 40** e os parâmetros do ajuste na **Tabela 9**.

Figura 40: Curvas experimentais de SAXS para NBBSNa e o melhor ajuste considerando o modelo de esfera monodispersa.

Tabela 9: Valores obtidos para o ajuste das curvas de NBBSNa para o modelo de esfera. Os parâmetros, ρ_{par} e $\rho_{\text{água}}$ foram mantidos constantes durante a simulação (0,275 e 0,334 e/Å³ respectivamente).

Concentração (M)	Parâmetros		
	R (nm)	t (nm)	ρ_{pol} (e/Å ³)
0,300	0,9852	0,4710	0,435
0,325	0,9774	0,4701	0,420
0,350	0,9848	0,5047	0,411
0,400	0,9835	0,5029	0,408
0,450	0,9702	0,5241	0,394

PAL *et al.* [43] utilizando a técnica de espalhamento de nêutrons a baixo ângulo (SANS) para soluções de NBBSNa afirma que o agregado formado possui a forma de um elipsóide prolato, com eixo menor 1,07 e maior entre 1,81 e 2,1 nm, dependendo da concentração. Como o mecanismo de contraste em SANS é

ligeiramente diferente, os autores não informam o valor da espessura da camada polar. Nesse trabalho, as concentrações utilizadas são maiores que as aqui realizadas, sendo que os autores encontraram que a formação do pico característico de micelas só acontece em concentrações acima de 0,8 M. Nesta concentração, como observado na **Figura 37**, o perfil de espalhamento é fortemente influenciado por outras contribuições, o que pode indicar um erro na determinação do tamanho

Utilizando o valor de a_0 encontrado para o dodecilbenzenossulfonato de sódio (DBSNa) ($0,79 \text{ nm}^2$), e os valores de volume e comprimento crítico obtidos pelo programa Chem Sketch, calculou-se o valor de F_e como 0,335, indicando que sistema está no limite para ser esférico. Calculando a_0 pelo raio experimental o valor é $0,78 \text{ nm}^2$, corroborando a esfericidade do sistema.

Observa-se ainda um ligeiro aumento do tamanho da camada polar t , concomitante com um decréscimo da densidade eletrônica. Na realidade, nem sempre a separação entre as regiões da micela é definida (Sharp) como na **Figura 7**. Existe a interação entre a micela e as moléculas de água, ocasionando sua estruturação (camada de solvatação) para além do limite físico dos grupos sulfonatos.

Com respeito aos dados da secção anterior (RMN), a região onde há a inversão do comportamento do deslocamento químico é a mesma onde começa a haver interações entre as partículas e onde não foi realizada a análise das curvas. No caso de uma bicamada, o espalhamento apresenta picos referentes a distância entre as camadas, mas estes podem estar mascarados por todos os outros efeitos que podem contribuir para a intensidade na curva de SAXS.

Estirenosulfonato de sódio (ESS)

As curvas de SAXS obtidas para Estirenosulfonato de sódio (ESS) podem ser observadas na **Figura 41**. Foram utilizadas duas distâncias amostra-detector, de forma a obter um intervalo maior de vetor espalhamento (q).

Para o limite de baixos ângulos, a intensidade da curva de espalhamento pode ser aproximado pela equação de Guinier [51]:

$$\ln(I(q)) = \ln(C) - \frac{R_g^2}{3} q^2 \quad (26)$$

De forma que o raio de giro da partícula pode ser calculado pela tangente de um gráfico de $\ln I(q)$ vs. q^2 . Para cilindros, a intensidade da curva pode ser aproximada por:

$$\ln(I(q)q) = \ln(c) - \frac{R_g^2}{2} q^2 \quad (27)$$

Figura 41: SAXS para estirenosulfonato de sódio (ESS) a diversas concentrações. Esquerda: medidas realizadas utilizando distância amostra detector longa. Direita: medidas realizadas utilizando distância amostra detector curta.

A qual fornece o valor do raio de giro da secção transversal do cilindro (R_{gC}). Não foi possível o ajuste da curva por um modelo utilizando o programa SAS fit. Assim, a determinação da forma do agregado não foi possível. No entanto observou-se que a curva $I(q)$ possui uma dependência com q da ordem de q^{-1} (mostrado na **Figura 41**), caracterizando um agregado em forma de tubo (rod like).

Os valores obtidos para R_g e R_{gC} para ESS pela aproximação de Guinier podem ser observados na

Tabela 10. Observa-se um aumento do raio de giro com a concentração, indicando agregação associativa. Por outro lado, R_{gC} é praticamente constante no intervalo medido, indicando não haver aumento em umas das dimensões do agregado.

