



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física Gleb Wataghin
Cidade Universitária Zéferino Vaz
Barão Geraldo CEP 13083-970
Caixa Postal 6165 Campinas SP

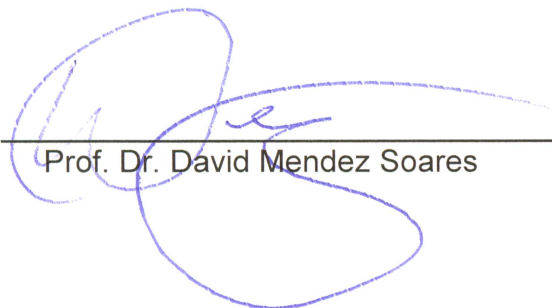


AUTO-ORGANIZAÇÃO DE ANFIFÍLICOS SOBRE SUBSTRATOS SÓLIDOS IMERSOS

Wyllerson Evaristo Gomes

DISSERTAÇÃO APRESENTADA
AO
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN
DA
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO
DE
MESTRE EM FÍSICA

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno Wyllerson Evaristo Gomes e aprovada pela Banca Examinadora.



Prof. Dr. David Mendez Soares

Orientador do Candidato

Durante o desenvolvimento deste trabalho o autor recebeu auxílio financeiro do CNPq

Campinas, 29 de janeiro de 2010

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

G585a Gomes, Wyllerson Evaristo
Auto-organização de anfifílicos sobre substratos sólidos
imersos / Wyllerson Evaristo Gomes. -- Campinas, SP :
[s.n.], 2010.

Orientador: David Mendez Soares.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Microbalança de cristal de quartzo. 2. Surfatantes
não-iônicos. 3. Surfatantes iônicos. I. Soares, David
Mendez. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Self-organization of amphiphilics on immersed gold substrates
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Quartz crystal microbalance
 - 2. Non-ionic surfactant
 - 3. Ionic surfactant
- **Área de Concentração:** Físico-Química
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca Examinadora:**
 - Prof. David Mendez Soares
 - Prof. Fernando Galembeck
 - Prof. Omar Teschke
- **Data da Defesa:** 29-01-2010
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE
WYLLERSON EVARISTO GOMES – RA 017607 APRESENTADA E APROVADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS, EM 29 / 01 / 2010.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. David Mendez Soares - Presidente da Comissão Julgadora
DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Fernando Galembeck – IQ/UNICAMP

Prof. Dr. Omar Teschke - DFA/IFGW/UNICAMP

*“The mind that opens to a new idea never returns to the previous dimension”.
(Albert Einstein).*

Agradecimentos

Agradeço muito a Deus, por tudo.

Agradeço a minha família: meu pai Êmerson, minha mãe Maria Lúcia, minhas irmãs Angélica, Angeluci, Angeliani, Ana e Angélova por todo o Amor e Carinho, pelo apoio familiar sempre indispensável em todos os instantes. Agradeço a Daniela, pelo amor, pela compreensão e pelo apoio.

Agradeço aos meus caríssimos e estimados tutores dessa vida, em especial a dona Lázara, a minha tia Dete, ao senhor Gobi, que tanto me ajudaram com seus conselhos.

Agradeço aos meus mestres do passado, que, enquanto me ensinavam o be-a-bá e as primeiras lições nos campos das Ciências, despretensiosamente e de forma fraterna, estavam me dando muito mais do que conhecimento do alfabeto e das tabuadas: me propiciaram sonhar com um futuro melhor, dando-me a chance de concretizar esse sonho, me fazendo querer alçar vôos cada vez mais altos. Agradeço à Maria Helena Beli e à escola Cardeal Leme, à dona Ana Maria Vieira Ribeiro e ao colégio Objetivo de Espírito Santo do Pinhal. Agradeço a prof. Ione por ter me auxiliado nessas três escolas: nas duas anteriores e também na escola da Vida.

Agradeço ao grande mestre do presente, o jovial professor David Mendez Soares. Na figura de Orientador e grande Amigo, o professor David me iluminou deveras o pensamento científico, de forma paciente e incansável. As discussões sempre proveitosas nos cafés, as conversas francas e repletas de respaldo de sua fabulosa vivência são inolvidáveis. Agradeço a total liberdade que me foi dada. Sem ela não há desenvolvimento, amadurecimento e responsabilidade para encarar o futuro.

Agradeço ao professor Mário Alberto Tenan pela sabedoria na hora certa, pelos comentários certos e estimulantes. Agradeço muito ao senhor Luiz, o perito do laboratório, por todo o vasto conhecimento compartilhado de forma paciente. Um obrigado à Sarah, devotada aluna de iniciação que colaborou com seus esforços para o desenvolvimento do trabalho e também agradeço ao Roberto pela força, à Andreza pelo compartilhamento de suas experiências, pelo amparo, pela paciência. Agradeço ao professor Omar pelos comentários proveitosos e justos.

Agradeço ao professor Lauro Kubota, pelos ensinamentos em eletroquímica. Endereço também o mesmo apreço e respeito a sua aluna, Rafaela, que me ensinou a fazer o eletrodo de referência que utilizei no presente trabalho.

Agradeço à prof. Elizabeth Fátima de Souza pelos trabalhos em colaboração e pelo apoio.

Um grande abraço de agradecimento ao pessoal do laboratório do prof. Lauro Barata: Rita, Júlio, Socorro, Adriana e Raquel. Essas pessoas maravilhosas me guiaram seguramente pelo mundo

igualmente maravilhoso da química.

Agradeço à professora Eneida de Paula pela confiança e pelo apoio, pelas conversas sinceras e pela magnífica clareza mental emprestada ao meu singelo esforço de tentar entender o vasto mundo das biomoléculas.

Agradeço ao SAE (Serviço de Apoio ao Estudante) da UNICAMP pelos auxílios recebidos durante toda a trajetória acadêmica. Agradeço ao CNPq pela bolsa de mestrado e a CAPES pelos auxílios fornecidos para participação em congressos. Agradeço à FAPESP pela aquisição de material para estudo. Um muito obrigado à Pós-Graduação do IFGW por todo apoio e auxílio. Agradeço a todos os funcionários que me ajudaram: da oficina mecânica, da vidraria, da biblioteca, da eletrônica do IFGW.

Agradeço o senhor Edílson Moura pelo apoio, mesmo estando do outro lado do Atlântico. Obrigado pela ajuda salvadora, caríssimo amigo Jesús!

No período que encerra este ciclo de trabalho, muitas pessoas mais me ajudaram e merecem agradecimentos. Um MUITO OBRIGADO a todas elas!

Por estar ao meu lado durante todo o caminho até aqui, nutrindo diariamente meu ânimo e minha Fé no futuro, agradeço a Jesus Cristo.

Resumo

As propriedades dinâmicas e estruturais de filmes de surfatantes adsorvidos em superfícies são de interesse fundamental e aplicado. Investigamos a formação de estruturas auto-organizadas de surfatantes sobre superfícies de substrato sólido de ouro. Estudamos sua dinâmica de formação e estabilidade. As estruturas foram feitas em ambiente aquoso, sob condições físico-químicas controladas. Tais estruturas são potenciais candidatas a modelos *in vitro* de membrana biológica (sistema biomimético).

Abstract

The structural and dynamical properties of surfactant films are both of fundamental and applied interest. To understand the formation mechanism of these structures we have studied the formation of surfactant self-assembled aggregates on gold surfaces. Their dynamic and stability were investigated. All experiments were performed in aqueous media, under specific physical and chemical conditions. These structures are potential candidates of *in vitro* models for biological membranes (bio-mimetic systems).

Sumário

Resumo	ix
Abstract	xi
Lista de Abreviaturas	xvii
Lista de Símbolos	xix
Lista de Figuras	xxi
Lista de Tabelas	xxv
Considerações Preliminares	xxvii
1 Colóides e surfatantes	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos	3
1.3 Importância do estudo da adsorção de surfatantes sobre substratos sólidos imersos	3
1.4 Organização do trabalho	4
2 Surfatantes: fundamentos	5
2.1 O meio aquoso	5
2.2 Adição de hidrocarbonetos à água	6
2.3 Adição de sais à água	7
2.4 Adição de moléculas surfatantes à água	8
2.5 Surfatantes e auto-organização	8
2.6 Água e agregados anfífilos sobre interfaces	10
3 Técnicas Experimentais: QCM e AFM	11
3.1 Fundamentos de microbalança de cristal de quartzo, QCM	11
3.2 Teoria WLF e microbalança de cristal de quartzo	15
3.3 Microbalança de cristal de quartzo eletroquímica: EQCM	15
3.4 Fundamentos de microscopia de força atômica, AFM	16
3.5 Seção experimental	18

3.5.1	Preparação das amostras de surfatantes	18
3.5.2	Limpeza do substrato utilizado	18
3.5.3	Equipamentos utilizados	19
4	Estudo realizado com dodecil sulfato de sódio, SDS	23
4.1	Adsorção e formação de monocamada de SDS em superfície de ouro	23
4.2	Discussão das medidas de potencial de circuito aberto, <i>OCP</i>	30
4.3	Comentários finais	31
4.4	Conclusões	31
5	O comportamento da água na interface. Efeito da adição de NaCl	33
5.1	Desenvolvimento teórico	34
5.2	Resultados e Discussão	37
5.3	Conclusões	44
6	Estudo realizado com surfatantes do tipo C_nSO_4 e C_nE_8	45
6.1	Surfatantes iônicos/não-iônicos	45
6.2	Experimento e resultados	48
6.2.1	QCM	48
6.2.2	AFM	62
6.3	Discussão sobre os resultados	72
6.3.1	QCM	72
6.3.2	AFM	76
7	Conclusões	79
7.1	Considerações Finais	80
7.2	Sugestões para Pesquisas Futuras/ Perspectivas	80
A	Fundamentos Teóricos da QCM	81
A.1	Impedância Elétrica	81
A.2	Impedância Mecânica	82
B	Célula Eletroquímica	85
C	Valores de HLB com respectivas aplicações gerais	87
D	Preparação dos surfatantes	89
D.1	Solubilidade de surfatantes em meio aquoso	89
D.2	Soluções concentradas e diluídas dos surfatantes utilizados	90
E	Artigo SDS - Revista Langmuir	91
F	Artigo NaCl - Revista ChemPhysChem (aceito para publicação)	99

Referências Bibliográficas

109

Índice Remissivo

113

Lista de Abreviaturas

QCM	Microbalança de Cristal de Quartzo (<i>Quartz Crystal Microbalance</i>).
AFM	Microscopia de Força Atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>).
OCP	Potencial de Circuito Aberto (<i>Open Circuit Potential</i>).
<i>cmc</i>	Concentração Micelar Crítica (<i>Critical Micelle Concentration</i>).
HLB	Balanco Hidrofílico Lipofílico (<i>Hydrophile Lipophile Balance</i>).
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio.

Lista de Símbolos

f	Frequência da QCM.
ω	Frequência angular; $2\pi f$.
j	Número imaginário; $\sqrt{-1}$.
m_q	Massa do cristal de quartzo.
R	Resistência elétrica medida com a QCM.
r	fricção medida com a QCM.
K	Constante elástica do cristal de quartzo.
k	Constante eletromecânica.
Z_e	Impedância elétrica.
Z_m	Impedância mecânica.
t	Tempo.
$\mathcal{G}$	Energia Livre de Gibbs.
G	Módulo de cisalhamento de um fluido.
G'	Componente de G que corresponde à energia armazenada pelo fluido - Módulo elástico.
G''	Componente de G que corresponde à energia dissipada pelo fluido - Módulo dissipativo.
η	Viscosidade de um fluido.
ρ	Densidade de um fluido.

Lista de Figuras

2.1	Interação de van der Waals	5
2.2	Configuração tetraédrica das moléculas de água formando pontes de hidrogênio . . .	6
2.3	Meio aquoso	6
2.4	Solvatação de molécula apolar CCl_4	7
2.5	Solvatação de íon	8
2.6	Molécula do surfatante não-iônico C_{12}E_8	8
2.7	Auto-organização em meio aquoso	9
3.1	Disco de quartzo recoberto com eletrodos de ouro - eletrodo da <i>QCM</i>	11
3.2	Sistema oscilante da <i>QCM</i>	12
3.3	Tip do AFM	16
3.4	Configuração do AFM	16
3.5	Modos de trabalho do AFM	17
3.6	AFM snap-in	17
3.7	AFM snap-out	18
3.8	Equipamento de <i>QCM</i> utilizado	19
3.9	Equipamento de <i>QCM</i> feito no laboratório, utilizado no trabalho com SDS	19
3.10	<i>QCM</i> acoplada a potenciostato: EQCM	20
3.11	Equipamento de AFM utilizado	21
4.1	Medidas gravimétricas e elétricas para o SDS. A concentração final da solução é 1,0 mM.	24
4.2	Medidas gravimétricas e elétricas para o SDS. A concentração final da solução é 2,0 mM.	24
4.3	(a) Esquema do crescimento das ilhas de DS^- (b) Crescimento de uma ilha de DS^- vista de cima	26
4.4	(a) Esquema de uma admolécula de DS^- (b) Geometria da molécula adsorvida para o cálculo da área a_M	28
4.5	(a) Diagrama com a estrutura formada pelas moléculas adsorvidas sobre o eletrodo de ouro (b) Valores de potencial de circuito aberto Φ para o eletrodo de ouro em função da distância x	31

5.1	Módulo de cisalhamento G	34
5.2	Plano f versus R para a representação de $Z(R, f)$	35
5.3	(a) Ângulo de contato para gotas de água pura sobre superfície de ouro hidrofóbica e (b) sobre superfície de ouro funcionalizada com ácido 3-mercaptopropiônico (3-MPA).	38
5.4	f e R versus tempo para QCM imersa em água pura e então em solução a 200 mM em NaCl. Superfície hidrofóbica de ouro.	39
5.5	Pontos no plano f versus R para água e diversas soluções aquosas de NaCl em contato com superfície hidrofóbica de ouro. 1 -H ₂ O, 2 -0,2 mM, 3 -2 mM, 4 -20 mM, 5 -154 mM, 6 -200 mM, 7 -1000 mM, 8 -2000 mM.	39
5.6	Pontos no plano f versus R para água e diversas soluções aquosas de NaCl: 1 -H ₂ O, 2 -0,2 mM, 3 -2 mM, 4 -20 mM, 5 -154 mM, 6 -200 mM, 7 -1000 mM, 8 -2000 mM; Sacarose: S1 -2 mM, S2 -149 mM e S3 - 303 mM.	40
5.7	Pontos no plano f versus R para água e diversas soluções aquosas de NaCl: 1 -H ₂ O, NaCl: 2 -50 mM, 3 -100 mM, 4 -200 mM, 5 -400 mM, 6 -1000 mM, 7 -2000mM.	41
5.8	Curva força <i>vs.</i> distância para superfície hidrofóbica de ouro em água e em diferentes concentrações salinas.	43
5.9	Curva força <i>vs.</i> distância para superfície hidrofílica de mica em solução de NaCl a 1 M.	44
6.1	Surfatantes não-iônicos do tipo C_nE_8	46
6.2	Surfatantes iônicos do tipo C_nSO_4	46
6.3	cmc 's para os surfatantes utilizados	47
6.4	Índice HLB para os surfatantes utilizados	48
6.5	Gráficos obtidos com QCM para o surfatante $C_{10}SO_4$	49
6.6	Frequência e resistência <i>versus</i> tempo para o surfatante $C_{10}SO_4$	50
6.7	Gráficos obtidos com QCM para o surfatante $C_{12}SO_4$	51
6.8	Frequência e Resistência <i>versus</i> Tempo para o surfatante $C_{12}SO_4$	51
6.9	Gráficos obtidos com QCM para o surfatante $C_{14}SO_4$	52
6.10	Frequência e resistência <i>versus</i> tempo para o surfatante $C_{14}SO_4$	53
6.11	Gráficos obtidos com QCM para o surfatante $C_{18}SO_4$	54
6.12	Frequência e resistência <i>versus</i> tempo para o surfatante $C_{18}SO_4$	54
6.13	Gráficos obtidos com QCM para o surfatante $C_{10}E_8$	55
6.14	Frequência e resistência <i>versus</i> tempo para o surfatante $C_{10}E_8$	56
6.15	Gráficos obtidos com QCM para o surfatante $C_{12}E_8$	57
6.16	Frequência e resistência <i>versus</i> tempo para o surfatante $C_{12}E_8$	57
6.17	Gráficos obtidos com QCM para o surfatante $C_{14}E_8$	58
6.18	Frequência e resistência <i>versus</i> tempo para o surfatante $C_{14}E_8$	59
6.19	Gráficos obtidos com QCM para o surfatante $C_{16}E_8$	60
6.20	Frequência e resistência <i>versus</i> tempo para o surfatante $C_{16}E_8$	60
6.21	Gráficos obtidos com QCM para o surfatante $C_{18}E_8$	61

6.22	Frequência e resistência <i>versus</i> tempo para o surfatante $C_{18}E_8$	62
6.23	Curva comparativa força <i>versus</i> distância para os surfatantes do tipo C_{10}	63
6.24	Curva comparativa força <i>versus</i> distância para os surfatantes do tipo C_{12}	64
6.25	Curva comparativa força <i>versus</i> distância para os surfatantes do tipo C_{14}	64
6.26	Curva comparativa força <i>versus</i> distância para água milli-Q e o surfatante $C_{16}E_8$. .	65
6.27	Curva comparativa força <i>versus</i> distância para os surfatantes do tipo C_{18}	65
6.28	Curva comparativa força <i>versus</i> distância para os surfatantes não iônicos	66
6.29	Curva comparativa força <i>versus</i> distância para os surfatantes iônicos	67
6.30	Curva comparativa força <i>versus</i> distância para os surfatantes do tipo C_{10} (afastamento)	67
6.31	Curva comparativa força <i>versus</i> distância para os surfatantes do tipo C_{12} (afastamento)	68
6.32	Curva comparativa força <i>versus</i> distância para os surfatantes do tipo C_{14} (afastamento)	69
6.33	Curva comparativa força <i>versus</i> distância para os surfatantes do tipo $C_{16}E_8$ e para água (afastamento)	69
6.34	Curva comparativa força <i>versus</i> distância para os surfatantes do tipo C_{18} (afastamento)	70
6.35	Curva comparativa força <i>versus</i> distância para os surfatantes não-iônicos (afasta- mento)	71
6.36	Curva comparativa força <i>versus</i> distância para os surfatantes iônicos (afastamento)	71
6.37	Quantidade de moléculas de surfatante adsorvidas na superfície do eletrodo de ouro	73
6.38	Molécula de surfatante perpendicular à superfície do eletrodo de ouro, com moléculas de água estruturadas ao redor da parte apolar	74
6.39	Molécula de surfatante paralela à superfície do eletrodo de ouro, com moléculas de água estruturadas ao redor da parte apolar	75
A.1	Circuito elétrico oscilante equivalente a QCM	81
A.2	Oscilador harmônico amortecido	82
B.1	Célula eletroquímica	85
D.1	Temperatura de Krafft	89

Lista de Tabelas

6.1	Tabela com valores de variação de frequência e R para os surfatantes iônicos	72
6.2	Tabela com valores de variação de frequência e R para os surfatantes não-iônicos . .	73
6.3	Tabela com valores força máxima de adesão e ponto de ruptura para os surfatantes .	77
6.4	Tabela com valores força máxima de adesão e ponto de ruptura para água sobre ouro	77
C.1	HLB	87
D.1	Tabela com valores de cmc e massa molar para os surfatantes não-iônicos	90
D.2	Tabela com valores de cmc e massa molar para os surfatantes iônicos	90

Considerações Preliminares

Nos sistemas nanométricos leva-se em conta o predomínio da área sobre o volume. Dessa forma, para nanoestruturas os fenômenos de interface são amplificados. Os agentes anfifílicos, ou surfatantes, são temas do maior interesse, pois atuam como modificadores de interfaces. Além do mais, as estruturas que estas moléculas podem formar em meio aquoso apresentam enorme relevância acadêmica e tecnológica.

Este trabalho é multidisciplinar, envolvendo tópicos de Física, Química, Biologia e Engenharia Eletrônica. Possui como foco de estudos o comportamento de moléculas comumente encontradas em laboratórios de química e também usados em técnicas de biologia molecular: as moléculas surfatantes. Emprega sofisticadas técnicas experimentais para seu desenvolvimento e resultados recentes obtidos por profissionais de diversas áreas do conhecimento (químicos, biólogos, físicos, engenheiros etc.).

Os autores

Capítulo 1

Colóides e surfatantes

1.1 Introdução

Os sistemas coloidais constituem um tema de grande interesse para a comunidade científica, pois fazem parte deles os sistemas orgânicos [1]. Além disso, os sistemas coloidais apresentam inúmeras aplicações em processos industriais [2,3]. Agregados coloidais formados por associações de moléculas anfífilas (“amigas” do óleo e da água) em sistemas aquosos estão presentes nas formas de proteínas, fosfolipídios, ácidos nucleicos etc. O estudo destes agregados, suas funções, sua constituição formam hoje um novo ramo de estudos, que é a bionanotecnologia, onde se procura implementar a nível molecular funções, nano-máquinas, nano-montadores (*nano-assemblers*), imitando as estruturas existentes em organismos vivos na natureza [4,5].

É importante observar que os fenômenos que ocorrem nesses sistemas têm um papel importante na gênese da físico-química, por estabelecerem uma conexão entre a química e a física teórica. A descoberta do movimento Browniano, por exemplo, resultou das observações dos movimentos de partículas de pólen com microscópio óptico: Einstein obteve as relações entre o movimento Browniano das partículas e os coeficientes de difusão das mesmas, em meio líquido. Jean Baptiste Perrin usou estas relações para determinar um valor para o número de Avogadro. M. Smoluchowski deduziu uma expressão que relaciona a cinética de partículas coloidais com a formação de partículas maiores. Sua expressão foi estendida para explicar o papel da difusão em reações bimoleculares em geral [1].

Destaca-se a importância de sistemas coloidais constituídos por moléculas anfífilas na forma de surfatantes, moléculas contendo apenas uma cadeia hidrofóbica ligada a um grupo polar. Os surfatantes são amplamente utilizados na indústria, desde processamento de alimentos até a recuperação de óleos, solubilização de proteínas, em eletrodeposição de metais etc. [3]. Sobre a superfície sólida os surfatantes podem agregar-se formando monocamadas ou bicamadas organizadas, que mimetizam bicamadas biológicas, permitindo a fixação de proteínas, glicolipídios etc. Essa tecnologia inspirada na natureza, permite que se façam estruturas para nossos interesses particulares, como por exemplo, sensores de proteínas específicas [6].

Um dos primeiros a fazer referências a agregados anfífilos foi McBain, quando afirmou em um simpósio que: “*A pressão osmótica dos sais de ácido graxo (molécula anfifílica) mostra uma pronunciada descontinuidade na curva de concentração, ficando constante após um determinado*

ponto.... Isso se deve à auto-associação das moléculas em estruturas, denominadas micelas.”, o “chairman” reagiu à frase dizendo: “Isso não tem sentido!”. Apesar desta recepção não entusiástica, a idéia estava correta. Suas observações levaram a debates sobre estruturas de conjuntos anfífilos, formação de agregados etc., e ao estudo das moléculas anfífilas em geral. De fato, elas podem se auto-organizar em sistemas aquosos formando sistemas complexos acima de uma concentração micelar crítica, *cmc* [1].

Os agregados anfífilos em geral são compostos de duas fases: a fase dispersa (partículas coloidais) e o meio dispersante (solvente), separados por uma região bem definida, chamada interface. Estas são regiões de alta energia livre onde fenômenos de superfície, tais como: adsorção e formação de dupla camada elétrica ocorrem [7,8]. As propriedades de superfície dominam o comportamento destes sistemas. As moléculas anfífilas se associam fisicamente através de interações eletrostáticas e forças de van der Waals, e não quimicamente através de ligações covalentes, por exemplo. Consequentemente o tamanho e forma dessas associações mudam em resposta a variações sutis de concentração, temperatura, etc. [1,3].

Soluções de surfatantes são estudadas a concentrações acima da *cmc*, nas quais estruturas micelares se encontram presentes em solução. As técnicas convencionais para o estudo de surfatantes incluem ressonância magnética nuclear, difração de raios-X, técnicas de calorimetria etc. [5]. Para concentrações abaixo da *cmc* os surfatantes estão solubilizados em água. Suas características anfífilas fazem com que sua concentração aumente junto a interfaces onde pode ocorrer a formação de estruturas, chamadas agregados de superfície.

Neste trabalho pesquisamos a adsorção e a formação de estruturas de surfatantes na superfície do eletrodo de ouro variando o comprimento da cadeia carbônica, de 8 a 12 carbonos, e a natureza da cabeça polar, em surfatantes iônicos e não-iônicos. Utilizamos como substrato a superfície do eletrodo de ouro da microbalança de cristal de quartzo, QCM, um sensor de ondas acústicas sensível a variações das propriedades físicas do meio. Utilizamos a QCM devido a sua enorme sensibilidade e mínima interferência nos movimentos moleculares da região estudada. Também empregamos como técnica complementar a microscopia de força atômica, AFM, no modo força *versus* distância. Essa técnica permite inferir sobre o carregamento de superfícies e aderência de filmes [9].

Iniciamos com a adsorção de filmes de dodecil sulfato de sódio, SDS, um surfatante bastante conhecido, sobre ouro, que mostrou um comportamento bastante peculiar. O aumento da massa de dodecil sulfato adsorvida não mostrava uma dependência com a raiz quadrada do tempo, típica de processos de difusão da solução para a superfície. Crescia porém, linearmente com o tempo, caracterizando um processo de difusão superficial para a formação do filme na superfície. O trabalho completo está apresentado no capítulo 4 e a correspondente publicação [10] foi anexada a esta tese, apêndice E.

Em seguida pesquisamos as variações das propriedades físicas da água em contato com o eletrodo de ouro. Observamos o efeito causado pela adição de NaCl à água, pois surfatantes iônicos em concentrações abaixo da *cmc*, se dissolvem em água de uma maneira semelhante à dissolução de sal [1]. A modificação física causada à água interfacial devido à interação de íons com a superfície

de ouro da *QCM* é pouco estudada, havendo poucas referências a respeito [11]. Neste estudo mostramos que a água não é um líquido ao qual se pode atribuir propriedades homogêneas. Junto à superfície de ouro da *QCM* a água apresentou viscoelasticidade, que diminui com a adição de sal. A explicação e descrição desse fenômeno estão apresentadas no capítulo 5 e a correspondente publicação [12] foi anexada a esta tese, apêndice F.

Continuamos a pesquisa estudando surfatantes iônicos do tipo C_nSO_4 (éteres de sulfato de sódio) e não-iônicos do tipo C_nE_8 (éteres de polioxietileno), onde n é o número de carbonos na cauda apolar. Estudamos o efeito do comprimento da cauda através da variação de n , entre 10 e 18 átomos de carbono, para os surfatantes iônicos e não-iônicos. A análise dos resultados obtidos com a *QCM*, se tornou bastante complexa. Analisamos as variações de f e R para cada tipo de surfatante à luz da teoria desenvolvida para o comportamento de soluções com NaCl e à luz do trabalho sobre formação de filmes de SDS sobre ouro. As conclusões obtidas são mostradas no trabalho e ainda estão em elaboração.

1.2 Objetivos

O trabalho desenvolvido durante o programa de mestrado e apresentado nesta dissertação tem por objetivo estudar os processos físicos que ocorrem durante a formação de agregados de moléculas de diferentes surfatantes (comprimentos de cadeia carbônica distintos e cabeça polar iônica e não-iônica) em solução aquosa, abaixo da *cmc*, sobre substratos sólidos imersos (substrato hidrofóbico e metálico), utilizando as técnicas de microbalança de cristal de quartzo, *QCM*, e de microscopia de força atômica, *AFM*.

1.3 Importância do estudo da adsorção de surfatantes sobre substratos sólidos imersos

O estudo dos processos de adsorção de moléculas surfatantes em substratos imersos permite:

- Entendimento da **dinâmica** de adsorção de moléculas surfatantes sobre substratos sólidos imersos em meio aquoso;
- Desenvolvimento de **sistemas biomiméticos** [13] em Biologia, que utilizem os surfatantes e ou substratos sólidos imersos em sua constituição, tais como biomembranas, possibilitando entender melhor processos relacionados à interação hidrofóbica em âmbito molecular, como **enovelamento protéico** e interações de moléculas diversas com a membrana biológica;
- Melhor compreensão de processos na **interface sólido/líquido** [8];
- Em **ciências farmacológicas**, inferir métodos de otimização de ação de fármacos que atuem na membrana biológica [14];
- Em **nanotecnologia** permite aperfeiçoamento de métodos de nanofabricação.

1.4 Organização do trabalho

A apresentação do estudo inicia-se com uma introdução sobre moléculas surfatantes em geral. Veja Capítulos 1 e 2.

As técnicas de microbalança de cristal de quartzo e microscopia de força atômica, utilizadas neste trabalho, são expostas no Capítulo 3. .

No Capítulo 4 descrevemos o estudo da adsorção de dodecil sulfato de sódio sobre o eletrodo da *QCM*.

A análise da influência de eletrólitos sobre a propriedade viscoelástica da água em interfaces está descrita no estudo com NaCl. Veja Capítulo 5.

O estudo realizado com demais surfatantes iônicos C_nSO_4 e não-iônicos do tipo C_nE_8 está descrito no Capítulo 6.

Finalmente, no Capítulo 7 discutimos as conclusões obtidas neste trabalho, seguida pelas etapas futuras de estudo relacionadas.

Capítulo 2

Surfatantes: fundamentos

2.1 O meio aquoso

Os líquidos em geral são caracterizados pela interação molécula-molécula via forças de van der Waals, figura 2.1 ¹. Essas forças são de origens variadas, como as devidas aos dipolos induzidos, variando tipicamente com $1/r^6$, onde r é a distância entre os dipolos (tipicamente da ordem de 1 a 2 Å) [15, 16]. As forças de van der Waals são muito fracas, com uma energia de ligação típica de 1 a 2 kcal/mol, quando comparadas com a energia de ligação química da ordem de 30 a 200 kcal/mol [13, 17].

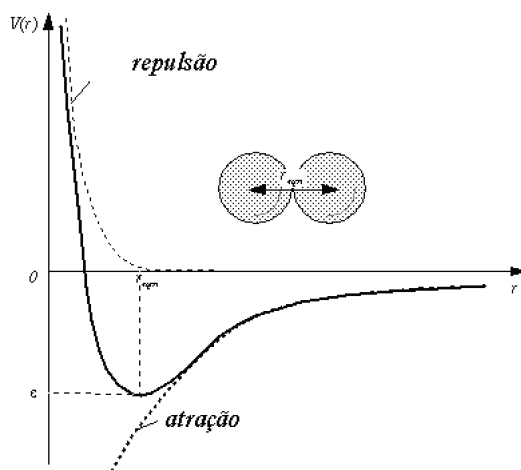


Figura 2.1: Interação de van der Waals

A água não é um líquido “normal”: apresenta ligações mais complexas entre suas moléculas do que as simples forças de van der Waals. O forte caráter polar da água permite que o oxigênio de uma molécula de água consiga interagir com 2 outros hidrogênios de outras 2 moléculas de água, formando as **pontes de hidrogênio**, conforme figura 2.2 ². A energia envolvida é da ordem de 10 kcal/mol. As pontes podem variar o comprimento e os ângulos de ligação.

¹extraída e adaptada de: http://web.njit.edu/all_topics/Prog_Lang_Docs/html/autodock/AD3.a.0UserGuide.html, em agosto de 2008

²extraída de: <http://www1.lsbu.ac.uk/water/hbond-easy.html>, em agosto de 2008

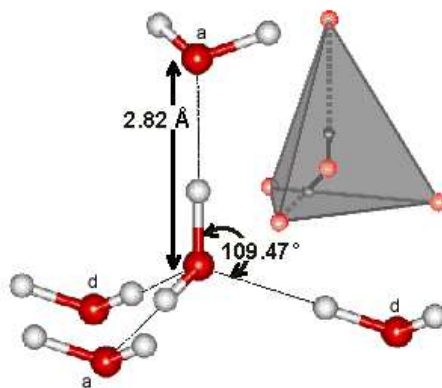


Figura 2.2: Configuração tetraédrica das moléculas de água formando pontes de hidrogênio

A água líquida longe das interfaces (“*bulk*”) adquire então estrutura tetraédrica dinâmica (figura 2.3)³ (tempo de vida ~ 10 ps), sendo que à temperatura ambiente predomina um número médio de 4 ligações entre as moléculas [2].

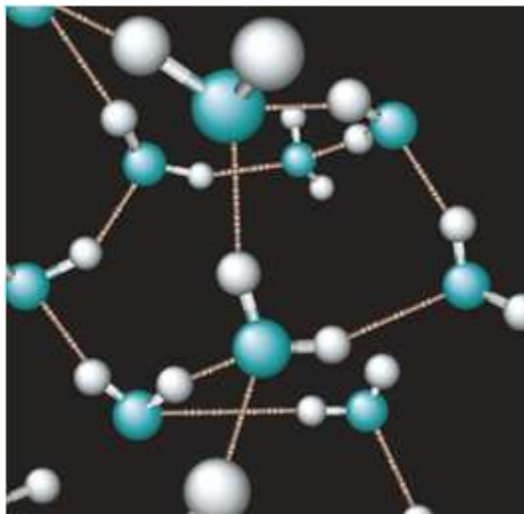


Figura 2.3: Meio aquoso

2.2 Adição de hidrocarbonetos à água

Quando inserimos uma molécula de hidrocarboneto (apolar) em meio aquoso, as moléculas de água terão a opção de conectar-se com esta molécula (via ligação fraca de van der Waals) ou com outras moléculas de água (via ponte de hidrogênio). Conforme o tamanho das moléculas apolares, as moléculas de água terão dois comportamentos:

1. Quando o hidrocarboneto possui dimensões grandes comparadas ao comprimento de uma ponte de hidrogênio (2,82 Å, aproximadamente a ligação entre 2 águas) há uma tendência

³extraído de [18]

da molécula ser expelida do meio aquoso e formar uma nova fase com outras moléculas de hidrocarboneto, dentro do meio (este efeito é conhecido por hidrofobicidade).

2. No caso da molécula de hidrocarboneto pequena, há uma tendência da molécula de ser envolvida pelas moléculas de água que formam uma estrutura tipo gaiola (veja figura 2.4⁴). Estas moléculas são solubilizadas até uma concentração de saturação. Como exemplo podemos citar clorofórmio e moléculas de gases: O_2 , N_2 , Ar. Este arranjo tipo gaiola é energeticamente econômico para a água.

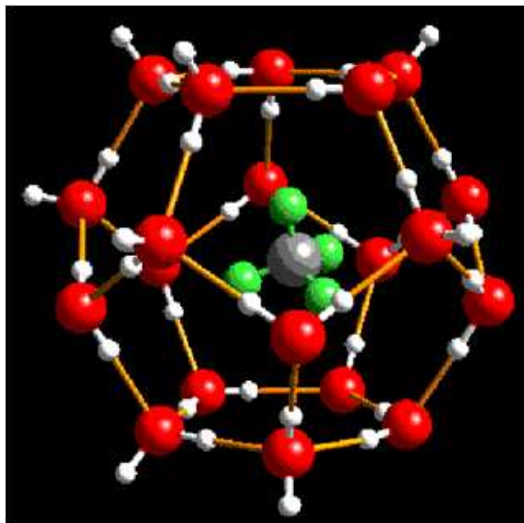


Figura 2.4: Solvatação de molécula apolar CCl_4

Observamos que grandes superfícies de material apolar serão considerados hidrofóbicas pela água, independente do tamanho de suas moléculas constituintes.

2.3 Adição de sais à água

Quando adicionamos um sal ($NaCl$, por exemplo) à água as forças coulombianas de atração dos íons são extremamente reduzidas devido à permeabilidade relativa da água, que é aproximadamente 80. O que sucede é a dissociação do sal em um cátion e um ânion. Como as moléculas de água tem um forte dipolo elétrico, estas orientam-se preferencialmente em volta de cada íon num processo chamado hidratação. O fenômeno de dissolução ou não do sal dependerá também do balanço energético devido a hidratação dos íons.

O cátion terá geralmente, um volume menor (perdeu um ou mais elétrons) do que o ânion (ganhou um ou mais elétrons). Portanto, devido à força de atração coulombiana mais intensa pela carga concentrada do íon, haverá uma maior agregação de dipolos de água ao redor do cátion. Como exemplo, ilustramos a solvatação do cátion Na^+ por ~ 30 moléculas de água, figura 2.5⁵.

⁴extraído de <http://ethomas.web.wesleyan.edu/ees123/clathrate199.htm> em agosto de 2008

⁵extraído e adaptado de <http://www.britannica.com/EBchecked/topic-art/278151/890/The-hydration-of-a-sodium-ion> ©1997 Encyclopædia Britannica, Inc.

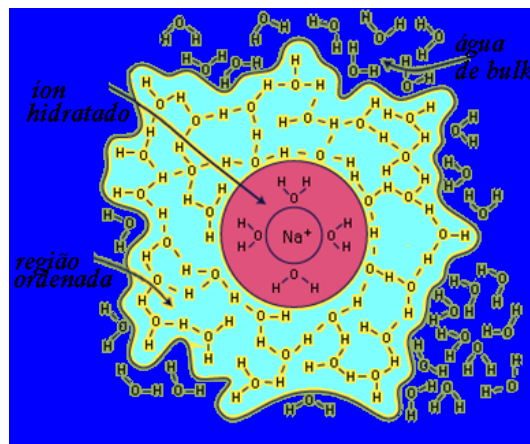


Figura 2.5: Solvatação de íon

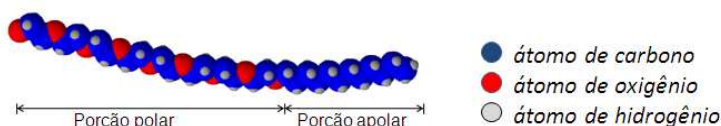
2.4 Adição de moléculas surfatantes à água

O caráter polar/apolar de uma molécula é determinante para o processo de solvatação em meio aquoso. Este fato faz com que moléculas anfífilas apresentem propriedades peculiares quando adicionadas à água: podem se auto-agregar formando estruturas organizadas em solução. Também podem concentrar-se nas interfaces formando filmes de espessura molecular [3].

2.5 Surfatantes e auto-organização

A auto-organização parece ser uma das chaves para a construção de ambientes específicos para o crescimento controlado e a produção de nanoestruturas diferenciadas. Estratégias de processamento encontradas nos sistemas biológicos poderiam ser “copiadas” para a fabricação de estruturas macroscópicas que apresentariam propriedades físicas, elétricas e mecânicas não obtidas por técnicas convencionais, com a vantagem de serem feitos com baixo consumo energético [19–30].

