

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE QUÍMICA DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

REOLOGIA E ESTABILIDADE DE MICELAS GIGANTES

ALUNO: Thiago Heiji Ito

ORIENTADOR: Prof. Dr. Edvaldo Sabadini

CAMPINAS

FEVEREIRO DE 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

 Ito, Thiago Heiji. Reologia e estabilidade de micelas gigantes / Thiago Heiji Ito. -- Campinas, SP: [s.n], 2011.
 Orientador: Prof. Dr. Edvaldo Sabadini.
 Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
 1. Micelas gigantes. 2. Reologia. 3. Redução do atrito hidrodinâmico. I. Sabadini, Edvaldo. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Rheology and stability of worm-like micelles

Palavras-chaves em inglês: Worm-like micelles, Rheology, Drag reduction

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: Prof. Dr. Edvaldo Sabadini (orientador), Prof. Dr. René Alfonso Nome Silva (IQ-UNICAMP), Prof. Dr. Marcos Akira d'Ávila (FEM-UNICAMP)

Data de defesa: 21/02/2011

AGRADECIMENTOS

Meu trabalho de mestrado não teria sido completo se não fosse ajuda, dedicação, carinho, e acima de tudo, companheirismo e amizade de todos os que abaixo estão.

Primeiramente, a minha família. Minha mãe Marinês, meu pai Edison e minha irmã Thalita, que sem dúvidas são a base na qual me apoio todos os dias até então, para conseguir atingir meus objetivos de vida, me cercando de incentivos e carinho.

Meu orientador, o professor Edvaldo Sabadini. Pessoa a qual eu admiro desde a graduação, entre disciplinas que ministrou e pequenas conversas no laboratório na época de iniciação científica. Durante o desenvolvimento de meu mestrado, soube orientar e conduzir o projeto sabiamente, me passando os conhecimentos e os caminhos mais adequados que culminaram no sucesso de meus objetivos para esta etapa. Sem dúvidas, ele também foi importante em outros aspectos, profissionais e pessoais, me dando oportunidades e conselhos de grande valor.

Os meus amigos do laboratório. Não colocarei os nomes aqui, pois são muitos, porém jamais cansarei de me lembrar de cada um deles e agradecer por todos os momentos de muita descontração, não só no laboratório, mas em todas as oportunidades que pudemos fazer algo e estar juntos. Aos que já foram e aos que continuam, agradeço pelo carinho, pelas colaborações, broncas, brincadeiras, conselhos, e o mais importante, pela amizade e companheirismo.

v

Não ia colocar nome de amigo nenhum, mas há uma pessoa em especial que merece destaque dentre eles. Marina, além de grande amiga, foi importantíssima dando todo suporte técnico, cuidando do laboratório e fazendo-o funcionar da melhor maneira possível. Sem ela, o trabalho de todos, com certeza, é um pouco maior. A "dona do laboratório" vai fazer muita falta!

Há alguns outros professores os quais eu gostaria de agradecer. O professor Watson Loh, o qual orientou meu projeto de iniciação científica e deu origem ao meu gosto pela pesquisa e, além disso, permitiu que utilizássemos seus calorímetros. O professor, René Alfonso Nome Silva, o qual eu pude acompanhar ao longo do processo de chegada à UNICAMP, e que, mesmo pelo pouco tempo de contato que tivemos, mostrou-se imensamente disponível, dedicado e conhecedor de ciências, contribuindo bastante com idéias valiosas, além de ser uma pessoa muito "bacana" (não poderia deixar de usar esta palavra). São grandes as expectativas para nosso trabalho conjunto na próxima etapa. O professor Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda e seu aluno Marlon de Freitas Abreu, os quais colaboraram e espero, continuem colaborando não somente na parte sintética do trabalho, mas também com idéias bastante pertinentes na interpretação do sistema. Ao professor Nelson Eduardo Durán Caballero, que permitiu que usássemos o equipamento de espalhamento dinâmico de luz. E finalmente, a todos os docentes que colaboraram com minha formação tanto na graduação quanto na pós-graduação, ao passarem seus ensinamentos.

Sergio Jannuzzi, que contribuiu com o tratamento referente ao Reo Caos utilizando de ferramentas computacionais desenvolvidas por ele mesmo para realizar a transformada de Fourier e gerar o gráfico de frequências.

vi

Daniel Walker Tondo do LACFI que ao vir realizar alguns estudos em nosso laboratório, cedeu um pouco de tosilato de sódio sintetizado por ele mesmo.