O valor observado para R_{gC} é condizente com o comprimento da molécula de ESS. O polímero formado pela síntese do ESS (poliestirenosulfonato de sódio; PSS), por se tratar de um polieletrólito em regime diluído suas cadeias comportam-se como pequenos cilindros, possuindo $R_{gC} = 0,84$ nm [71]. Como citado anteriormente [62], o ESS pode reagir, formando um polímero, de forma que o agregado que as curvas de SAXS indicam poderiam ser o polímero de PSS.

Tabela 10: Raio de Giro (R_g) e raio de giro da seção transversal (Cross section) (R_{gC}) para estirenosulfonato de sódio (ESS) a várias concentrações.

Concentração (M)	R_g (nm)	R_{gC} (nm)
1,00	11,0	
0,80	8,50	0,60
0,60	4,60	0,61
0,50	3,70	0,57

A interação do ESS com a argila laponita foi estudada anteriormente [72], revelando que o ESS interage com a superfície da argila, alterando o potencial atrativo-repulsivo das partículas. A adição de ESS faz o segundo coeficiente do virial (A_2) da laponita mudar de $8,61 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ mol}$ em água para $1,23 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ mol}$ após a adição do ESS. Isto indica que o ESS blinda as cargas da superfície da argila, aumentando o potencial atrativo entre elas.

Salicilato de sódio e benzoato de sódio (SaIS e BS)

As curvas obtidas para SaIS e BS podem ser observadas nas Figura 42 e Figura 43, respectivamente. A baixos valores de q tanto SaIS quanto BS não apresentam dependência da intensidade de espalhamento com o ângulo. A curva de salicilato apresenta uma diminuição da intensidade à partir de $q = 1,2 \text{ nm}^{-1}$, similar a diminuição de intensidade observada para esferas na região de Guinier.

Figura 42: SAXS para salicilato de sódio (SaIS) a diversas concentrações.

Figura 43: Curvas de SAXS para benzoato de sódio (BS) a diferentes concentrações.

Observa-se o mesmo comportamento a baixos ângulos quando comparado com os outros hidrótropos. Com o aumento da concentração, observa-se a formação de um pico ao redor de $q=4 \text{ nm}^{-1}$, o qual somente aumenta de intensidade e não se desloca. Pela lei de Bragg ($d=2\pi/q$) $d=1,5 \text{ nm}$, da ordem de duas vezes o diâmetro molecular.

Pela análise das curvas de SAXS para os hidrótropos de cadeia pequena estudados percebe-se que estes não apresentam agregados grandes. No entanto, supõe-se que os arranjos destas moléculas a curta distância são diferentes para cada hidrótropo.

Como comparação de sistemas de agregados flexíveis, foi realizada a medida da curva de SAXS do dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBSNa), um conhecido surfactante. Em seguida são apresentadas as curvas do n-butilbenzeno sulfonato de sódio (NBBSNa), molécula com cadeia carbônica intermediária (em número de carbonos) entre os surfactantes clássicos e os hidrótropos de cadeia pequena estudados.

4.6 Espalhamento de raios-X a médios ângulos (WAXS).

Os resultados obtidos para WAXS do toluenossulfonato de sódio (TSS) podem ser observados na **Figura 44**. São mostrados os dados como obtidos (**A**) e normalizados pela atenuação no mesmo comprimento de onda obtida na linha de SAXS no LNLS (**B**).

Observa-se a formação de um pico largo, com máximo em $13,6 \text{ nm}^{-1}$. Aplicando a lei de Bragg ($D=2\pi/q$) o máximo corresponde a uma distância de aproximadamente 0,5 nm, muito próxima a distância média entre as moléculas de TSS, considerando-as esféricas e homogeneamente distribuídas (0,58 nm a 2 M).

A **Figura 45** mostra uma imagem de microscopia de uma solução de TSS 2,0 M obtida em modo criogênico (CrioTEM).

Não foram observadas formação de estruturas como as observadas para DBSNa (**Figura 36**). No entanto são observadas linhas na parte esquerda e abaixo da imagem, que quando tratadas referem-se a uma distância de aproximadamente 0,5 nm. A imagem pode se referir ao arranjo das moléculas de TSS que ocasionam o pico em $13,6 \text{ nm}^{-1}$

Figura 44: WAXS para TSS a várias concentrações (indicadas no gráfico). **A:** Dados como obtidos. **B:** Dados normalizados pela atenuação da amostra e subtraídos do solvente (água).