O papel das forças intermoleculares nos fenômenos da auto-organização de surfatantes, na determinação de formas ou padrões de agregados e nos processos de reconhecimento entre as diferentes superfícies (polar e apolar) é sutil [1]. As forças intermoleculares atuando na cabeça e na cauda do surfatante são de curto alcance, de modo que estas partes podem ser consideradas independentemente [2]. Isso facilita o modelamento para o estudo termodinâmico dos surfatantes.

Figura 2.6: Molécula do surfatante não-iônico $C_{12}E_8$

Usualmente os modelos teóricos empregados para o estudo de surfatantes envolvem moléculas dispersas em solução aquosa, à temperatura e pressão constantes, nos quais a situação de equilíbrio termodinâmico ocorre quando a energia livre de Gibbs $\mathcal{G}$ é mínima no sistema [1, 31–33].

O processo de auto-organização de moléculas surfatantes é regido por essa minimização da energia livre total do sistema, que depende da concentração, aumentando com o número de moléculas.

$\mathcal{G}$ pode ser calculada para estruturas puramente hidrofóbicas através de simulação computacional, especificamente a aproximação de esferas, cilindros e placas paralelas hidrofóbicas imersas em meio aquoso. A cadeia carbônica envolta por moléculas de água num arranjo tipo gaiola implica em custo energético ao sistema. Sua configuração de equilíbrio tende a ser aquela na qual a menor quantidade possível de moléculas de água fica em contato com as superfícies hidrofóbicas. Esses elementos básicos permitem inferir, de forma aproximada, a tendência de auto-agregação das espécies dissolvidas em solução, pois a energia do sistema diminui quando isso ocorre [27, 33–36].

Adicionando-se moléculas anfifílicas no meio aquoso, verifica-se que os surfatantes tendem a se acumular nas interfaces do recipiente no qual estão confinados, figura 2.7⁶. Conforme a concentração vai aumentando, inicia-se um processo de formação de micelas no “bulk”. Temos dois equilíbrios possíveis: existe um equilíbrio entre monômeros dispersos em solução e a superfície e outro entre monômeros dispersos em solução e as micelas, sendo que estas se comportam como uma nova espécie química (potencial químico e energia de solvatação próprios) [31].

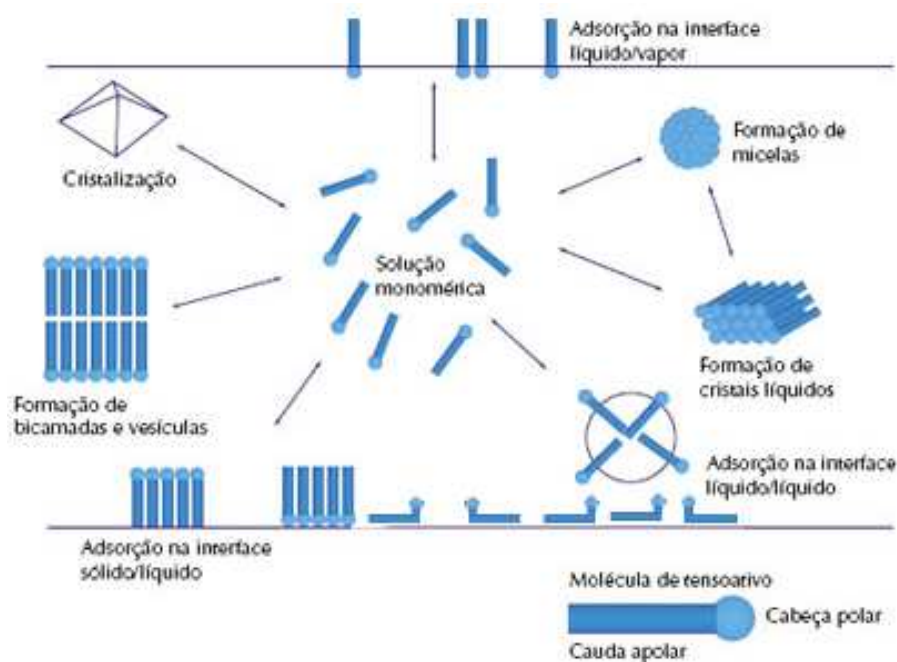


Figura 2.7: Auto-organização em meio aquoso

A existência de uma interface modifica o comportamento dinâmico das moléculas, relativamente às suas propriedades em solução (propriedades no “bulk”). Interfaces envolvendo água e superfícies carregadas ou superfícies apolares apresentam um particular interesse, pois estão presentes não somente na maioria dos processos biológicos mas, também, em processos de interesse ambiental e

⁶extraído e adaptado de [3]

industrial [19].

As propriedades dinâmicas e estruturais de filmes de surfatantes adsorvidos em superfícies são de interesse tanto científico quanto tecnológico. Um grande número de processos moleculares em Química, Física e em sistemas biológicos relacionados ocorre em interfaces sólido-líquido e líquido-líquido [7, 10, 37].

2.6 Água e agregados anfífilicos sobre interfaces

A água é essencial à vida em vários aspectos: exerce papel importante no estabelecimento da estrutura, estabilidade, dinâmica e função de macromoléculas biológicas, bem como para moléculas surfatantes [38–41]. A água participa ativamente nos processos de reconhecimento molecular, mediando as interações entre os ligantes e contribuindo para a estabilização entálpica (em termos de calor) ou entrópica (quanto à ordem) do sistema [42]. Desta forma, a água não deve ser tratada como um ambiente inerte, mas sim como um componente integral e ativo dos sistemas que apresentam propriedades de auto-organização. É fundamental, portanto, que eventuais modificações da estrutura da água frente ao eletrodo após a adição de surfatantes devam ser consideradas [30].

Capítulo 3

Técnicas Experimentais: QCM e AFM

A proposta de se estudar os surfatantes sobre substratos sólidos foi feita utilizando-se duas técnicas interfaciais: QCM e AFM . Ambas as técnicas empregam o efeito piezoelétrico (conversão de energia mecânica em eletricidade, e vice-versa) como fenômeno físico básico para a aquisição de dados.

3.1 Fundamentos de microbalança de cristal de quartzo, QCM

A microbalança de cristal de quartzo (QCM) converte energia elétrica em energia mecânica e vice-versa, devido às propriedades piezoelétricas do cristal de quartzo. É um poderoso sensor de ondas acústicas capaz de medir mudanças em propriedades físicas do meio contactante a um de seus eletrodos constituintes. O dispositivo consiste de um disco de cristal de quartzo em corte AT , cujas faces planas são recobertas geralmente por um filme de ouro policristalino (espessura de típica de 400 nm), figura 3.1.

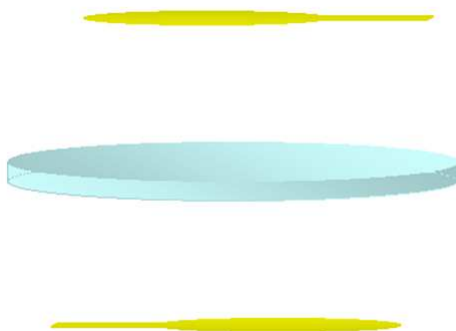


Figura 3.1: Disco de quartzo recoberto com eletrodos de ouro - eletrodo da QCM

Um circuito oscilador (“*driving circuit*”) aplica um sinal elétrico senoidal $E(t)$ aos eletrodos, estabelecendo um campo elétrico oscilante (de frequência ajustável) entre eles, figura 3.2. Quando o cristal está em vácuo, a tensão mecânica de cisalhamento causada pelo efeito piezoelétrico do quartzo faz com que as superfícies do cristal oscilem harmonicamente em direções opostas em relação a um plano nodal, exibindo amplitude de oscilação máxima quando o sinal externo está na

frequência de ressonância do cristal, f .

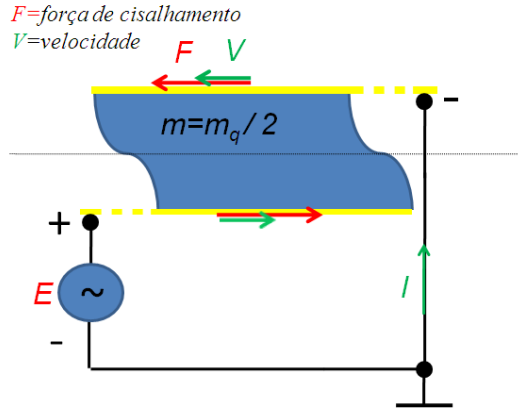


Figura 3.2: Sistema oscilante da QCM

Um “*setup*” à prova de água assegura que as faces oscilem livremente e que apenas uma face do cristal (“*sensing face*”) seja exposta ao ambiente líquido quando a QCM for imersa. A superfície deste eletrodo se comporta como um plano ideal de cisalhamento. Os pequenos movimentos oscilatórios do eletrodo (amplitudes de aproximadamente 1 nm [43]) permitem medidas de forças inerciais e dissipativas atuantes no líquido contactante assegurando ao mesmo tempo mínima interferência nos movimentos moleculares na região.

A QCM é um dispositivo ressonante. Muito de seu comportamento e propriedades podem ser compreendidos fisicamente examinando seu comportamento na ressonância. O princípio básico de operação é o de uma onda propagante confinada numa estrutura para produzir uma onda estacionária cuja frequência é determinada pela velocidade da onda propagante e pelas dimensões da estrutura de confinamento. Portanto, pode-se modelar o ressonador aplicando-se a teoria de propagação de ondas, considerando as propriedades do material e as dimensões da estrutura de confinamento. Um modelo completo da QCM usando a teoria de propagação de ondas em linhas de transmissão está publicado em [44, 45].

O cristal de quartzo gera e armazena energia acústica. Energia acústica presa numa estrutura de confinamento possibilita o fenômeno de ressonância, de modo que o cristal corresponde a um oscilador [45, 46]. De uma forma alternativa podemos considerar o modelo elétrico equivalente deste oscilador, constituído de uma capacidade C , uma indutância L e uma resistência R , em série, compondo o que se chama “braço movente” (“*motional arm*”). Os eletrodos depositados nas faces do cristal para aplicar o campo elétrico geram também uma capacidade, C_p , em paralelo ao circuito RLC série do braço movente. Esta capacidade altera o valor da frequência de ressonância do braço movente para líquidos viscosos (R aumenta). Para eliminar esse efeito, os circuitos osciladores das QCM atuais têm um circuito de compensação, que anula esta capacidade fazendo com que a QCM se comporte como um oscilador harmônico real (ver figura A.1, no Apêndice A).

Usando o conceito de oscilador harmônico na ressonância, como exposto acima, podemos mostrar de uma maneira mais simples o funcionamento da QCM. Pode-se, portanto, considerar o

cristal como constituído de dois osciladores harmônicos amortecidos, cada um com massa

$$m = m_q/2,$$

onde m_q é a massa do cristal de quartzo. Sendo K a constante elástica do quartzo, conforme [45] escrevemos o valor de f :

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}}, \quad (3.1)$$

Os valores experimentais obtidos com a QCM são a frequência de ressonância f e a resistência de ressonância R . Eles são relacionados à impedância elétrica do cristal Z_e , razão entre a tensão alternada aplicada ao cristal e a corrente elétrica gerada (veja Apêndice A.1). A impedância elétrica do cristal Z_e está correlacionada à impedância mecânica do cristal de quartzo, Z_m , através da relação: $Z_e = \frac{Z_m}{k^2}$ onde k é uma constante eletromecânica do cristal [45]. A impedância mecânica, Z_m , é a razão entre a força de cisalhamento na superfície do eletrodo e sua velocidade: $Z_m = \frac{F_{cis}}{V_{cis}}$ (veja Apêndice A.2). Se uma face do cristal faz contato com um meio material, líquido, gás, etc., aumenta a tensão de cisalhamento nesta face. Como as propriedades do cristal são constantes, qualquer variação observada, $\Delta Z_e = \Delta Z_m/k^2$, estão relacionadas a este meio.

Para um fluido semi-infinito em contato com o eletrodo, as forças que se opõem às oscilações de cisalhamento do eletrodo são causadas:

- i pela fricção, r , no fluido,
- ii pela aceleração de qualquer massa de fluido arrastada pelo eletrodo, e
- iii pela aceleração de qualquer massa rígida acoplada à superfície do eletrodo.

A soma dessas forças é a variação da força de cisalhamento. A correspondente variação da impedância mecânica do oscilador é dada por termos reais e imaginários:

$$\Delta Z_m = r + j\omega m. \quad (3.2)$$

Na equação 3.2 a parte real é a fricção r . A parte imaginária é o produto da frequência angular $\omega = 2\pi f$ com qualquer massa arrastada ou acoplada à superfície do eletrodo, m e $j = \sqrt{-1}$. O valor da massa é calculado pela variação da frequência de ressonância do cristal, Δf , diferença entre a frequência f do cristal carregado menos a frequência f_0 do cristal descarregado.

$$m = S\Delta f, \quad (3.3)$$

Onde S é o inverso da sensibilidade do cristal, é facilmente obtido derivando a equação 3.1, da frequência de ressonância f , com relação à variação de massa na expressão do ressonador composto, obtendo-se:

$$S = \frac{\partial}{\partial m} \left(\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}} \right) = -\frac{m_q}{f_0}. \quad (3.4)$$

Por outro lado, a fricção r é obtida da medida da variação da resistência de ressonância R :

$$\Delta R = \frac{r}{k^2}, \quad (3.5)$$

onde ΔR , a diferença entre o valor de R do cristal carregado menos o valor R_0 do cristal descarregado ($R_0 \cong 8\Omega$ para $f_0 = 5$ MHz).

A razão entre a tensão de cisalhamento e a velocidade do fluido no plano de cisalhamento é a impedância característica do fluido [46]. A relação com a variação da impedância mecânica medida pela QCM é:

$$\Delta Z_m = z_{\text{fluido}} A = \sqrt{\rho G} A, \quad (3.6)$$

onde A é a área ativa do eletrodo, ρ é a densidade do fluido e G é módulo de cisalhamento do fluido

$$G = G' + jG''. \quad (3.7)$$

O módulo de cisalhamento de armazenagem, G' , mede a energia mecânica armazenada e recuperada em cada ciclo da oscilação. O módulo de cisalhamento de perda, $G'' = \omega\eta$, onde η é a viscosidade, indica a energia perdida em cada ciclo.

No caso do fluido semi-infinito em contato com a QCM ser a água, considera-se o fluido como newtoniano, *à priori*, e portanto $G' = 0$. Nesse caso

$$\Delta Z_m = z_{\text{fluido}} A = \sqrt{j\rho\omega\eta} A. \quad (3.8)$$

Desenvolvendo a eq. 3.8

$$\Delta Z_m = \sqrt{j\rho\omega\eta} A = \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{\rho\omega\eta} A + j \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{\rho\omega\eta} A. \quad (3.9)$$

Fazendo a correspondência com os termos reais e imaginários da equação 3.2 encontramos as expressões para r e $j\omega m$. Das equações 3.3 e 3.5 temos:

$$\Delta R = +\frac{\sqrt{2}}{2} \frac{\sqrt{\rho\omega\eta}}{k^2} A, \quad (3.10)$$

$$\Delta f = +\frac{\sqrt{2}}{2} \frac{\sqrt{\rho\omega\eta}}{\omega S} A. \quad (3.11)$$

As expressões acima para a variação da frequência e da resistência estão de acordo com a literatura, (por exemplo, [44–47]). Foram confirmadas para líquidos newtonianos diversos. Usando soluções de água e sucrose, os valores encontrados pelas eqs 3.10 e 3.11 são usadas para calibrar a QCM. As eventuais variações de massa rígida acoplada ao eletrodo, dentro do ambiente líquido,

causam ainda uma variação de frequência conforme a eq. 3.3.

3.2 Teoria WLF e microbalança de cristal de quartzo

Uma onda acústica viajando pelo material causa deformações que nos informam sobre as propriedades mecânicas do mesmo. Um meio perfeitamente elástico caracteriza-se por exibir uma relação linear entre a tensão mecânica aplicada e a correspondente deformação resultante (lei de Hook). Um meio perfeitamente viscoso caracteriza-se pela tensão mecânica ser diretamente proporcional à taxa de variação de deformação, independente do valor de deformação em si. Um meio viscoelástico apresenta um misto dos dois comportamentos: não mantém uma deformação constante quando sob tensão mecânica constante e recupera parte de sua estrutura quando a tensão cessa.

A microbalança de cristal de quartzo atua como uma fonte de ondas acústicas, causando uma tensão mecânica no meio adjacente, que responde com a respectiva deformação. A resposta do sistema não está necessariamente em fase com o sinal aplicado.

Segundo a teoria WLF (Williams-Landel-Ferry), quanto maior a temperatura de um meio, menor a viscoelasticidade desse meio, e vice-versa. O mesmo fenômeno pode ser correlacionado ao movimento do eletrodo em relação ao meio líquido, de maneira inversa: quanto mais rápido o eletrodo oscila, mais rígido o meio contactante parece ser. Não se trata de uma transição de fase termodinâmica, apenas não há tempo suficiente para que ocorra relaxação das moléculas antes da próxima onda mecânica.

No caso da *QCM* os períodos de oscilação são da ordem de décimos de microssegundos, muito maiores que os tempos de relaxação para água, que são da ordem de femtossegundos. A água então se comporta como um líquido (ref [46], cap.12).

3.3 Microbalança de cristal de quartzo eletroquímica: *EQCM*

A microbalança de cristal de quartzo é uma poderosa ferramenta analítica, capaz de fornecer informações a respeito da dinâmica de formação de estruturas sobre sua superfície metálica, em interfaces sólido-gás e sólido-líquido. Quando esta superfície metálica atua como eletrodo de trabalho em uma célula eletroquímica, acoplada a um potenciostato/galvanostato pode-se medir também o potencial de superfície e a quantidade de carga que a superfície troca com o meio no qual o sistema está inserido. A esta ferramenta chamamos microbalança de cristal de quartzo eletroquímica, *EQCM*.

Esse instrumento é capaz de medir variações de massa sobre o eletrodo da ordem de nanogramas, equivalentes a monocamadas moleculares, e também medir correntes da ordem de nano-Ampères. Com tal sensibilidade elevada torna-se imprescindível uma metodologia de limpeza eficaz, capaz de eliminar eventuais impurezas e contaminações que possam comprometer as medidas realizadas (ver seção 3.5.2).

Para medir o potencial de circuito aberto (*OCP*) conectamos o contra-eletrodo ao eletrodo de trabalho, estabelecendo uma corrente baixa entre eles ($\sim \mu\text{A}$). Apenas os eletrodos de referência e de trabalho ficam em solução. A diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência constituiu a medida de *OCP*, que nos informa sobre a alteração da distribuição de cargas

sobre o eletrodo de trabalho.

Os fundamentos de uma célula eletroquímica se encontram no apêndice B, e a configuração experimental utilizada para se medir o potencial da interface nos instantes da adição de surfatante se encontram na seção 3.5.3.

3.4 Fundamentos de microscopia de força atômica, *AFM*

A microscopia de força atômica (*AFM*) é uma técnica recente¹ que obtém informações de interfaces em escala nanométrica, via interações de van der Waals. A técnica de *AFM* consiste em “tocar” a superfície estudada com uma ponta de teste (*tip*), obtendo assim parâmetros mecânicos (dureza, adesão, coesão) e estruturais da interface. O tip localiza-se na extremidade de um cantilever flexível, que possui liberdade para oscilar em diferentes direções e frequências [9].

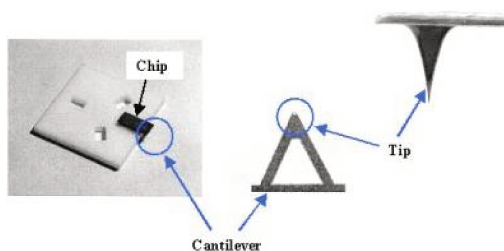


Figura 3.3: Tip do AFM

Um feixe de laser incidente sobre o tip e refletido a um arranjo de fotodetectores constitui o sistema de detecção e as informações de posição são processadas por um microcomputador que controla o movimento do substrato piezoelétrico sobre o qual a amostra está colocada.

A configuração experimental mencionada está representada na figura 3.4:

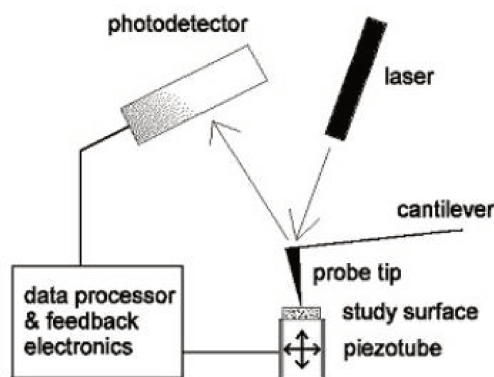


Figura 3.4: Configuração do AFM

Existem vários métodos de funcionamento para o *AFM*: quando o tip toca ininterruptamente a superfície, o sistema está operando em modo contato. Se o tip não chega a tocar a superfície,

¹Foi desenvolvida em 1986 por G. Binnig, C.F. Quate e C.H. Gerber [48]

está no modo não-contato. É possível fazer o sistema operar em modo contato intermitente: o tip toca a superfície por pequenos intervalos de tempo.

Uma reconstrução tridimensional da superfície é obtida quando realizamos a varredura de uma região determinada, seja em quaisquer um dos modos supramencionados.

Importantes informações mecânicas são obtidas quando o tip se aproxima e entra em contato direto com a superfície. Essa é uma modalidade de medidas chamada força vs. distância.

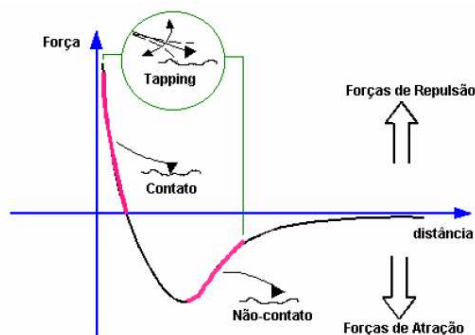


Figura 3.5: Modos de trabalho do AFM

Durante a aproximação, imediatamente o tip experimenta uma força atrativa de van der Waals, e verificamos uma abrupta adesão com a superfície. Esse “salto” é denominado *snap-in* (figura 3.6²). A presença de cargas na superfície e no tip também pode alterar esta força atrativa.

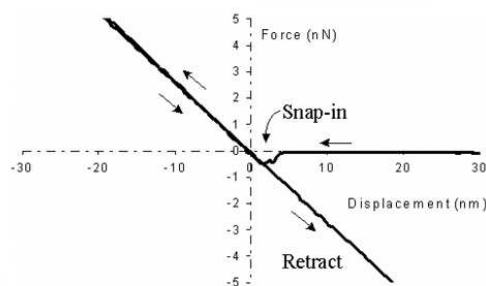


Figura 3.6: AFM snap-in

Uma vez iniciada a retirada do tip da superfície, este pode permanecer aderido, o que é chamado de *snap-out*. Pelo *snap-out* (figura 3.7³) conseguimos identificar as magnitudes das forças de adesão entre a superfície e o tip.

²extraído de <http://www.npl.co.uk/nanoscience/surface-nanoanalysis/research/force-versus-distance-studies> em agosto de 2008

³extraído de <http://www.npl.co.uk/nanoscience/surface-nanoanalysis/research/force-versus-distance-studies> em agosto de 2008

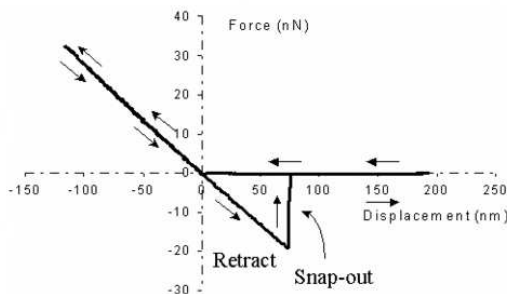


Figura 3.7: AFM snap-out

Uma vez obtida a curva de força *versus* distância, podemos “rebater” a curva (procedimento para eliminar a inclinação) e atermos somente para a magnitude dos efeitos de atração/repulsão visualizados.

As curvas apresentadas na seção 6.2 foram rebatidas.

3.5 Seção experimental

3.5.1 Preparação das amostras de surfatantes

Amostras de surfatantes (pureza 99%) foram compradas dos laboratórios SIGMA, solubilizadas em soluções aquosas concentradas (ver Apêndice D.1), preparadas em pequenas quantidades. Uma alíquota de 1 mL da solução concentrada foi adicionada ao béquer contendo 99 mL de água milli-Q, obtendo assim uma concentração final de surfatante y igual à $cmc/10|_y$. A solução é agitada com um agitador magnético, revestido com teflon.

Os valores específicos de concentração para cada surfatante utilizados nos ensaios do capítulo 6 estão detalhados no Apêndice D.

3.5.2 Limpeza do substrato utilizado

O procedimento de limpeza do eletrodo de ouro obedece aos seguintes critérios [49]:

- A superfície do eletrodo deve ficar livre de gorduras e demais sujeiras orgânicas;
- A rugosidade intrínseca da superfície do eletrodo não deve ser aumentada com o processo de limpeza;
- A integridade do filme de ouro deve ser preservada.

Para atender estes requisitos foi utilizada a seguinte metodologia:

- mergulho do eletrodo de ouro dentro de solução contendo ácido nítrico 5%;
- enxágue com álcool isopropílico;
- enxágue com água milli-Q.

Após a limpeza, o eletrodo foi montado na *QCM* e, dependendo do tipo de experimento, obedeceu a seqüências de manuseio distintos, descritos nos capítulos correspondentes aos experimentos com SDS (capítulo 4), NaCl (capítulo 5).

3.5.3 Equipamentos utilizados

Microgravimetria empregando a *QCM*

Para nossos experimentos dos capítulos 5 e 6 utilizamos o sistema QCM200 da Stanford (figura 3.8).



Figura 3.8: Equipamento de QCM utilizado

As características deste aparelho são as de medir continuamente f e R (amostragem a cada 0,1 segundos) e de fazer a compensação de C_p .

O experimento com SDS, capítulo 4, foi realizado com uma *QCM* feita no laboratório (figura 3.9). Como não tinha compensação de C_p ela era calibrada previamente com soluções de sucrose. As medidas de R eram descontínuas e dependentes do ajuste de um potenciômetro P que fazia a amplitude de oscilação ter sempre a mesma mínima amplitude para oscilar [45].



Figura 3.9: Equipamento de QCM feito no laboratório, utilizado no trabalho com SDS

Medidas de potencial de circuito aberto, OCP

A configuração experimental da EQCM imersa em solução pode ser visualizada na figura 3.10 4.

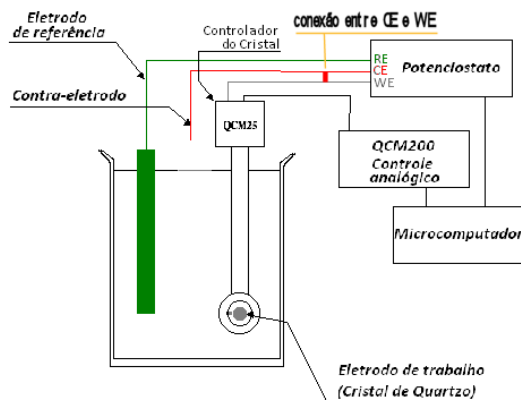


Figura 3.10: QCM acoplada a potenciostato: EQCM

O potenciostato utilizado foi um *PAR Model 263A, EG&G Princeton Applied Research*. O eletrodo de trabalho é o eletrodo de ouro da QCM. Para nossas medidas o eletrodo de referência utilizado foi um fio de prata recoberto com AgCl. O contra-eletródo constituiu-se de um fio de ouro.

Os terminais do contra-eletródo foram conectados ao eletrodo de trabalho, de modo que apenas o fio de prata e o cristal de quartzo permaneceram em contato com as soluções de surfatante.

Medidas de força *versus* distância via AFM

Para nossos experimentos dos capítulos 5 e 6 o equipamento utilizado foi o TopoMetrix TMX-2000 (figura 3.11 5).

⁴extraído e adaptado de <http://www.lambdaphoto.co.uk/products/170.130.200> em novembro de 2009

⁵extraído de <http://electron.mit.edu/~gsteele/mirrors/elchem.kaist.ac.kr/jhkwak/TopometrixWeb/discover.htm> em novembro de 2009



Figura 3.11: Equipamento de AFM utilizado

Para as medidas de microscopia de força atômica o procedimento de limpeza e preparação do substrato é idêntico ao da *QCM* (ver seção 3.5.2). Nas medidas com surfatantes, capítulo 6, um volume de $500\ \mu\text{L}$ de solução de surfatante na concentração $cmc/10$ é utilizado, depositado sobre o substrato sólido de ouro hidrofóbico. O mesmo volume é utilizado nos ensaios com soluções salinas, no capítulo 5.

Nas medidas de força *vs.* distância em líquido, no modo contato, o laser é devidamente alinhado para incidir sobre a ponta do *tip* e ser refletido para os fotodetectores.

A medida consiste em aproximar lentamente o *tip* em direção à superfície até encostar na mesma. Uma força máxima de contato é estabelecida para que o cantilever e o *tip* não sejam danificados. Quando o ápice de força é atingido, inicia-se automaticamente o afastamento do cantilever. O perfil é registrado durante todo o processo.

Capítulo 4

Estudo realizado com dodecil sulfato de sódio, SDS

4.1 Adsorção e formação de monocamada de SDS em superfície de ouro

Neste capítulo mostramos um estudo da formação de estruturas auto-organizadas de SDS sobre a superfície de ouro, resultantes do contato desta superfície com uma solução de SDS abaixo da *cmc*. O estudo foi feito usando a *QCM* e técnicas eletroquímicas. Apresentamos um modelo consistente com as medidas feitas. A forma do surfatante, suas dimensões, natureza e morfologia do substrato da superfície assim como a difusão na superfície determinaram a dinâmica de formação do agregado.

Todos os potenciais elétricos foram medidos *versus* Ag/AgCl (KCl saturado). Usamos uma *QCM home made* de 6 MHz (conforme referência [50]), com S, inverso da sensibilidade, de 3,584 ng/Hz. Apenas água milli-Q e produtos para análise, *PA*, foram usados e a temperatura foi mantida em 25 °C. Em cada experimento a célula de vidro com a *QCM* foi previamente enchida com água. SDS foi adicionado para obter um volume final de 70 mL e concentração final de 1 mM ou 2 mM conforme o experimento. A solução foi constantemente borbulhada com N₂ de alta pureza para prevenir a dissolução de gases indesejáveis e para homogeneizar a solução de SDS durante o experimento. O fluxo de gás é controlado para evitar formação de espuma. Cada medida foi realizada 3 vezes, sendo que as figuras apresentadas são da curva mais representativa. A incerteza na medida de frequência é 0,5 Hz para a balança de 6 MHz.

As figuras 4.1 e 4.2 mostram que o potencial de circuito aberto do eletrodo de ouro em água milli-Q ¹ é de ~0 V (*vs.* Ag/AgCl). Nesse potencial a superfície de ouro está hidrofóbica e a água está continuamente criando e destruindo estruturas tipo gaiola, como as existentes em volta de moléculas apolares (veja capítulo 2, seção 2.2).

¹água milli-Q é de-ionizada e tri-distilada

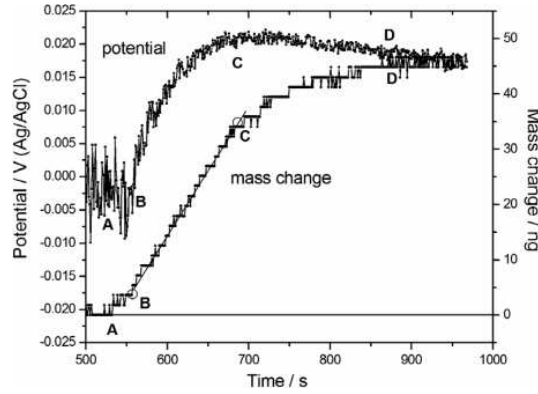


Figura 4.1: Medidas gravimétricas e elétricas para o SDS. A concentração final da solução é 1,0 mM.

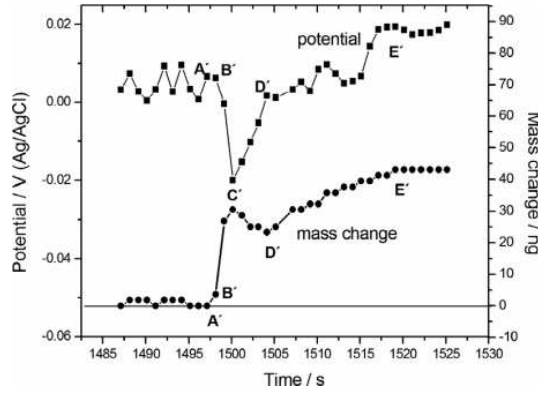


Figura 4.2: Medidas gravimétricas e elétricas para o SDS. A concentração final da solução é 2,0 mM.

Quando o surfatante é adicionado à água, esta situação muda drasticamente devido à sua interação com a água e com a superfície de ouro. Para concentrações abaixo da *cmc*, o surfatante SDS dissolve-se como um sal, formando um ânion surfatante, DS^- e um contra íon Na^+ (ref. [1], pág 6). A cabeça polar terá afinidade pela água enquanto a cauda de 12 carbonos é intrinsecamente insolúvel em água. O processo de dissolução da parte não polar em água exige uma energia de reorganização das ligações de ponte de hidrogênio em uma estrutura tipo gaiola envolvendo cada molécula de DS^- . Este ordenamento da água causa uma variação negativa de entropia. Como consequência, a baixa solubilidade da cauda de hidrocarboneto do ânion DS^- faz com exista uma maior concentração na interface ar-água e ouro-água modificando as respectivas tensões interfaciais. Os mesmos argumentos energéticos mostram que as caudas hidrofóbicas dos ânions surfatantes adsorvidos sobre a superfície do eletrodo de ouro têm o eixo paralelo à superfície, enquanto a cabeça está na camada exterior, de Helmholtz [8]. Existe um equilíbrio dinâmico rápido entre os ânions adsorvidos e em solução que pode ser descrito por uma isoterma de Langmuir [16].

$$\theta_{eq} = a_M \frac{N_A n}{A_e} \cong \frac{K c_b}{1 + K c_b}, \quad (4.1)$$

onde θ_{eq} é a fração de superfície coberta com DS^- ânions, a_M é a área física de eletrodo coberta

pela molécula, N_A é o número de Avogadro, A_e é a área do eletrodo, n é o número de moles de DS^- adsorvidas na superfície, K é uma constante, c_b é a concentração de solução de SDS (concentração de “bulk”). A concentração de *admoléculas*² na superfície, c_s , é definida por:

$$c_s = \frac{(N_A n)}{A_e}. \quad (4.2)$$

Considerando as equações 4.1 e 4.2 correlacionamos c_s , e c_b , como segue:

$$c_s = \frac{\theta_{eq}}{a_M} = \frac{1}{a_M} \frac{K c_b}{1 + K c_b}. \quad (4.3)$$

Portanto, valores baixos de c_b resultam em valores baixos de c_s e as poucas moléculas adsorvidas apresentarão um comportamento “de gás” sobre a superfície do eletrodo. Por outro lado, para altas concentrações da solução, ($\theta_{eq} \cong 1$), as *admoléculas* começam a colidir entre si e se associam, formando agregados auto-organizados sobre a superfície em diferentes regiões de nucleação. Em tais agregados, as cabeças polares das *admoléculas* apontam para o meio aquoso, enquanto as caudas, orientadas perpendicularmente à superfície, estão envolvidas por uma camada de solvatação de água, tipo gaiola, minimizando a área superficial e o ordenamento das moléculas de água vizinhas ([51], pág 35).

O processo de agregação, como o de formação de micela, se assemelha a uma formação de uma nova fase (pág 136, ref [1]). Definimos a concentração superficial crítica, $c_{s,crit}$, como a concentração superficial na qual núcleos críticos são formados em diferentes sítios de nucleação sobre o eletrodo. Agregados com grande número de moléculas surfatantes dominam os outros. Esta hipótese implica forte cooperatividade, pois assim que a agregação começar, torna-se-á mais e mais favorável agregar um outra molécula surfatante ao agregado do que iniciar a formação de um novo. Portanto, a concentrações maiores ou iguais ao $c_{s,crit}$ os agregados formam-se praticamente ao mesmo tempo.

A nucleação ocorre em toda a superfície do eletrodo com um número de núcleos N , sendo estimado pela área do eletrodo e a área Dt_{nuc} , associada com a formação de núcleos críticos,

$$N \approx A_e / (Dt_{nuc}). \quad (4.4)$$

Na equação 4.4, D é o coeficiente de difusão superficial da *admolécula* e t_{nuc} é o tempo médio necessário para formar um núcleo crítico ([1], pág. 61).

É importante observar que t_{nuc} diminui com o aumento de c_s , pois as probabilidades de colisão aumentam com o número de *admoléculas*. Portanto, para altos valores de c_b , tais que $c_s \gg c_{s,crit}$, a nucleação ocorrerá muito rapidamente e o número, N , de núcleos formados, deverá aumentar.

Uma vez que o processo de agregação é energeticamente favorável, as ilhas de nucleação crescem governadas pela difusão superficial das *admoléculas*. As ilhas podem ser compreendidas como microdrenos bidimensionais, consumindo as *admoléculas* vizinhas. Com o crescimento as ilhas começam a compactar-se, crescendo sobre a superfície até coalescerem em uma sub-monocamada

²designamos o termo *admoléculas* para as moléculas de surfatante que estão adsorvidas na superfície do eletrodo de ouro

cobrindo o eletrodo. Como os núcleos crescem à mesma taxa de difusão, o tempo requerido para cobrir o eletrodo com esta sub-monocamada irá depender fortemente de N . Dessa maneira, vamos supor que para a concentração superficial c_s (determinada pela concentração de solução, c_b) N sítios de nucleação são criados em tempo $t = 0$. A densidade de fluxo radial bidimensional, J , de admoléculas DS^- , para qualquer um dos sítios de nucleação ativados, é dado por:

$$J = D(c_s/r), \quad (4.5)$$

onde r é o raio instantâneo do microdreno. Veja figura 4.3. Na equação 4.5 supomos que, exceto em uma estreita região de difusão envolvendo o agregado, o equilíbrio dinâmico rápido entre moléculas adsorvidas e moléculas em solução mantém a concentração superficial c_s constante, determinada pela isoterma de Langmuir. Portanto, o fornecimento de ânions DS^- depende principalmente do fluxo superficial e não é limitado pelo fluxo da solução.