Toda banca examinadora, que se dispôs a avaliar cuidadosamente o trabalho e contribuir com correções, conselhos e sugestões para que este seja finalizado da melhor maneira possível.

Há dois amigos de graduação os quais eu gostaria de citar aqui também pela importância que tiveram na minha vida acadêmica. Natália Fattori e Thiago Ziliani foram meus grandes companheiros na graduação, e dedico a eles também o cumprimento de meu mestrado.

Por fim, e não menos importante (aliás, longe disto), minha amiga, companheira, namorada. Natália esteve ao meu lado desde o princípio do meu trabalho, me apoiando, me fortalecendo, me ouvindo, me aconselhando, e me dando todo carinho para que eu pudesse ir até o fim.

A todos estes dedico esta dissertação em imenso agradecimento.

Muito obrigado!

CURRICULUM VITAE

Thiago Heiji Ito

e-mail: thiago.h.ito@gmail.com

Formação Acadêmica (Graduação e Pós-Graduação)

Curso: Mestrado em Química. Instituição: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). De 03/2009 à 02/2011

Curso: Bacharelado em Química. Instituição: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). De 03/2004 à 12/2009

Curso: Licenciatura em Química. Instituição: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). De 03/2004 à 12/2008

Produção Científica

Iniciação científica

Estudo termodinâmico de sistemas polímero-surfatantes através de calorimetria. Bolsa Pesquisa CNPq Departamento de Físico-Química – Instituto de Química UNICAMP. Orientação: Prof. Dr. Watson Loh Jan/07 – Jul/07

Estudo de mistura de fases de misturas combustíveis (óleo diesel e etanol) Bolsa Pesquisa CNPq Departamento de Físico-Química – Instituto de Química UNICAMP. Orientação: Prof. Dr. Watson Loh Mar/05 – Dez/06

Resumo do trabalho científico apresentado em congresso

Estudo reológico de sistemas formados por micelas gigantes; Ito, T. H.; Sabadini, E.; Autoorg 2010, São Pedro – SP, Brasil; apresentação de Painel; 29, 30 de setembro de 2010 e 1 de outubro de 2010;

Thermal stability of giant micelles based in their flow properties; Sabadini, E. ; da Silva, M. A.; Rodrigues, R. K. ; Francisco, K. R. ; Ito, T. H.; 23rd Conference of the European Colloid and Interface Science, 2009, Antalya, Tuquia; apresentação de Painel; de 06 a 11 de setembro de 2009;

Investigação Sobre o Efeito da Água na Miscibilidade do Óleo-Diesel (Hidrocarbonetos) e Etanol; Ito, T. H.; Loh, W; 30° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia – SP, Brasil; apresentação de Painel; 31 de maio de 2007 e 01 a 03 de junho de 2007;

Cultura Juvenil e Cultura Escolar; Ziliani, T. E.; Ito, T. H.; de Souza, E. A. V.; Percebom, A. M.; Ribeiro, L. C.; Subcomissão Permanente de Formação de Professores da Comissão Central de Graduação e Coordenadoria de Relações Institucionais e Internacionais (CORI), UNICAMP, Campinas – SP, Brasil;

Investigação Sobre o Efeito da Água na Miscibilidade do Óleo-Diesel (Hidrocarbonetos) e Etanol; Ito, T. H.; Loh, W; 14º Congresso de Iniciação Científica da UNICAMP, Campinas – SP, Brasil; apresentação de Painel; 27 e 28 de setembro de 2006.

<u>Outros</u>

Monitorias:

Monitoria de Atividades do 7º Simpósio de Profissionais do Ensino de Química; 06 de outubro de 2007; Instituto de Química (IQ-UNICAMP).

Estágios:

Programa de Estágio Docente da UNICAMP; de ago/2010 a dez/2010; disciplina QF632; Instituto de Química (IQ-UNICAMP), departamento de Físico-Química;

Programa de Estágio Docente da UNICAMP; de mar/2010 a jul/2010; disciplina QF732; Instituto de Química (IQ-UNICAMP), departamento de Físico-Química.

ago/2008 a dez/2008; Educação; Escola Técnica Estadual Conselheiro Antonio Prado.

mar/2008 a jul/2008; Educação; Centro Estadual de Educação Supletiva "Paulo Decourt" (ETECAP);

Experiência profissional na área (ensino, pesquisa, técnica, etc.):

Ministrador de curso: Reologia e Modificadores Reológicos para Aplicações na Indústria; em 27, 28 de setembro de 2010 e 04 de outubro de 2010, UNILEVER, Valinhos – SP;

Professor no curso de Agro-ecologia oferecido pelo Colégio Técnico de Campinas (COTUCA); de 11 a 13 de novembro de 2009 e de 15 a 17 de agosto de 2010, Centro Paula Souza, Presidente Prudente – SP.