Figura 45: Microscopia de transmissão eletrônica em modo criogênico (CrioTEM) para TSS 2,0 M.

Os outros picos tem centro em $19,4$ e $27,6 \text{ nm}^{-1}$, correspondendo a distâncias de $0,32$ e $0,22 \text{ nm}$. De forma a obter a função de distribuição de pares ($g(r)$) e o consequente arranjo das moléculas em solução usualmente se procede a transformada de Fourier da curva experimental, em intensidade absoluta e com todas as contribuições de espalhamento inelástico, absorção e espalhamento do equipamento descontados. Devido a problemas experimentais, o espalhamento de nêutrons é preferido, mas o espalhamento de raio x é complementar a informação obtida por nêutrons. Usualmente o experimento é realizado a altos valores de q , em valores típicos de até 300 nm^{-1} [69,70].

A **Figura 46** mostra os resultados obtidos por WAXS para ESS e a **Figura 47** mostra os resultados obtidos para SaIS e BS $1,2 \text{ M}$. A posição dos picos é semelhante aos resultados anteriormente mostrados, podendo indicar que devido ao tamanho similar das moléculas a distância entre elas não é significativamente afetada.

Figura 46: WAXS para ESS a várias concentrações (indicadas no gráfico). **A:** Dados como obtidos. **B:** Dados normalizados pela atenuação da amostra e subtraídos do solvente (água).

Figura 47: WAXS para BS e SalS 1,20 M. É mostrado somente o dado como obtido.

Recentemente foi mostrada a estrutura da piridina em solução por um experimento de difração de nêutrons em solução [70], o qual foi possível extrair dos dados experimentais a função $S(q)$, e consequentemente a função $g(r)$. Os autores além de determinar a distância média entre as moléculas determinaram o número de coordenação das moléculas. Simulações de dinâmica molecular comprovaram o perfil de espalhamento obtido, confirmando a utilidade da técnica. Os autores observaram a tendência da piridina de agregar-se em solução, onde as moléculas de piridina interagem umas com as outras via agregação do tipo T.

4.7 Considerações finais.

A **Figura 48** mostra os resultados obtidos anteriormente para a variação da razão entre as intensidades das bandas vibrônicas I_1/I_3 do pireno (I_{370}/I_{382}) por fluorescência na presença de tolueno sulfonato de sódio (TSS) e de estireno sulfonato de sódio (ESS).

Figura 48: Variação da relação I_1/I_3 da sonda pireno com a concentração de hidrótopo: A: Tolueno sulfonato de sódio (TSS) [59]. B: Estireno Sulfonato de Sódio (ESS) [30].

O pireno foi utilizado como sonda do microambiente formado pelos hidrótopos, uma vez que a estrutura das bandas vibracionais sofre alterações com a polaridade do solvente [59]. O valor típico para pireno em água é 1,8 e para solventes apolares é em torno de 0,61, como no caso do n-hexano. Observa-se a diminuição da razão I_1/I_3 com o aumento da concentração de hidrótopo, indicando a mudança de ambiente de polar para apolar.

Como o pireno é pouco solúvel em água, este tende a migrar para microambientes apolares, como no caso de micelas em água, revelando valores de I_1/I_3 próximos ao encontrado para solventes apolares.

A constante dielétrica do meio é proporcional a polaridade do solvente, apresentando valores altos para solventes polares como a água (78) e baixos para solventes apolares, como 25 para etanol.

Desta forma, o pireno funciona como uma sonda da constante dielétrica do meio, que no interior de agregados apolares assemelha-se a solventes apolares. A adição de sais a água possuem também o efeito de diminuir a constante dielétrica do meio, como observado na **Figura 49**.

Figura 49: Variação da constante dielétrica como função da força iônica I para diversos sais. São mostrados os valores medidos e os preditos por um modelo teórico [41].

O mecanismo de solubilização hidrotrópica é frequentemente associado a formação de agregados, onde as moléculas orgânicas se solubilizariam pela diferença de polaridade (e logo da constante dielétrica) do microambiente formado.

De acordo com a **Figura 48**, acontece uma diminuição da constante dielétrica nas soluções hidrotrópicas. No entanto, não foram observados agregados nas soluções de moléculas pequenas estudadas. A adição de solutos também não evidenciou a formação de agregados.