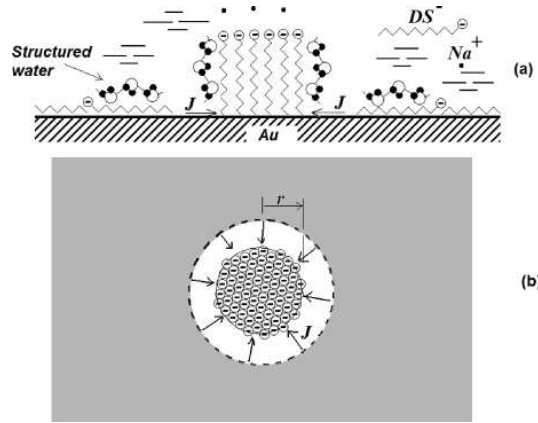


Figura 4.3: (a) Esquema do crescimento das ilhas de DS^- (b) Crescimento de uma ilha de DS^- vista de cima

O número de moléculas $N_p(t)$, em cada ilha sendo formada, aumenta a uma taxa dada por:

$$dN_p/dt = 2\pi r J. \quad (4.6)$$

Usando as equações 4.5 e 4.6 e o fato de que $N_p = \pi r^2 c_p$, onde c_p é a concentração das admoléculas orientadas perpendicularmente a essa superfície, obtemos r e N_p :

$$r(t) = [(2Dc_s t)/c_p]^{1/2}, \quad (4.7)$$

$$N_p(t) = 2\pi D c_s t. \quad (4.8)$$

A massa da ilha, $m_{isl}(t)$, é calculada multiplicando N_p , eq. 4.8 pela massa M/N_A de um ânion DS^- :

$$m_{isl}(t) = 2\pi D c_s (M/N_A) t, \quad (4.9)$$

onde M é a massa molar do ânion. A massa total na superfície do eletrodo, $m(t)$, é dada pela soma de N massas $m_{isl}(t)$ mais a massa das admoléculas remanescentes adsorvidas não associadas,

$$m(t) = N m_{isl}(t) + m_{DS^- unassoc}(t)$$

ou

$$m(t) = A_e c_s \frac{M}{N_A} + 2\pi N D c_s \frac{M}{N_A} \left(1 - \frac{c_p}{c_s}\right) t. \quad (4.10)$$

A eq. 4.10 nos dá uma base para a compreensão das mudanças de massa nos trechos $A-B$ e $B-C$ na figura 4.1. Desse modo interpretamos o trecho $A-B$ devido a adsorção de ânions DS^- antes da nucleação. Como cada admolécula deve manter parte de sua “gaiola” de hidratação, a quantidade de água cobrindo o eletrodo não deverá variar apreciavelmente durante o processo de adsorção. O aumento de massa $\Delta m_B = 4,0$ ng medido com a *QCM* ao final do trecho $A-B$ pode ser identificado com a massa total de moléculas de DS^- adsorvidas conforme o primeiro termo do segundo membro da equação 4.10. Igualando esse termo ao valor 4,0 ng, usando $M = 265$ g/mol para o ânion DS^- , estimamos c_s no momento de formação dos núcleos, $c_s = 3,25 \times 10^{13}$ partículas/cm². A fração de equilíbrio da superfície coberta, θ_{eq} , é estimada por meio da eq. 4.3 usando para a_M o valor $a_M \cong 3,06 \times 10^{-14}$ cm² calculado das dimensões físicas da molécula ([16], pág 437) juntamente com sua “gaiola” de hidratação [52], veja figura 4.4. Encontramos $eq = c_s a_M = 0,995$. O segundo termo do segundo membro da equação 4.10 que descreve o crescimento das ilhas compactas até a sua coalescência é consistente com o comportamento linear observado experimentalmente no trecho $B-C$ da figura 4.1. Assim podemos identificar o coeficiente no segundo membro da equação 4.10 com a inclinação s da reta ajustada aos pontos experimentais massa-tempo. Essa interpretação permite calcular a área $A_{fcoalesc}$ do eletrodo coberta com a sub-camada formada no instante de coalescência das ilhas, $t_{coalesc}$.

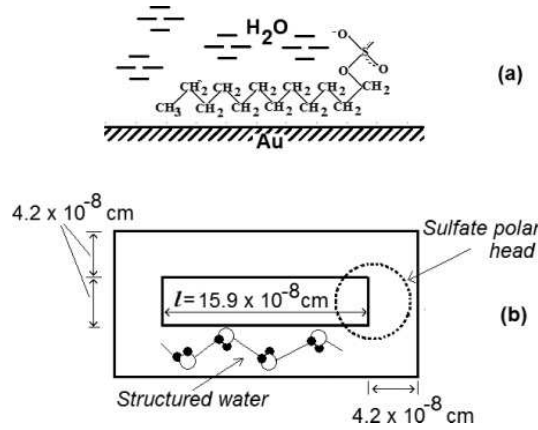


Figura 4.4: (a) Esquema de uma admolécula de DS^- (b) Geometria da molécula adsorvida para o cálculo da área a_M

Das equações 4.7 e 4.10 escrevemos:

$$A_{f,coalesc} = N\pi r^2|_{t=t_{coalesc}} = \frac{st_{coalesc}}{(M/N_A)(c_p - c_s)}. \quad (4.11)$$

Os valores de s e $t_{coalesc}$ obtidos dos dados experimentais da figura 4.1 são: 0,231 ng/s (coeficiente de correlação 0,996) e 127 s, respectivamente. Para a concentração superficial c_p de DS^- nos agregados consideramos o valor:

$$c_p = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{1}{A_{sph}}. \quad (4.12)$$

O valor acima foi obtido supondo-se um arranjo bidimensional hexagonal compacto, *hcp*, das moléculas adsorvidas sobre a superfície do eletrodo [53]. Na eq. 4.12, $A_{sph} = 27 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ é a área da seção transversal da cabeça polar do surfatante (ref [1], p 14). Com esses valores obtemos da 4.11 $A_{f,coalesc} = 0,220 \text{cm}^2$. Coincidentemente, a correspondente fração de cobertura $\theta_{f,coalesc} = A_{f,coalesc}/A_e = 0,786$ é bastante próxima da fração de cobertura para um arranjo compacto quadrado das ilhas na coalescência:

$$\theta_{squarearray} = \frac{N\pi r^2}{N(2r)^2} = 0,785.$$

Este resultado sugere que as ilhas em crescimento são imóveis e os centros de nucleação são distribuídos uniformemente sobre a superfície de ouro policristalino. Outra informação relevante da eq. 4.10 é a influência de c_b no número de centros de nucleação ativados N . Os parâmetros N e D na eq. 4.10 são muito importantes na determinação da inclinação da reta massa versus tempo, trecho $B - C$ na figura 4.1 e $B' - C'$ na figura 4.2. O produto ND estimado dos resultados experimentais para 1 mM, figura 4.1 é $ND = 2,84 \times 10^{-3}$ partículas cm^2/s e para 2 mM, figura 4.2 é $ND = 0,28 \times 10^{-3}$ partículas cm^2/s . Portanto, a duplicação da concentração de solução de SDS causou um aumento aproximado de 100 vezes no número de núcleos ativados, considerando-se que o coeficiente de difusão superficial D não variou significativamente com a concentração. Este

resultado mostra claramente a dependência de N em relação a c_b .

Na figura 4.2 um aumento brusco de massa, trecho $B' - C'$ é seguido de uma diminuição de massa, trecho $C' - D'$. O aumento de massa pode ser relacionado à formação das ilhas compactas mais a possível formação de micelas na interface. A alta concentração de íons Na^+ junto à interface seria responsável pela formação de micelas devido ao abaixamento da cmc local [54]. A seqüente diminuição de massa seria causada pelas micelas sendo expulsas da região devido à repulsão coulombiana da sub-monocamada compacta sendo formada.

Na figura 4.1, o trecho $C - D$ na curva de massa descreve o aumento da monocamada após a coalescência das ilhas. A massa aumenta a taxas cada vez menores como resultado da diminuição do fluxo para a área livre de eletrodo que está continuamente diminuindo. Apesar da contribuição de um fluxo de íons Na^+ hidratados à massa do filme, especialmente neste trecho, ela não é suficiente para manter um fluxo total de massa constante.

A dinâmica do processo no trecho CD é bastante complexa e seu modelamento não será tratado neste trabalho. Todavia, algumas inferências sobre a estrutura do filme formado podem ser feitas com base nos dados experimentais. De fato, o valor de platô alcançado no ponto D , figura 4.1, é uma indicação de que, no final do processo completo de adsorção, uma monocamada foi formada na superfície do eletrodo. O valor de platô $\Delta m_{total} = 45,5$ ng corresponde a massa m_D quando a monocamada foi formada menos a massa m_0 antes da adição de SDS. Para formarmos uma idéia da estrutura da monocamada modelamos a massa m_D como sendo a soma de três termos:

$$m_D = m_{DS^- \text{ dehydrated}} + m_{\text{Na}^+ \text{ hydrated}} - m_{\text{viscous}}.$$

O primeiro termo, $m_{DS^- \text{ dehydrated}}$, é a massa de um arranjo hcp das moléculas adsorvidas sobre a superfície do eletrodo, orientadas perpendicularmente a esta. O segundo termo, $m_{\text{Na}^+ \text{ hydrated}}$ corresponde à massa de um arranjo hcp de íons sódio hidratados (8 moléculas de água por íon) na camada exterior de Helmholtz do eletrodo modificado. O último termo, m_{viscous} , corresponde à massa de líquido arrastada pelo movimento do cristal. Supomos que a massa do eletrodo antes da adição de SDS, m_0 , é a massa de uma camada de água estruturada (semelhante a gelo [52]) cobrindo o eletrodo, mais a massa da água arrastada pelo eletrodo:

$$m_0 = m_{\text{structured water}} + m_{\text{viscous}}.$$

Portanto, a variação total de massa esperada é:

$$\Delta m_{total}^{expected} = m_D - m_0 = m_{DS^- \text{ dehydrated}} + m_{\text{Na}^+ \text{ hydrated}} - m_{\text{structured water}}. \quad (4.13)$$

Usando a eq. 4.12 nós calculamos a massa do arranjo compacto das moléculas adsorvidas desidratadas:

$$m_{DS^- \text{ dehydrated}} = \frac{M}{N_a} c_p A_e = 41,4 \text{ ng.}$$

A massa do arranjo bidimensional *hcp* de íons sódio hidratados (8 moléculas de água por íon) é calculado supondo um arranjo *hcp* de esferas de raio $R = 3,78 \times 10^{-8} \text{ cm}$ (Raio do $\text{Na}^+ = 0,98 \times 10^{-8} \text{ cm}$ mais diâmetro da $\text{H}_2\text{O} = 2,8 \times 10^{-8} \text{ cm}$) e massa molar $M_{\text{Na}^+_{\text{hydrated}}} = 167 \text{ g/mol}$. Então:

$$m_{\text{Na}^+_{\text{hydrated}}} = \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{A_e}{R^2} \frac{M_{\text{Na}^+_{\text{hydrated}}}}{N_A} = 15,7 \text{ ng.}$$

A massa de água estruturada cobrindo o eletrodo foi estimada através da multiplicação do valor da massa de um arranjo *hcp* de moléculas de água pela razão entre as densidades do gelo e da água,

$$m_{\text{structured water}} \cong 12,3 \times 0,93 \text{ ng} = 11,4 \text{ ng.}$$

Usando estas estimativas na eq. 4.13 obtemos $\Delta m_{\text{total}}^{\text{expected}} = 45,7 \text{ ng}$. A boa concordância entre este valor estimado e o valor medido na figura 4.1 ($\Delta m_{\text{total}} = 45,5 \text{ ng}$) corrobora a estrutura proposta para o filme formado sobre o eletrodo.

4.2 Discussão das medidas de potencial de circuito aberto, *OCP*

As curvas de *OCP*, figura 4.1, mostram o processo de formação do filme de um ponto de vista eletroquímico. No trecho *A – B* não são observadas variações de potencial. Isto significa que não houve transferência de carga elétrica com a adsorção de DS^- sobre a superfície do eletrodo, antes do período de nucleação das ilhas. Isto é explicado pela contribuição elétrica dos contra-íons já presentes na região de interface. Durante o trecho *B – C* o potencial aumenta até o valor de pico de 21 mV, correspondente ao crescimento das ilhas compactas de submonocamadas até a sua coalescência. Neste trecho, a rápida difusão de superfície de moléculas de DS^- adsorvidas determina o carregamento negativo da interface. O carregamento positivo compensatório é mais lento, deve-se à difusão de contra-íons de sódio hidratados, da solução para a interface. O resultado é a não-linearidade da curva resultante de potencial neste trecho. No trecho *C – D* a contínua diminuição do potencial corresponde ao crescimento da monocamada compacta de DS^- , carregada negativamente, sendo coberta com íons positivos de sódio hidratado vindos da solução. A adsorção de dodecil sulfato causa o deslocamento do potencial de circuito aberto para valores mais positivos, consistente com a carga negativa do grupo sulfato. Além disso, a carga elétrica positiva de equilíbrio devido aos cátions hidratados em excesso na vizinhança da camada de DS^- adsorvida causa o pequeno desvio de potencial observado experimentalmente.

Por outro lado, a curva de potencial mostrada na figura 4.2 descreve uma dinâmica de formação mais rápida do que a da figura 4.1. O rápido carregamento negativo da superfície do eletrodo induz uma corrente iônica na solução, causando a queda de potencial, trecho *B' – C'*. A diminuição da taxa de carregamento negativo causa novo aumento de potencial de íons, trechos *C' – D'* e *D' – E'*. Uma análise detalhada do processo de adsorção rápido de SDS sobre ouro não é objetivo deste

trabalho e será investigado em um trabalho futuro (veja perspectivas 7.2).

Finalmente, vamos discutir brevemente as características elétricas do filme formado à luz de sua estrutura conforme se inferiu de seu modelo de medida de massa. A figura 4.5a mostra, esquematicamente, a superfície do eletrodo de ouro coberta com uma monocamada compacta de DS^- (região I). Duas outras regiões são mostradas: um filme hidratado de íons de sódio rigidamente agarrado ao eletrodo modificado (região II) e uma camada difusa de íons de sódio hidratados, em excesso, estendendo-se ao seio da solução **região III**. Como se vê na figura 4.5b, o potencial desenvolvido na região I é praticamente compensado nas regiões II e III.

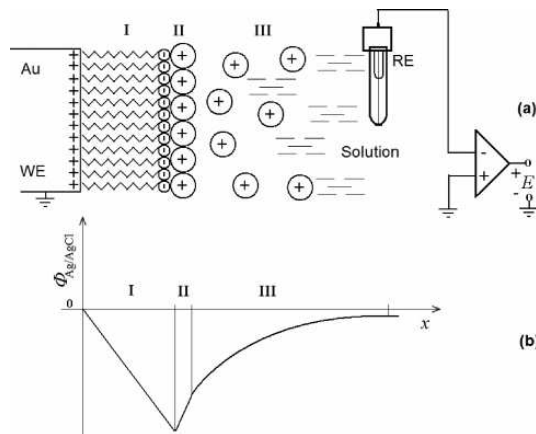


Figura 4.5: (a) Diagrama com a estrutura formada pelas moléculas adsorvidas sobre o eletrodo de ouro (b) Valores de potencial de circuito aberto Φ para o eletrodo de ouro em função da distância x .

4.3 Comentários finais

Graças à alta sensibilidade da QCM foi possível monitorar a interface ouro/água quando da adição de SDS (concentração final abaixo da cmc) sem a interferência de outros íons. As medidas da QCM e de OCP obtidas permitiram o monitoramento das variações de massa e de potencial causadas apenas pelo surfatante na interface.

Outros autores investigaram a adsorção de surfatantes em metais mas sob condições distintas das usadas neste trabalho. Foram usadas concentrações maiores do que a da cmc [50, 55] e/ou eletrólitos suporte [56–59]. Em particular, Retter *et al.* [58, 59] mediram a dependência da capacidade com o tempo da adsorção de SDS na interface mercúrio/água para vários eletrólitos suporte e diferentes temperaturas. Os autores supuseram a formação rápida de um filme (moléculas surfatantes adsorvidas perpendicularmente à superfície) seguido de uma lenta formação de micelas (as mesmas escalas de tempo deste trabalho) na superfície. Exceto pela similitude na escala temporal, os processos observados foram bem diferentes daqueles observados em nossos experimentos.

4.4 Conclusões

A análise dos resultados experimentais possibilitou a modelagem do processo dinâmico de adsorção de SDS sobre a superfície de ouro policristalino em meio aquoso a concentrações abaixo da cmc . Nosso modelo explica as variações de frequência da QCM assim como as variações do OCP

após as adições de SDS. Ele propõe a difusão de superfície como um mecanismo importante de crescimento durante a maior parte da formação do filme. Ele também ajuda na compreensão da estrutura da monocamada.

Capítulo 5

O comportamento da água na interface. Efeito da adição de NaCl

A motivação para a existência deste capítulo decorre de que usamos a superfície de ouro do eletrodo da *QCM* imersa em água, para estudar mecanismos de adsorção de surfatantes sobre esta superfície. Surfatantes iônicos adicionados a água, em concentrações abaixo da concentração micelar crítica, *cmc*, além de migrarem para as interfaces, dissociam-se em meio aquoso da mesma maneira que um sal. Portanto, julgamos importante conhecer o efeito do fator “força iônica” nas soluções aquosas.

O comportamento da água em interfaces é fortemente dependente do estado hidrofóbico/ hidrofílico da superfície em contato. Água nessa região interfacial terá suas propriedades dinâmicas e estáticas (densidade, viscosidade e constante dielétrica) afetadas devido à diferença na otimização das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água na interface sólido/líquido e na solução adjacente. Estas considerações nos levam a esperar que a água líquida em contato com uma superfície sólida tenha uma estrutura diferente do que a água da solução (“*bulk*”) e que, levando ao extremo, possa assumir características de gelo ou de vapor [18, 33, 34, 60, 61].

Medidas de propriedades de água líquida em solução são encontradas na literatura [62]. Entretanto, a medida da estrutura e densidade da água numa interface sólido/líquido não é trivial. Resultados experimentais fornecendo informações indiretas das propriedades interfaciais foram revisados por Israelachvili [42, 63] e Vogler [64]. Experimentos por “*vibrational sum frequency generation*” (*SFG*) apenas podem testar moléculas de água adsorvidas na superfície [34]. As camadas de água nas regiões adjacentes não podem ser observadas. Essa região de transição estrutural, entre moléculas de água adsorvidas preferencialmente orientadas e aquelas moléculas de água em solução, permanece desconhecida.

Fizemos experimentos com soluções de NaCl, pois o cátion Na^+ é também o contra-íon dos surfatantes iônicos utilizados neste trabalho. A água na interface sólido/líquido, nas condições de frequência e temperatura utilizadas, é considerada como líquido viscoso na literatura (componente elástica do módulo de cisalhamento, G' , é igual a zero), seção 3.1 [44, 45, 65–67]. Nossos testes com diferentes concentrações de soluções de NaCl, de 1 mM a 2 M mostram, entretanto, que a água na interface é viscoelástica e não pode ser tratada como fluido newtoniano (puramente viscoso). Fizemos então um desenvolvimento teórico consistente com a resposta da *QCM* à água

e às soluções salinas aquosas (NaCl). Também constatamos a formação de agregados de sal na superfície hidrofóbica de ouro com a técnica de microscopia de força atômica. Não encontramos estes agregados em superfícies hidrofílicas como a mica.

5.1 Desenvolvimento teórico

Vamos supor um fluido semi-infinito em contato com o eletrodo plano vibrante da QCM. Conforme a seção 3.1, a razão entre a tensão de cisalhamento e a velocidade do fluido no plano de cisalhamento é a impedância característica do fluido:

$$\Delta Z_m = z_{\text{líquido}} A = \sqrt{\rho G} A. \quad (5.1)$$

A correspondente variação da impedância mecânica da QCM pode ser escrita em termos dos parâmetros medidos pela QCM, (veja eqs. 3.2, 3.3 e 3.4 na seção 3.1):

$$\Delta Z_m = k^2 \Delta R + j\omega S \Delta f. \quad (5.2)$$

Substituindo na eq. 5.1 o módulo complexo de cisalhamento do fluido G ¹ por:

$$G = G' + jG'', \quad (5.4)$$

temos:

$$\Delta Z_m = \sqrt{\rho(G' + jG'')} A, \quad (5.5)$$

onde A é a área ativa do eletrodo, ρ , é a densidade do fluido. Substituindo $G'' = \omega\eta$ [46] na eq. 5.5 temos as expressões:

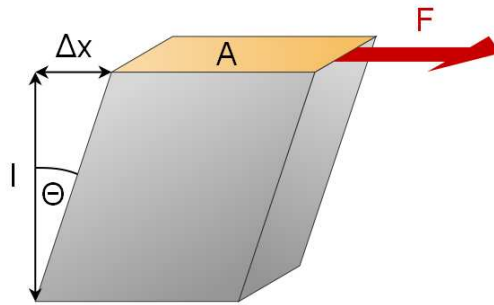


Figura 5.1: Módulo de cisalhamento G

$$\frac{F}{A} = G \frac{\Delta x}{l}, \quad (5.3)$$

G' responde pela energia armazenada elasticamente e devolvida pelo fluido, enquanto que $G'' = \omega\eta$ (onde η é a viscosidade e ω é a frequência de ressonância do cristal) está relacionado à energia dissipada pela transferência de *momentum* pelas moléculas do fluido adjacentes à superfície na direção perpendicular ao eletrodo da QCM, para as camadas próximas na solução, e vice-versa.

$$\Delta Z_m = \sqrt{\rho(G' + j\omega\eta)} A, \quad (5.6)$$

e, finalmente,

$$\Delta Z_m = \sqrt{j\rho\omega\eta} A \sqrt{\left(1 - j\frac{G'}{\omega\eta}\right)}. \quad (5.7)$$

O primeiro termo dentro da raiz quadrada no lado direito da equação 5.7 é a impedância de um líquido newtoniano (veja eq. 3.8 na seção 3.1). O termo seguinte, com raiz quadrada sobre o parênteses, é a contribuição viscoelástica do fluido. Na análise que segue, supomos que $\frac{G'}{\omega\eta} \ll 1$ (ou $G' \ll G''$), já que como a água notoriamente se comporta como fluido viscoso em solução, se ela apresentar elasticidade na interface, esta deve ser muito pequena.

Para simplificar as expressões matemáticas fazemos $x = \sqrt{\rho\omega\eta}$. A eq. 5.7 simplifica-se para a expressão abaixo:

$$\Delta Z_m \cong e^{\frac{j\pi}{4}} Ax + e^{\frac{-j\pi}{4}} \frac{\rho G'}{2x} A. \quad (5.8)$$

Portanto os valores esperados para as medidas das variações de f e de R são:

$$\Delta R = \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{A}{k^2} \left(x + \frac{\rho G'}{2x} \right), \quad (5.9)$$

$$\Delta f = \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{A}{\omega S} \left(x - \frac{\rho G'}{2x} \right). \quad (5.10)$$

Na figura 5.2 representamos os valores medidos pela QCM em um plano f versus R .

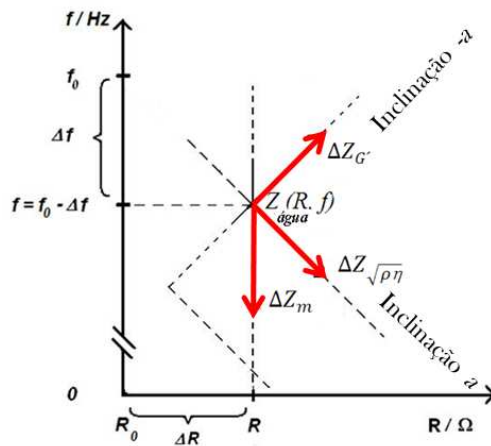


Figura 5.2: Plano f versus R para a representação de $Z(R, f)$

O fluido semi-infinito, no caso água, está representado no plano como o ponto $Z(R, f)$ onde

$$f = f_0 + \Delta f, \quad (5.11)$$

$$R = R_0 + \Delta R. \quad (5.12)$$

Vamos um passo adiante, adicionando uma pequena quantidade de soluto ao fluido que causará uma variação ΔZ em Z . Esta variação pode ser representada pela eq. 5.13:

$$Z + \Delta Z = Z(R + \Delta R, f + \Delta f). \quad (5.13)$$

Para uma área de eletrodo constante, a variação ΔZ pode ser a resultante de uma combinação de três direções, mostradas na figura 5.2. Três casos determinam estas direções:

1. Se o fluido é newtoniano, a adição de soluto causa apenas variações das propriedades da solução, ρ e η , representadas na figura 5.2 com $G' = 0$. As correspondentes variações em ΔR e em Δf calculadas derivando as equações 5.9 e 5.10 com respeito a x são:

$$\Delta(\Delta R) = +\frac{\sqrt{2}}{2} \frac{A}{k^2} \Delta x, \quad (5.14)$$

$$\Delta(\Delta f) = +\frac{\sqrt{2}}{2} \frac{A}{\omega S} \Delta x. \quad (5.15)$$

Qualquer seqüência de pontos $Z(R, f)$ de líquidos newtonianos conhecidos definem uma linha newtoniana, indicada pelo vetor $\Delta Z = \Delta Z_{\sqrt{\rho\eta}}$ na figura 5.2. A razão entre as equações 5.15 e 5.14 é a inclinação da linha newtoniana, a , a qual pode ser usada para calibrar a QCM e estimar o valor da constante eletromecânica k^2 ,

$$\frac{\Delta(\Delta f)}{\Delta(\Delta R)} = +\frac{k^2}{S\omega} = a. \quad (5.16)$$

2. Se o fluido apresentar alguma estrutura, tal que as interações intermoleculares persistam para pequenas perturbações do sistema, então $G' \neq 0$ (há elasticidade), e a adição de soluto pode causar variações Δx e $\Delta G'$. Fazendo a hipótese de que a elasticidade é pequena, $G' \ll \omega\eta$, encontramos ao derivar as equações 5.9 e 5.10 que:

$$\Delta(\Delta R) \cong +\frac{\sqrt{2}}{2} \frac{A}{k^2} \left(\Delta x + \frac{\rho}{2x} \Delta G' \right), \quad (5.17)$$

$$\Delta(\Delta f) \cong \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{A}{\omega S} \left(\Delta x - \frac{\rho}{2x} \Delta G' \right). \quad (5.18)$$

Para adições pequenas de soluto, tal que $\Delta x \ll \frac{\rho|\Delta G'|}{2x}$ as equações 5.17 e 5.18 podem ser reescritas como:

$$\Delta(\Delta R) = +\frac{\sqrt{2}}{4} \frac{A}{k^2} \frac{\rho}{x} \Delta G', \quad (5.19)$$

$$\Delta(\Delta f) = -\frac{\sqrt{2}}{4} \frac{A}{\omega S} \frac{\rho}{x} \Delta G'. \quad (5.20)$$

Neste caso, variações de $\Delta G'$ implicam em variações de resistência e frequência em fase, tem mesmo sinal (diferente do caso 1). Uma linha G' , pode ser traçada, para valores crescentes de G' , iniciando na água (ponto de referência) conforme mostrado na figura 5.2. A resultante variação $\Delta Z = \Delta Z_{G'}$ é um vetor indicado pela flecha na linha G' cuja inclinação é dada por $-a$:

$$\frac{\Delta(\Delta f)}{\Delta(\Delta R)} = -\frac{k^2}{S\omega} = -a. \quad (5.21)$$

No caso especial de que a adição de soluto leve a uma diminuição de G' , $Z(R, f)$ vai se mover na direção negativa da linha G' . Continuando a adicionar soluto, eventualmente chega-se a situação em que $\Delta x \gg \frac{\rho|\Delta G'|}{x}$ e as equações 5.17 e 5.18 se reduzem às equações 5.14 e 5.15 para fluidos newtonianos. Nesse caso, a resultante variação ΔZ será um vetor na direção paralela à linha newtoniana, figura 5.2.

3. Se a adição de soluto causa apenas a formação de um filme fino rígido sobre o eletrodo, apenas variação na frequência de ressonância será observada, conforme equação 3.3 na seção 3.1, sem variação na resistência R . Mesmo que o filme não seja rígido, ele pode ser considerado como tal quando sua espessura for menor do que 100 nm e sua viscosidade comparável com a da água [67].

$$\Delta(\Delta R) = 0, \quad (5.22)$$

$$\Delta(\Delta f) = \frac{m_{\text{rígida}}}{S}. \quad (5.23)$$

Na sequência aplicamos este desenvolvimento teórico para analisar os valores dos parâmetros R e f obtidos da QCM imersa em água e em soluções aquosas de NaCl.

5.2 Resultados e Discussão

Como no caso do SDS (Capítulo 4), a superfície limpa do eletrodo de ouro da QCM em contato com água pura milli-Q apresentou potencial de circuito aberto próximo do potencial de zero carga (0,0 V *vs.* SHE) [11]. Nesse potencial os dipolos de água não apresentam uma orientação preferencial, e a superfície de ouro pode ser considerada hidrofóbica, veja figura 5.3–a. Por outro lado,

ao se funcionalizar a superfície de ouro com uma monocamada de ácido 3 - mercapto-propiónico ², 3-MPA, a superfície torna-se hidrofílica, veja figura 5.3–b.

Por praticidade e efeito ilustrativo, medidas de ângulo de contato indicam o estado hidrofílico/hidrofóbico da superfície. Se o ângulo de contato, definido entre o menisco do líquido e a interface, é maior que 90° , dizemos que o líquido não molha o substrato. Se o ângulo for próximo de zero, o líquido molha completamente a superfície (ref [7], pág. 386). O eletrodo de ouro da *QCM* apresentou ângulo de contato igual a 90° , ou seja, muito mais hidrofóbico que a superfície funcionalizada, que exibiu ângulo próximo de zero.

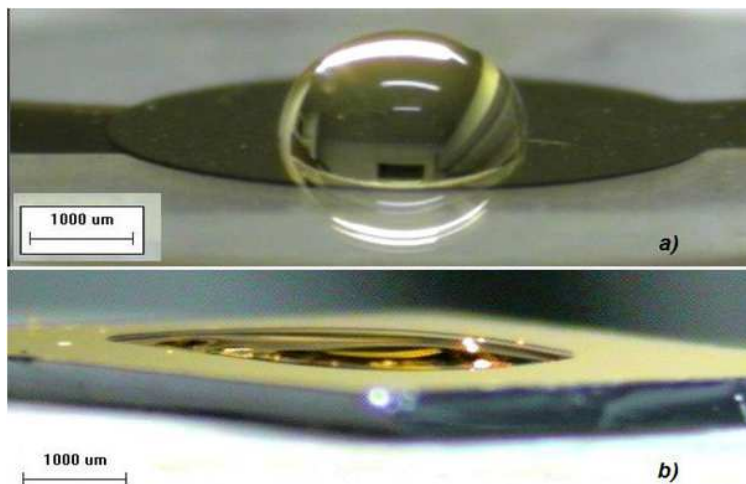


Figura 5.3: (a) Ângulo de contato para gotas de água pura sobre superfície de ouro hidrofóbica e (b) sobre superfície de ouro funcionalizada com ácido 3-mercaptopropiónico (3-MPA).

Iniciamos o experimento medindo as mudanças na frequência e na resistência causadas pela imersão da *QCM* “hidrofóbica”, previamente exposta ao ar, em diferentes béqueres com água milli-Q e soluções de NaCl. Cada experimento foi repetido no mínimo 3 vezes, sendo que os resultados apresentados são da curva mais representativa. A incerteza na medida de frequência para a balança de 5 MHz é de 0,1 Hz. Somente realizamos medidas à temperatura constante de 25°C . Os valores de f e R foram tomados após a estabilização do sinal da *QCM* em cada solução,. Um exemplo da dependência temporal de f e R da transição da *QCM* de água pura até uma solução salina é mostrada na figura 5.4, para uma solução de 200 mM de NaCl. Como mostrada na figura 5.4, a imersão na solução salina causou decréscimos nos valores de frequência e resistência.

²a funcionalização do eletrodo de ouro é realizada deixando a superfície do ouro em contato com solução piranha por 3 minutos, logo após enxaguada com água milli-Q, abundantemente. Seca-se a superfície com Argônio. A seguir deixa-se o ouro em contato com solução 3 mM de 3-MPA em etanol por 20 minutos. O ouro é enxaguado com álcool isopropílico e água milli-Q, abundantemente.

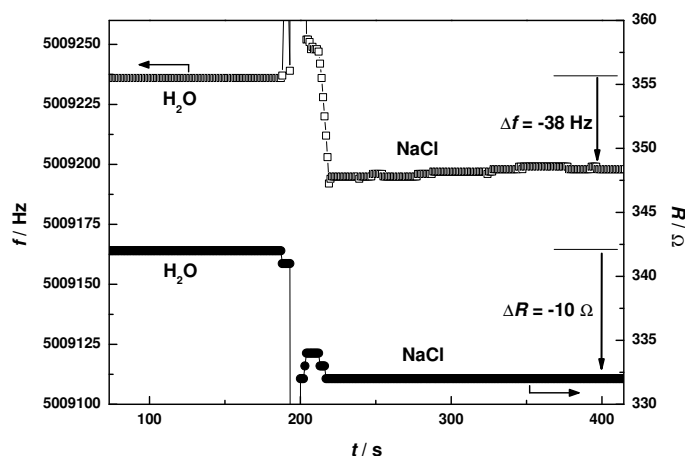


Figura 5.4: f e R versus tempo para QCM imersa em água pura e então em solução a 200 mM em NaCl. Superfície hidrofóbica de ouro.

Os resultados para diversas concentrações de NaCl, estão indicados na figura 5.5. A sequência de pontos, 1 a 8, indicam o aumento da concentração das soluções de sal em ordem crescente. Ponto 1 dá os valores de f e R para água a 25°C. Para baixas concentrações, de 4 a 20 mM, f e R caem com o aumento da concentração, rapidamente. No entanto, para altas concentrações, há uma queda em f e R aumenta, sendo que as variações são menos sensíveis às mudanças na concentração de sal.

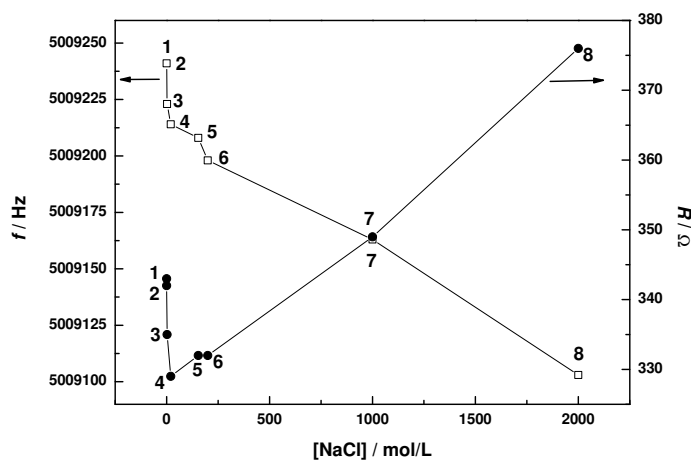


Figura 5.5: Pontos no plano f versus R para água e diversas soluções aquosas de NaCl em contato com superfície hidrofóbica de ouro. 1-H₂O, 2-0,2 mM, 3-2 mM, 4-20 mM, 5-154 mM, 6-200 mM, 7-1000 mM, 8-2000 mM.

As medidas não estão de acordo com as respostas esperadas de f e R calculadas a partir da equação 5.15 e 5.14, caso 1) na seção teórica 5.1. Seguindo a interpretação usual da resposta da

QCM em meio aquoso, as variações de f e R somente poderiam obedecer variações no produto $\sqrt{\rho\eta}$ [66,68] uma vez que valores de ρ e η aumentam com o acréscimo de soluto [69].

Dessa forma, uma nova maneira de se olhar o fenômeno se faz necessária, já que as medidas não podem ser explicadas apenas pelas variações ρ e η .

Essas considerações apontam para a hipótese de que a água líquida frente a uma superfície sólida possui diferentes propriedades estruturais, quando comparada ao bulk. Vamos analisar essa hipótese à luz das idéias desenvolvidas na seção teórica.

Uma visão diferente dos resultados é obtida pelo uso do plano f versus R para representar a impedância mecânica da água, $Z_w(R, f)$, e as mudanças, ΔZ causadas pela adição de solutos. Os valores de f e R na figura 5.5 são graficados no plano f versus R na figura 5.6. Os pontos experimentais **S1**, **S2** e **S3** correspondem a diferentes concentrações de sacarose que foram adicionadas à figura 5.6. Estas soluções apenas variaram as propriedades do fluido, ρ e η , representada por $\Delta Z_{\sqrt{\rho\eta}}$, [70] na figura. Os três pontos de sacarose, junto com o ponto da água **1**, definem a linha pontilhada “newtoniana”, com inclinação, a , dada pela equação 5.16. A linha G' , também adicionada à figura 5.6, é definida pelo ponto **1**, tido como referência, e inclinação $-a$, (veja equação 5.21). Qualquer variação, ΔZ , devido a mudança em $\sqrt{\rho\eta}$, ou em G' ou em m , ocorre nas direções dos eixos $\Delta Z_{\sqrt{\rho\eta}}$, $\Delta Z_{G'}$ e ΔZ_m desenhados a partir do ponto **1**.

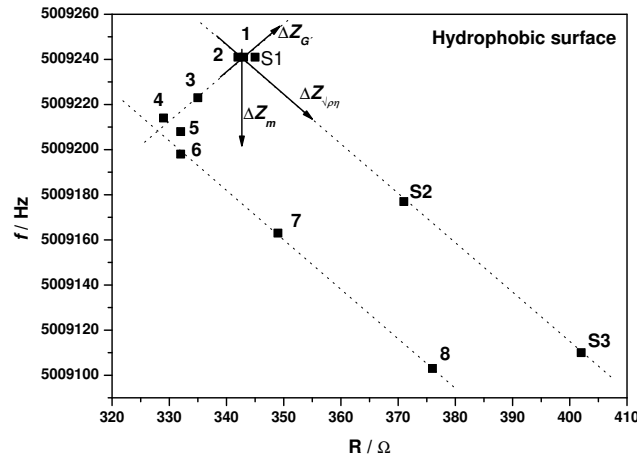


Figura 5.6: Pontos no plano f versus R para água e diversas soluções aquosas de NaCl: **1**-H₂O, **2**-0,2 mM, **3**-2 mM, **4**-20 mM, **5**-154 mM, **6**-200 mM, **7**-1000 mM, **8**-2000 mM; Sacarose: **S1**-2 mM, **S2**-149 mM e **S3**-303 mM.

Na figura 5.6, a sequência de pontos **1** a **8** indicam a dependência de $Z(R, f)$ com a concentração de sal. A resultante $Z(R, f)$ se move na direção do eixo $\Delta Z_{G'}$, sendo muito sensível à variação de sal até o ponto **4**. O deslocamento $Z(R, f)$ no eixo G' corresponde à variação de f e R em fase, mostradas na figura 5.5. Além do ponto **4**, na figura 5.6, $Z(R, f)$ começa a seguir paralela à linha “newtoniana”, na direção $+\Delta Z_{\sqrt{\rho\eta}}$.