Professor de Química; mar/2007 a dez/2008; Toca do Saber.

RESUMO

REOLOGIA E ESTABILIDADE DE MICELAS GIGANTES

A formação, estabilidade e aplicações das micelas gigantes têm sido amplamente estudadas. Estes sistemas são muito interessantes devido ao seu comportamento reológico similar aos polímeros. Porém, as micelas gigantes são espécies supramoleculares mantidas por ligações não-covalentes, portanto, sob alta turbulência, podem resistir à degradação mecânica, além de promoverem redução de atrito hidrodinâmico devido ao efeito Toms. Neste estudo, a formação e estabilidade das micelas gigantes formadas pela combinação de surfatantes catiônicos e diferentes compostos aromáticos, foram estudadas sistematicamente. A redução de atrito foi observada medindo o torque aplicado à solução para manter a turbulência. A temperatura do sistema foi progressivamente aumentada, mostrando o ponto específico em que as micelas gigantes são termicamente destruídas. Baseado neste estudo foi possível estabelecer a ordem em termos de estabilidade: ácido orto-hidróxicinâmico (OHCA) ≈ salicilato > tosilato > ácido orto-metóxi-cinâmico (OMCA) > fenol. Para benzoato e metóxibenzoato não foi observada a formação de micelas gigantes. Estes resultados revelam algumas interações peculiares entre a cabeça do surfatante e a molécula aromática. Em regimes semidiluídos, começa haver entrelaçamentos das macroestruturas, formando géis de Maxwell, assim, a reologia oscilatória foi usada para determinar G', G" e o tempo de relaxação em função da frequência. Apesar de G₀ ser praticamente o mesmo, o tempo de relaxação parece ser sensível à composição de co-soluto, seguindo a seguinte ordem: fenol < OMCA < tosilato < OHCA ≈ salicilato. Experimentos de calorimetria e espalhamento de luz também foram utilizados para corroborar com os experimentos de reologia.

ABSTRACT

RHEOLOGY AND STABILITY OF WORM-LIKE MICELLES

The formation, stability and applications of worm-like micelles have been widely studied. These systems are very interesting because their rheological behavior is similar to the polymeric one. However, the worm-like micelles are supramolecular species maintained by non-covalent bonds, thus, upon high turbulence, they resist to mechanical degradation, besides, they promote the drag reduction due to Toms Effect. In this study, the formation and stability of worm like micelles formed by the combination of cationic surfactants and different aromatic compounds were systematically studied. The drag reduction was observed by measuring the torque applied to the solution to maintain the turbulence. The system temperature was then progressively enhanced, revealing the specific point in which the worm-like micelles are thermally destroyed. Based in such study it was possible to establish the order in terms of stability: orthohydroxycinnamic acid (OHCA) \approx salycilate > tosylate > orthomethoxycinnamic acid (OMCA) > phenol. For benzoate and methoxybenzoate, no worm-like micelles are observed. These results reveal some peculiar interactions between the head of the surfactant and the aromatic molecules. In more concentrated regime, chains of the wormlike micelles undergo entanglements, forming typical Maxwell gels. The oscillatory rheology was used to determine G', G" and the relaxation time as a function of the frequency. Although G_0 is practically the same, the relaxation time is quite sensitive to the composition of the co-solute, following order: phenol \leq OMCA \leq tosylate \leq OHCA \approx salycilate. Calorimetric and light scattering experiments were carried out to corroborate the rheological experiments.

LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
Tabela I.1. Reagentes utilizados no estudo com suas respectivas	22.22
estruturas químicas. (a) surfatantes; (b) co-solutos.	22-23
Tabela II.1. Proporções, concentrações e temperaturas de quebra	13
(T_2) dos sistemas testados.	43
Tabela II.2. Matriz de amostras experimentadas nas curvas de fluxo.	
(a) composição das amostras; (b) comportamento de cada amostra na	
curva de fluxo. Aquelas com alteração do perfil Newtoniano estão	45-46
marcadas com um "x" na temperatura experimentada. As curvas de	
fluxo estão apresentadas na Figura A.2.1 do apêndice.	
Tabela II.3. Comparação de temperaturas nas quais se observam	
mudanças de comportamento nos experimentos em regime laminar e	49
turbulento para micelas gigantes de CTABr e salicilato.	
Tabela II.4. Proporções, concentrações e temperaturas de quebra	51
comparadas para os sistemas contendo CPyBr e CTABr.	51
Tabela II.5. Estrutura de todos os co-solutos testados.	53
Tabela II.6. Valores das temperaturas de quebra para os sistemas	55
formados por diferentes co-solutos.	
Tabela II.7. Valores dos coeficientes angular (m) e linear das retas	57
obtidas pela regressão dos pontos na Figura II.14.	
Tabela III.1. Valores de tempos de relaxação e módulos no platô	80
para os sistemas formados por diferentes co-solutos.	