O balanço de forças necessário para a formação de agregados com moléculas aniônicas envolve forças eletrostáticas (geralmente grandes) que tendem a afastar as moléculas e as forças de Van der Waals, que possuem baixa magnitude e tendem a aproximar as moléculas. Moléculas que se agregam, geralmente, apresentam a parte hidrofóbica maior que a hidrofílica, de forma a compensar a repulsão eletrostática

No caso dos hidrótropos estudados, a parte hidrofóbica é muito pequena para compensar as forças eletrostáticas. Além disso, o grupo iônico sulfonato possui ainda interações via ligação de hidrogênio com a água, o que o torna ainda mais hidrofílico.

No entanto, foi observado a associação das moléculas dos hidrótropos a curto alcance, evidenciada pelos picos observados nos experimentos de SAXS e WAXS. A altas concentrações de sais, a dissociação das espécies iônicas é reduzida, de forma que a força eletrostática resultante também decresce, o que pode favorecer a aproximação das moléculas em questão.

Deve-se levar em conta ainda que de acordo com a **Figura 49**, espécies iônicas promovem a diminuição da constante dielétrica do solvente. O efeito é mais pronunciado em sais que não formam par iônico, como os sais de nitrato mostrados na **Figura 49**. Ainda assim, é observada a diminuição da constante em todos os casos. O efeito acontece devido a uma saturação do momento de dipolo ao redor dos íons livres. O efeito acontece devido a uma saturação do momento de dipolo ao redor dos íons livres. No entanto, o efeito hidrotrópico é distinto do efeito da adição de sal ao meio.

O efeito de solubilização hidrotrópica pode, então, estar relacionado ao arranjo destas moléculas a curto alcance, e a mudança de polaridade da solução como um

todo (e não somente dentro de agregados) que este arranjo proporciona. Estudos adicionais devem ser realizados analisando-se a constante dielétrica do meio, em conjunto com a determinação da disposição das moléculas na solução por espalhamento em solução. O arranjo a curto alcance pode ainda estar relacionado a alta seletividade das soluções hidrotrópicas.

5 Conclusões

A molécula de N-butilbenzenossulfonato de sódio (NBBSNa) foi sintetizada, purificada e caracterizada, sendo posteriormente analisada quanto à formação de agregados por tensão superficial, RMN e SAXS. Os dados obtidos por SAXS foram ainda comparados com os obtidos para toluenossulfonato de sódio e dodecilbenzenossulfonato de sódio.

NBBSNa apresenta comportamento similar ao de surfactantes quando medido por tensão superficial, apresentando um platô a partir de 0,065 M.

Os experimentos de RMN tanto para TSS quanto NBBSNa mostraram que o aumento da concentração ocasiona um deslocamento do sinal dos prótons para campo baixo, indicando mudanças no ambiente em que os prótons estão inseridos. Para o NBBSNa ocorre uma inversão deste comportamento a partir de 0,5 M, indicando uma nova forma de empacotamento das moléculas.

Pelos experimentos de espalhamento de luz estático observou-se que o espalhamento do TSS não possui dependência com o ângulo, similar ao espalhamento de líquidos. No entanto foi possível avaliar as interações da solução pela determinação do segundo coeficiente do virial (A_2) somente do TSS em água e com a adição de um soluto, a o-hidroxiacetofenona.

Os experimentos de SAXS revelaram que TSS possui comportamento de espalhamento de líquido até concentrações de aproximadamente 1,0 M, sendo a partir de aí observada a formação de um pico correspondente a uma distribuição de distâncias começando em 2,5 nm. Para DBSNa foi observada a formação de micelas esféricas, com raio parafínico em torno de 1,811 nm e espessura da camada hidrofílica de 0,527 nm. As micelas aparentam ser ligeiramente polidispersas, como

verificado pela inclusão de uma distribuição de tamanhos. Para o NBBSNa, o raio parafínico foi em torno de 0,98 nm e a espessura da camada hidrofílica de 0,527 nm, levemente dependente da concentração

Os experimentos de WAXS mostraram que os hidrótropos estudados possuem distâncias de correlação ao redor de 0,5 nm.

Pelos experimentos realizados observou-se que as soluções dos hidrótropos pequenos estudados (TSS, ESS, SaIS e BS) não formam agregados convencionais como os esperados para surfactantes como o NBBSNa e como o DBSNa.