Este comportamento foi descrito como caso **2** na seção teórica. É compatível com a hipótese de

que a água frente à interface responde aos movimentos de cisalhamento de baixa amplitude como um líquido não newtoniano com $G' \neq 0$. O módulo de cisalhamento elástico diminui com o aumento da concentração de sal, até atingir uma determinada concentração. Para altas concentrações, mudanças em $\sqrt{\rho\eta}$ se tornam mais importantes para f e R , cf. equações 5.14 e 5.15.

O mesmo experimento foi realizado com eletrodo da *QCM* funcionalizado com ácido mercapto-propionico, 3-MPA, portanto, hidrofílico. Os resultados para f e R estão na figura 5.7. A linha “newtoniana” é definida pelo ponto 1, água, com inclinação definida com pontos de sacarose, figura 5.6. A linha G' foi traçada também como na figura 5.6. Os pontos resultantes de sal 2 a 5 estão na linha direção de decréscimo de G' . Pontos 2, 3, e 4 praticamente apresentam o mesmo valor de G' . Os pontos de solução salina 5, 6 e 7 estão na linha paralela à inclinação “newtoniana”, figura 5.7. O ponto resultante $Z(R, f)$, se move no plano f versus R de modo similar ao caso hidrofóbico.

Tanto no caso de superfície hidrofílica quanto hidrofóbica, a adição de pequenas quantidades de sal causa pequenas variações em ΔZ , que não segue a inclinação “newtoniana”. Por outro lado, o ponto no eixo G' no qual ocorre máxima variação, $\Delta G'$ corresponde a diferentes concentrações de soluto, dependendo da natureza das interfaces.

Para superfície hidrofóbica o máximo $\Delta G'$ ocorre para 20 mM de sal (ponto 4, figura 5.6) e para superfície hidrofílica, por volta de 400 mM (ponto 5, figura 5.7).

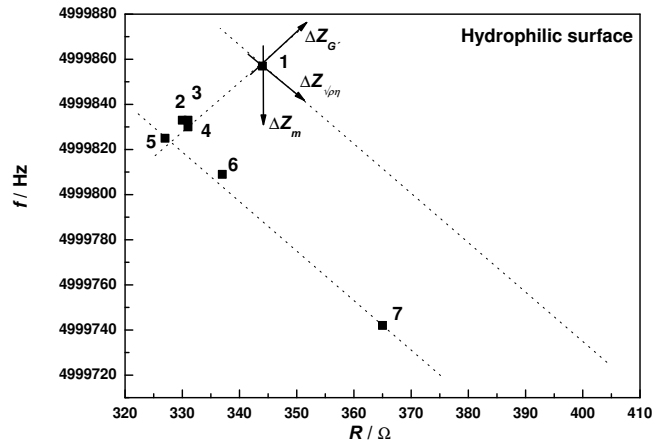


Figura 5.7: Pontos no plano f versus R para água e diversas soluções aquosas de NaCl:1-H₂O, NaCl: 2-50 mM, 3-100 mM, 4-200 mM, 5-400 mM, 6-1000 mM, 7-2000mM.

Em ambos os casos, a água não se comporta como líquido newtoniano. Pelo contrário, parece exibir alguma estruturação. Essa estruturação foi observada para superfícies hidrofílicas, por Pollack *et al.* [71]. No entanto, sabe-se que os íons podem estruturar moléculas de água, num processo chamado hidratação: devido ao forte dipolo da água, os íons adicionados são envoltos por uma cobertura de moléculas de água. Dessa maneira, íons podem competir com a superfície pelas moléculas de água, para estabelecerem uma estrutura resultante, a qual responde aos movimen-

tos oscilatórios da superfície da *QCM*. Um decréscimo máximo de $\Delta G' \approx -2900$ Pa, causado pela adição de sal, foi obtido para as duas superfícies, através da correspondência com variações em f e R , mostrados nas figuras 5.6 ou 5.7, substituídos nas equações 5.17 ou 5.18. No ponto onde $\Delta G'$ é máximo, não há mais variação de G' . Para concentrações de sal maiores, a posição de $Z(R, f)$ se move apenas no sentido de variações de $\sqrt{\rho\eta}$. Das eqs. 5.14 ou 5.15, isso ocorre quando as magnitudes dos termos em colchetes são iguais:

$$\Delta x \approx \frac{\rho|\Delta G'|}{2x}. \quad (5.24)$$

Usando equação 5.24, e $\Delta G' \approx -2900$ Pa, o valor de $\Delta x = \sqrt{\omega} (\sqrt{\rho\eta}_{solution} - \sqrt{\rho\eta}_{water}) = 274,5$ $\text{kgm}^{-2} \text{s}^{-1}$ é encontrado. Supondo que para água, na média, ρ e η são próximos aos valores de bulk, $\sqrt{\rho\eta}_{water} \approx 0,942174$ [69]. Temos $\sqrt{\rho\eta}_{solution} \approx 0,991060$ que correspondem a uma concentração de sal de 750 mM. Esse valor deve ser comparado com os valores de concentração das soluções usadas no experimento. As concentrações de sal estavam entre 20 mM e 400 mM para as superfícies hidrofóbicas e hidrofílicas, respectivamente.

O resultado de concentração de 750 mM é satisfatório apenas para a superfície hidrofílica, uma vez que os valores experimentais de $\Delta G'_{max}$ estão entre 400 mM e 1000 mM. Para a superfície hidrofóbica, no entanto, a solução a 20 mM em sal não pode por si só causar a mudança Δx observada. O valor observado $\sqrt{\rho\eta}_{solution}$ para a solução a 20 mM em sal na superfície hidrofóbica de ouro indica uma situação mais complexa, onde a superfície hidrofóbica desempenha um papel fundamental. Para o plano hidrofóbico a densidade da água na superfície é tida como zero sobre a interface, aumentando suavemente com o aumento da distância da superfície, chegando a 90% do valor de bulk quando distante 1,8 nm da interface [33]. A diminuição da possibilidade de ocorrer ligação de hidrogênio na superfície hidrofóbica abaixa consideravelmente a susceptibilidade dielétrica em até uma ordem de magnitude [36]. Entretanto, a água estruturada por uma superfície hidrofóbica aumenta as forças efetivas entre os grupos carregados, causando, nas soluções com eletrólitos, uma possível associação parcial de íons carregados com cargas opostas, formando uma espécie química distinta, chamada par iônico [72, 73].

O aumento na concentração de pares iônicos de NaCl na região interfacial contribuem significativamente para o aumento do valor $\sqrt{\rho\eta}_{solution}$. Para comprovar esta hipótese, realizamos medidas de força *versus* distância com técnica de microscopia de força atômica, *AFM*, para superfícies hidrofóbicas e hidrofílicas, na presença de água e de soluções salinas. Figura 5.8 mostra a curva força *versus* distância para a superfície hidrofóbica. Movendo o tip da solução, onde a força é tida como zero, para a interface, pressionando contra o substrato, e então voltando para a solução, obtemos as curvas mostradas na figura. A curva para a água pura é usada como referência. Para longas distâncias entre o tip e a amostra, 400 nm, a força é constante e é usada como referência. A inclinação da curva após o contato com o substrato mede a dureza da superfície [74]. Para soluções salinas a 100 mM, 400 mM e 1000 mM, as inclinações são, respectivamente, 34,53 mN/m, 28,19 mN/m e 33,2 mN/m, revelando a presença de um filme com dureza maior que a encontrada para interface ouro e água, 21,4 mN/m.

O tip adere fortemente ao substrato para todas as amostras salinas. A força necessária para remover o tip da amostra foi de 2 nN, 1,3 nN e 1,5 nN para soluções 100 mM, 400 mM and 1000 mM, respectivamente. A aderência observada para água é bem menor, cerca de 0,2 nN. Os resultados da dureza de superfície e força de aderência para as curvas força *versus* distância do *AFM* foram compatíveis com a formação de um filme salino na superfície hidrofóbica conforme o pressionar do tip na amostra. A formação de pares iônicos de NaCl é esperada sobre a amostra e sobre o tip hidrofóbico de Si_3N_4 . A pressão que o tip exerce ao se aproximar do substrato pode fornecer energia suficiente para que os pares iônicos confinados na pequena região da interface formem uma região salina conectando o tip ao substrato. Para afastar o tip da amostra, é necessário romper a estrutura formada, conforme figura 5.8.

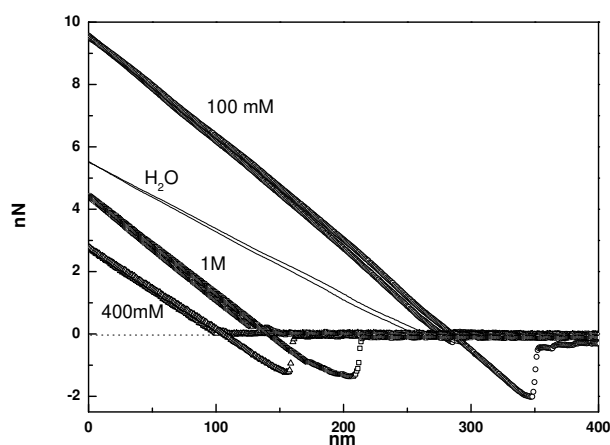


Figura 5.8: Curva força *vs.* distância para superfície hidrofóbica de ouro em água e em diferentes concentrações salinas.

Medidas força *versus* distância foram repetidas para a interface hidrofílica de mica imersa em água e na concentração mais elevada de sal (1 M) (figura 5.9). Não houve variação significativa da dureza de superfície com a adição de sal e também não foi observada força de aderência significativa entre o tip e a amostra.

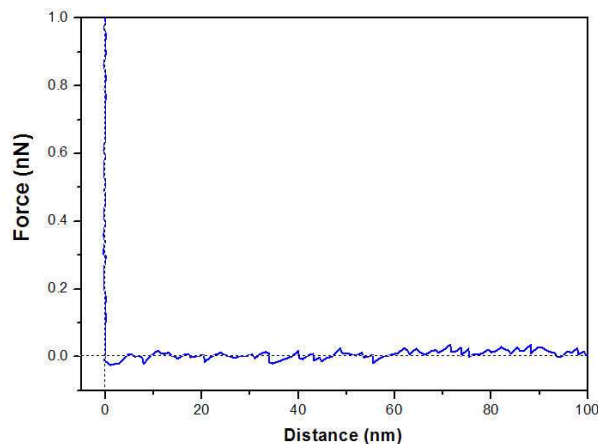


Figura 5.9: Curva força *vs.* distância para superfície hidrofílica de mica em solução de NaCl a 1 M.

Água próxima ao eletrodo de ouro hidrofóbico da QCM se comporta como um fluido estruturado, apresentando módulo de cisalhamento elástico diferente de zero, contrariando a suposição geralmente feita nessas situações, de que a água nas interfaces é um líquido newtoniano sem estrutura, com valores de constante dielétrica iguais aos de solução [42]. Trabalhos recentes mostram que na interface hidrofóbica a água exibe diminuição da densidade local e da constante dielétrica [33,36]. A combinação destes resultados tornam plausível a hipótese de formação de pares iônicos de NaCl. A formação de filmes salinos sobre o eletrodo de ouro, mesmo a baixas concentrações, devido a pressão exercida pelo tip quando este se aproxima do substrato, sobre os pares iônicos confinados entre o tip e o substrato também foram observados. Como primeira aproximação, uma teoria para analisar fluidos não newtonianos semi-infinitos foi desenvolvida e aplicada para entender alguns aspectos do comportamento da água frente a interfaces, em resposta a rápidas ($\sim \mu s$) e pequenas ($\sim nm$) perturbações impostas pela atividade da superfície do eletrodo de ouro da QCM.

5.3 Conclusões

Através da análise dos experimentos realizados com soluções de NaCl a diversas concentrações conseguimos formular um modelamento teórico distinto do usual para a água: para medidas com QCM, não mais podemos considerar a água como um líquido newtoniano, mas sim um líquido com propriedades viscoelásticas ($G' \neq 0$), passível de se estruturar frente a interfaces sólido-líquido (superfícies hidrofóbicas e hidrofílicas). Apenas sobre superfícies hidrofóbicas a formação de estruturas de pares iônicos de NaCl foi verificada, tanto pelas medidas com QCM quanto pelas realizadas com AFM.

Capítulo 6

Estudo realizado com surfatantes do tipo C_nSO_4 e C_nE_8

6.1 Surfatantes iônicos/não-iônicos

Os surfatantes não-iônicos possuem grande importância na indústria devido a suas propriedades de detergência e molhabilidade de superfícies; extração de proteínas de membrana/solubilização de membrana e são empregados em formulações de sistemas de “*drug-delivery*”¹ [75].

Na figura 6.1 mostramos uma representação das moléculas de surfatante do tipo não-iônico C_nE_8 , éteres de polioxietileno, utilizadas neste trabalho (onde n é o número de carbonos na cauda apolar, variável entre **10** e **18** átomos). Pode-se comparar o tamanho da cauda hidrofóbica com a cabeça hidrofílica E_8 . Para o $C_{18}E_8$ são quase do mesmo tamanho, para o $C_{10}E_8$ a cauda apolar tem 1/3 do tamanho do E_8 . Na figura 6.1, os carbonos são esferas azuis, os oxigênios esferas vermelhas e os hidrogênios esferas cinzas. Os raios das esferas são proporcionais aos respectivos raios de van der Waals dos átomos.

¹“Drug delivery” é o método ou processo de administrar um composto farmacológico para fins terapêuticos em humanos ou animais.

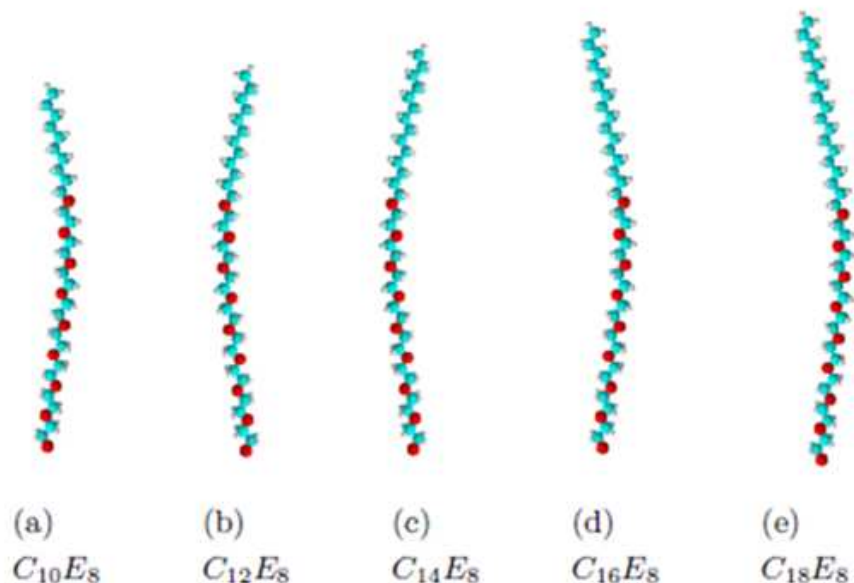


Figura 6.1: Surfatantes não-iônicos do tipo $C_n\text{E}_8$

Na figura 6.2 mostramos a representação dos surfatantes iônicos do tipo $C_n\text{SO}_4$, com as mesmas caudas hidrofóbicas. A cabeça é sempre menor do que a cauda, porém apresenta caráter iônico. A esfera amarela representa o átomo de enxofre e a esfera cinza escura corresponde ao átomo de sódio, que se dissocia da molécula quando em contato com o meio aquoso, e a molécula remanescente apresenta carga negativa: $C_n\text{SO}_4^-$.

Os surfatantes iônicos, éteres de sulfato de sódio, são amplamente estudados [76–78]. Suas cadeias lineares hidrofóbicas acopladas a um grupo iônico dos mais simples tornam sua análise mais simplificada.

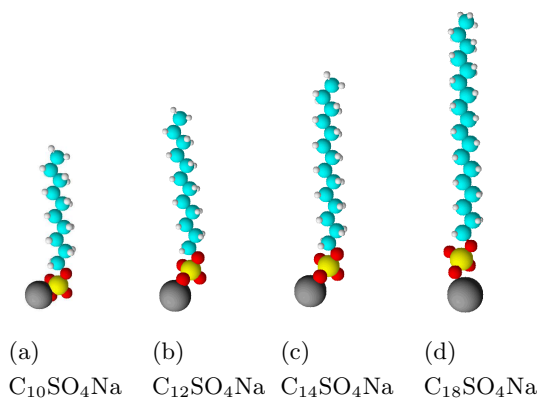


Figura 6.2: Surfatantes iônicos do tipo $C_n\text{SO}_4$

Um dos índices usados pela indústria para caracterizar as propriedades físico-químicas dos surfatantes é o balanço hidrofílico-lipofílico, ou índice HLB , que representa de forma aproximada

a razão entre os volumes das porções hidrofílica e lipofílica da molécula surfatante, levando em conta também a carga da molécula (valor maior para maior carga). É um indicativo empírico das propriedades específicas de cada surfatante quando em meio aquoso. De maneira geral, quanto maior o *HLB* de um surfatante, maior sua solubilidade em água.

A *cmc* é um outro índice que indica a concentração mínima para ocorrer a formação de micelas (veja seção 3.1).

Nas figuras 6.3 e 6.4 mostramos os valores de *cmc* e *HLB* para os surfatantes citados acima, respectivamente.

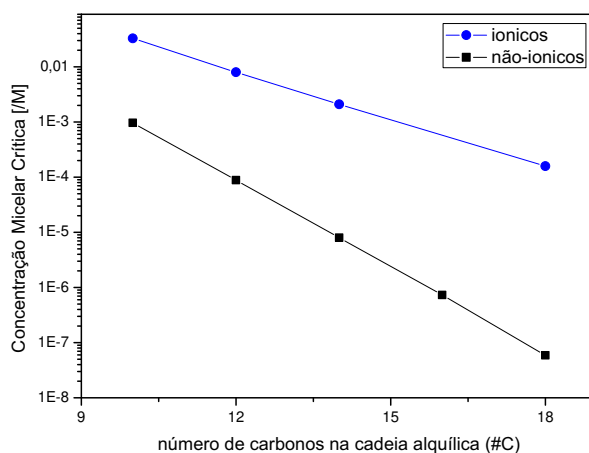


Figura 6.3: *cmc*'s para os surfatantes utilizados

Podemos verificar a partir deste gráfico, que o valor de *cmc* para cadeias de mesmo tamanho é maior para surfatantes iônicos, uma vez que existe repulsão elétrica entre as moléculas carregadas, sendo mais difícil confiná-las numa estrutura micelar.

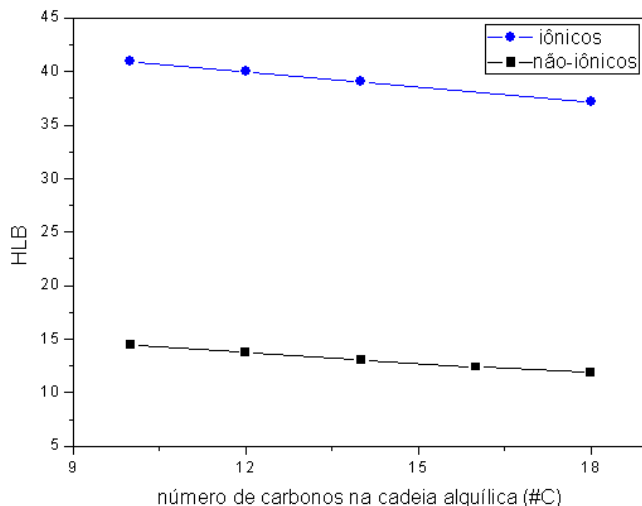


Figura 6.4: Índice HLB para os surfatantes utilizados

O índice *HLB* mostra a capacidade de detergência dos surfatantes iônicos (cap. 01, ref [3]). Para surfatantes não-iônicos, valores de *HLB* entre 8 e 18 pertencem a surfatantes com alta afinidade e solubilização em água. Atuam como bons estabilizadores de emulsões de óleo em água e como detergentes (ver Apêndice C).

O comportamento desses surfatantes sobre superfícies, sua capacidade de formar agregados em superfícies sólidas hidrofóbicas, é um assunto importante não só para a academia, mas também para a indústria.

Neste capítulo pesquisamos a dinâmica de adsorção de moléculas dos surfatantes do tipo C_nSO_4 , e $C_{10}E_8$ sobre o substrato de ouro da *QCM* em concentrações abaixo da *cmc*. Também mostramos as curvas dos potenciais de circuito aberto do eletrodo em relação à solução *versus* tempo durante a adição dos surfatantes. Finalmente apresentamos as medidas obtidas com técnica de *AFM*, curvas de força *versus* distância para o substrato de ouro (esta última medida não foi feita junto com as medidas da *QCM* e de *OCP*).

6.2 Experimento e resultados

6.2.1 QCM

A microbalança de cristal de quartzo é colocada dentro de um béquer contendo 100 mL de água deionizada milli-Q. A temperatura é mantida constante. As espécies de surfatantes a serem estudadas são previamente solubilizadas em uma solução aquosa concentrada (vide seção 3.5.1). Uma pequena alíquota, 1mL, é então inserida via pipetagem no béquer. Nas medidas com *QCM* o cristal permanece imerso no béquer antes, durante e depois da inserção da alíquota, de modo que a dinâmica de adsorção é registrada completamente.

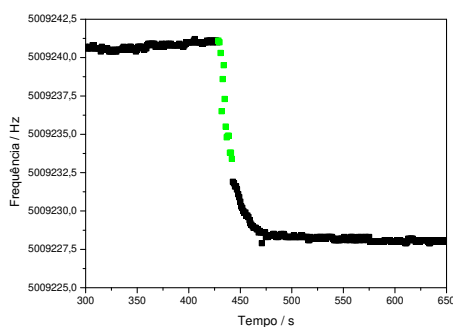
Seguem os resultados de frequência de ressonância *versus* tempo, frequência *versus* resistência, potencial de circuito aberto *versus* tempo e um gráfico tridimensional com os parâmetros frequência,

resistência e tempo para os surfatantes iônicos com grupo polar sulfato e também os surfatantes com grupo polar polióxi-etil-éteres. Em todos os casos, a apresentação dos dados segue a seguinte ordem: figuras “(a)”: correspondem a gráficos *frequência versus tempo*; figuras “(b)”: gráficos *frequência versus resistência de ressonância* em escalas arbitrárias; figuras “(c)”: gráficos *frequência versus resistência de ressonância*, numa escala de 30 Hz de variação de frequência e 10 Ω de variação em resistência, para comparação entre todos os surfatantes estudados, com as inclinações a e $-a$ a partir do ponto de referência, água (ver seção 5.1); figuras “(d)”: gráficos *potencial de circuito aberto versus tempo*, com informação qualitativa sobre a alteração na polarização elétrica do eletrodo de ouro da *QCM*.

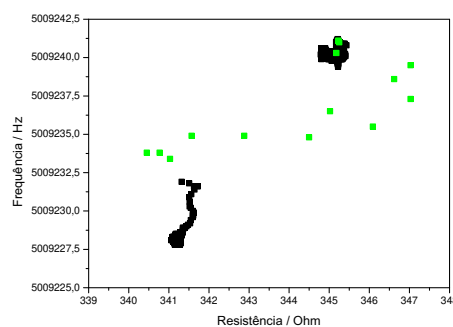
Após cada sequência de gráficos a , b , c e d , acompanha um gráfico 3- D com variações integradas de frequência (eixo y) *versus* resistência (eixo x) *versus* tempo (eixo z), para verificarmos a evolução temporal do sistema como um todo.

Cada experimento foi repetido 3 vezes, no mínimo, sendo que as curvas mostradas são as mais representativas.

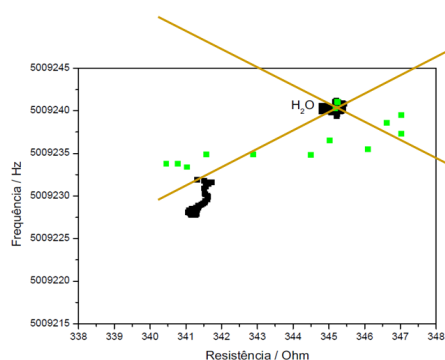
Surfatante iônico $C_{10}SO_4$. ($cmc = 30$ mM)



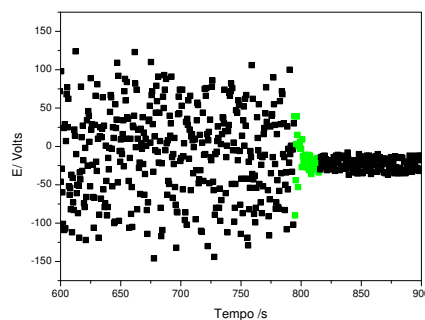
(a) Frequência *vs.* Tempo



(b) Frequência *vs.* Resistência



(c) Frequência *vs.* Resistência



(d) OCP *vs.* Tempo

Figura 6.5: Gráficos obtidos com *QCM* para o surfatante $C_{10}SO_4$

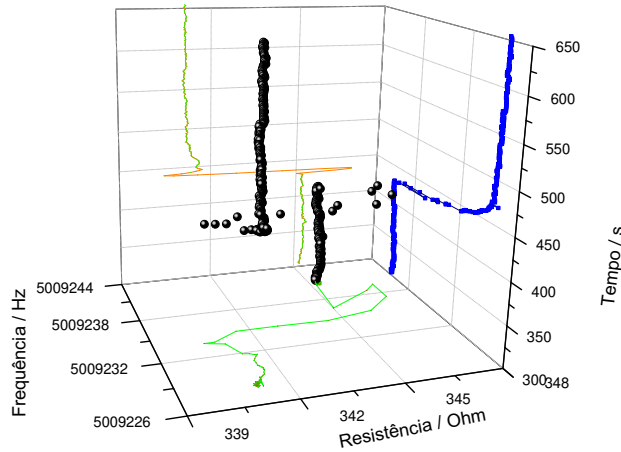
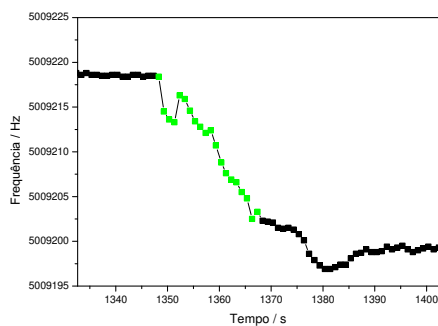


Figura 6.6: Frequência e resistência *versus* tempo para o surfatante $C_{10}SO_4$

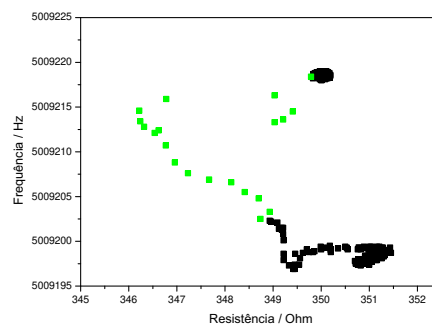
A figura 6.5a mostra a curva da dependência da frequência da *QCM* com o tempo quando da adição, em $t=425$ s, do surfatante. Podemos observar uma rápida $\Delta f \cong -9$ Hz após a adição em menos de 5 s. Depois uma queda de -3 Hz nos próximos 25 s a frequência praticamente se estabiliza. As figuras 6.5b mostram um $\Delta R \cong -5\Omega$. A figura 6.5c mostra ainda as inclinações a e $-a$ descritas no cap. 5. O potencial *OCP* (feito em outro experimento), figura 6.5d mostra uma pequena variação do valor médio, -20 mV. O ruído elétrico diminuiu com a adição do surfatante. A figura 6.6 mostra o conjunto de medidas da *QCM* em função do tempo.

À luz da teoria desenvolvida no cap. 5, analisamos a resposta da *QCM* usando o plano f *versus* R onde a água é o ponto $Z(R, f)$ inicial. A adição de uma quantidade pequena de soluto causa um $\Delta Z(R, f)$. Inicialmente esperamos uma $\Delta Z_{G'}$ ao longo de G' decrescente devido à dissolução do surfatante como um sal. A adsorção simultânea do surfatante sobre o eletrodo causará um aumento da massa ΔZ_m , e uma $\Delta Z_{\sqrt{\rho\eta}}$ decrescente ao longo da reta newtoniana devido à possível diminuição de $\sqrt{\rho\eta}$. A soma dos efeitos seria um deslocamento ΔZ_R paralelo ao eixo R , na direção decrescente de R , de uns -5Ω , e uma $\Delta f \cong -9$ Hz.

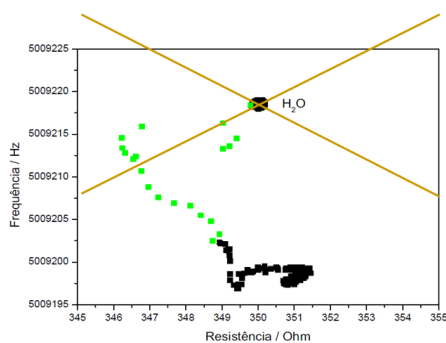
Surfatante iônico $C_{12}SO_4$. ($cmc = 8$ mM)



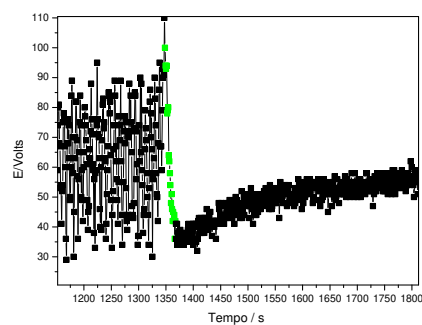
(a) Frequência *vs.* Tempo



(b) Frequência *vs.* Resistência



(c) Frequência *vs.* Resistência



(d) OCP *vs.* Tempo

Figura 6.7: Gráficos obtidos com *QCM* para o surfatante $C_{12}SO_4$

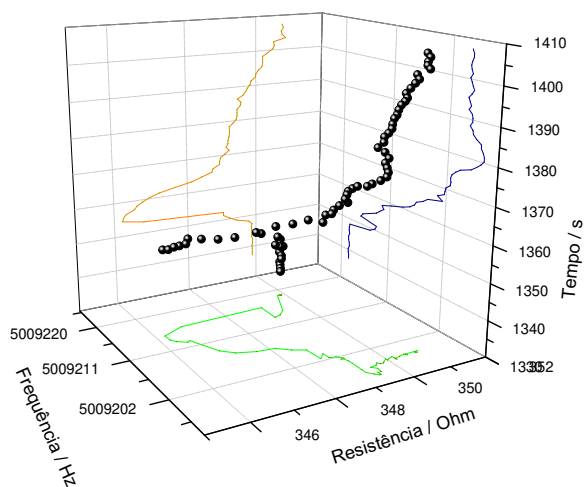


Figura 6.8: Frequência e Resistência *versus* Tempo para o surfatante $C_{12}SO_4$

A figura 6.7a mostra a curva da dependência da frequência da *QCM* com o tempo quando da adição, em $t = 1347$ s, do surfatante. Podemos observar uma variação aproximadamente linear de $\Delta f \cong -16\text{Hz}$ durante 25 s após a adição do surfatante. Na figura 6.7b vemos uma queda de f de uns 4 Hz enquanto R fica praticamente constante. Em seguida há uma diminuição de R , $\Delta Z(R, f) \cong -4 \Omega$, paralelo ao eixo R . A massa continua a aumentar enquanto R volta aos valores da água, iniciais. A figura 6.7c mostra as inclinações a e $-a$ descritos no cap. 5.1. A possível diminuição de $\sqrt{\rho\eta}$ ocorre no início da adsorção do surfatante. Com o crescimento e formação do filme, esse produto volta a aumentar, juntamente com a massa do filme (veja cap. 4). O potencial *OCP* na figura 6.7d mostra uma pequena variação do valor médio, -20 mV. O ruído elétrico diminuiu com a adição do surfatante. Observamos que a concentração de surfatante e do contra íon Na^+ é menor do que no caso anterior pois a *cmc* diminui com o número de carbonos da cauda hidrofóbica.

A figura 6.8 mostra o conjunto de medidas da *QCM* tridimensionalmente, R e f em função do tempo, t .

Surfatante iônico $C_{14}SO_4$. ($cmc = 2$ mM)

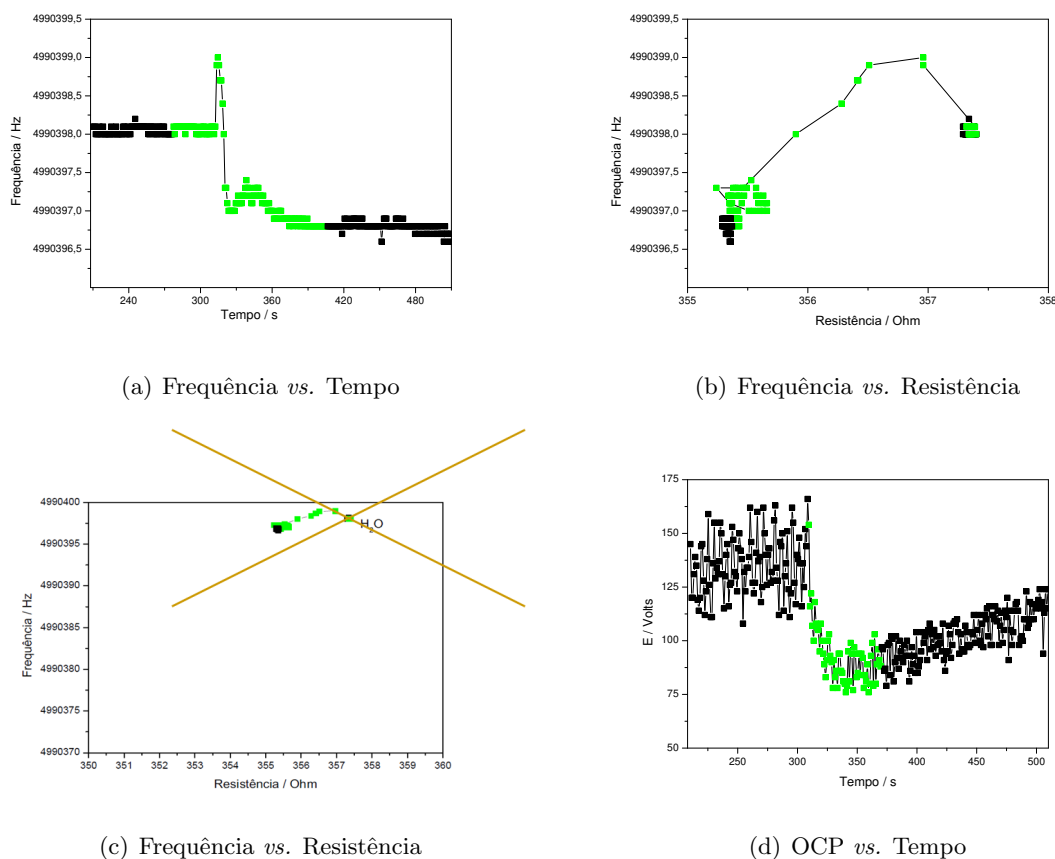


Figura 6.9: Gráficos obtidos com *QCM* para o surfatante $C_{14}SO_4$

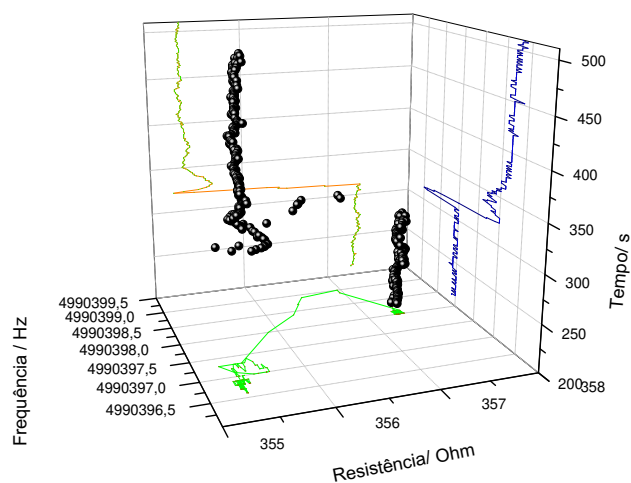
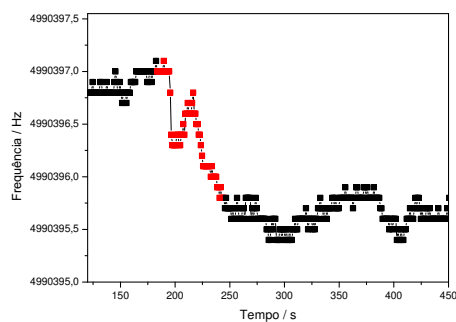


Figura 6.10: Frequência e resistência *versus* tempo para o surfatante $C_{14}SO_4$

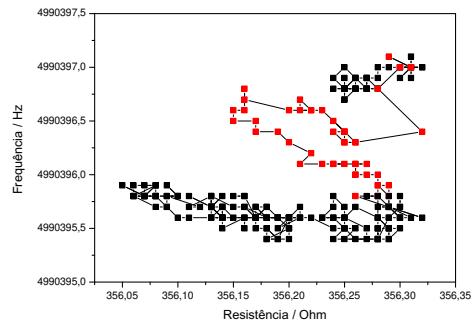
Para este surfatante, vemos a partir da figura, 6.9a, uma diminuição de frequência de 1,5 Hz em menos de 2 s. Não há formação de filme. As figuras 6.9b e 6.9c mostram apenas diminuição de R , $\Delta R \cong -2\Omega$. Podemos dizer que este comportamento é compatível com um balanço entre o efeito de diminuição de G' e o de diminuição do produto densidade e viscosidade. A figura 6.9d mostra que OCP cai de uns 50 mV o que implica em uma polarização do eletrodo. O ruído elétrico diminui mas comparativamente aos resultados anteriores, é maior, devido à menor concentração de íons.

Assim como no caso do $C_{10}SO_4$ o sistema permaneceu com valores estáveis de frequência e resistência, conforme figura 6.10.

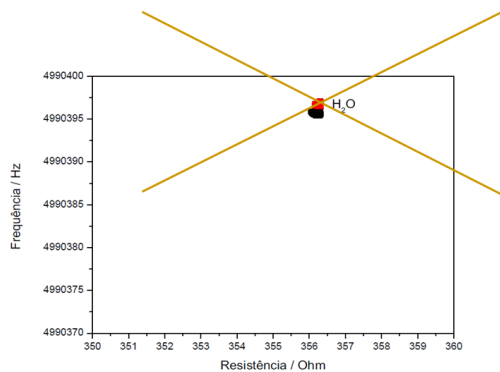
Surfatante iônico $C_{18}SO_4$. ($cmc = 0,1 \text{ mM}$)



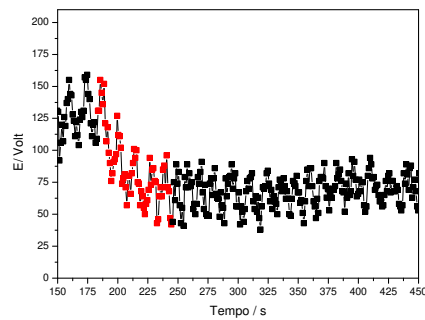
(a) Frequência *vs.* Tempo



(b) Frequência *vs.* Resistência



(c) Frequência *vs.* Resistência



(d) OCP *vs.* Tempo

Figura 6.11: Gráficos obtidos com *QCM* para o surfatante $C_{18}SO_4$

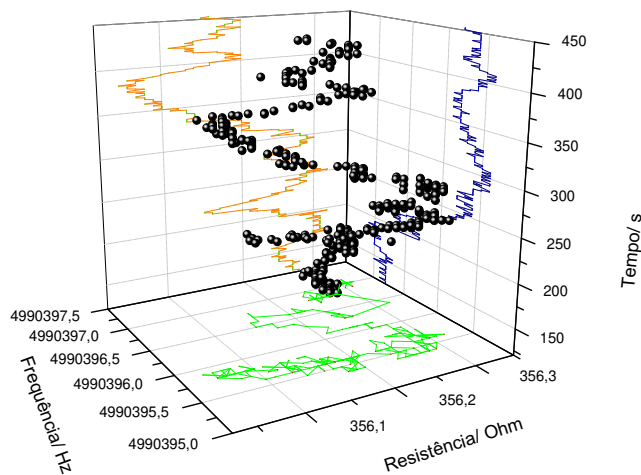


Figura 6.12: Frequência e resistência *versus* tempo para o surfatante $C_{18}SO_4$

A figura 6.11a mostra uma menor adsorção de surfatante, sem formação de filme. As figuras 6.11b e 6.11c mostram que praticamente não há alteração em $\sqrt{\rho\eta}$ ou em G' . As medidas de *OCP*, figura 6.11d, mostram uma queda de uns 50 mV, indicando polarização do eletrodo. O ruído praticamente não diminui com a adição do soluto, talvez pela concentração adicionada de íons ser baixa (1/10 da *cmc*).

Aparentemente a solução de $C_{18}SO_4$ não difere muito da água pura, conforme figura 6.12.

Surfatante não-iônico $C_{10}E_8$. ($cmc = 9,7 \times 10^{-4}M$)

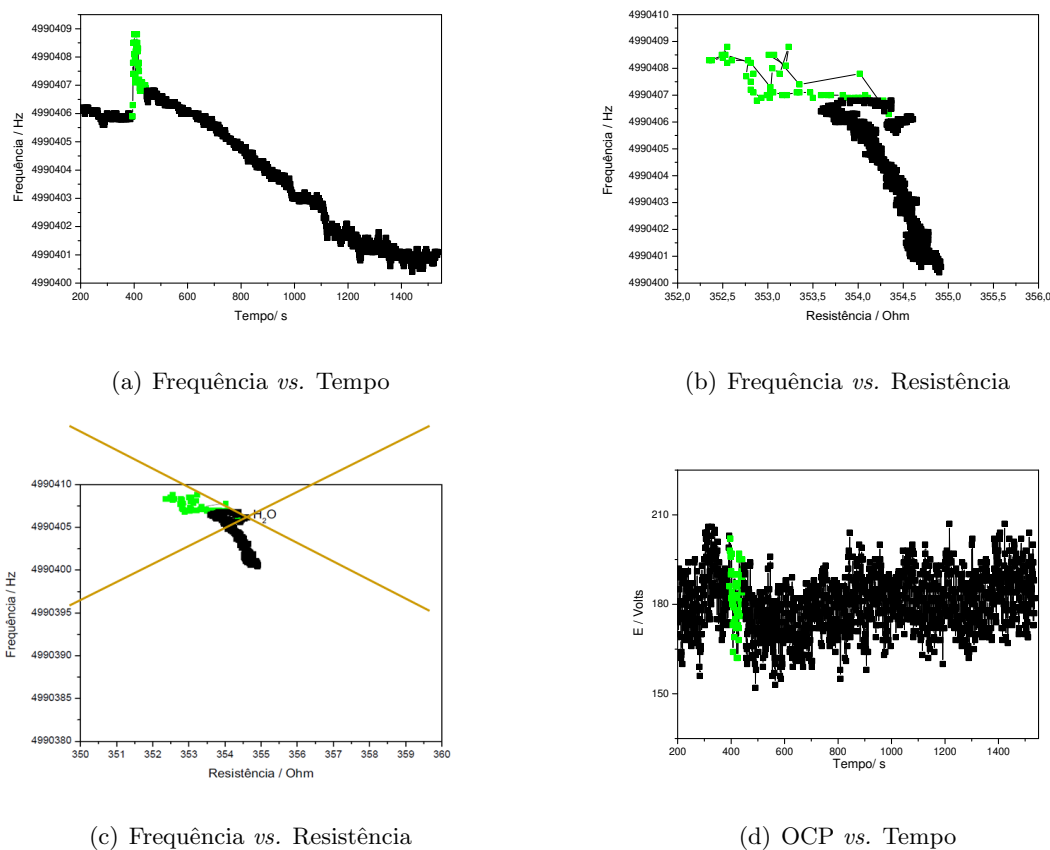


Figura 6.13: Gráficos obtidos com *QCM* para o surfatante $C_{10}E_8$

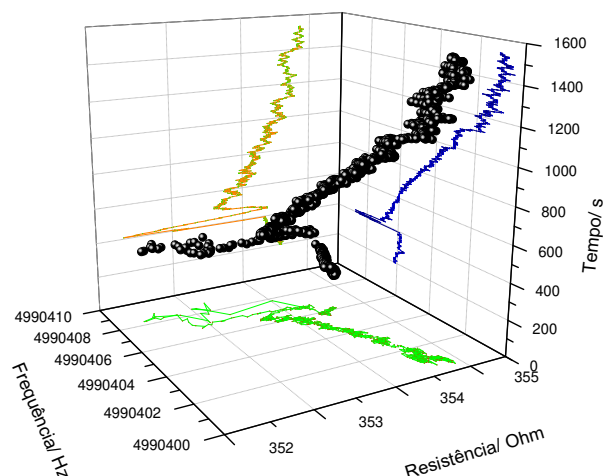
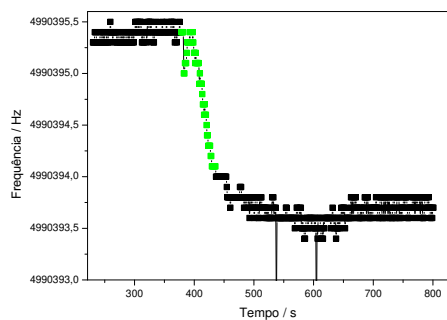


Figura 6.14: Frequência e resistência *versus* tempo para o surfatante $C_{10}E_8$

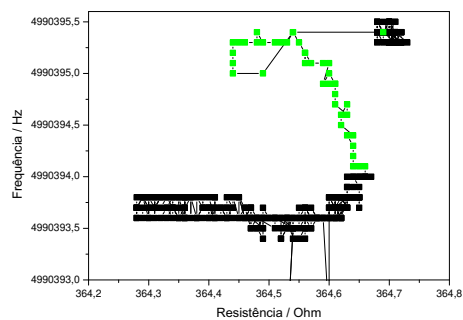
A fig. 6.13a mostra que a frequência da *QCM* sofre um aumento instantâneo de 4 Hz no tempo $t = 440$ s com a inserção do surfatante. Em seguida, nos próximos 50 s, decai 3 Hz quase exponencialmente. f vai decrescendo quase linearmente com o tempo nos 1000 s seguintes. Em $t \cong 1400$ s a frequência se estabiliza. A resistência R diminui com o aumento de f , simultaneamente. A figura 6.13c mostra que $Z(R, f)$ acompanha aproximadamente a curva de inclinação α no sentido decrescente de $\sqrt{\rho\eta}$ nesses primeiros 50 s, conforme figura 6.14. Pela curva mostrada na figura 6.13d verificamos que o valor médio de *OCP* não variou.

Tais resultados são compatíveis com a adsorção do surfatante na superfície e com a diminuição de $\sqrt{\rho\eta}$ do fluido interfacial nesses primeiros 50 s. A água adsorvida sobre o eletrodo foi substituída pela cauda apolar do surfatante cuja densidade é menor do que a da água. Aparentemente, outras moléculas de surfatante vão se organizando sobre esta primeira camada adsorvida, cabeça hidrofílica e caudas com caudas, com a formação final de um agregado de água e surfatantes estável, como um cristal líquido. (As figuras 6.23 e 6.28 mostram a curva de aproximação do tip do *AFM*. A figura 6.35 mostra a curva de afastamento. A atração do tip em ambos os casos seria causada pela existência desse agregado de $C_{10}E_8$ e água)

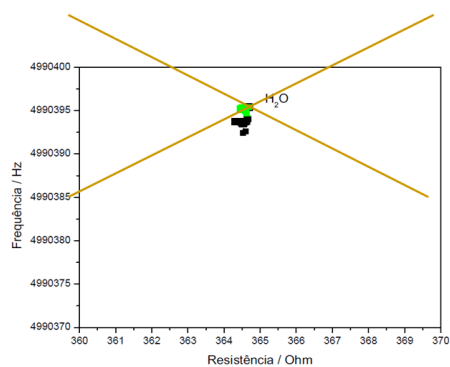
Surfatante não-iônico $C_{12}E_8$. ($cmc = 8,80 \times 10^{-5} M$)



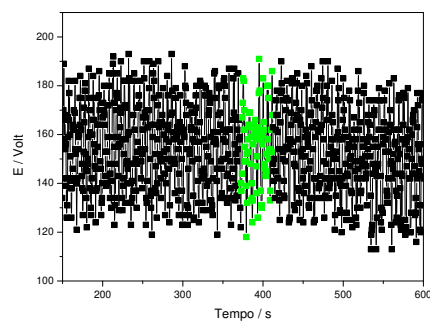
(a) Frequência *vs.* Tempo



(b) Frequência *vs.* Resistência



(c) Frequência *vs.* Resistência



(d) OCP *vs.* Tempo

Figura 6.15: Gráficos obtidos com *QCM* para o surfatante $C_{12}E_8$

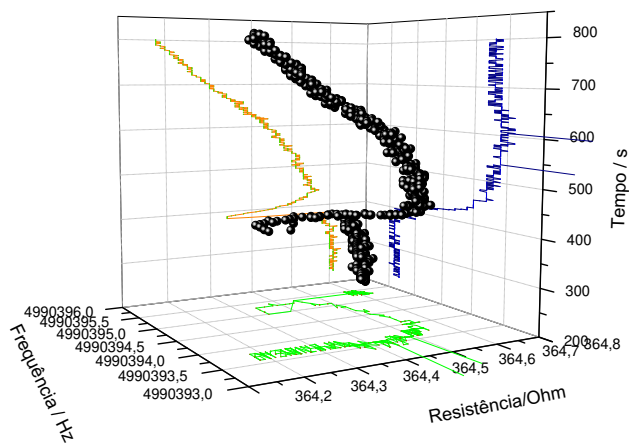


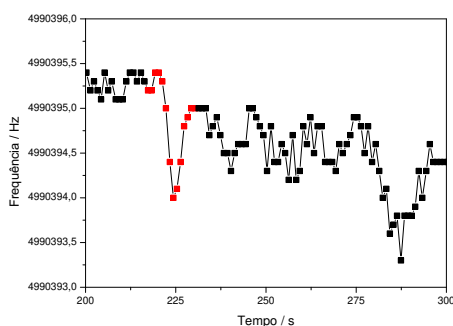
Figura 6.16: Frequência e resistência *versus* tempo para o surfatante $C_{12}E_8$

Na figura 6.15a vemos que a frequência de ressonância da *QCM* diminui de 1,3 Hz após a inserção do surfatante não-iônico, valor muito inferior ao correspondente iônico, $C_{12}SO_4$. A resistência praticamente não varia, (veja 6.15b), indicando que a influência no meio líquido adjacente provém em grande parte do grupo polar.

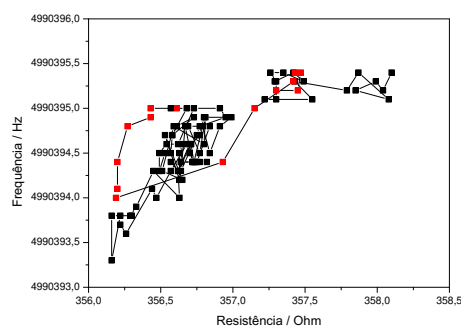
As inclinações a e $-a$ na figura 6.15c revelam também que a deposição de moléculas desse surfatante sobre o eletrodo da *QCM* se assemelha à formação de filme rígido. O *OCP* praticamente não varia, como podemos ver na figura 6.15d, apesar da pequena perturbação que aconteceu no instante da adição do surfatante.

Na figura 6.16 vemos que as variações na resistência ocorrem antes das variações na frequência, logo após a inserção do surfatante.

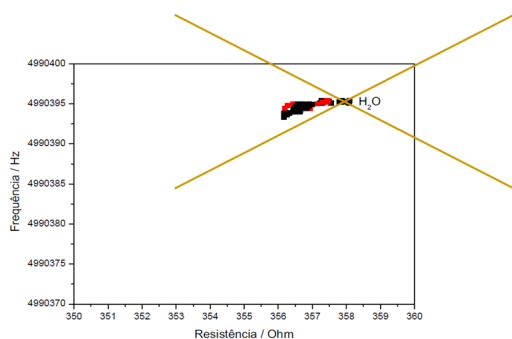
Surfatante não-iônico $C_{14}E_8$. ($cmc = 8 \times 10^{-6}M$)



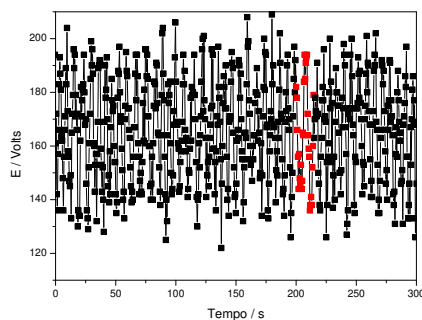
(a) Frequência *vs.* Tempo



(b) Frequência *vs.* Resistência



(c) Frequência *vs.* Resistência



(d) OCP *vs.* Tempo

Figura 6.17: Gráficos obtidos com *QCM* para o surfatante $C_{14}E_8$

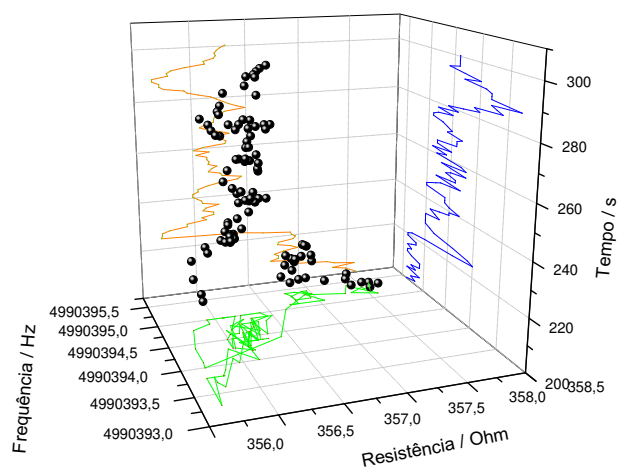
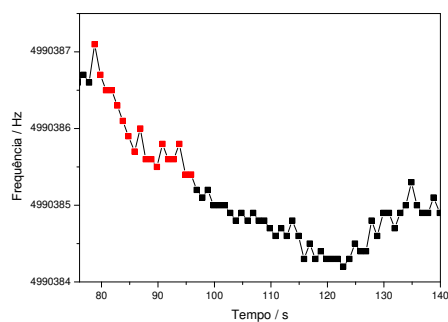


Figura 6.18: Frequência e resistência *versus* tempo para o surfatante $C_{14}E_8$

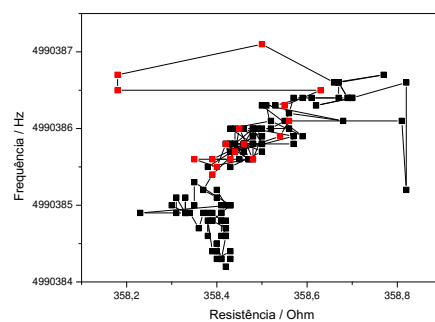
O surfatante $C_{14}E_8$ caracteriza-se pela variação em resistência, figuras 6.17b, maior que a variação na frequência, figura 6.17a, evidenciando que para este surfante é mais pronunciada a variação no líquido contatante, pois a inclinação dessa variação no plano f *vs.* R é bem próxima da inclinação $-a$, na direção de variação de G' (figura 6.17c). Como nos demais surfatantes não-iônicos, o potencial de circuito aberto praticamente não variou, mantendo os valores médio e mesmo ruído elétrico de antes da inserção (figura 6.17d).

As alterações em f e em R se estabilizam após 50 s, conforme figura 6.18

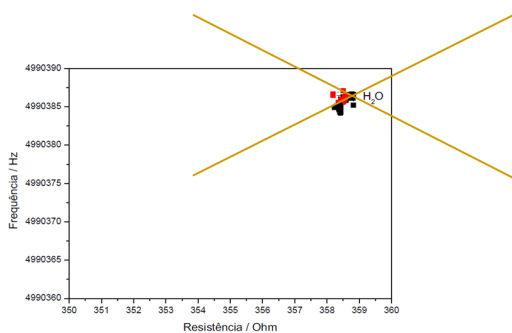
Surfatante não-iônico $C_{16}E_8$. ($cmc = 7,3 \times 10^{-7} M$)



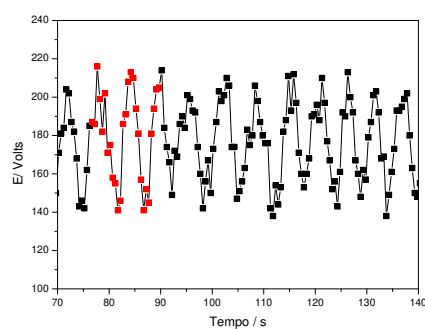
(a) Frequência *vs.* Tempo



(b) Frequência *vs.* Resistência



(c) Frequência *vs.* Resistência



(d) OCP *vs.* Tempo

Figura 6.19: Gráficos obtidos com *QCM* para o surfatante $C_{16}E_8$

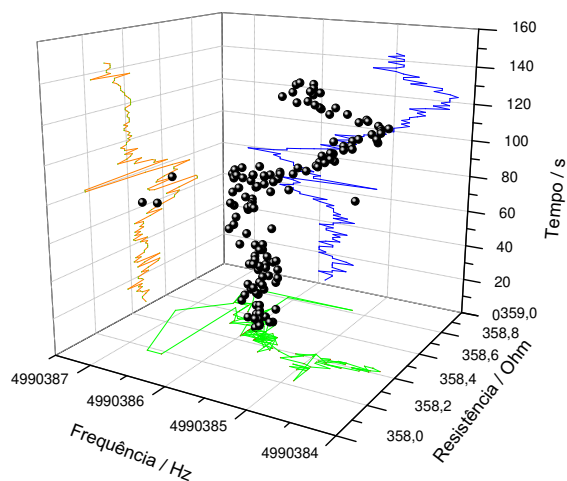


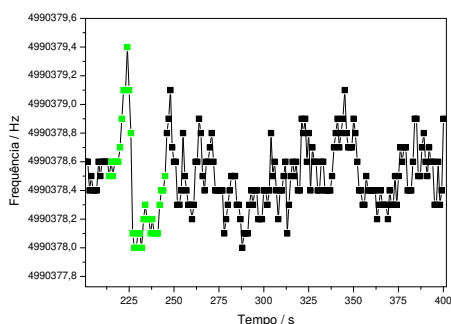
Figura 6.20: Frequência e resistência *versus* tempo para o surfatante $C_{16}E_8$

Os dados obtidos com o ensaio com $C_{16}E_8$ indicam pouca variação no sistema após a adição do surfatante, como podemos verificar pela figuras 6.19a e 6.19b. A curva 6.19c revela que a pouca variação que acontece segue a inclinação de variação de G' , como no caso do $C_{14}E_8$.

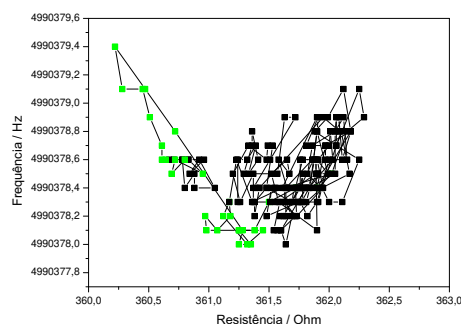
O *OCP* nada mudou com relação ao seu comportamento em água pura, indicando que esses surfatantes não são capazes de alterar a polarização da superfície do ouro.

A curva da dinâmica da inserção, figura 6.20, mostra a rapidez com o que o sistema atinge o equilíbrio, aproximadamente 50 s.

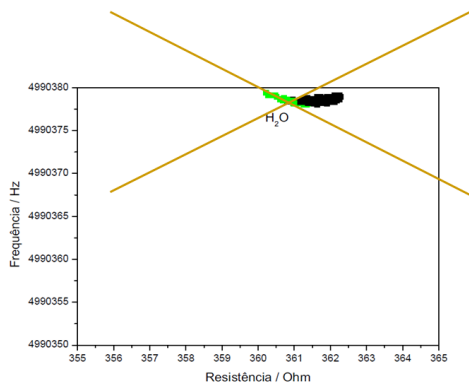
Surfatante não-iônico $C_{18}E_8$. ($cmc = 5,9 \times 10^{-8}M$)



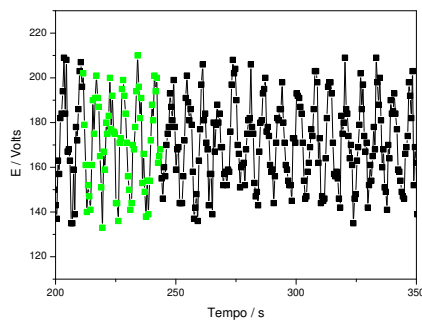
(a) Frequência vs. Tempo



(b) Frequência vs. Resistência



(c) Frequência vs. Resistência



(d) OCP vs. Tempo

Figura 6.21: Gráficos obtidos com *QCM* para o surfatante $C_{18}E_8$

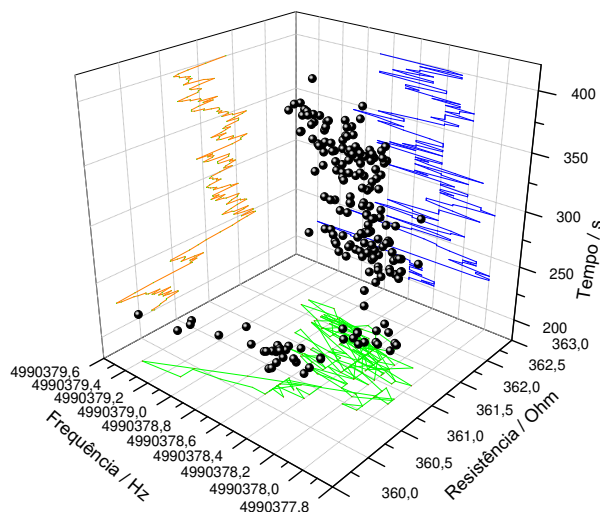


Figura 6.22: Frequência e resistência *versus* tempo para o surfatante $C_{18}E_8$

Pela figura 6.21a podemos identificar uma queda inferior a 0,5 Hz na frequência de ressonância da QCM imediatamente após a inserção de surfatante, que torna a oscilar em torno de um valor médio pré-inserção.

As figuras 6.21b e 6.21c mostram a variação de resistência e frequência oscilam pouco ao redor do ponto da água. A curva $Z(R, f)$ caminha sobre a inclinações a , correspondente às variações do produto $\sqrt{\rho\eta}$.

O potencial de circuito aberto, figura 6.21d, mostra que a polarização superficial não se altera.

A curva 6.22 mostra um resumo do comportamento da QCM com o tempo, que indica que também em aproximadamente 1 minuto o sistema atinge o equilíbrio.

Com esta última medida feita com QCM para surfatantes não-iônicos, verificamos que o comportamento distinto é apresentado pelo $C_{10}E_8$, quando diminui a densidade e apresenta uma dinâmica muito mais lenta de adsorção do que os demais. Provavelmente isso se deve ao menor afastamento das partes polares entre si, podendo formar pontes de hidrogênio com maior facilidade, formando uma estrutura “tipo gel”.

6.2.2 AFM

Curvas Força *vs.* Distância: Aproximação

As medidas de força durante a aproximação do tip à superfície imersa medem a variação na força de repulsão/atração no tip. Além disso, o tip hidrofóbico de Si_3N_4 é sensível à variações da constante dielétrica do líquido interfacial [79] e também pode ser repelido/atraído eletrostaticamente dependendo da carga no substrato. Seguem as medidas comparativas com moléculas de surfatante contendo a mesma cauda hidrofóbica e diferente grupo polar, conforme metodologia apresentada na seção 3.5.3.

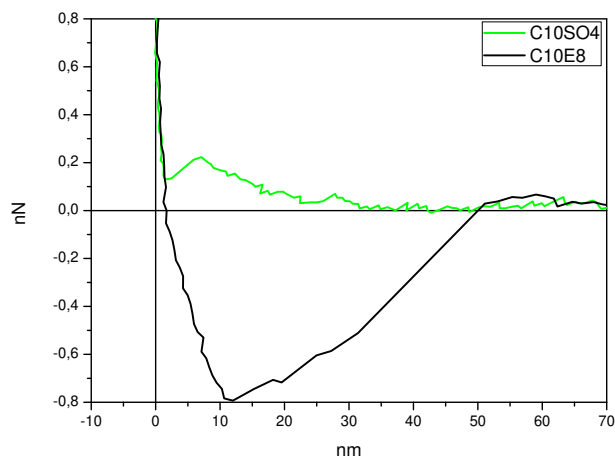
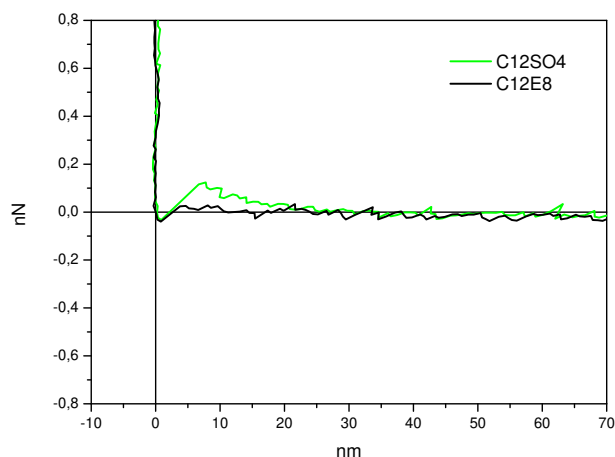
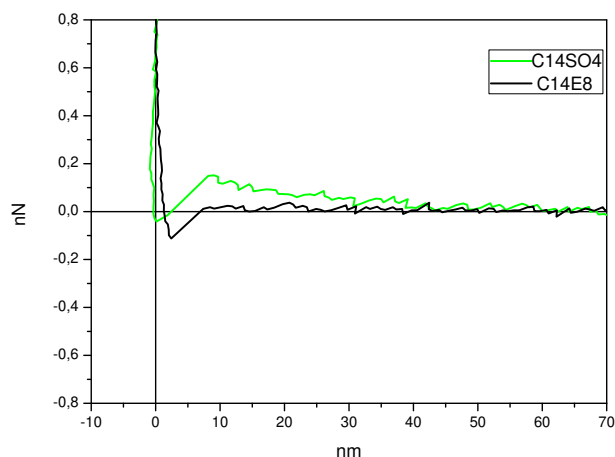
Surfatantes C_{10} 

Figura 6.23: Curva comparativa força *versus* distância para os surfatantes do tipo C_{10}

A deposição de moléculas surfatantes acontece sobre o substrato metálico de ouro e sobre a ponta do tip, que também é hidrofóbica. Na figura 6.23, mostramos a influência da cabeça polar na aproximação do tip frente à superfície. A superfície com surfatante iônico $C_{10}SO_4$ apresenta nitidamente repulsão quando o tip está se aproximando da superfície (distância de 25 nm). De maneira contrária, o surfatante não-iônico $C_{10}E_8$ aparenta grande atração, mesmo para grandes distâncias da superfície (50 nm). As medidas com a *QCM* mostraram que o termo $\sqrt{\rho\eta}$ diminui na superfície do eletrodo para o $C_{10}E_8$, figura 6.13c.

Surfatantes C_{12} Figura 6.24: Curva comparativa força *versus* distância para os surfatantes do tipo C_{12}

No caso dos surfatantes com 12 átomos de carbono na cauda hidrofóbica 6.24 verificamos que o grupo iônico mantém a repulsão do tip com a superfície recoberta a uma distância de 20 nm. Diferentemente do caso anterior, no qual a atração do tip para com a amostra iniciou a 50 nm, no caso do $C_{12}E_8$ apenas a distâncias muito menores ocorreu aproximação (menos de 5 nm).

Surfatantes C_{14} Figura 6.25: Curva comparativa força *versus* distância para os surfatantes do tipo C_{14}

Para os surfatantes com 14 carbonos na cauda hidrofóbica, figura 6.25 verificamos o mesmo comportamento do caso anterior: repulsão nos ensaios com amostra iônica e aproximação da amos-

tra não-iônica. A repulsão, no entanto, inicia-se já a 40 nm distante da interface, enquanto que a atração ocorre a pouco mais de 8 nm de distância de separação tip/substrato.

Surfatante $C_{16}E_8$ e água

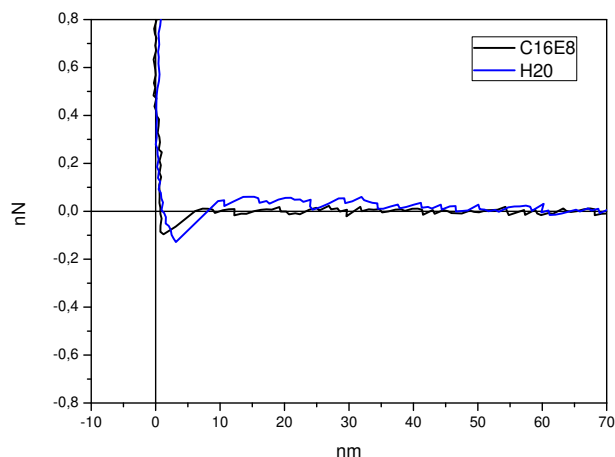


Figura 6.26: Curva comparativa força *versus* distância para água milli-Q e o surfatante $C_{16}E_8$

Na figura 6.26 apresentamos o surfatante não-iônico em comparação com a água milli-Q. A curva força *versus* distância para a água é tida como referência e podemos verificar que os surfatantes não-iônicos com 16 carbonos pouco diferem da curva da água. Nas duas curvas, a aproximação do tip com a amostra se inicia a cerca de 10 nm.

Surfatantes C_{18}

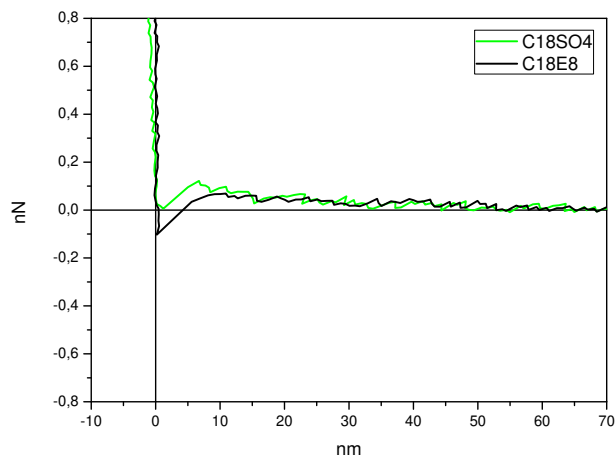


Figura 6.27: Curva comparativa força *versus* distância para os surfatantes do tipo C_{18}

Nas curvas contidas na figura 6.27 verificamos a semelhança entre as curvas durante a aproximação do tip: uma pequena repulsão se inicia a 40 nm, até que o caráter iônico dos surfatantes C_{18}SO_4 faz que a repulsão seja acentuada a cerca de 10 nm. Esse comportamento praticamente se repete para o surfatante não-iônico, mas ao distanciar 10 nm acontece o *snap-in* e o tip finalmente encontra na amostra.

Surfatantes não-iônicos

Um comparativo entre as caudas apolares é feita nas figuras seguintes:

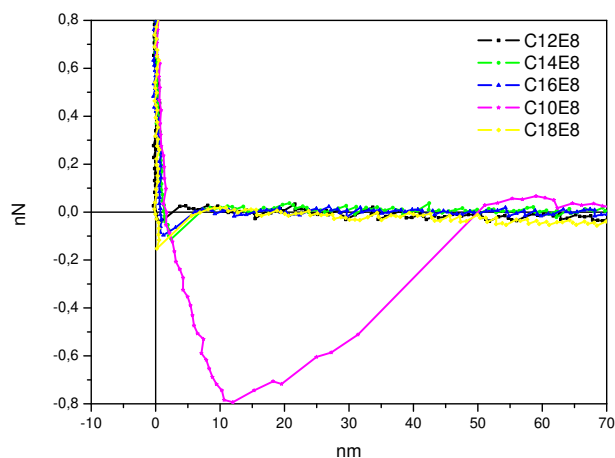


Figura 6.28: Curva comparativa força *versus* distância para os surfatantes não iônicos

Na figura 6.28 verificamos que para todos os surfatantes não-iônicos o tip é atraído à amostra quando está distante 10 nm do substrato, exceto para o C_{10}E_8 .

Surfatantes iônicos

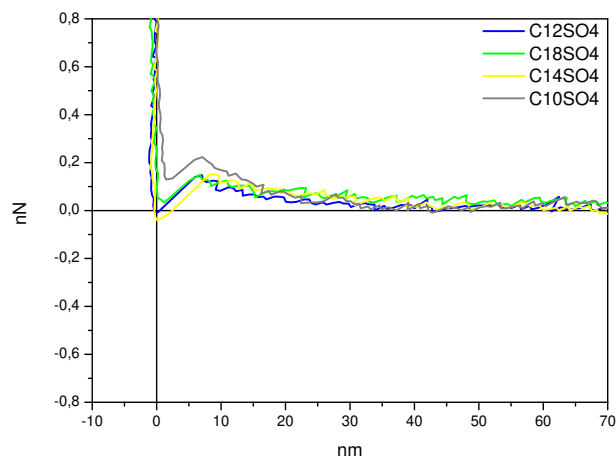


Figura 6.29: Curva comparativa força *versus* distância para os surfatantes iônicos

Na figura 6.29 podemos verificar que o perfil de repulsão é semelhante a todos os surfatantes iônicos. Diferenças na intensidade máxima da força repulsiva parecem não estar relacionadas ao comprimento do surfatante.

Curvas Força *vs.* Distância: Afastamento

Surfatantes C₁₀

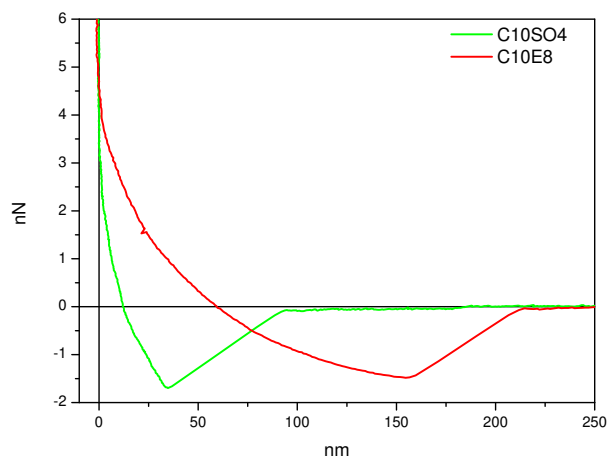


Figura 6.30: Curva comparativa força *versus* distância para os surfatantes do tipo C₁₀ (afastamento)

Acompanhando agora o afastamento do tip da superfície de ouro na figura 6.30, podemos perceber que a adesão do tip à superfície é maior para o surfatante não-iônico, que somente permite a desvinculação total do tip em relação à interface quando este dista mais de 200 nm da mesma. O surfatante iônico permanece aderido até o tip distar 100 nm da superfície.

Surfatantes C_{12}

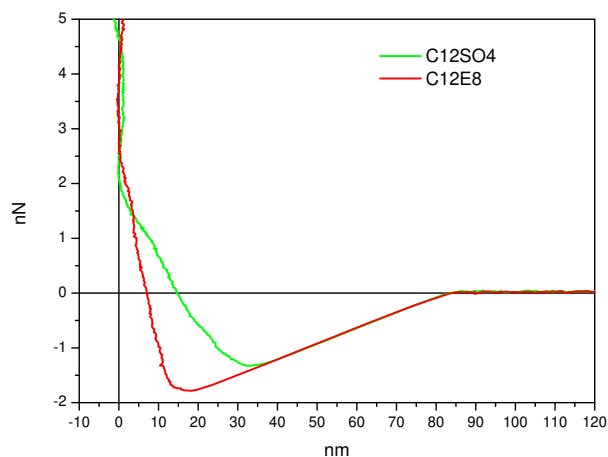


Figura 6.31: Curva comparativa força *versus* distância para os surfatantes do tipo C_{12} (afastamento)

No caso dos surfatantes não-iônicos com 12 carbonos em sua cauda, na figura 6.31, o tip se desvincula do substrato a uma mesma distância que seu correspondente iônico: 85 nm, aproximadamente. No entanto, a força máxima de adesão é maior para o sistema contendo amostras não-iônicas.

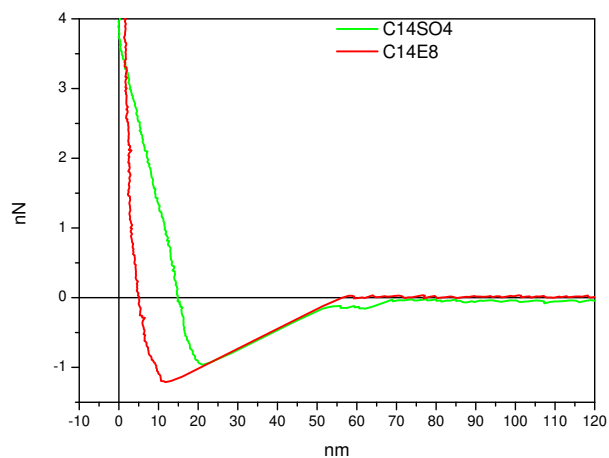
Surfatantes C_{14} 

Figura 6.32: Curva comparativa força *versus* distância para os surfatantes do tipo C_{14} (afastamento)

Para surfatante com 14 carbonos na cauda hidrofóbica, verificamos na figura 6.32 um mesmo comportamento do caso anterior: a molécula contendo sulfato requer menos força para se desencilhar da amostra, quando comparada ao $C_{14}E_8$. Novamente o ponto de ruptura é praticamente o mesmo para as duas amostras (nesse caso, o ponto que o tip deve distar da superfície para que a força não seja atrativa ou repulsiva está a 55 nm da interface).