Desta forma, é muito provável que os efeitos de solubilização observados na literatura para as soluções hidrotrópicas nada tenham a ver com a auto agregação desta moléculas e formação de um micro ambiente com polaridade distinta da água. No entanto, observou-se que a altas concentrações (onde o efeito hidrotrópico acontece) estas moléculas estão associadas umas com as outras, o que ocasiona um arranjo destas moléculas em solução. Não fica claro se esta associação é devida a interações hidrofóbicas ou a efeitos de associação de eletrólitos. Ambos efeitos diminuem a constante dielétrica do meio, favorecendo a dissolução de compostos apolares. Esta pode ser a chave para o entendimento do efeito hidrotrópico.

6 Referências Bibliográficas

- 1 SHAW, D.J. **Introduction to colloid & surface chemistry**. London: Butterworth, 2003, 306 p.
- 2 GOODWIN, J. W. **Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction**. Chichester: John Wiley & Sons, 2004. 280 p.
- 3 ZAPF, A.; HOFFMANN, H. Colloid Chemistry: The Fascinating World of Microscopic Order. **Adv. Polym. Sci.**, v. 218, p. 251–259, 2008.
- 4 ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and surface forces**. 2nd edition. London: Academic Press, 1991. 450 p.
- 5 PASHLEY, R. M.; KARAMAN, M. E. **Applied Colloid and Surface Chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 2004, 188 p.
- 6 LINDMAN, B.; WENNERSTROM, H. Micelles: Amphiphile Aggregation in Aqueous Solution. In Topics in Current Chemistry. Berlin: Springer-Verlag, 1980. v. 87, p. 1-83.
- 7 NEUBERG, C. Hydrotropy. **Biochem. Z.**, n. 76, p. 107–176, 1916.
- 8 SUBBARAO, C. V.; CHAKRAVARTHY, I. P. K.; BHARADWAJ, A. V. S. L. S.; PRASAD, K. M. M. K. Functions of Hydrotropes in Solutions. **Chem. Eng. Technol.**, v. 35, n. 2, p. 225–237, 2012.
- 9 FRIBERG, S. E.; LOCHHEAD, R. V.; BLUTE, I.; WARNHEIM, T. Hydrotropes – Performance Chemicals. **J. Disper. Sci. Technol.**, v. 25, n. 3, p. 243–251, 2004.
- 10 HODGDON, T. K.; KALER, E. W. Hydrotropic Solutions. **Curr. Opin. Colloid Interface Sci.**, v. 12, p. 121-128, 2007.
- 11 OOYA, T.; LEE, J.; PARK, K. Hydrotropic Dendrimers of Generations 4 and 5: Synthesis, Characterization, and Hydrotropic Solubilization of Paclitaxel. **Bioconjugate Chem.**, v. 15, n. 6, p. 1221-1229, 2004.
- 12 HUH, K. M.; LEE, S. C.; CHO, Y. W.; LEE, J.; JEONG, J. H.; PARK, K. Hydrotropic polymer micelle system for delivery of paclitaxel. **J. Control. Rel.**, v. 101, p. 59–68, 2004.
- 13 LEE, S. C.; ACHARYA, G.; LEE, J.; PARK, K. Hydrotropic Polymers: Synthesis and Characterization of Polymers Containing Picolynicotinamide Moieties. **Macromolecules**, v. 36, p. 2248-2255, 2003.
- 14 AMMAR, H. O.; KHALIL, R. M. 1. Effect of aromatic hydrotropes on the solubility of oxamniquine. 2. Effect of nicotinamide and sodium salts of benzoic, naphtoic, nicotinic and isonicotinic acids. **Pharmazie**, v. 51, n. 7, p. 490-493, 1996.