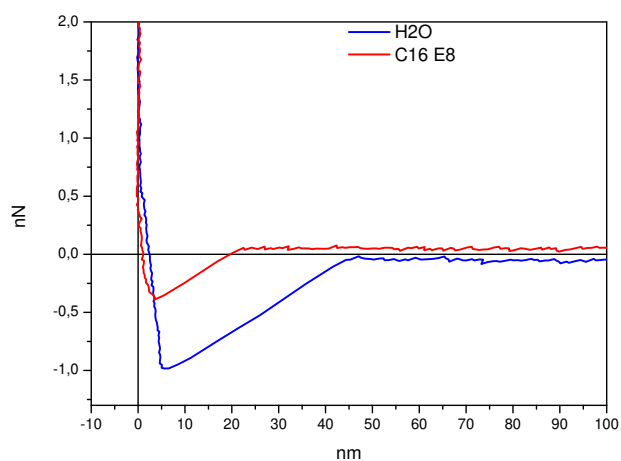
Surfatante $C_{16}E_8$ e água

Figura 6.33: Curva comparativa força *versus* distância para os surfatantes do tipo $C_{16}E_8$ e para água (afastamento)

Na figura 6.33 novamente mostramos o surfatante não-iônico $C_{16}E_8$ e a curva padrão com a água. O tip é mais facilmente retirado da superfície quando está imerso em solução contendo surfatante do que em ambiente puramente aquoso. Essa medida em particular, é uma representação da capacidade de detergência das moléculas surfatantes.

Surfatantes C_{18}

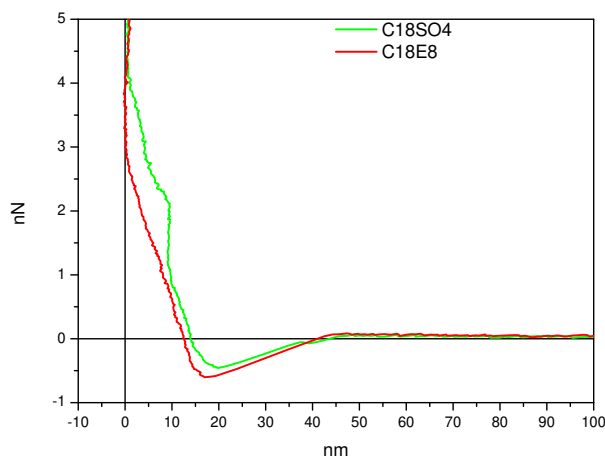


Figura 6.34: Curva comparativa força *versus* distância para os surfatantes do tipo C_{18} (afastamento)

As curvas de afastamento para os surfatantes com 18 carbonos na cauda hidrofóbica são muito semelhantes entre si (figura 6.34), independentemente do grupo polar considerado. O ponto de ruptura se localiza a 45 nm, aproximadamente. Não há grandes diferenças no ponto de máxima adesão ($\sim 0,5$ nN).

Surfatantes não iônicos

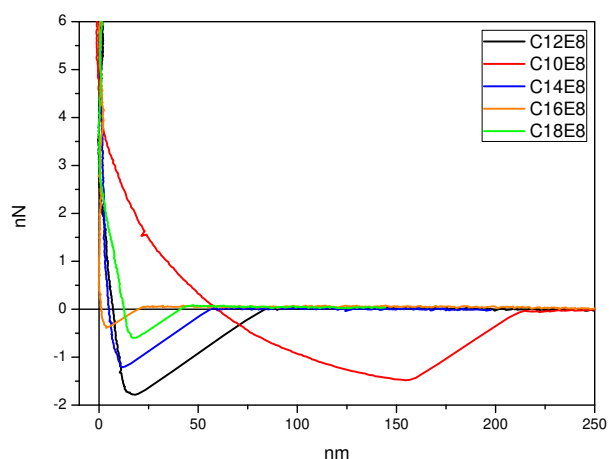


Figura 6.35: Curva comparativa força *versus* distância para os surfatantes não-iônicos (afastamento)

Na comparação entre todos os surfatantes não-iônicos, figura 6.35, podemos inferir uma tendência geral de que, quanto maior o comprimento da cauda, mais fácil se torna o afastamento do tip. O ponto de adesão máxima também diminui com o aumento da cauda.

Surfatantes iônicos

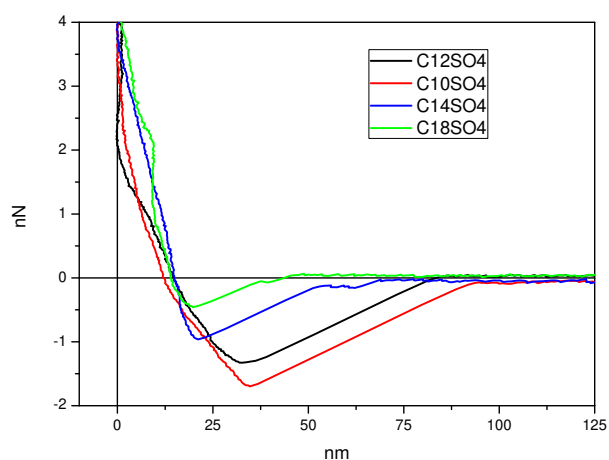


Figura 6.36: Curva comparativa força *versus* distância para os surfatantes iônicos (afastamento)

Pela figura comparativa 6.36, podemos perceber que a tendência do ensaio precedente 6.2.2 se repete: conforme aumentamos o comprimento da cadeia hidrofóbica, menos energia é requerida para se afastar o tip da amostra.

6.3 Discussão sobre os resultados

6.3.1 QCM

A análise dos resultados obtidos com *QCM*, baseada nos resultados dos capítulos 4 e 5, nos levou às seguintes considerações:

- Ao supormos que para todos os surfatantes forma-se inicialmente uma camada adsorvida sobre o eletrodo de ouro, em equilíbrio com a concentração da solução, c_b , conforme uma isoterma de Langmuir, é de se esperar que cada vez teremos menos moléculas na superfície ao aumentarmos o comprimento da cauda hidrofóbica, pois a *cmc* diminui drasticamente com o aumento da mesma.
- A adição de surfatante iônico diminui G' , fazendo com que f e R diminuam seguindo a inclinação $-a$. Essas variações são dadas pelas equações

$$\Delta(\Delta R) = +\frac{\sqrt{2}}{4} \frac{A}{k^2} \frac{\rho}{x} \Delta G', \quad (6.1)$$

$$\Delta(\Delta f) = -\frac{\sqrt{2}}{4} \frac{A}{\omega S} \frac{\rho}{x} \Delta G'. \quad (6.2)$$

A variação de f está mascarada por uma componente devida à formação de filme rígido. Para se calcular $\Delta G'$ usamos apenas 6.1.

Desse modo, se olharmos a figura 6.5c vemos que uma componente $\Delta f_m = -3Hz$ ocorre logo no início. Depois um deslocamento paralelo, explicado como resultante dos efeitos de uma diminuição de $\sqrt{\rho\eta}$ na vizinhança do eletrodo e da diminuição de G' . Com um $\Delta R \cong -4\Omega$ a frequência continua a diminuir, indicando a possível formação de um filme compacto, conforme cap. 5. A variação total de frequência é $\Delta f = -9,0 Hz$. Esse resultado coincidiu com o valor mostrado na figura 6.5a onde somente vemos a variação da frequência *versus* tempo. Portanto podemos estimar a massa rígida acoplada ao eletrodo como sendo $9 \times 5,84 = 52,6 ng$.

O mesmo raciocínio foi aplicado aos outros surfatantes para a estimativa da massa rígida, calculada pela equação sobre o eletrodo e $\Delta G'$. Veja tabelas 6.1 e 6.2.

Tabela 6.1: Δf , Δm , ΔR e $\Delta G'$ para os surfatantes iônicos.

Nome do surfatante	$\Delta f[/math>[Hz]$	Δm [ng]	ΔR [Ω]	$\Delta G'$ [Pa]
$C_{10}SO_4$	$-9,0 \pm 0,1$	$52,6 \pm 0,6$	$-4,8 \pm 0,1$	$-912,1 \pm 0,5$
$C_{12}SO_4$	$-16,2 \pm 0,1$	$94,2 \pm 0,6$	$-3,8 \pm 0,1$	$-723,0 \pm 0,5$
$C_{14}SO_4$	$-1,1 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,6$	$-2,2 \pm 0,1$	$-420,8 \pm 0,5$
$C_{18}SO_4$	$-1,2 \pm 0,1$	$6,9 \pm 0,6$	$-0,1 \pm 0,1$	$-28,4 \pm 0,5$

Tabela 6.2: Δf , Δm , ΔR e $\Delta G'$ para os surfatantes não-iônicos.

<i>Nome do surfatante</i>	Δf [/Hz]	Δm [ng]	ΔR [/ Ω]	$\Delta G'$ [/Pa]
C ₁₀ E ₈	$-2,4 \pm 0,1$	$14,1 \pm 0,6$	$-2,0 \pm 0,1$	$-379,4 \pm 0,5$
C ₁₂ E ₈	$-1,3 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,6$	$-0,2 \pm 0,1$	$-47,7 \pm 0,5$
C ₁₄ E ₈	$-1,4 \pm 0,1$	$8,1 \pm 0,6$	$-1,3 \pm 0,1$	$-243,8 \pm 0,5$
C ₁₆ E ₈	$-0,9 \pm 0,1$	$5,4 \pm 0,6$	$-0,3 \pm 0,1$	$-62,9 \pm 0,5$
C ₁₈ E ₈	$-0,6 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,6$	$-0,7 \pm 0,1$	$-125,9 \pm 0,5$

Estimativa da configuração das moléculas de surfatante sobre o eletrodo da QCM

Sendo Δm a massa depositada sobre a área ativa do eletrodo e m_1 a massa de uma molécula do mesmo surfatante, então N , o número de moléculas do surfatante sobre o eletrodo, é dado por:

$$N = \frac{\Delta m}{m_1} \quad (6.3)$$

A figura 6.37 mostra o número estimado de moléculas depositadas sobre o eletrodo, para cada tipo de surfatante:

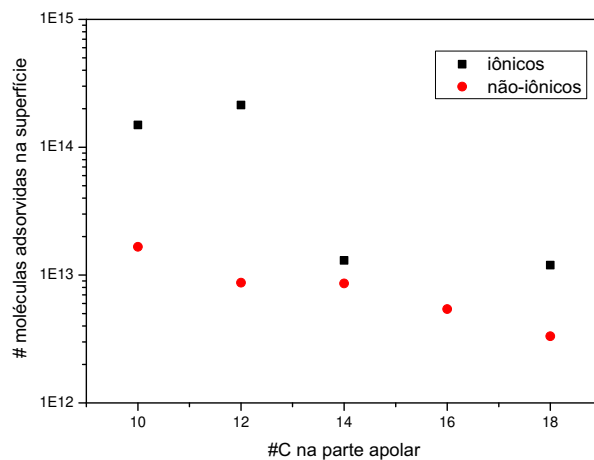


Figura 6.37: Quantidade de moléculas de surfatante adsorvidas na superfície do eletrodo de ouro

Tendo em mãos a estimativa da quantidade de moléculas de surfatante sobre o eletrodo de ouro, podemos fazer as seguintes hipóteses:

1. Os surfatantes estão dispostos de maneira que sua cadeia carbônica apolar está perpendicular à superfície, figura 6.38, com máxima compactação possível (empacotamento hexagonal, *hcp*), formando uma ilha com $N_{\perp}$ componentes;

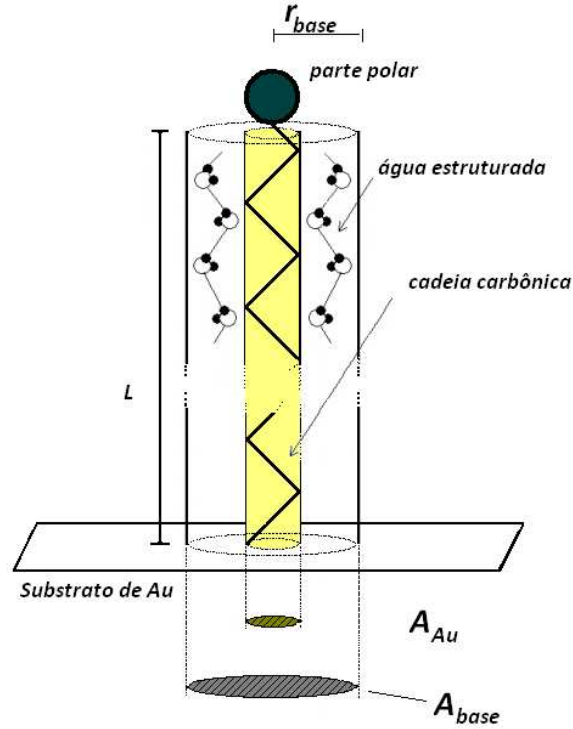


Figura 6.38: Molécula de surfatante perpendicular à superfície do eletrodo de ouro, com moléculas de água estruturadas ao redor da parte apolar

onde

$$N_{\perp} = \frac{A_{\text{eletrodo}}}{2\sqrt{3} r_{\text{base}}^2}. \quad (6.4)$$

2. Os surfatantes estão dispostos de maneira que sua cadeia carbônica apolar está paralela à superfície, figura 6.39, (máxima compactação, molécula lado a lado ocupando toda a área do eletrodo), com $N_{\parallel}$ componentes;

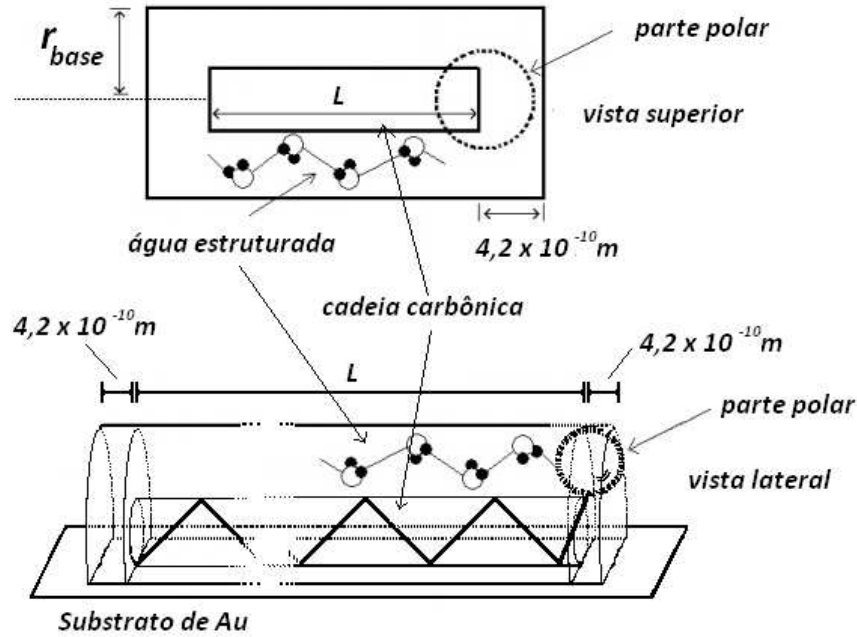


Figura 6.39: Molécula de surfatante paralela à superfície do eletrodo de ouro, com moléculas de água estruturadas ao redor da parte apolar

$$N_{\parallel} = \frac{A_{\text{eletrodo}}}{2 r_{\text{base}} L}. \quad (6.5)$$

O raio da base, r_{base} , apresentado nas figuras 6.38 e 6.39 pode ser maior que o calculado para uma cadeia carbônica saturada, situação na qual é concebível a existência de moléculas de água ao redor de cada molécula, permeando as moléculas de surfatante. O comprimento da cadeia carbônica com n_c átomos de carbono é calculado pela expressão encontrada em [1]:

$$L = (0,127n_c + 0,15) \text{ nm}. \quad (6.6)$$

Pelo trabalho feito com SDS, verificamos que o eletrodo fica completamente coberto por moléculas dispostas perpendicularmente quando cerca de 10^{14} moléculas estão dispostas sobre o mesmo.

A partir das variações de massa apresentadas nas tabelas 6.1 e 6.2, e os argumentos geométricos expostos, podemos inferir que apenas os surfatantes com alta *cmc* puderam formar camadas com moléculas dispostas perpendicularmente, o que explica a grande variação de frequência verificada, evidenciando que, de fato, a quantidade de moléculas adsorvidas na superfície depende da concentração de solução.

Medidas de OCP

Medidas do potencial de circuito aberto se mostraram úteis no que se refere ao estudo da agregação das moléculas de surfatantes.

Para os surfatantes iônicos, *OCP* variou grandemente e sempre da mesma forma: a superfície se torna polarizada negativamente, com o acúmulo de sulfatos sobre o substrato. Concomitantemente o ruído na medida diminuiu, pois a quantidade de eletrólitos melhora a captação do sinal por parte do sistema elétrico detector.

Com a adição de surfatantes não-iônicos, não se verificou alteração no ruído elétrico do sistema de aquisição. O valor médio do potencial de circuito aberto varia mais lentamente com a adição dos surfatantes não-iônicos, de modo que as pequenas variações podem estar relacionadas à modificação da configuração dos dipolos de água que previamente se encontram dispostos sobre a superfície do eletrodo de ouro da *QCM*.

6.3.2 AFM

Curvas força *vs.* distância: aproximação

Pelas curvas apresentadas para aproximação do tip da superfície de ouro, podemos identificar a repulsão quando a amostra possui um grupo polar iônico sulfato. Isso ocorre porque o surfatante iônico está depositado tanto sobre o substrato quanto sobre o tip.

Quando a amostra é não-iônica, o que se verifica é um comportamento quase que idêntico ao da água pura: sem repulsão até aproximadamente 10 nm e salto atrativo até a superfície. A grande exceção é o surfatante $C_{10}E_8$, que apresenta um grande salto de aproximação (“snap-in”) já a 50 nm de distância. A aproximação abrupta pode ser relacionada à diminuição de constante dielétrica ou mesmo densidade da região, decorrentes da formação de uma estrutura tipo cristal líquido sobre a interface [36].

Os surfatantes não-iônicos, como os utilizados neste estudo são utilizados em formulações de anestésicos locais, por não sofrerem a influência da carga das membranas de tecido que necessita atravessar [75].

Curvas força *vs.* distância: afastamento

Nos processos de afastamento do tip do substrato verificamos que para os dois tipos de surfatantes (iônicos e não-iônicos) quanto maior for a cauda hidrofóbica do surfatante polar, menos energia é necessária para afastar o tip do substrato.

Tabela 6.3: Força máxima de adesão e ponto de ruptura

<i>Qtde de carbonos na cadeia apolar</i>	<i>Força máxima de adesão [nN]</i>		<i>Ponto de ruptura [nm]</i>	
	<i>iônico</i>	<i>não-iônico</i>	<i>iônico</i>	<i>não-iônico</i>
10	$-1,66 \pm 0,05$	$-1,47 \pm 0,05$	$93,0 \pm 0,5$	$215,0 \pm 0,5$
12	$-1,31 \pm 0,05$	$-1,76 \pm 0,05$	$85,0 \pm 0,5$	$85,0 \pm 0,5$
14	$-0,96 \pm 0,05$	$-1,20 \pm 0,05$	$55,0 \pm 0,5$	$57,0 \pm 0,5$
16	—	$-0,39 \pm 0,05$	—	$22,0 \pm 0,5$
18	$-0,44 \pm 0,05$	$-0,61 \pm 0,05$	$45,0 \pm 0,5$	$45,0 \pm 0,5$

Tabela 6.4: Força máxima de adesão e ponto de ruptura para água sobre ouro

<i>Substância</i>	<i>Força máxima de adesão [nN]</i>	<i>Ponto de ruptura [nm]</i>
água	$-0,98 \pm 0,05$	$46,0 \pm 0,5$

O ponto de ruptura é o ponto no qual o tip finalmente se desvencilha da amostra. O comprimento de cadeia parece definir o ponto de ruptura, independente da cabeça polar. A cabeça polar apenas delimita a força máxima necessária para remover o tip da amostra.

Capítulo 7

Conclusões

Os resultados obtidos com a *QCM* mostraram que a água não é um líquido newtoniano junto a superfícies sólidas: ela apresenta estrutura. Íons adicionados podem competir com a superfície pelas moléculas de água, estabelecendo uma estrutura resultante, a qual responde aos movimentos oscilatórios da superfície da *QCM*. Desenvolvemos um modelo teórico para explicar as medidas obtidas com a *QCM* em ambiente com diferentes concentrações de NaCl. A formação de alta concentração de pares iônicos de NaCl, junto a superfícies hidrofóbicas, em soluções aquosas, com concentração biológica, também é impactante, tanto em biologia como na indústria.

Teorias precedentes afirmavam que as medidas de f e R com a *QCM* para filmes de monocamadas de surfatantes em meio aquoso seriam causadas apenas pelo filme rígido [6]. Mostramos que variações na resistência de ressonância da *QCM* ocorrem nos primeiros momentos da cobertura do substrato pelas moléculas de surfatante adicionadas. Mostramos que as propriedades reológicas se apresentam de maneira diferente para o meio aquoso em dimensões nanométricas. A existência de elasticidade no meio aquoso com surfatantes é algo inédito e pode trazer inúmeras implicações para as ciências biológicas.

Mostramos que o mecanismo de difusão superficial no eletrodo é o mecanismo principal para o crescimento da monocamada auto-organizada do surfatante dodecilsulfato de sódio. Baseados nessas medidas desenvolvemos um modelo explicando a dinâmica de crescimento do filme, consistente com as medidas de massa e de potencial elétrico.

Usando a mesma técnica de *QCM* estudamos outros surfatantes iônicos variando o comprimento da cadeia hidrofóbica (10 a 18 carbonos) e a natureza da cabeça polar para não-iônica. Em todos os casos verificamos a adsorção de moléculas de surfatantes sobre o substrato hidrofóbico imerso, acompanhadas por variações na resistência de ressonância. No entanto, de todas as amostras iônicas estudadas, apenas os surfatantes $C_{10}SO_4$ e $C_{12}SO_4$ formaram estruturas tipo monocamada sobre o eletrodo. As demais moléculas iônicas, com 14 e 18 carbonos na cauda, permaneceram deitadas sobre o eletrodo, provavelmente por não terem atingido a concentração superficial crítica para iniciarem o processo de formação da monocamada. Vimos que os surfatantes não-iônicos de cadeia curta o $C_{10}E_8$ mostraram um comportamento peculiar formando estrutura tipo cristal líquido na interface. Os outros surfatantes não-iônicos, devido à baixa concentração, pouco interagiram com a superfície.

O uso do *AFM* força versus distância ajudou a caracterizar a existência de regiões com estruturas físicas diferentes das do substrato, complementando as medidas obtidas com a *QCM*.

7.1 Considerações Finais

O processo de solubilização de espécies em meio aquoso reveste-se de imensa complexidade. O estudo de estruturas supra-moleculares é de vital importância para o entendimento dos fenômenos biológicos.

Com nossa proposta de estudos verificamos que de fato pequenas variações na composição das moléculas surfatantes definem radicalmente um novo comportamento destas moléculas no processo de adsorção em substrato sólido imerso.

Muitas questões ainda permanecem não elucidadas no que se refere à agregação de espécies sobre substratos sólidos imersos em água. No entanto podemos afirmar com segurança que para ajudar a desvendar essas dúvidas podemos utilizar técnicas de microbalança de cristal de quartzo e microscopia de força atômica, pois são técnicas complementares, adequadas para o estudo de adsorção de surfatantes sobre substratos sólidos hidrofóbicos imersos, contemplando tanto a dinâmica de formação quanto a estabilidade das estruturas formadas.

7.2 Sugestões para Pesquisas Futuras/ Perspectivas

- Verificação de fenômenos análogos em superfícies com caráter predominantemente hidrofílico (eletrodos de ouro funcionalizados);
- Obtenção de resultados semelhantes utilizando técnicas espectroscópicas para medir birrefringência, polarização da luz e demais efeitos ópticos inerentes ao processo de auto-organização em meio-aquoso;
- Montagem de sistema biomimético equivalente a uma membrana simples, para estudo de fenômenos de transporte de carga e massa através do mesmo;
- Verificação da interação de substâncias com as camadas formadas previamente sobre o eletrodo de ouro;
- Estudo de fenômenos rápidos associados ao crescimento de ilhas de SDS sobre eletrodo de ouro da *QCM*;
- Efeitos de outros tipos de sal e alteração do pH da solução nos experimentos;
- Adsorção de surfatantes não-iônicos de cadeia menor que o $C_{10}E_8$;
- Adsorção de moléculas de fosfolipídios sobre o substrato da *QCM*.

Apêndice A

Fundamentos Teóricos da QCM

A.1 Impedância Elétrica

O circuito elétrico oscilante equivalente ao sistema mecânico é apresentado a seguir:

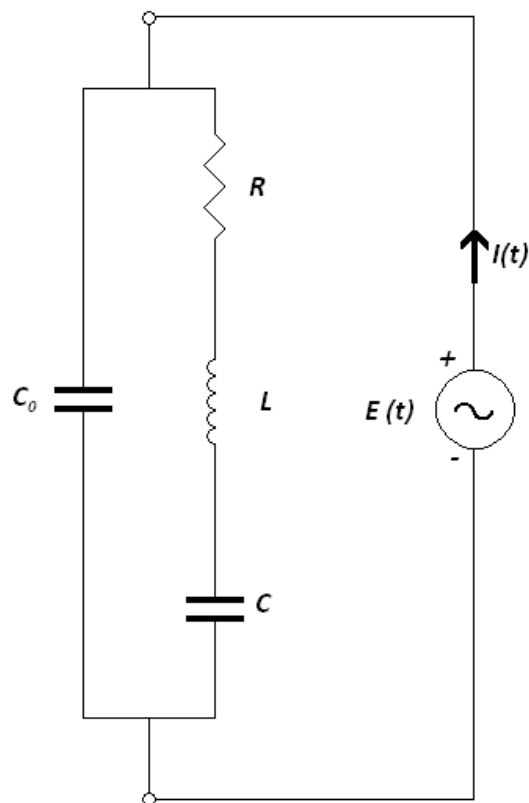


Figura A.1: Circuito elétrico oscilante equivalente a QCM

A capacidade C_0 que está em paralelo ao braço movente (“*motional arm*”) da QCM surge da colocação das duas placas condutoras sobre o cristal e sempre é anulada antes de qualquer medida experimental, de modo que a equação regente do sistema (circuito RLC) é [80]:

$$e(t) = \left(R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} \right) i(t). \quad (\text{A.1})$$

Sendo $e(t) = Ee^{j\omega t}$, $i(t) = Ie^{j\omega t}$ reescrevemos A.1 para obtermos a impedância elétrica:

$$Z_e = \frac{E}{I} = R + j \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right). \quad (\text{A.2})$$

Assim como no sistema mecânico, a frequência $\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ define a ressonância do sistema, e a impedância elétrica é atribuída apenas ao termo real, correspondente à resistência elétrica do sistema.

A.2 Impedância Mecânica

Considere o seguinte oscilador harmônico amortecido:

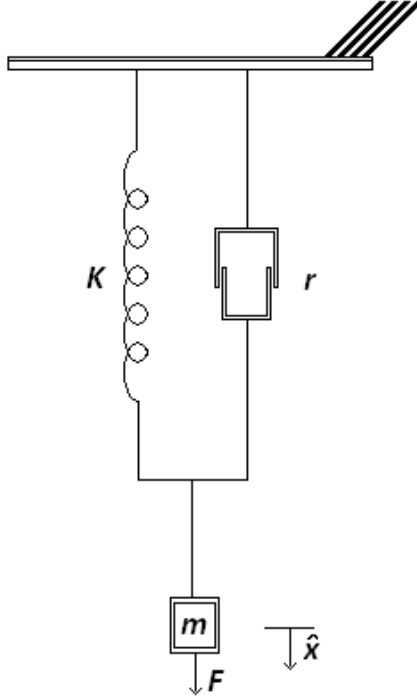


Figura A.2: Oscilador harmônico amortecido

Pela segunda Lei de Newton estabelecemos a equação de movimento para o sistema massa-mola, com constante elástica K e dissipação r , considerando o deslocamento unidimensional na direção $\hat{x}$ causado por uma força F de dependência temporal senoidal:

$$f(t) - Kx(t) - rv_x(t) = ma_x(t). \quad (\text{A.3})$$

Sendo $f(t) = Fe^{j\omega t}$, $x(t) = \int v_x(t)dt$; $v_x(t) = V_x e^{j\omega t}$ e $a(t) = \dot{v}_x$ podemos reescrever A.3 em função da amplitude de velocidade V_x :

$$F = K \frac{V_x}{j\omega} + rV_x + j\omega V_x m \quad (\text{A.4})$$

A razão entre a força aplicada num determinado ponto e a velocidade desse mesmo ponto no mesmo instante é a impedância mecânica do sistema, dada então por:

$$Z_m = \frac{F}{V_x} = r + j\left(-K\frac{1}{\omega} + \omega m\right). \quad (\text{A.5})$$

Quando a frequência do sistema atinge o valor $\omega = \sqrt{\frac{K}{m}}$, dizemos que o sistema está em ressonância e a impedância é dada apenas pelo termo de amortecimento dinâmico, ou fricção r . Este termo é real, o que implica que tanto velocidade quanto força estão em fase. Esse sistema massa-mola amortecido descreve perfeitamente o movimento mecânico da superfície do eletrodo de ouro da microbalança de cristal de quartzo.

Apêndice B

Célula Eletroquímica

Utilizamos eletroquímica para ajudar a compreender os fenômenos de superfície. Abaixo segue a representação esquemática de uma célula eletroquímica simples, bem como os processos de transporte de cargas envolvidos.

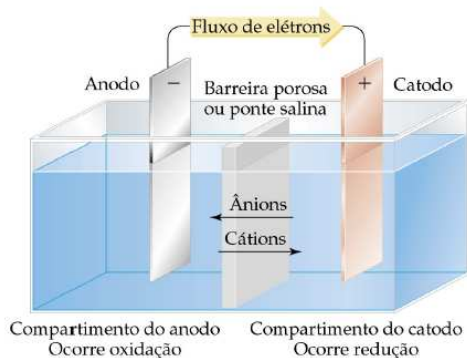


Figura B.1: Célula eletroquímica

Num potenciostato/galvanostato podemos controlar a diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo, bem como o fluxo de elétrons entre os mesmos. O eletrodo de estudo passa a se chamar eletrodo de trabalho, enquanto que o eletrodo auxiliar, existente somente para fornecer/receber os elétrons se chama contra-eletrodo. Um terceiro eletrodo, o de referência, é necessário para que o valor de potencial elétrico nos quais ocorrem os fenômenos eletroquímicos entre diferentes espécies possam ser comparados entre si, através da comparação com o potencial elétrico de uma reação padrão.

Apêndice C

Valores de HLB com respectivas aplicações gerais

Tabela C.1: Tabela com valores de HLB e correspondentes aplicações [3]

<i>Intervalo de HLB</i>	Aplicação
3 a 6	Emulsões água em óleo
7 a 9	Incremento de molhabilidade de superfície
8 a 18	Emulsões óleo em água
3 a 15	Detergência
15 a 18	Solubilização

Apêndice D

Preparação dos surfatantes

D.1 Solubilidade de surfatantes em meio aquoso

A solubilidade em meio aquoso é elevada para os surfatantes iônicos até o comprimento de cadeia igual a 14 carbonos. A partir dessa quantidade, é recomendável aumentar um pouco a temperatura até aproximadamente 40°C (temperatura de Krafft) para se aumentar a solubilidade em meio aquoso.

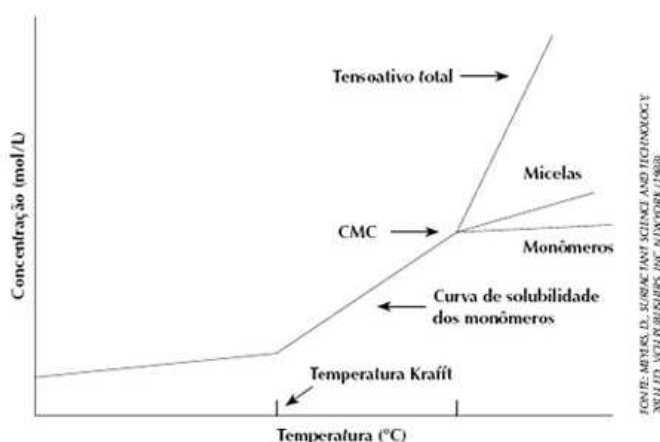


Figura D.1: Temperatura de Krafft

Aumento no comprimento da cadeia carbônica diminui a temperatura de Krafft, uma vez que este processo aumenta as interações de van der Waals.

Surfatantes não-iônicos são solúveis em água devido a hidratação dos átomos de oxigênio do grupo polioxietileno. Quanto maior a cadeia de óxidos de etileno contendo oxigênio, maior é a hidratação e, conseqüentemente, maior é a solubilidade. Um aumento na temperatura (até ~ 60°C) causa a ruptura das ligações de hidrogênio entre o oxigênio do grupo óxido de etileno e o hidrogênio hidratante.

O afastamento das moléculas de água dos surfatantes não-iônicos resulta num decréscimo da solubilidade dos surfatantes. A solução passa a ser turva e divide-se em duas fases, incluindo um precipitado hidrofóbico insolúvel. O início da turbidez das soluções de surfatantes não-iônicos com o aumento da temperatura é chamado de ponto de névoa (PN). Em geral, surfatantes com

cadeias polares elevadas apresentam elevado PN , ou seja, uma maior capacidade de hidratação.

D.2 Soluções concentradas e diluídas dos surfatantes utilizados

Tabela D.1: Informações físico-químicas dos surfatantes não-iônicos e concentrações utilizadas.

<i>Nome do surfatante</i>	Massa Molar / [g/mol]	c.m.c./[mol/L]	Conc. Diluída (c.m.c./10)/[mol/L]
$C_{10}E_8$	510,701	$9,70 \times 10^{-4}$	$9,70 \times 10^{-5}$
$C_{12}E_8$	538,754	$8,80 \times 10^{-5}$	$8,80 \times 10^{-6}$
$C_{14}E_8$	566,807	$8,00 \times 10^{-6}$	$8,00 \times 10^{-7}$
$C_{16}E_8$	594,861	$7,30 \times 10^{-7}$	$7,30 \times 10^{-8}$
$C_{18}E_8$	622,914	$5,90 \times 10^{-8}$	$5,90 \times 10^{-9}$

Tabela D.2: Informações físico-químicas dos surfatantes iônicos e concentrações utilizadas.

<i>Nome do surfatante</i>	Massa Molar / [g/mol]	c.m.c./[mol/L]	Conc. Diluída (c.m.c./10)/[mol/L]
$C_{10}SO_4$	260,326	$3,30 \times 10^{-2}$	$3,30 \times 10^{-3}$
$C_{12}SO_4$	288,379	$8,00 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-4}$
$C_{14}SO_4$	316,432	$2,10 \times 10^{-3}$	$2,10 \times 10^{-4}$
$C_{18}SO_4$	372,538	$1,59 \times 10^{-4}$	$1,59 \times 10^{-5}$

Apêndice E

Artigo SDS - Revista Langmuir

Sodium Dodecyl Sulfate Adsorbed Monolayers on Gold Electrodes

David M. Soares,* Wyllerson E. Gomes, and Mário A. Tenan

Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas SP, Brazil

Received December 4, 2006. In Final Form: January 23, 2007

Self-assembled aggregates of amphiphilic surfactant molecules formed on solid surfaces are similar to biological membranes. To understand the formation mechanism of these aggregates, we have studied the formation of self-organized monolayers from low-concentration sodium dodecyl sulfate (SDS) aqueous solutions (concentration below the critical micelle concentration) on gold surfaces. The study has been carried out by using simultaneously quartz crystal microbalance (QCM) and open circuit potential measurements *in situ*. We have developed a model which explains the variation of the QCM frequency and open circuit potential following SDS additions to water. The dominant growth mechanism during the major part of film formation was demonstrated to be surface diffusion of surfactant molecules.

Introduction

A large number of molecular processes in chemically, physically, and biologically related systems occur at solid–liquid, liquid–liquid, and liquid–gas interfaces, which modify the dynamical behavior of molecules relative to their bulk properties.¹ The structural and dynamic properties of adsorbed surfactant molecular films are therefore of both fundamental and applied interest.² Surfactant molecules present an amphiphilic or amphipathic behavior. They bear an ionic (zwitterionic, anionic, or cationic) or nonionic polar head group and a hydrophobic portion as is the case for most lipids. In aqueous media above a particular concentration, they have the capability of forming autoorganized structures known as micelles. These structures form in a way to minimize contact between the surfactant hydrophobic portion and the aqueous milieu.

The self-assembled aggregates of amphiphilic surfactant molecules formed on solid surfaces are important as models for biological membranes.³ In fact, the adsorption of surfactants on solid surfaces allows the simulation of membrane-like structures which can be used in diverse biological/industrial processes such as protein immobilization, charge and mass transfer, membrane solubilization and disruption, etc.^{4–6}

To obtain membranes/bilayers with specific properties, an understanding of the adsorption dynamics of surfactant molecules at the solid–liquid interface is of great relevance. Studies of surfactant adsorption on metal surfaces using atomic force microscopy,⁷ electrochemical measurements,⁸ scanning tunneling microscopy,⁹ and neutron reflectometry¹⁰ have been reported.

Basic models for surfactant adsorption and surface micelle formation on metal surfaces can be found in refs 11–13.

In the present paper we report a study of formation of self-organized structures of sodium dodecyl sulfate (SDS) from low-concentration aqueous solutions (concentration below the critical micelle concentration, cmc) on bare gold surfaces. The study was carried out by using both quartz crystal microbalance (QCM) and electrochemical techniques. We also present a model consistent with the experimental results. We have used the fact that amphiphilic molecules are adsorbed and associated physically, not chemically. The surfactant molecular form and dimensions, nature and morphology of the electrode surface, and surface diffusion determine the dynamics of the aggregate formation.

Experimental Section

All electrode potentials were measured vs the Ag/AgCl (3 M KCl) reference electrode. The QCM sensor consisted of an optically polished 6 MHz AT-cut quartz crystal (KVG, Neckarbischofsheim, Germany) coated sequentially with layers (0.28 cm² area) of chromium (20 nm thick) and gold (200 nm thick). The QCM gold electrode used as a working electrode of the cell was polycrystalline, composed of mainly the (111) and the (110) orientations.¹⁴ The crystal sensitivity was $S = 3.584 \times 10^{-9}$ g/Hz.^{15–17} Only Milli-Q water (pH range 5–6, resistivity 18.2 MΩ cm, and temperature 25 °C) was used in the experiments. In each experiment, the glass cell which contained the QCM was previously filled with water, and SDS (Merck, KGaA D-64271 Darmstadt, Germany) was added to obtain a solution with a final volume of 70 mL and a concentration of 1 or 2 mM. High-purity nitrogen gas was bubbled through the liquid within the cell to prevent the dissolution of unwanted gases (oxygen, carbon dioxide, etc.) and to ensure the homogenization of the SDS solution.