-
- 15 TAVARE, N. S.; JADHAV, V. K. Solubilities of 6-amino-penicillanic acid and phenoxyacetic acid in hydrotrope solution. **J. Chem. Eng. Data**, v. 41, n. 5, p. 1196-1202, 1996.
- 16 GUPTA, G. D.; JAIN, S.; JAIN, N. K. Formulation of an aqueous injection of flurbiprofen. **Pharmazie**, v. 52, n. 9, p. 709-712, 1997.
- 17 SUZUKI, H.; SUNADA, H. Mechanistic studies on hydrotropic Solubilization of nifedipine in nicotinamide solution. **Chem. Pharm. Bull.**, v. 46, n. 1, p. 125-130, 1998.
- 18 SIMMOARA, P.; ALVAREZ, J. M.; YALKOWSKY, S. H. Solubilization of rapamycin. **Int. J. Pharm.**, v. 213, n. 1-2, p. 25-29, 2001.
- 19 BODHANKAR, S. S.; RAJAMANI, V.; GAIKAR, V. G. Lipase purification by various techniques and its thermostabilization in presence of surface active additives. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 71, n. 2, p. 155-161, 1998.
- 20 RAMAN, G.; GAIKAR, V. G. Extraction of piperine from *Piper nigrum* (black pepper) by hidrotropic solubilization. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, n. 12, p. 2966-2976, 2002.
- 21 GUO, R.; YU, W. L.; FRIBERG, S. E. Hidrotrope action of vitamin C (VC) and its application in a sunscreen. **J. Disp. Sci. Technol.**, v. 20, n. 5, p. 1429-1445, 1999.
- 22 BURNS, R. L.; DULIBA, E. P. Hydrotropic and surfactant properties of novel diisopropyl naphthalene sulfonates. **J. Surfactants Deterg.**, v. 3, n. 3, p. 361-368, 2000.
- 23 GAIKAR, V. G.; PHATAK, P. V. Seletive Solubilization of Isomers in Hydrotrope Solutions: o-/p-Chlorobenzoic Acids and o-/p-Nitroanilines. **Sep. Sci. Technol.**, v. 34, n. 3 p. 439-459, 1999.
- 24 BALASUBRAMANIAN, D.; SRINIVAS, V.; GAIKAR, V. G.; SHARMA, M. M. Aggregation Behaviour of Hydrotropic Compounds in Aqueous Solution. **J. Phys. Chem.**, v. 93, p. 3865-3870, 1989.
- 25 BUURMA, N. J.; BLANDAMER, M. J.; ENGBERTS, J. B. F. N. Association of Hydrotropes in Aqueous Solution Studied by Reaction Kinetics. **Adv. Synth. Catal.**, v. 344, n. 3-4, p. 413-420, 2002.
- 26 KAMBO, N.; PANDEY, S.; UPADHYAY, S. K. Hydrotropic Enhancement of Rate of the Browning Reaction; A Kinetic Study. **J. Dispersion Sci. Technol.**, v. 27, p. 1113-1118, 2006.
- 27 PANDEY, E.; UPADHYAY, S. K. Hydrotropic Enhancement of Rate of Ninhydrin-a-Amino Acid Reaction: A Kinetic Study. **J. Dispersion Sci. Technol.**, v. 27, p. 213-218, 2006.

-
- 28 MATHEW, D. S.; GAIKAR, V. G. Solubilization of Benzyl Chloride and Rate Enhancement of Its Hydrolysis Reaction in Aqueous Sodium Cumenesulfonate Solutions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 44, p. 434-441, 2005.
- 29 NEUMANN, M. G.; SCHMITT, C. C.; MACIEL, H. M. The Effect of Monomer Aggregation in the Photopolymerization of Styrenesulfonate. **J. Phys. Chem. B**, v. 105, p. 2939-2944, 2001.
- 30 NEUMANN, M. G.; SCHMITT, C. C.; MACIEL, H. M. The Photopolymerization of Styrenesulfonate Initiated by Dyes. The Effect of Monomer Aggregation. **J. Photochem. Photobiol. A**, v. 175, n. 1, p.15-21, 2005.
- 31 NEUMANN, M. G.; SCHMITT, C. C.; MACIEL, H.; GOI, B. E. The photoinitiated copolymerization of styrenesulfonate with methacrylate monomers in hydrotropic medium. **J. Photochem. Photobiol. A**, v. 184, p. 335–339, 2006.
- 32 RIGOLI, I. C.; SCHMITT, C. C.; NEUMANN, M. G. The hydrotrope effect on the photopolymerization of styrenesulfonate initiated by Ru complexes. **J. Photochem. Photobiol. A**, v.188, p. 329–333, 2007.
- 33 BATISTA, T.; PAQUIM, C.; BRETT, A. M.; OLIVEIRA, A. M.; SCHMITT, C. C., NEUMANN, M. G. Laponite RD/polystyrenesulfonate nanocomposites obtained by photopolymerization. **Appl. Clay Sci.**, v. 53, p. 27-32, 2011.
- 34 RODRIGUES, R. K.; SILVA, M. A.; SABADINI, E. Worm-like Micelles of CTAB and Sodium Salicylate under Turbulent Flow. **Langmuir**, v. 24, p. 13875-13879, 2008.
- 35 FRANCISCO, K. R.; SILVA, M. A.; SABADINI, E.; KARLSSON, G.; DREISS, C. A. Effect of monomeric and polymeric co-solutes on cetyltrimethylammonium bromide wormlike micelles: Rheology, Cryo-TEM and Small-angle neutron scattering. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 345, p. 351–359, 2010.
- 36 YAN, H.; ZHAO, M.; ZHENG, L. A hydrogel formed by cetylpyrrolidinium bromide and sodium salicylate. **Colloids Surf. A**, v. 392, p. 205–212, 2011.
- 37 SRINIVAS, V.; RODLEY, G. A.; RAVIKUMAR, K.; ROBINSON, W. T.; TURNBULL, M. M.; BALASUBRAMANIAN, D. Molecular Organization in Hydrotrope Assemblies. **Langmuir**, v. 13, p. 3235-3239, 1997.
- 38 SRINIVAS, V.; BALASUBRAMANIAN, D. When Does the Switch from Hydrotropy to micellar Behavior Occur?. **Langmuir**, v. 14, p. 6658-6661, 1998.
- 39 DAS, S. K.; DAS, S.; GANGULY, N.; MAITRA, A. Self Association of Sodium Salicylate System. **Chem. Phys.**, v. 293, p. 211-216, 2003.
- 40 MACINNIS, J. A.; MACNEIL, S. L.; BURKE, S. E.; PALEPU, R. Aggregation Behaviour of a Series of Hydrotropic Compounds: The Sodium Dihydrobenzoates. **J. Surface Sci. Technol.**, v. 16, n. 1-4, p. 77-89, 2000.