QCM Gold Surface Cleaning Process. The quartz crystal microbalance gold surface was previously washed with chemical

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: soares@ifi.unicamp.br.

(1) Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*; John Wiley and Sons: New York, 1990; Chapter XIII.

(2) Pires, P. S. C.; Gomes, K.; Malheiros, S. V. P.; Meirelles, N. C.; de Paula, E. *Biophys. Chem.* 2002, 97, 45.

(3) Garrett, R. H.; Grisham, C. M. *Biochemistry*, 3rd ed.; Thomson Brooks/Cole: Belmont, CA, 2003; p 270.

(4) Schreier, S.; Malheiros, S. V. P.; de Paula, E. *Biochim. Biophys. Acta* 2000, 1508, 210.

(5) Tanaka, M.; Sackmann, E. *Nature* 2005, 437, 656.

(6) Giess, F.; Friedrich, M. G.; Heberle, J.; Neumann, R. L.; Knoll, W. *Biophys. J.* 2004, 87, 3213.

(7) Jaschke, M.; Butt, H.-J.; Gomb, H. E.; Maxma, S. *Langmuir* 1997, 13, 1381.

(8) Wandlowski, T.; Hromádova, M.; de Lencastre, R. *Langmuir* 1997, 13, 2766.

(9) Burgess, I.; Jeffrey, C. A.; Cai, X.; Szymanski, G.; Galus, Z.; Lipkowitz, J. *Langmuir* 1999, 15, 2607.

(10) Burgess, I.; Zamyatny, V.; Szymanski, G.; Lipkowitz, J. *Langmuir* 2001, 17, 3355.

(11) Rottner, U. *Langmuir* 2000, 16, 7752.

(12) Rottner, U.; Tschachnikova, M.; Avramis, A. J. *Colloid Interface Sci.* 2002, 251, 94.

(13) Rottner, U.; Tschachnikova, M. J. *Electroanal. Chem.* 2003, 550–551, 201.

(14) Kozak, W.; Salma, M.; Soares, D. M. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1995, 99, 667.

(15) Soares, D. M.; Wasile, S.; Weil, K.; Doblhofer, K. J. *Electroanal. Chem.* 2002, 532, 353.

(16) Doblhofer, K.; Wasile, S.; Soares, D. M.; Weil, K. G.; Weinberg, G.; Erd, G. Z. *Phys. Chem.* 2003, 217, 479.

(17) Doblhofer, K.; Wasile, S.; Soares, D. M.; Weil, K. G. *J. Electrochem. Soc.* 2003, 150, C657.

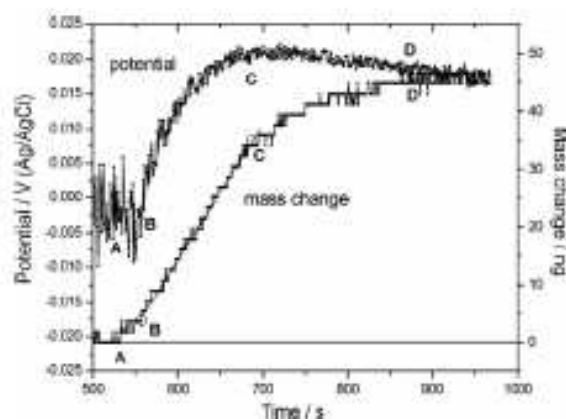


Figure 1. Gravimetric and electrical time-dependent curves for an SDS solution with a final concentration of 1 mM. SDS addition occurred at point A. In each curve step A–B corresponds to the adsorption of DS^- anions on the gold surface, step B–C describes the compact island growth, and step C–D describes the accretion of the compact submonolayer film after the islands coalescence (see the text).

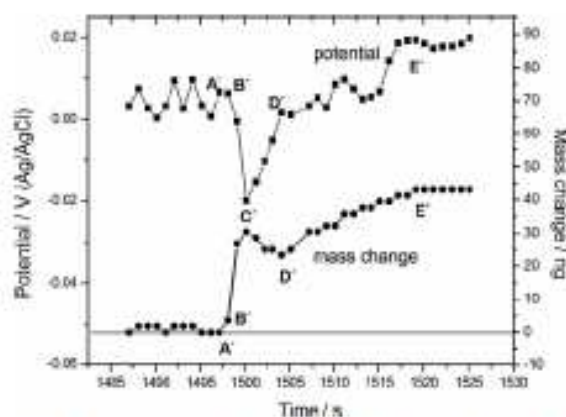


Figure 2. Gravimetric and electrical time-dependent curves for an SDS solution with a final concentration of 2 mM. SDS addition occurred at point A. An oscillatory steep mass increase, observed initially, steps A'–B'–C'–D', is followed by a slower mass growth, step D'–E'. Correspondently, the potential curve presents an initial fast negative wave followed by a slower curve increase.

detergent (Extran MA 02, Merck), gently rubbed with cotton, rinsed with abundant Milli-Q water and with ethanol, and then immersed in a 0.1 M HClO_4 solution. In the sequence cyclic voltammetry between 0 and 1.30 V (vs Ag/AgCl) with a scan rate of 25 mV s^{-1} was done. After about five cycles the gold voltammogram was similar to the typical voltammograms of polycrystalline gold, and then voltammetry was interrupted at the potential of 0 V (vs Ag/AgCl).

Results

The resonant frequency measurements of the QCM were recorded before and after the addition of SDS to water in the cell. The frequency changes were converted into mass changes by multiplying the frequency values by the sensitivity, S , of the QCM. No viscoelastic changes were observed during the measurements, probably due to the small SDS concentrations used in this work. Changes of the open circuit potential, E , of the QCM working electrode were recorded simultaneously with the frequency measurements.

Figure 1 shows the mass and potential variation curves for an SDS solution with a final concentration of 1 mM. Figure 2 shows the measurements of another experiment in which the final SDS solution concentration was 2 mM. As shown in these figures, the

gravimetric and electrochemical responses were strongly dependent on the SDS concentration.

Model and Discussion

As seen in Figures 1 and 2, the open circuit potential measured before the SDS additions to water was close to the potential of zero charge for the polycrystalline gold electrode, 0 V (vs Ag/AgCl).^{14,18} At these potential values the gold surface can be looked at as hydrophobic.¹⁴ Therefore, it is expected that the water molecules continuously form and disperse structures covering the whole hydrophobic surface in a manner similar to that of cage-like structures around nonpolar molecules.¹⁹ In all these structures, each water molecule hydrogen bonds to four adjacent water molecules by varying the lengths and angles of the bonds. The lifetime of such structures is expected to be on the order of 10^{-11} s.¹⁹

If SDS is added to water, the situation changes drastically as a result of the interactions of the surfactant with water and, subsequently, with the gold surface. For concentrations lower than the surfactant cmc (8.1 mM at 25 °C) most properties of SDS aqueous solutions are similar to those observed for a typical electrolyte (ref 19, p 6). Each SDS molecule dissolves in water by dissociation like a salt, giving rise to a surfactant anion, DS^- , and a Na^+ counterion. Because of its high polar nature, the surfactant anion polar head has an affinity for water, whereas the long 12-carbon hydrophobic tail is intrinsically water insoluble. The process of dissolving the nonpolar group in water is accompanied by significant reorganization of H-bonded water molecules in a cage-like structure surrounding each solute molecule. Energy is needed for this ordering (negative entropy change). As a consequence, the very low solubility of the DS^- hydrocarbon chains in water causes the DS^- anions to concentrate in the air–water and gold–water interfaces, modifying the respective interfacial tensions. Energy/entropy arguments can be used again to consider that the hydrocarbon tails of the surfactant anions adsorb on the hydrophobic gold surface, lying at full length on the surface, whereas the polar heads are located at the outer Helmholtz plane. This process renders a less negative entropy change when compared to that of the surfactant solubilization within the bulk water. We assume a fast dynamic equilibrium between the physically adsorbed anions and the bulk ones described by a Langmuir isotherm:²⁰

$$\theta_{\text{eq}} = \frac{N_A n}{A_e} \approx \frac{K c_b}{1 + K c_b} \quad (1)$$

where θ_{eq} is the equilibrium fraction of the electrode surface covered with DS^- anions (the hydrocarbon tails adsorbed at full length), α_M is the electrode physical area occupied per admolecule, N_A is the Avogadro number, A_e is the electrode area, n is the number of moles of DS^- adsorbed on the surface, K is a constant, and c_b is the SDS bulk concentration. The admolecule surface concentration is defined by

$$c_s = (N_A n)/A_e \quad (2)$$

Considering eqs 1 and 2, we correlate the surface concentration at equilibrium, c_s , and the bulk concentration, c_b , as follows:

(18) Seo, M.; Jiang, X. C.; Sato, N. *J. Electrochem. Soc.* 1987, 134, 3094.
(19) Evans, D. F.; Wennerström, H. *The Colloidal Domain—Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*; VCH Publishers: New York, 1994; p 28.
(20) Hiemenz, P. C. *Principles of colloid and surface chemistry*, 2nd ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1986; p 400.

$$c_s = \frac{\theta_{eq}}{a_M} = \frac{1}{a_M} \frac{Kc_b}{1 + Kc_b} \quad (3)$$

Therefore, very low values of c_b are expected to result in proportionally low values of c_s , and the few adsorbed molecules present a gaslike behavior on the electrode surface. On the other hand, for high bulk concentrations, $\theta_{eq} \approx 1$, the admolecules start to collide and associate by forming self-organized aggregates on the surface in different nucleation regions. In such aggregates, the polar heads of the surfactant admolecules point into the aqueous environment, whereas the nonpolar chains, oriented perpendicularly to the surface, are involved in a single solvation water cage to minimize the surface area and the overall ordering of the neighboring water molecules (ref 3, p 35).

The aggregation process, like micelle formation, has several features in common with the formation of a separate phase (ref 19, p 136). We define the critical surface concentration, $c_{s,crit}$, as the surface concentration at which critical nuclei are formed at different nucleation sites of the electrode. Aggregates with a large number of surfactant molecules dominate all others. This assumption implies strong cooperativity because, once aggregation has started, it becomes more and more favorable to add another surfactant molecule to an aggregate than to start the formation of a new one. Therefore, at a concentration equal to or greater than $c_{s,crit}$, the aggregates form practically at the same time.

Nucleation occurs throughout the surface of the electrode with the number of nuclei, N , being estimated by the ratio between the electrode area and the area, Dt_{nuc} , associated with the formation of a critical nucleus:

$$N \approx A_e / (Dt_{nuc}) \quad (4)$$

In eq 4, D is the surface diffusion coefficient of the surfactant and t_{nuc} is the average time needed to form a critical nucleus (ref 19, p 61).

It should be noted that t_{nuc} is expected to decrease with increasing c_s , since the probability of collision increases with the number of admolecules. Therefore, for higher values of c_b such that $c_s \geq c_{s,crit}$, nucleation should occur very rapidly and the number, N , of activated nuclei should increase with the bulk concentration, c_b .

Since the aggregation process is highly favorable energetically, the compact submonolayer nucleation "islands" grow with time governed by surface diffusion of the adsorbed surfactant anions. They can be understood as "two-dimensional microdrains" consuming the adsorbed DS^- anions.

As the aggregates grow wider, and start to contact others, their coalescence results in a single submonolayer on the electrode surface. Since all nuclei grow at the same diffusion rate, the time required for covering the electrode with this submonolayer film will depend strongly on the number, N , of critical nuclei formed.

With the foregoing ideas in mind, let us assume that at the surface concentration, c_s (as determined by the bulk SDS concentration, c_b), N nucleation sites are activated at time $t = 0$. The radial 2D flux density, J , of DS^- admolecules to any of the microdrains initiated at the activated nucleation sites is given by²¹

$$J = D(c_s/r) \quad (5)$$

where r is the instantaneous radius of the microdrain; see Figure

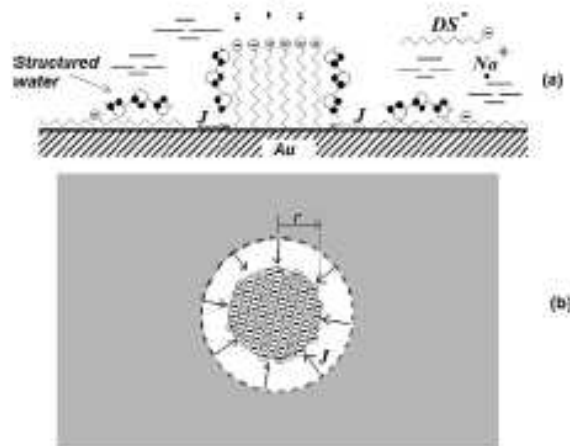


Figure 3. (a) Sketch of a compact submonolayer "island" growing due to the surface diffusion of DS^- admolecules. In the island, the polar head of each DS^- admolecule points into the aqueous environment, whereas its hydrophobic end is physically adsorbed on the surface. The peripheral island surface formed by the hydrocarbon chains is involved by a single solvation water cage to minimize the surface area and the overall ordering of the neighboring water molecules. (b) Top view of the growing island of radius r . The surface concentration, c_s , is constant (shaded region) and determined by a Langmuir isotherm, except in a very narrow diffusion region surrounding the aggregate.

3. In writing eq 5, we assume that, except in a very narrow diffusion region surrounding the aggregate, the fast dynamic equilibrium between adsorbate molecules and bulk molecules keeps the surface concentration, c_s , constant and determined by a Langmuir isotherm. Therefore, the DS^- supply depends mainly on the ratio c_s/r , and no bulk diffusion-limited flux to the growing island occurs.

The number of molecules, $N_p(t)$, in each compact island being formed increases at a rate given by

$$dN_p/dt = 2\pi rJ \quad (6)$$

Using eqs 5 and 6 and the fact that $N_p = \pi r^2 c_p$, where c_p is the concentration of perpendicularly oriented admolecules, we obtain r and N_p :

$$r(t) = [(2Dc_s t)/c_p]^{1/2} \quad (7)$$

$$N_p(t) = 2\pi Dc_s t \quad (8)$$

The compact island mass, $m_{id}(t)$, is calculated by multiplying N_p , eq 8, by the mass, M/N_A , of a DS^- anion:

$$m_{id}(t) = 2\pi Dc_s (M/N_A) t \quad (9)$$

where M is the molar mass of DS^- . The total mass on the electrode surface, $m(t)$, is given by the sum of the N masses, $m_{id}(t)$, plus the mass of the remaining unasociated adsorbed DS^- molecules:

$$m(t) = Nm_{id}(t) + m_{DS^-_{unass}}(t)$$

or

$$m(t) = A_e c_s \frac{M}{N_A} + 2\pi N D c_s \frac{M}{N_A} \left(1 - \frac{c_s}{c_p}\right) t \quad (10)$$

Equation 10 provides a basis for the understanding of the mass changes in steps A–B and B–C shown in Figure 1. In fact, we interpret the mass changes in step A–B as due to DS^- adsorption

(21) Hamann, C. H.; Hammett, A.; Vielstich, W. *Electrochemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1998; p 181.

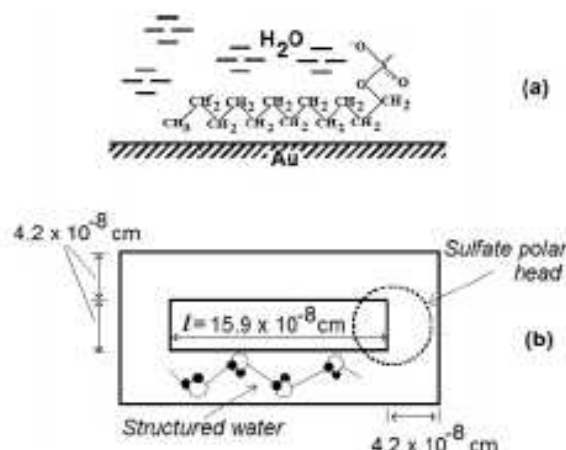


Figure 4. (a) Sketch of a dodecyl sulfate admolecule with the hydrophobic chain lying at full length on the gold surface of the QCM. It can be seen that the sulfate polar head points into the solution. (b) Geometry for the calculation of the physical area, a_M , of an adsorbed DS^- molecule with its partial hydration cage. The electrode area, a_M , occupied by the adsorbed DS^- molecule can be approximated to the area of a rectangle whose sides are the hydrocarbon chain length, $l = 15.9 \times 10^{-8}$ cm, and the methyl van der Waals diameter, $\phi = 4.2 \times 10^{-8}$ cm. To the admolecule dimensions we should add a peripheral structured water layer with a width of 4.2×10^{-8} cm.

on the electrode surface, prior to nucleation. Since each adsorbate molecule should maintain part of its hydration cage, the amount of structured water covering the electrode does not change appreciably with the adsorption process. Thus, the mass increase, $\Delta m_B = 4.0$ ng, sensed by the QCM at the end of step A–B can be identified with the total mass of the adsorbed DS^- molecules as given by the first term on the rhs of eq 10. Equating this term to the value of 4.0 ng gives us an estimate for c_s just at the moment of the nuclei formation. Taking $M = 265$ g/mol for the DS^- anion molar mass, we get $c_s = 3.25 \times 10^{13}$ particles/cm 2 .

The equilibrium coverage factor, θ_{eq} , of the electrode can be evaluated with the help of eq 3 if we use for a_M the value a_M or 3.06×10^{-14} cm 2 as expected from the physical dimensions of the DS^- molecule (ref 20, p 437) with its partial hydration cage;²² see Figure 4. This gives $\theta_{eq} = c_s a_M = 0.995$.

The second term on the rhs of eq 10, which describes the growth of the compact submonolayer islands up to their coalescence, is consistent with the linear behavior observed experimentally, step B–C in Figure 1. Accordingly, we can identify the coefficient in the second term on the rhs of eq 10 with the slope, s , of the line fitted to the experimental mass–time points. This interpretation allows us to evaluate the electrode area, $A_{t_{coalesc}}$, covered with the single submonolayer film formed at the moment of the islands' coalescence, $t_{coalesc}$. It follows from eqs 7 and 10 that

$$A_{t_{coalesc}} = N\pi r^2 \big|_{t=t_{coalesc}} = \frac{s t_{coalesc}}{(M/N_A)(c_p - c_s)} \quad (11)$$

The values for the slope, s , and $t_{coalesc}$ obtained from the experimental data in Figure 1 are 0.231 ng/s (linear fit correlation coefficient of 0.996) and 127 s, respectively. For the surface concentration of DS^- in aggregates, we take the value

$$c_p = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{1}{A_{eq}} = 3.36 \times 10^{14} \text{ particles/cm}^2 \quad (12)$$

obtained by assuming that the adsorbate molecules form a 2D

hexagonal close-packed (hcp) array on the electrode surface.^{23,24} In eq 12, $A_{eq} = 27 \times 10^{-16}$ cm 2 stands for the cross-sectional area of the sulfate polar head of DS^- (ref 19, p 14). With these values in hand, we get from eq 11 $A_{t_{coalesc}} = 0.220$ cm 2 . Incidentally, the corresponding coverage fraction, $\theta_{t_{coalesc}} = A_{t_{coalesc}}/A_e = 0.786$, is quite close to the coverage fraction for square packing of the contacting islands at coalescence, $\theta_{square \text{ array}} = N\pi r^2/(2r)^2 = 0.785$. This result suggests that the growing islands are immobile and the nucleation sites are evenly distributed on the polycrystalline gold surface. Another piece of relevant information provided by eq 10 concerns the influence of the bulk SDS concentration on the number, N , of activated nucleation sites. According to eq 10, the unknown parameters N and D are very important in determining the slope of the mass curve corresponding to step B–C in Figure 1. Their product, ND , as estimated from the experimental slope, s , is $ND = 2.84 \times 10^{-3}$ (particle cm 2)/s. The same product calculated with the data in Figure 2, for a 2 mM SDS solution, is $ND = 0.28$ (particle cm 2)/s. Doubling the SDS bulk concentration resulted in about a 100-fold increase in the number of nuclei, provided the diffusion coefficient, D , did not change significantly with the bulk concentration. This result is a clear indication of the dependence of the number of critical nuclei on the SDS bulk concentration. It is worth mentioning that for the 2 mM solution experiment, Figure 2, a steep mass increase, step B'–C', was followed by a mass decrease, step C'–D'. The mass increase observed can be related to the compact islands' growth plus a possible formation of micelles at the interface. The high Na^+ concentration near the interface would be responsible for the micelle formation due to the decrease of the local cmc.⁴ The subsequent mass decrease is related to the expulsion of the micelles from the interface region as a result of the Coulombic repulsion caused by the forming submonolayer charged islands.

Back to Figure 1, step C–D in the mass curve describes the accretion of the compact submonolayer film after the islands' coalescence. The observed mass changes at decreasing rates can be interpreted as a result of the decreasing DS^- diffusion flux to the continuously shrinking free electrode area. Although the contribution of the hydrated Na^+ flux to the mass film becomes more significant in this step, it is not sufficient to sustain a constant total mass flux.

The dynamics of the process in step C–D is very complex, and its modeling will not be developed in this paper. Nevertheless, some inferences on the structure of the film formed on the electrode can be drawn from the experimental data. In fact, the plateau reached at point D in Figure 1 is an indication that, at the end of the complete adsorption process, a monolayer film was formed on the electrode surface. The plateau value, $\Delta m_{total} = 45.5$ ng, corresponds to the mass, m_D , sensed by the QCM when the monolayer was formed minus the mass, m_0 , sensed before SDS addition.

To get some idea about the monolayer structure, let us model the mass m_D as the sum of three terms:

$$m_D = m_{DS^- \text{ adsorbed}} + m_{Na^+ \text{ hydrated}} + m_{structured}$$

The first term, $m_{DS^- \text{ adsorbed}}$, is taken as the mass of a 2D hcp array of dehydrated DS^- admolecules oriented perpendicularly to the electrode surface, the second term, $m_{Na^+ \text{ hydrated}}$, corresponds to the mass of a 2D hcp layer of hydrated sodium ions (eight water

(22) Thiel, P. A.; Mader, T. E. *Surf. Sci. Rep.* 1987, 7, 211.

(23) Tamm, M. A.; Soares, D. M.; Bertran, C. A. *Langmuir* 2000, 16, 9970.

(24) The estimate given in eq 12 is on the same order as that obtained from an electrochemical method (see ref 10).

SDS Adsorbed Monolayers on Gold Electrodes

molecules per sodium ion) fixed in the outer Helmholtz plane of the modified electrode, and the last one, m_{viscous} , takes into account the mass of the liquid viscously dragged by the crystal movement. The electrode mass before SDS addition, m_0 , is assumed to be the mass of a layer of structured water (icelike¹²) covering the electrode plus the mass of water viscously dragged by the electrode:

$$m_0 = m_{\text{structured water}} + m_{\text{viscous}}$$

Therefore, the expected total mass change is given by

$$\Delta m_{\text{total}}^{\text{expected}} = m_0 - m_0 = m_{\text{DS}^- \text{ dehydrated}} + m_{\text{Na}^+ \text{ hydrated}} - m_{\text{structured water}} \quad (13)$$

Using eq 12, we get $m_{\text{DS}^- \text{ dehydrated}} = (M/N_A)c_p A_e = 41.4 \text{ ng}$ for the mass of the close-packed array of the dehydrated DS^- admolecules. The mass of the partially compensating eight-hydrated sodium ions is calculated by assuming an hcp array of spheres of radius $R = 3.78 \times 10^{-8} \text{ cm}$ (Na^+ radius $0.98 \times 10^{-8} \text{ cm}$ plus H_2O diameter $2.8 \times 10^{-8} \text{ cm}$) and molar mass $M_{\text{Na}^+ \text{ hydrated}} = 167 \text{ g/mol}$. Accordingly, $m_{\text{Na}^+ \text{ hydrated}} = (1/2\sqrt{3})(A_e/R^2)(M_{\text{Na}^+ \text{ hydrated}}/N_A) = 15.7 \text{ ng}$. The mass of the structured water (icelike) layer covering the electrode is estimated by determining the mass of an hcp layer of water multiplied by the ratio between the ice and water densities: $m_{\text{structured water}} \approx 12.3 \times 0.93 \text{ ng} = 11.4 \text{ ng}$. Introducing these estimates into eq 13 gives $\Delta m_{\text{total}}^{\text{expected}} = 45.7 \text{ ng}$. The good agreement between this estimate and the measured total mass change ($\Delta m_{\text{total}} = 45.5 \text{ ng}$) gives support to the assumed structure of the film formed on the electrode.

Discussion of the Open Circuit Potential Measurements

The measured potential curve shown in Figure 1 describes the film formation process from an electrochemical point of view. During step A–B no potential change is observed. This indicates that no net charge resulted from the DS^- adsorption on the electrode surface, prior to compact island nucleation. This can be explained by taking into account the electrical contribution of the counterions already present in the interface region. During step B–C, the potential increases to the peak value of about 21 mV, which corresponds to the growth of the compact submonolayer islands till their coalescence. In this step, the fast surface diffusion of DS^- molecules to the islands determines the negative charging of the aggregates. The much slower positive charging due to the hydrated counterions diffusing from the bulk accounts for the nonlinearity of the potential curve. In step C–D the continuous decrease of the potential corresponds to the growth of the compact negatively charged DS^- monolayer being covered with hydrated Na^+ ions arriving from the bulk. The adsorption of dodecyl sulfate leads to a shift of the open circuit potential toward more positive potentials, consistent with the negative charge of the sulfate group. In addition, the electrical charge balancing due to the hydrated cations in excess in the vicinity of the adsorbed DS^- layer accounts for the small potential shift observed experimentally.

On the other hand, the potential curve shape shown in Figure 2 describes a much faster dynamics of film formation than that shown in Figure 1. The fast negative charging of the electrode surface induces an ionic current from the bulk, which causes the potential drop, step B'–C'. The decrease of the negative charging rate causes the potential to increase again, steps C'–D' and D'–E'. A detailed analysis of the fast dynamics of SDS adsorption is out of the scope of this paper and will be investigated in future work.

Langmuir, Vol. 23, No. 8, 2007 4387

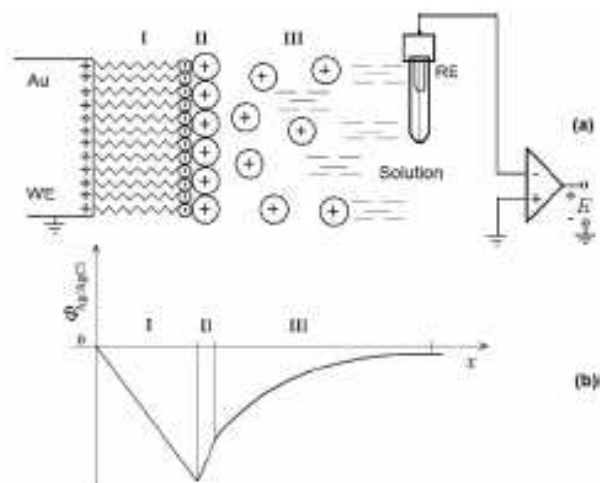


Figure 5. (a) Diagram of the adsorbed DS^- compact monolayer and interface structure and (b) corresponding electrical potential values, Φ , vs Ag/AgCl at distances x from the electrode. The open circuit potential measured, E , was the difference between the working electrode (WE) potential and the reference electrode (RE) potential, $E = -\Phi_{\text{Ag/AgCl}}$.

Finally, let us discuss briefly the electrical features of the film formed on the electrode in light of its structure as inferred from the mass measurements. Figure 5a shows schematically the gold electrode surface covered with the DS^- compact monolayer (region I). Two other regions can be distinguished: an adsorbed film of hydrated sodium ions rigidly attached to the modified electrode (region II) and a diffuse layer of hydrated sodium ions in excess extending to the bulk of the solution (region III). As seen in Figure 5b, the high potential drop developed in region I is almost compensated in regions II and III.

Final Comments

Thanks to the high sensitivity of the QCM sensor, it was possible to monitor the gold/water interface by the addition of SDS (final solution concentration lower than the cmc) without the interference of extraneous anions or cations. The QCM and the open circuit potential measurement allowed the monitoring of mass and potential changes caused only by the surfactant at the interface.

Other authors have also investigated the adsorption of surfactants on metals but under conditions distinct from those considered in our work. They have used concentrations higher than the cmc^{7,9} and/or supporting electrolytes.^{8,10,12,13} In particular, Retter et al.^{12,13} measured the long-term capacity–time dependence of SDS adsorption at the mercury–electrolyte interface for various supporting electrolytes and temperatures. They assumed very rapid formation of a surfactant condensed film (perpendicularly adsorbed surfactant molecules) followed by much slower (time scales similar to those in the present work) surface micelle formation. Except for time scale similarity, the observed processes were quite distinct from those observed in our experiments.

Conclusions

The analysis of the experimental results allowed us to model the process dynamics of SDS adsorption on gold surfaces in aqueous medium at concentrations lower than the cmc. Our model explains the QCM frequency changes and the simultaneous

4388 *Langmuir*, Vol. 23, No. 8, 2007

Soares et al.

potential variation measurements after the SDS additions. It suggests the importance of surface diffusion as a growth mechanism during most of the film formation. It also helps our understanding of the monolayer structure.

Acknowledgment. We thank FAPESP (Grant 03/12529-4), SAE/UNICAMP, and Alfa Project PETRAII (Grant ALFA_II-0343-FA-FCD-FI) for financial support.

LA063508+

Apêndice F

Artigo NaCl - Revista ChemPhysChem (aceito para publicação)

ARTICLES

DOI: 10.1002/cphc.200((will be filled in by the editorial staff))

*Physical properties of water near a gold surface. A nanorheological analysis.*Soares, D.M.*^[a], Tenan, M.A.^[a], Gomide, A.B.^[a], and Gomes, W.E.^[a]*This work is dedicated to the memory of Professor Konrad G. Weil, a great electrochemist and also one of the pioneers in the use and applications of the quartz crystal microbalance.*

Water at room temperature is not simply a medium to which uniform properties can always be assumed. Water close to solid hydrophobic or hydrophilic surfaces has elasticity. This was measured by the quartz crystal microbalance, QCM, resonant frequency and resistance monitoring. Small additions of salt were shown to modify this

elasticity. Furthermore, near the hydrophobic QCM gold electrode undersaturated aqueous NaCl solutions presented a high concentration of ion pairs, confirmed by atomic force microscopy, AFM, through force vs. distance measurements

Keywords: quartz crystal microbalance, QCM, nanorheology, hydrophobic and hydrophilic surfaces, physical properties of aqueous solutions.

Introduction

The behavior of water at interfaces is strongly dependent on the hydrophobic/hydrophilic nature of the contacting surface. The difference in the ability to optimize hydrogen bonding between the water molecules at the solid/liquid interface and the adjacent bulk liquid will affect the structure of interfacial water and hence its static and dynamic properties, as reflected in its density, viscosity and dielectric constant. These considerations give rise to the expectation that liquid water in contact with a solid surface has a different structure than bulk water and that in the extreme it may be “ice like” or “vapor like” [1-6].

Aqueous salt solutions permeate the hydrophobic/hydrophilic domains of proteins and living tissues. It is known that salt changes the properties of bulk water causing changes of its vaporization, freezing temperatures, etc. The possible changes of the physical properties of salted water close to hydrophobic/hydrophilic surfaces are an important subject for biological studies as well as for nanoengineering of structures in aqueous medium.

Bulk measurements of water properties are easily measured and available in the literature [7]. However, a direct measurement of the structure

and density of water at a solid/liquid interface is not trivial. Experimental results giving indirect information on interfacial water properties were reviewed by Israelachvili [8, 9], and Vogler [10]. Experiments by vibrational sum frequency generation, SFG, can only probe water molecules adsorbed onto the surfaces [1]. Those in adjacent water layers cannot be observed. The range of this structural transition region between adsorbed, preferentially oriented water molecules and those in the bulk remains elusive.

Water at a solid/liquid interface was assumed as a viscous fluid in the literature. This was especially done for researching with the quartz crystal microbalance, QCM, an acoustic wave sensor device responsive to changes of the physical properties of a contacting medium (see, for example, [11-15]).

In the present paper we used the QCM to infer about the physical properties of the contacting water, assuming that it is a semi-infinite layer of a fluid contacting either a hydrophobic gold surface or a functionalized hydrophilic surface. Our objective with the simple analysis developed below is just to offer evidence of the viscoelastic behavior of water. Even though it is not possible to get information about film thickness, the simplified analysis also addresses to an interesting point, namely, the effect on salt composition caused by water structure changes near a surface.

A more complex analysis corresponding to a viscoelastic aqueous layer in series with a semi-infinite viscous aqueous layer, from which some film properties (thickness, composition) can

[a] Laboratory of Nanostructures and Interfaces, Institute of Physics, University of Campinas – UNICAMP, C.P. 6165, 13083-970, Campinas, SP, Brazil.

be inferred, will be the subject of a forthcoming paper

The analysis in this paper leads to results corroborated by probing water in contact with hydrophobic and hydrophilic surfaces using aqueous NaCl solutions at different concentrations.

We could infer a water-salt aggregates/film formation on the hydrophobic QCM gold electrode surface associated with a change of the viscoelastic response of the contacting solution when compared with pure water. This is compatible with the possible partial disruption of hydrogen bonds between water structures involving salt ion pairs, close to the electrode surface. With the hydrophilic functionalized QCM gold electrode, only viscoelastic responses of the contacting water not related to ion pair formation were detected.

The observed results show that water close to solid/liquid surfaces is different from bulk water in the sense that it is structured, presenting a shear storage modulus different from zero, contrarily to the usual assumption. They also suggest that these structures are different for hydrophobic and for hydrophilic surfaces, and are salt concentration dependent.

A complementary experiment using atomic force microscopy, AFM, tip approximation technique confirmed the existence of the salt aggregates on the electrode for hydrophobic surfaces like Au, TEFLON and Si. On the other hand hydrophilic surfaces like mica did not present water-salt aggregate/film formation.

Those findings should have a great impact in our present knowledge of solid/aqueous interfaces.

Theory

The QCM comprises a thin AT-cut piezoelectric quartz crystal disk sandwiched between two metal electrodes. A driver circuit establishes an alternating electric field between them [13, 16]. A watertight setup assures that, when the QCM is immersed in a liquid, only one crystal face (sensing face) is exposed to the probing liquid medium. This electrode surface should behave as an ideal shear plane. The QCM electrode small shear oscillatory movements (amplitudes of about 1nm [17]) allow the measurements of the inertial and dissipative forces actuating in the contacting liquid and assure

minimal interference on the molecular movements in the region.

The experimental values obtained with the QCM are the resonant frequency, f , and the electrical resonant resistance, R . They are related to the electrical impedance of the crystal, Z_e , which is the ratio between the complex amplitudes of potential applied to the crystal electrodes and the resulting electrical current. On the other hand, Z_e , is related to the mechanical impedance, Z_m , of the oscillator through its piezoelectric properties, $Z_e = Z_m/k^2$, where k is an electromechanical constant [13]. The mechanical impedance, Z_m , is the ratio between the complex amplitudes of the shear force at the electrode surface and its corresponding velocity. If one crystal face (sensing face) makes contact with a probing medium there is an increase of the shear force at this face. Since the crystal properties are constant, any observed change $\Delta Z_e = \Delta Z_m/k^2$ should be related to the medium properties.

For a contacting medium consisting of a semi-infinite fluid, the forces opposing to the shear oscillations of the electrode surface are due to (i) the friction in the fluid, (ii) the acceleration of the fluid mass dragged by the electrode, and (iii) the acceleration of any rigid film mass coupled to the electrode surface. The sum of those forces is the shear force change. The corresponding mechanical impedance change of the oscillator is given by real and imaginary terms:

$$\Delta Z_m = r + j\omega m \quad (1)$$

In equation 1 the real part is the friction r . The imaginary part is the product of the angular frequency $\omega = 2\pi f$ with any mass coupled or dragged by the electrode, m , and $j = \sqrt{-1}$. The mass value is transduced by the resonant frequency change of the crystal oscillator Δf which is the difference between the frequency f of the loaded crystal (crystal contacting a probing medium) minus the frequency f_0 of the unloaded resonator:

$$m = S\Delta f \quad (2),$$

where S is the crystal sensitivity. On the other hand, friction is transduced by the resonant resistance, equation 3:

$$\Delta R = \frac{r}{k^2} \quad (3)$$

where ΔR is the difference between the R value of the loaded crystal minus the R_0 value of the unloaded crystal. Typical values are $R_0 \cong 10 \Omega$ and $f_0 \cong 5.00$ MHz.

The values R and f define a point $Z(R, f)$ in the f versus R plane as shown in Figure 1. The exact values depend on the QCM set-up, on the rigidity of the o'ring used to get a watertight crystal, on the applied pressure to hold the o'ring, etc. After mounting the system, R_0 and f_0 values remain fixed.

For a semi-infinite fluid, the ratio between the shear stress and the fluid velocity at the surface is the characteristic impedance of the fluid, z_{Fluid} [16]. The relation between ΔZ_m and z_{Fluid} is given by equation 4:

$$\Delta Z_m = z_{Fluid} A = \sqrt{\rho G} A \quad (4),$$

where A is the active electrode area, ρ is the fluid density and G the complex shear modulus of the fluid,

$$G = G' + jG'' \quad (5)$$

The shear storage modulus, G' , is a measure of the mechanical energy stored and recovered in each cycle of the periodic deformation. The shear loss modulus, $G'' = \omega\eta$, where η is the viscosity, indicates the mechanical energy lost in each cycle. If a fluid is structureless it will have $G' = 0$. Typical G' values for a polymer in the glassy state are $G' \gg 1$ GPa with $G' \gg G''$, in the rubbery state $G' \gg 1$ MPa, with $G' > G''$, and in the transition range $G' \cong G''$ [15]. For liquid water in contact with the surface electrode of a 5 MHz QCM, $G'' \cong 30$ kPa.

In the following analysis it is assumed that $G' \ll G''$. Substituting equation 5 into equation 4 with the assumption that $\frac{G'}{\omega\eta} \ll 1$ gives:

$$\Delta Z_m \cong e^{j\pi/4} x A + e^{-j\pi/4} \frac{\rho G'}{2x} A \quad (6)$$

where,

$$x = \sqrt{\omega\rho\eta} \quad (7).$$

Comparing the real and imaginary parts of equations 1 and 6, and taking into account equations 2 and 3 we get

$$\Delta R = \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{A}{k^2} \left(x + \frac{\rho G'}{2x} \right) \quad (8)$$

$$\Delta f = \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{A}{\omega S} \left(x - \frac{\rho G'}{2x} \right) \quad (9)$$

The semi-infinite fluid is represented in the f versus R plane as the point $Z(R, f)$ in figure 1.