-
- 41 HOLOVKO, M. Concept of ion association in the theory of electrolyte solutions. In: Henderson, D. (Ed.). **Ionic Soft Matter: Modern Trends in Theory and Applications**. Amsterdam: Springer, 2004. v. 206, p. 45-81.
- 42 BAUDUIN, P.; RENONCOURT, A.; KOPF, A.; TOURAUD, D.; KUNZ, W. Unified Concept of Solubilization in Water by Hydrotropes and Cosolvents. **Langmuir**, v. 21, p. 6769-6775, 2005.
- 43 PAL, O. R.; GAIKAR, V. G.; JOSHI, J. V.; GOYAL, P. S.; ASWAL, V. K. Small-angle neutron scattering studies of sodium butyl benzene sulfonate aggregates in aqueous solution. **Pramana**, v. 21, n. 2, p. 357-362, 2004.
- 44 GAIKAR, V. G.; PADALKAR, K. V.; ASWAL, V. K. Characterization of mixed micelles of structural isomers of sodium butyl benzene sulfonate and sodium dodecyl sulfate by SANS, FTIR spectroscopy and NMR spectroscopy. **J. Mol. Liq.**, v. 138, p. 155-167, 2008.
- 45 HASSAN, P. A.; FRITZ, G.; KALER, E. W. Small angle neutron scattering of sodium dodecyl sulfate micellar growth driven by addition of a hydrotropic salt. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 257, p. 154-162, 2003.
- 46 XU, R. **Particle Characterization: Light Scattering Methods**. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. 395 p.
- 47 SCHARTL, W. **Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions**. Berlin: Springer, 2006, 192 p.
- 48 NARAYANAN, T. Synchrotron Small-Angle X-Ray Scattering. In: BORSALI, R.; PECORA, R. (Ed.). **Soft matter characterization**. New York: Springer, 2008. p. 899-952.
- 49 BARBOSA, L. R. S. **Estudo de sistemas de relevância biológica por espalhamento de raios-X a baixos ângulos**. 2008. 134 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- 50 CRAIEVICH, A. F. Synchrotron SAXS studies of nanostructured materials and colloidal solutions: a review. **Mat. Res.**, v. 5, p. 1-11, 2002.
- 51 GLATTER, O.; KRATKY, O. **Small angle X-ray scattering**. London: Academic Press, 1982. 515 p.
- 52 CAETANO, W.; BARBOSA, L. R. S.; ITRI, R.; TABAK, M. Trifluoperazine effects on anionic and zwitterionic micelles: a study by small angle X-ray scattering. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 260, p. 414-422, 2003.
- 53 CAETANO, W.; GELAMO, E. L.; TABAK, M.; ITRI, R. Chlorpromazine and Sodium Dodecyl Sulfate Mixed Micelles Investigated by Small Angle X-Ray Scattering. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 248, p. 149-157, 2002.