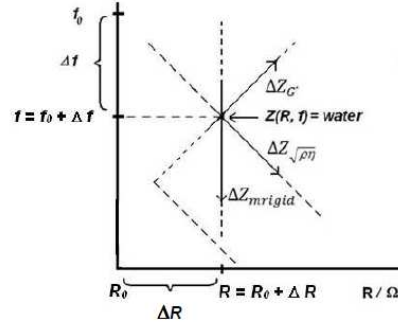


Figure 1 – f versus R plane.

Going one step further we add a small quantity of a solute to the fluid to cause a small change, ΔZ , due to the properties of the solution. This addition is represented by equation 10 at $Z(R, f)$:

$$\Delta Z = \Delta(\Delta R) + j \Delta(\Delta f) \quad (10)$$

The ΔZ change can be represented by a combination of changes in the three directions shown in figure 1. The following cases should be considered:

Case (a): If the fluid is Newtonian, changes of the properties of the fluid solution, ρ and η , represented by $\Delta Z_{\sqrt{\rho\eta}}$ lead to changes of ΔR and Δf given by the derivatives of equations 8 and 9 with respect to x , with $G' = 0$:

$$\Delta(\Delta R) = \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{A}{k^2} \Delta x \quad (11)$$

$$\Delta(\Delta f) = \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{A}{\omega S} \Delta x \quad (12)$$

Any sequence of points $Z(R, f)$ of known Newtonian fluids define a Newtonian line, indicated by the vector $\Delta Z = \Delta Z_{\sqrt{\rho\eta}}$, see figure 1. The ratio between equations 12 and 11 gives the line slope, a , which can be used to calibrate the QCM and to estimate k^2 :

$$a = \frac{\Delta(\Delta f)}{\Delta(\Delta R)} = \frac{k^2}{\omega S} \quad (13)$$

Case (b): If the fluid presents some structure, $G' \neq 0$, the added solutes can cause Δx and $\Delta G'$ changes. Considering the assumption that $G' \ll \omega\eta$, it follows from equations 8 and 9 that:

$$\Delta(\Delta R) \cong \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{A}{k^2} (\Delta x + \frac{\rho}{2x} \Delta G') \quad (14)$$

$$\Delta(\Delta f) \cong \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{A}{\omega S} (\Delta x - \frac{\rho}{2x} \Delta G') \quad (15)$$

For small solute additions such that, $\Delta x \ll \frac{\rho}{2x} |\Delta G'|$, equations 14 and 15 reduce to:

$$\Delta(\Delta R) \cong \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{A}{k^2} \frac{\rho}{x} \Delta G' \quad (16)$$

$$\Delta(\Delta f) \cong -\frac{\sqrt{2}}{4} \frac{A}{\omega S} \frac{\rho}{x} \Delta G' \quad (17)$$

Differently from case (a), $\Delta G'$ changes imply that resistance and frequency changes have the same sign. A G' line can be drawn from water (reference point) to increasing values of G' as shown in figure 1. The resulting $\Delta Z = \Delta Z_{G'}$ is a vector indicated by the arrow on the characteristic G' -line which slope is given by $-a$:

$$\frac{\Delta(\Delta f)}{\Delta(\Delta R)} = -\frac{k^2}{\omega S} = -a \quad (18)$$

In the special case that the solute additions lead to a decrease of G' , $Z(R,f)$ moves along the negative direction of G' line. Increasing values of the solute concentration eventually causes $\Delta x \gg \frac{\rho}{2x} \Delta G'$ and equations 14 and 15 reduce to equations 11 and 12 for Newtonian fluids. Thus the resulting ΔZ will be a vector in a direction parallel to the Newtonian line.

Case (c): If the solutes cause only a thin rigid film formation on the electrode contacting the semi-infinite medium, the resonant frequency will change according to equation 2 without resistance changes [18].

$$\Delta(\Delta R) = 0 \quad (19)$$

$$\Delta(\Delta f) = \frac{m_{\text{rigid}}}{S} \quad (20)$$

In the following, we apply the theory developed in this section to analyze the values of the parameters R and f obtained from the QCM immersed in water and in aqueous salt solutions.

Results and Discussion

We first considered the clean gold electrode surface of the QCM in contact with pure water. The electrode surface smoothness was quantified by the measurement of the average surface roughness, using the AFM tip. An average roughness, R_a , of 2nm over a surface scan of $2\mu\text{m}$ was found. For the small features found, the surface behaves as an ideal smooth surface for a decay length of about $0.24\mu\text{m}$ in the liquid [19]. The measured open circuit potential of the QCM polycrystalline gold electrode was close to the potential of zero charge (0.0V vs. SHE) [20]. At these potential values the water dipoles do not show any preferential orientation, and the gold surface can be looked as “hydrophobic” as shown



Figure 2 – Water droplets on gold surface (a), and on 3-mercaptopropionic acid (3-MPA) functionalized gold surface (b).

in figure 2 - a. On the other hand, covering the electrode with a monolayer of 3-mercaptopropionic acid, 3-MPA, turned the gold surface into a hydrophilic functionalized surface, figure 2 - b.

For practical purposes, the contact angle indicates the hydrophobic/hydrophilic state of the surface. If the contact angle is greater than 90° , the liquid is said not to wet the substrate. If the contact angle is close to zero, the liquid wets the surface [21]. The QCM gold electrode presented an angle close to 90° , therefore, it is much more hydrophobic than the 3-MPA functionalized gold electrode which presented an angle close to zero.

We started the experiment by measuring the frequency and resistance changes caused by immersing the “hydrophobic” QCM gold surface, previously exposed to air, into different beakers

with water and aqueous salt solutions. The f and R values were taken after the stabilization of the QCM response in each solution. A representative example of the R and f dependence on time by immersing the QCM, in pure water and then in the salt solution, is shown in Figure 3 for a 200 mM NaCl concentration. As shown in the figure, the immersion in the salt solution caused unexpected negative frequency and resistance jumps.

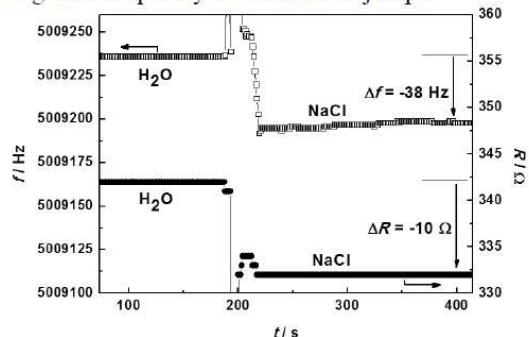


Figure 3 – f and R dependence on time by immersing the QCM, in pure water and then in a 200 mM NaCl solution. Hydrophobic gold surface.

This result and those for other salt concentrations are indicated in figure 4. The sequence of points, 1 to 8, indicates the increasing order of salt solution concentrations. Point 1 gives the frequency and resistance reference values for water at 25°C. For the small concentrations, up to point 4, 20 mM, a fast f and R decrease with concentration increase is noticed. On the other hand, for higher concentrations, f and R are out of phase, i.e. f decreased whereas R increased, the changes being less sensitive to the salt concentration changes.

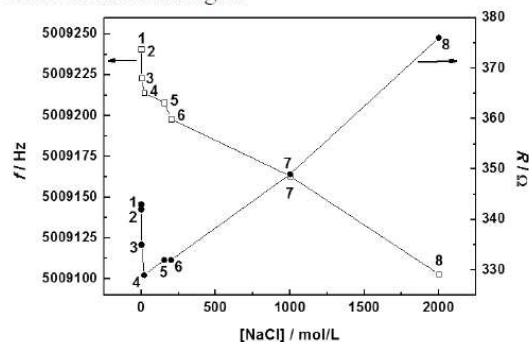


Figure 4 – Frequency and resistance versus concentration values of diverse NaCl aqueous solutions. Hydrophobic gold surface. 1-H₂O, 2-0.2mM, 3-2mM, 4-20mM, 5-154mM, 6-200mM, 7-1000mM, 8-2000mM.

The measured values were not in agreement with the expected f and R changes calculated by equations 11 and 12, case (a) in the theory section. Following the usual interpretation of the QCM response, the expected changes of f and R would be only due to $\sqrt{\rho\eta}$ changes [14, 22] since ρ and η are increasing functions of the solute concentration as measured and tabulated in reference [23]. Therefore, a new way to look at the phenomenon is necessary, since only changes of ρ and η cannot explain the observed results.

These considerations point to the expectation that liquid water in contact with a solid surface has a different structure than bulk water. The assumption that a solid surface causes structural changes in the vicinal water will be analyzed in the light of the ideas developed in the theory section.

A different view of the measured results is obtained by the use of the f versus R plane to represent the water fluid, $Z_w(R, f)$, and the changes, ΔZ caused by the addition of solute. The values of f and R in figure 4 are plotted in the f versus R plane shown in Figure 5 - a. The experimental points S1, S2 and S3 corresponding to different sucrose solutions were also added to the figure. They are observed to cause only changes of the properties of the fluid solution, ρ and η , represented by $\Delta Z_{\sqrt{\rho\eta}}$ in the figure [24]. The three sucrose solution points together with point 1, water, define the dashed “Newtonian” line which slope, a , is given by equation 13.

The dashed G' line, also added to the figure, is defined by point 1, taken as reference, and slope $-a$ (see equation 18). Any small change, ΔZ , due to a change in $\sqrt{\rho\eta}$, or in G' or in m , occurs in a direction corresponding to the $\Delta Z_{\sqrt{\rho\eta}}$, $\Delta Z_{G'}$ and ΔZ_m axes drawn from point 1.

In figure 5-a, the sequence of points 1 to 8 indicates the dependence of $Z(R, f)$ on the salt concentration. The resulting $Z(R, f)$ moves in the $-\Delta Z_{G'}$ axis direction, being very sensitive to the salt concentration increase, up to point 4. These displacements of $Z(R, f)$ in the G' axis correspond to in-phase changes of f and R shown in figure 4. Beyond point 4 in figure 5-a, $Z(R, f)$ starts to follow a line parallel to the “Newtonian” line in the $+\Delta Z_{\sqrt{\rho\eta}}$ direction.

This behavior was described as case (b) in the theory section. It is compatible with the

assumption that the contacting water responds to the shear motions of minute amplitude as a non Newtonian fluid with $G' \neq 0$. The shear storage modulus diminishes as the salt concentration increases and eventually stops varying at a given concentration. For higher concentrations, $\sqrt{\rho\eta}$ changes become important in determining changes of Δf and ΔR , cf. equations 14 and 15.

The same experiment was done with the hydrophilic 3-MPA functionalized QCM electrode. The results for f and R are shown in figure 5 - b.

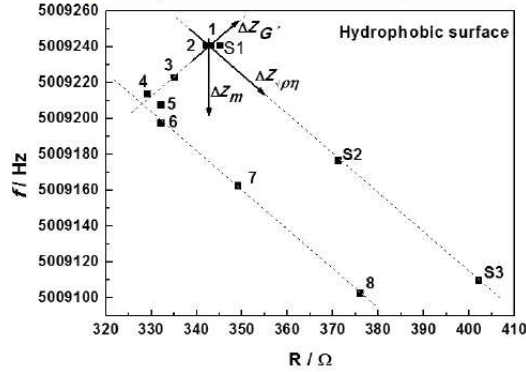


Figure 5-a – Frequency versus resistance points for water and diverse aqueous NaCl solutions: 1- H_2O , 2-0.2mM, 3-2mM, 4-20mM, 5-154mM, 6-200mM, 7-1000mM, 8-2000mM. Additional points (aqueous sucrose solutions): S1-2mM, S2-149mM, and S3- 303mM.

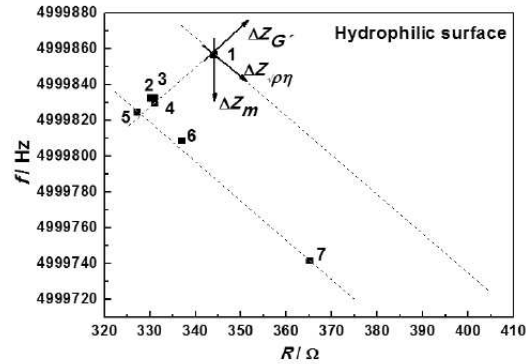


Figure 5-b – Frequency versus resistance points for water and diverse aqueous NaCl solutions: 1- H_2O , 2-50mM, 3-100mM, 4-200mM, 5-400mM, 6-1000mM, 7-2000mM.

The “Newtonian” dashed line is defined by point 1, water, with a slope taken from the sucrose solutions points, figure 5 - a. The dashed G' line was drawn as in figure 5 - a. The resulting salt solution points 2 to 5 are on the decreasing G' line

direction. Points 2, 3, and 4 practically present the same G' value. The salt solution points 5, 6 and 7 are on the dashed line parallel to the “Newtonian” line, figure 5 - b. The resulting point $Z(R, f)$, moves in the f versus R plane in a similar way as it moved in the case of the hydrophobic surface.

Both figures show that addition of small quantities of NaCl to water causes a small change, ΔZ , which does not follow the Newtonian direction. Besides that, the point on the G' axis for which $\Delta G'$ attains its maximum value corresponds to quite different solute concentrations, depending on the nature of the surfaces. For the hydrophobic surface it occurs around 20 mM (point 4, figure 5-a) and for the hydrophilic surface, around 400 mM (point-5, figure 5-b).

For both cases analyzed it seems that water near to the surfaces does present some structure. On the other hand, ions structure water in a process called ion hydration: due to the strong water molecule dipole the ions added are surrounded by a sheath of water molecules. Therefore the ionic solutes should compete with the surface for the water molecules in determining the overall water structure and its response to the QCM surface motions.

A maximum decrease of $\Delta G' \cong -2900$ Pa, caused by the salt additions, was obtained for both surfaces by using the corresponding frequency or resistance shifts observed in figures 5-a or 5-b and by substituting them in equations 16 or 17. At the point where $\Delta G'$ is maximum no more G' changes occur. For higher salt concentrations the $Z(R, f)$ position moves only due to $\sqrt{\rho\eta}$ changes. From equations 14 or 15, this occurs when the magnitudes of the terms in the brackets are equal:

$$\Delta x \cong \frac{\rho}{2x} |\Delta G'| \quad (21).$$

Using equation 21, and $\Delta G' \cong -2900$ Pa, a value of $\Delta x = \sqrt{\omega} (\sqrt{\rho\eta}_{\text{solution}} - \sqrt{\rho\eta}_{\text{water}}) \cong 274.5 \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ is found. Assuming that for water, ρ and η values are, on the average, close to the bulk ones, $\sqrt{\rho\eta}_{\text{water}} \cong 0.942174$ [23]. Hence we get $\sqrt{\rho\eta}_{\text{solution}} \cong 0.991060$ which corresponds to a salt concentration of 750 mM. This value should be compared with the concentration values of the solutions used in the experiment. The salt concentrations were about 20mM and 400mM for

the hydrophobic and hydrophilic surfaces, respectively.

The result of 750mM concentration is satisfactory only for the hydrophilic surface since the experimental values for $\Delta G'_{max}$ were between 400mM and 1000mM. On the other hand, for the hydrophobic surface, the 20 mM salt solution alone cannot cause the Δx change.

The observed $\sqrt{\rho\eta}_{solution}$ value for the 20 mM salt solution at the hydrophobic gold surface indicates a more complex situation where hydrophobicity should play a fundamental role.

For plane hydrophobic surfaces water density is predicted to be close to zero at the surface, increasing smoothly with increasing distance from the surface, attaining 90% of the bulk value at about 1.8 nm [2]. The reduction of H-bond exchange possibilities of water molecules at the hydrophobic interface diminishes considerably the dielectric susceptibility up to an order of magnitude [25]. Therefore, water structured by the hydrophobic surface enhances the effective forces between charged groups causing a possible (partial) association of oppositely charged ions in electrolyte solutions to form a distinct chemical species called ion pair [26, 27]. The increased concentration of NaCl ion pairs in the interfacial region contributes significantly to the increase of the $\sqrt{\rho\eta}_{solution}$ value. To test this hypothesis, we did AFM force versus distance measurements for hydrophobic and hydrophilic surfaces in the presence of water and salt solutions. Figure 6 shows the force versus distance curves for the gold hydrophobic electrode. By moving the tip from solution, where force was assumed zero, to the surface, pressing it against the substrate, and then back, pulling it out, we got the curves shown in the figure. The curve for water was used as reference.

At large distances between tip and substrate, 400nm, the force is constant and is used as reference. The slope of after contact curve measures the surface stiffness [27]. For the 100 mM, 400 mM and 1000 mM salt solutions the correspondent slopes were 34.53 mN/m, 28.19 mN/m and 33.2 mN/m, respectively, revealing the presence of a film with stiffness greater than the stiffness of 21.4 mN/m found for the gold surface in water. The tip adhered strongly to the substrate for all samples immersed in salt solutions. The forces necessary to pull out the tip from the substrate were about 2 nN, 1.3 nN and

1.5 nN for the 100 mM, 400 mM and 1000 mM, respectively. The adherence observed for water was much smaller, about 0.2 nN.

The appearance of the surface stiffness and adherence force for the force versus distance measurements with salt solutions were compatible with the formation of a salt film on the hydrophobic gold substrate due to the tip pressing into the sample. NaCl ion pairs are expected to be formed at the hydrophobic surfaces of the gold electrode and of the hydrophobic tip (Si_3N_4). Pressing energy was given to the ion pairs confined between the surfaces to form a small salt region connecting tip to substrate. To pull out the tip from the substrate a “disrupting” force was necessary, see figure 6.

Force versus distance measurements were repeated for the hydrophilic mica surface immersed in water and in the same salt solution concentrations (data not shown). No significant changes in the slope of the force versus distance curve were found and no significant adherence force between the tip and the mica surface was observed.

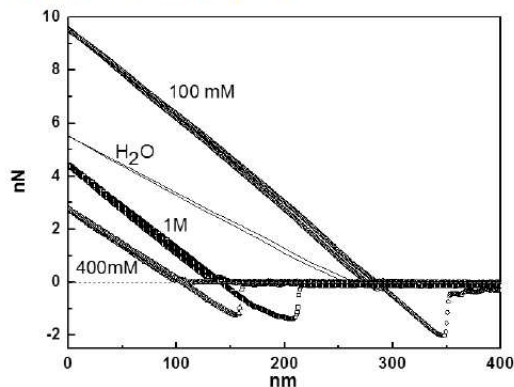


Figure 6 – Force versus distance curves for the hydrophobic gold electrode immersed in water and NaCl solutions at different concentrations.

Final Remarks

Although the analysis of the QCM technique in immersed systems is well known [12, 15], there is a need for understanding the behavior of the QCM in contact with salted solutions.

We used a simple model to show that water contacting surfaces does present some structure. The addition of ions should compete with the surface for the water molecules in determining the overall water structure and consequently its response to the QCM surface motions.

The model used here assumed that the distance from the electrode over which the structure effect operates extends beyond the acoustic shear wave decay length. Shear storage modulus, density and viscosity values characterizing this region should be different from the bulk ones. For the hydrophilic surface this seems to be the case, as shown by Pollack [29]. On the other hand, for hydrophobic surfaces the structured water region with viscoelastic properties can have a definite thickness. In this case, the measured values for shear storage modulus, density and viscosity are averages taken over the whole medium (viscoelastic film plus viscous bulk water). Those averages therefore are consequences of the viscoelastic behavior of water and its effect on salt composition near a surface.

Conclusion

Water close to the QCM gold surface behaves as a structured fluid, presenting a shear storage modulus different from zero, contrarily to the usual assumption of being a Newtonian fluid. The diminution of the local density and dielectric constant of the interfacial water at the hydrophobic surface cause the formation of NaCl ion pairs. The formation of a salt film on the gold electrode, even at low salt concentrations, due to pressing work of the tip against the ionic pairs confined between tip and substrate was observed. As a first approach, a theory for analyzing semi-infinite non-Newtonian fluids was developed and applied to understand some aspects of the near-surface aqueous media behavior in response to fast ($\sim \mu\text{s}$) and small amplitude ($\sim \text{nm}$) perturbations (shear waves) imposed by the active QCM gold surface.

Experimental Section

The NaCl aqueous solutions were prepared immediately before use. Milli-Q water and analytical grade chemicals (Merck) were used throughout. Sucrose solutions (P.A, Allkimia products) were prepared just before use. The QCM sensor used was a Stanford Research QCM200, 5 MHz quartz polished quartz crystal, with parallel capacity compensation, C_p , and automatic R measurement with an active area for gravimetric measurements of 0.30 cm^2 and sensitivity $S = -5.30 \text{ ng/Hz}$.

Functionalization of the QCM gold electrode surface: A 3-mercaptopropionic acid (3-MPA) monolayer on the gold substrate was prepared by immersing the gold disk working electrode in 5 mL of ethanol containing 0.005 mol L^{-1} 3-MPA for at least 15 min as described in reference [30].

The experiment was done by keeping the QCM set in a support and by alternately immersing it in beakers with water and with the analyzed solution. The dependence on time of the changes of the resonant frequency and resonant resistance were monitored.

In an independent experiment, we used the TopoMetrix TMX 2000 commercial atomic force microscope, AFM, to do force versus distance measurements on gold, Si and Mica substrate. A general purpose cantilever, 0.03 N/m with sharpened pyramidal tip of silicon nitride, Si_3N_4 , was used.

All measurements were done at the temperature of 25°C . At this temperature density and viscosity of water are, respectively, $\rho = 0.99707 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, $\eta = 0.8903 \text{ mPa s}$ [23].

Acknowledgements

The authors thank Professor C. A. Bertran for helpful discussions. The authors are also grateful to L. O. Bonugli for technical assistance, to CAPES/PROEX, to CNPq for funding through Grant No. 135429/2007-2, and to FAPESP for the financial support through Grant No. 03/12529-4.

- [1]- D. Schwendel, T. Hayashi, R. Dahint, A. Pertsin, M. Grunze, R. Steitz, F. Schreiber, *Langmuir*, **2003**, 219, 2284.
- [2]- K. Lum, D. Chandler, J.D. Weeks, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 4570.
- [3]- D.M. Huang, D. Chandler, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 2047.
- [4]- D. Chandler, *Nature*, **2002**, 417.
- [5]- M. Mezger, S. Schöder, H. Reichert, H. Schröder, J. Okasinski, V. Honkimäki, J. Ralston, J. Bilgram, R. Roth, H. Dosh, *The Journal of Chemical Physics*, **2008**, 128, 244705.
- [6]- E. Choi, Y. Yoon, S. Lee, H. Kang, *PRL*, **1995**, 95, 085701.
- [7]- *Handbook of Chemistry and Physics*, (Ed. D.R. Lide), 78th Ed., **1997**, pp. 6.3-6.5, 6.194.
- [8]- J. Israelachvili, M.H. Wennerstro, *Nature*, **1996**, 379, 219.
- [9]- J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*; Academic Press: London, **1992**.

- [10]- E.A. Vogler, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1998**, 74, 69.
- [11]- K. Doblhofer, K. G. Weil, *Bunsen-Magazin*, **2007**, 9, 162.
- [12]- V. E. Granstaff, S. J. Martin, *J. Appl. Phys.*, **1994**, 3, 75.
- [13]- D.M. Soares, M.A. Tenan, S. Wasle, *Electrochim. Acta*, **1998**, 44, 263.
- [14]- K. Kanazawa, J.G. Gordon II, *Anal. Chim. Acta*, **1985**, 99, 175.
- [15]- R. Lucklum, D.M. Soares, K. Kanazawa in *Piezoelectric Transducers and Applications*, (Ed. A. Arnaud), Springer Verlag 2nd Ed., **2008**, pp. 63-96.
- [16]- R. Lucklum, D. Soares in *Piezoelectric Transducers and Applications*, Springer Verlag 2nd Ed., (Ed. A. Arnaud), **2008**, pp.205-221.
- [17]- F. Eggers, Th. Funck, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **1987**, 20, 523.
- [18]- M.A. Tenan, D.M. Soares, C. A. Bertran, *Langmuir*, **2000**, 16, 9970.
- [19]- S. J. Martin, V. E. Granstaff, G. C. Frye, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 2272.
- [20]- W. Kautek, M. Sahre, D.M. Soares, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 667.
- [21]- A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, **1990**, 386.
- [22]- H. Muramatsu, E. Tamiya, I. Karube, *Anal. Chem.*, **1988**, 60, 2142.
- [23]- Zhang Hai-Lang, Han Shi-Jun, *J. Chem. Eng. Data*, **1996**, 41, 516.
- [24]- E.J. Calvo, C. Danilowicz, R. Etchenique, *J. Chem. Soc. Faraday, Trans.*, **1995**, 91, 4083.
- [25]- F. Despa, A. Fernández, R. S. Berry, *PRL*, **2004**, 93, 228104.
- [26]- Y. Marcus, G. Hefter, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4585.
- [27]- C. V. Krishnan, M. Garnett, B. Chu, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2007**, 2.
- [28]- O. Teschke, G. Ceotto, E.F. de Souza, *Physical Review E*, **2004**, 64, 011605.
- [29]- J. Zheng, W. Chin, E. Khijniak, E. Khijniak Jr., G.H. Pollack, *Advances in Colloid and Interface Sciences*, **2006**, 127, 19.
- [30]- W. Sanders, M.R. Anderson, *Langmuir*, **2008**, 24, 12766.

Referências Bibliográficas

- [1] F. Evans and H. Wennerström. *The Colloidal Domain, Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*. John Wiley, New York, first edition, 1994. [1](#), [2](#), [8](#), [24](#), [25](#), [28](#), [75](#)
- [2] Charles Tanford. *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*. John Wiley & Sons, New York, 2 edition, 1980. [1](#), [6](#), [8](#)
- [3] Drew Myers. *Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Applications*. Wiley - VCH, New York, 2 edition. [1](#), [2](#), [8](#), [9](#), [48](#), [87](#)
- [4] David S. Goodsell. *Bionanotechnology: Lessons from nature*. Wiley-Liss, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004. [1](#)
- [5] J. Katsaras and T. Gutberlet (Eds.). *Lipid Bilayers: Structure and Interactions*. Springer-Verlag, Berlin, 2000. [1](#), [2](#)
- [6] A. Arnau (Ed.)Cap 4, R. Lucklum, D. Soares, and K. Kanazawa. *Piezoelectric Transducers and Applications*. Springer Verlag, Berlin, first edition, 2004. [1](#), [79](#)
- [7] A.W. Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley and Sons, New York, 1990. [2](#), [10](#), [38](#)
- [8] Christopher M. A. Brett and Ana Maria Oliveira Brett. *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. Oxford Science Publications, Oxford, 1994. [2](#), [3](#), [24](#)
- [9] Morton Rosoff. *Nano-Surface Chemistry*. Marcel Dekker, Inc., New York, 2002. [2](#), [16](#)
- [10] D. M. Soares, W. E. Gomes, and M. A. Tenan. *Langmuir*, 23:4383–4388, 2007. [2](#), [10](#)
- [11] W. Kautek, M. Sahre, and D.M. Soares. In-situ-monitoring of electrochemical double-layer structure changes at gold with a phase-controlled quartz microbalance. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 99(4):667–676, 1995. [3](#), [37](#)
- [12] D.M. Soares, M.A. Tenan, A.B. Gomide, and W.E. Gomes. Physical properties of water near a gold surface. a nanorheological analysis. *ChemPhysChem*, page in print, 2010. [3](#)
- [13] Peter Atkins and Loretta Jones. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Bookman, Porto Alegre, third edition, 2006. [3](#), [5](#)
- [14] C. M. O. Simões et al. *Farmacognosia: da planta ao medicamento*. Editora da UFSC/Editora da UFRGS, Florianópolis/Porto Alegre, 5 edition, 2004. [3](#)
- [15] David Freifelder and George M. Malacinski. *Essentials of Molecular Biology*. Jones and Bartlett, Boston, 2 edition, 1993. [5](#)

- [16] Paul C. Hiemenz. *Principles of colloids and surface chemistry*. Marcel Dekker Inc., New York, second edition, 1986. 5, 24, 27
- [17] Willie Alves Bueno. *Ligação de Hidrogênio*. McGraw-Hill do Brasil, São Paulo, first edition, 1978. 5
- [18] D. Chandler. *Nature*, 417:491, 2002. 6, 33
- [19] O. Teschke and E.F. de Souza. *Langmuir*, 18:6513, 2002. 8, 10
- [20] R.P. Richter, R. Bérat, and A. R. Brisson. *Langmuir*, 22:3497–3505, 2002. 8
- [21] S. Mann. *Nature*, 65:499, 1993. 8
- [22] M. Rawat, D. Singh, and S. Saraf. *Biol. Pharm. Bull.*, 29(9):1790–1798, 2009. 8
- [23] O. Kayser, A. Lemkel, and N. Hernández. *Current Pharmaceutical Biotechnology*, 6:3–5, 2005. 8
- [24] S. R. Schaffazick et al. *Quim. Nova*, (5):726–737, 2003. 8
- [25] U. Dahmen-Levison et al. *Ang. Chem. Int. Ed.*, 39:2775, 2000. 8
- [26] J. Dutta and H. Hofmann. *Self-Organization of Colloidal Nanoparticles*. In: *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. American Scientific Publishers, New York, 10 edition, 2003. 8
- [27] Sang-Woo Lee, Woo-Jin Chang, Rashid Bashir, and Yoon-Mo Koo. *Biotechnology and Bio-process Engineering*, 12(3):185–199, 2007. 8, 9
- [28] JN et al. *Nature*, 403:289, 2000. 8
- [29] S. Melis et al. *Chem. Eng. Sci.*, 55:3101, 2000. 8
- [30] Y. Levy and J.N. Onuchic. *Annu Rev Biophys Biomol Struct.*, 35:389, 2006. 8, 10
- [31] R. Nagarajan and E. Ruckenstein. Theory of surfactant self -assembly: A predictive molecular thermodynamic approach. *Langmuir*, 12:2934–2969, 1991. 8, 9
- [32] Vladimir P. Poliakov. *Introdução à Termodinâmica dos Materiais*. Editora UFPR, Curitiba, 2005. 8
- [33] K. Lum, D. Chandler, and J. D. Weeks. Hydrophobicity at small and large length scales. *J. Phys. Chem. B*, 103:4570–4577, 1999. 8, 9, 33, 42, 44
- [34] D. Schwendel, T. Hayashi, R. Dahint, A. Pertsin, M. Grunze, R. Steitz, and F. Schreiber. *Langmuir*, 19:2284, 2003. 9, 33
- [35] D.M. Huang and D. Chandler. *J. Phys. Chem. B*, 106:2047, 2002. 9
- [36] F. Despa, A. Fernández, and R. S. Berry. *PRL*, 93:228104, 2004. 9, 42, 44, 76
- [37] O. Teschke and E.F. de Souza. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids and Related Interdisciplinary Topics*, 68:31401–31410, 2003. 10

- [38] Philip Ball. *Life's Matrix: A Biography of Water*. University of California Press, Berkeley, 2001. [10](#)
- [39] P. Ball. Water - an enduring mystery. *Nature*, 452:291–292, 2008. [10](#)
- [40] P. Ball. Seeking the solution. *Nature*, 436:1084–1085, 2005. [10](#)
- [41] P. Ball. Water as an active constituent in cell biology. *Chemical Review*, 108(1):74–108, 2008. [10](#)
- [42] M.H. Wennerström J. Israelachvili. *Nature*, 379:219, 1996. [10](#), [33](#), [44](#)
- [43] F. Eggers and Th. Funck. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 20:523, 1987. [12](#)
- [44] Victoria Edwards Granstaff and Stephen J. Martin. Characterization of a thickness-shear mode quartz resonator with multiple nonpiezoelectric layers. *J. Appl. Phys.*, 75:1319–1329, 1994. [12](#), [14](#), [33](#)
- [45] D.M. Soares, M.A. Tenan, and S. Wasle. Determination of the electrochemical parameters of the electrochemical quartz crystal microbalance. *Electrochimica Acta*, 44:263–268, 1998. [12](#), [13](#), [14](#), [19](#), [33](#)
- [46] A. Arnau (Ed.) R. Lucklum and D. Soares. *Piezoelectric Transducers and Applications*. Springer Verlag, Berlin, second edition, 2008. [12](#), [14](#), [15](#), [34](#)
- [47] S. J. Martin, V. E. Granstaff, and G.C. Frye. *Anal. Chem.*, 63:2272, 1991. [14](#)
- [48] G. Binnig, C.F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56(9):930–934, 1986. [16](#)
- [49] R.F. Carvalhal, R.S. Freire, and L.T. Kubota. Polycrystalline gold electrodes: A comparative study of pretreatment procedures used for cleaning and thiol self-assembly monolayer formation. *Electroanalysis*, 17:1251–1259, 2005. [18](#)
- [50] I. Burgess, C. A. Jeffrey, X. Cai, G. Szymanski, Z. Galus, and J. Lipkowski. *Langmuir*, 15:2607, 1999. [23](#), [31](#)
- [51] R. H. Garrett and C. M. Ghosham. *Biochemistry*. Thomson Brooks/Cole, Belmont, CA, third edition. [25](#)
- [52] P. A. Thiel and T. E. Madey. *Surf. Sci. Rep.*, 7:211, 1987. [27](#), [29](#)
- [53] M. A. Tenan, D. M. Soares, and C. A. Bertran. *Langmuir*, 16:9970, 2000. [28](#)
- [54] S. Schreier et al. *Biochem. Et Biophys. Acta*, 1508:210, 2000. [29](#)
- [55] M. Jaschke, H. J. Butt, H. E. Gaub, and S. Manne. *Langmuir*, 13:1381, 1997. [31](#)
- [56] T. Wandlowski, M. Hromadova, and R. de Levie. *Langmuir*, 13:2766, 1997. [31](#)
- [57] V.; Szymanski G.; Lipkowski J. Burgess, I.; Zamlynny. *Langmuir*, 17:3355, 2001. [31](#)
- [58] U. Retter, M. Tchachnikova, and A. Avranas. *J. Colloid Interface Sci.*, 251:94, 2002. [31](#)
- [59] U. Retter and M. Tchachnikova. *J. Electroanal. Chem.*, 550-551:201, 2003. [31](#)

- [60] H. Reichert H. Schröder J. Okasinski V. Honkimäki J. Ralston J. Bilgram R. Roth H. Dosh M. Mezger, S. Schöder. *The Journal of Chemical Physics*, 128:244705, 2008. [33](#)
- [61] S. Lee H. Kang E. Choi, Y. Yoon. *PRL*, 95:085701, 1995. [33](#)
- [62] *Handbook of Chemistry and Physics*. 78 edition. [33](#)
- [63] J. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 1992. [33](#)
- [64] E.A. Vogler. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 74:69, 1998. [33](#)
- [65] K. G. Weil K. Doblhofer. *Bunsen-Magazin*, 9:9, 2007. [33](#)
- [66] K. Kanazawa and J.G. Gordon II. *Anal. Chim. Acta*, 99:175, 1985. [33](#), [40](#)
- [67] A. Arnau (Ed.)R. Lucklum and D. Soares. *Piezoelectric Transducers and Applications*. Springer Verlag, Berlin, second edition, 2008. [33](#), [37](#)
- [68] H. Muramatsu, E. Tamiya, and I. Karube. *Anal. Chem.*, 60:2142, 1988. [40](#)
- [69] Zhang Hai-Lang and Han Shi-Jun. *J. Chem. Eng. Data*, 41:516, 1996. [40](#), [42](#)
- [70] E.J. Calvo, C. Danilowicz, and R. Etchenique. *J. Chem. Soc. Faraday, Trans.*, 91:4083, 1995. [40](#)
- [71] J. Zheng, W. Chin, E. Khijniak, E. Khijniak Jr., and G.H. Pollack. *Advances in Colloid and Interface Sciences*, 127:19, 2006. [41](#)
- [72] Y. Marcus and Hefter G. *Chem. Rev.*, 106:4585, 2006. [42](#)
- [73] C. V. Krishnan, M. Garnett, and B. Chu. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2, 2007. [42](#)
- [74] O. Teschke, G. Ceotto, and E.F. de Souza. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids and Related Interdisciplinary Topics*, 64:011605, 2004. [42](#)
- [75] P.S.C. Prete', K. Gomes, S.V.P. Malheiros, N.C. Meirelles, and E. de Paula. Solubilization of human erythrocyte membranes by non-ionic surfactants of the polyoxyethylene alkyl ethers series. *Biophysical Chemistry*, 97:45–54, 2002. [45](#), [76](#)
- [76] A. Rodríguez, M. Muñoz, M. del M. Graciani, S. F. Chacón, and M. L. Moyá. Kinetic study in water-ethylene glycol cationic, zwitterionic, nonionic, and anionic micellar solutions. *Langmuir*, 20:9945–9952, 2004. [46](#)
- [77] D. A. W. Adair, J. R. Hicks, D. J. Jobe, and V. C. Reinsborough. Micellar aggregation numbers of short-chained ionic surfactants through viscosity measurements. *Aust. J. Chem.*, 36:1021–1025, 1983. [46](#)
- [78] H. Gharibi and A. A. Rafati. Electrochemical and kinetic studies of micellization of sodium tetradecyl sulfate in the presence of poly(vinylpyrrolidone). *Langmuir*, 14:2191–2196, 1998. [46](#)
- [79] O. Teschke and E.F. de Souza. *Appl. Phys. Lett.*, 82:1126, 2003. [62](#)
- [80] Richard Feynman. *The Feynman Lectures on Physics: Volume 1*, volume 1 of *The Feynman Lectures on Physics*. Addison-Wesley, Boston, 1963. [81](#)

Índice Remissivo

- AFM, [2](#)
 - afastamento, [67](#), [76](#)
 - aproximação, [62](#), [76](#)
 - Força versus Distância, [17](#)
 - procedimento de medida, [20](#)
 - resultados, [62](#), [76](#)
 - snap-in, [17](#)
 - snap-out, [17](#)
- agregados
 - de superfície, [2](#)
- amostras
 - preparação, [18](#)
- análise, [72](#)
- bionanotecnologia, [1](#)
- cmc, [2](#)
- Concentração Micelar Crítica, *veja* cmc
- Energia Livre de Gibbs, [8](#)
- força de van der Waals, [5](#)
- Helmholtz, [24](#)
- interface, [2](#)
- meio aquoso, [5](#)
- microbalança de cristal de quartzo
 - fundamentos, [11](#)
- microscopia de força atômica
 - fundamentos, [16](#)
- moléculas
 - anfifílicas, [1](#)
 - surfatantes, [8](#)
- OCP, [15](#)
 - análise, [76](#)
- QCM, [2](#)
- qcm
 - resultados, [48](#)
 - análise, [72](#)
- sistemas coloidais, [1](#)
- substrato
 - limpeza, [18](#)
- surfatantes, [1](#)
 - fundamentos, [8](#)
- viscoelasticidade
 - água, [3](#)