-
- 54 VOGEL, A. I. **Vogel textbook of practical organic chemistry**. London: Longman Scientific and Technical, 1989. 1514 p.
- 55 CESARZ, K.; PRITZKOW, W.; UHLIG, V.; VOERCKEL, V. Gaschromatographic Analysis of Aromatic Sulphonic Acids. The Sulfonation of Aromatic Hydrocarbons and related compounds. **J. prakt. Chem.**, v. 331, p. 1011-1013, 1989.
- 56 FLORENCE, A. T.; PARFITTI, R. T. Micelle Formation by Some Phenothiazine Derivatives. II Nuclear Magnetic Resonance Studies in Deuterium Oxide. **J. Phys. Chem.**, v. 76, n. 23, p.3554-3560, 1971.
- 57 SALEH, A.M.; EL-KHORDAGUI, L. K.; FLORENCE, A. T. Pmr study of hydrotropic salt solutions. **Arch. Pharm. Chem. Sci. Ed.** v.14, p.64-68, 1986.
- 58 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan, 1994. 299 p.
- 59 PRIETO, K. **Determinação da concentração hidrotrópica mínima de hidrótipos aromáticos**. 2007, 85 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- 60 SALAMONE, J. C.; MAHMUD, M. U.; WATTERSON, A. C.; OLSON, A. P. Polymerization of vinylpyridinium salts. XII. Occurrence of Radical Polymerization in Spontaneous Reactions. **J. Polym. Sci: Polym Chem Edition**, v. 20 p. 1153-1167, 1982.
- 61 KABANOV, V. A.; ALIEV, K. V.; KARGINA, O. V.; PATRIKEEVA, T. I.; KARGIN V. A. Specific polymerization of vinylpyridinium salts. Polymerization on macromolecular "matrices". **J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symposia**, v. 16, n. 2, p. 1079–1094, 1967.
- 62 CANTIN, S.; FICHET, O.; PERROT, F.; TEYSSIE, D. Spontaneous Polymerization at the Air-Water Interface: A Brewster Angle Microscopy Study. **Langmuir**, v. 23, p. 12243-12248, 2007.
- 63 ATTWOOD, D.; WAIGH, R.; BLUNDELL, R.; BLOOR, D.; THEVAND, A.; BOITARD, E.; DUB, J. P.; TACHOIRE, H. ¹H and ¹³C NMR Studies of the Self-Association of Chlorpromazine Hydrochloride in Aqueous Solution. **Magn. Reson. Chem.**, v. 32, p. 468-472, 1994.
- 64 KELLERMANN, G. **Nanoagregados em matrizes vítreas**. 2004. 124 f. Tese (Doutorado em física) – Departamento de Física, Unicamp, Campinas, 2004.
- 65 LUZZI, R. **Tópicos em termodinâmica estatística de processos dissipativos**. Campinas: Ed. da UNICAMP, 2000. 163 p.

-
- 66 KURNAZ, M. L.; MAHER, J. V. Measurement of the second virial coefficient for the interaction of dilute colloidal particles in a mixed solvent. **Phys. Rev. E**, v. 55, n. 1, p. 572-576, 1997.
- 67 KOPARKAR, Y. P.; GAIKAR, V. G. Solubility of o-/p-Hydroxyacetophenones in Aqueous Solutions of Sodium Alkyl Benzene Sulfonate Hydrotropes. **J. Chem. Eng. Data**, v. 49, p. 800-803, 2004.
- 68 KOPARKAR, Y. P.; GAIKAR, V. G. Hydrotropic Separation of Mixtures of o-/p-Hydroxyacetophenones. **Sep. Sci. Technol**, v. 39, n. 16, p. 3879-3895, 2004.
- 69 MASON, P. E; NEILSON, G. W.; DEMPSEY, C. E.; PRICE, D. L.; SABOUNGI, M-L.; BRADY, J. W. Observation of Pyridine Aggregation in Aqueous Solution Using Neutron Scattering. Experiments and MD Simulations. **J. Phys. Chem. B**, v. 114, p. 5412–5419, 2010.
- 70 FISCHER, H. E.; BARNES, A. C.; SALMON, PHILIP S. Neutron and x-ray diffraction studies of liquids and glasses. **Rep. Prog. Phys.**, v. 69, p. 233–299, 2006.
- 71 PLESTIL, J.; OSTANEVICH, Y. M.; HLAVATA, D.; DUSEK, K. DUSEK. Small-angle scattering by polyelectrolyte solutions: Interpretation of molecular weight dependence of the scattering peak position. **Polymer**, v. 27, p. 925-930, 1986.
- 72 BATISTA, T. **Fotopolimerização de Estirenosulfonato de sódio em suspensão de argila. Caracterização do sistema reacional e dos compósitos obtidos**. 2010. 109 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.