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura I.1. Representação genérica de um composto	5
surfatante.	5
Figura I.2. Representação de um agregado micelar.	6
Figura I.3. Modelos de seis diferentes possibilidades de	
agregação de moléculas surfatante em solução: a) micela esférica;	8
b) bastão; c) cúbica bi-contínua; d) lamela; e) micela esférica	0
inversa; f) lipossoma.	
Figura I.4. Desenho esquemático demonstrando o ganho	
entrópico envolvido no processo de agregação de surfatantes em	9
solução aquosa.	
Figura I.5. Desenho esquemático de uma micela gigante.	10
Figura I.6. Representação da aplicação de uma tensão sobre um	13
corpo e sua respectiva deformação.	15
Figura I.7. (a) Representação microscópica da foto-isomerização	
do OMCA e sua consequente passagem de micela gigante para	
bastões; b) fotografia da modificação reológica ocorrida no	20
material após incidência de radiação UV: (A) material gelificado e	
(B) material fluido.	
Figura II.1. Ilustração do modelo <i>coil-stretch</i> envolvendo a	
redução de atrito hidrodinâmico. Os objetos em azul representam a	28
macroestrutura que interage com os vórtices presentes no fluxo	20
turbulento, interrompendo a cascata de Kolmogorov.	
Figura II.2. Fotografias dos equipamentos utilizados nos	
experimentos de redução de atrito hidrodinâmico. (a) Reômetro	29
Rheo Stress 1; (b) geometria DG43Ti.	
Figura II.3. Curva característica de uma rampa de temperatura	
para água pura (∎) e para água contendo combinação de 2,0	32
mmol.dm ⁻³ de CTABr com 1,0 mmol.dm ⁻³ de salicilato (•). A	52
velocidade angular foi mantida constante em 899,9 rpm.	
Figura II.4. Exemplos de <i>shear banding</i> causados por SIS para o	
sistema formado por 18 mmol.dm ⁻³ CTABr e 18 mmol.dm ⁻³ de	
fenol, cisalhado por: (a) 7 horas e (b) 48 horas. Em (c) uma região	34-35
de (b) está ampliada mostrando padrões de repetição (atribuídos	
originalmente pelas letras de A a G).	
Figura II.5. Transformada de Fourier aplicada aos padrões de	36
oscilação apresentados nas Figuras II.4 (b) e (c).	50
Figura II.6. Representação do fenômeno de rompimento das	38

junções entre cadeias em T_1 e quebra térmica em T_2 .	
Figura II.7. Rampa de temperatura com variação no pH de	
amostras com iguais concentrações de CTABr (2,0 mmol.dm ⁻³) e	20
Salicilato de Sódio (1,2 mmol.dm ⁻³). A velocidade angular foi	39
mantida em 899,9 rpm.	
Figura II.8. Torque em função da temperatura para solução de	
CTABr (2,0 mmol.dm ⁻³) e Salicilato de Sódio (1,2 mmol.dm ⁻³).	
Foram feitas duas medidas para solução contendo 0,1 mmol.dm ⁻³	40
de NaBr, uma delas sem aquecimento e a segunda com	42
aquecimento até 80 °C seguida de resfriamento. Em todos os	
experimentos a velocidade angular foi mantida fixa em 899,9 rpm.	
Figura II.9. Torque em função da temperatura para CTABr (2,0	
mmol.dm ⁻³) e Salicilato de Sódio com variação nas proporções e	40
concentrações indicadas na Tabela II.1. Em todos os experimentos	43
a velocidade angular foi mantida em 899,9 rpm.	
Figura II.10. Diagrama de fases tridimensional de CTABr +	
Salicilato ([CTABr]x[Salicilato]xT) construído a partir de curvas	
de fluxo com taxas entre 0,1 e 100 s ⁻¹ . Nas regiões coloridas o	47
sistema apresenta comportamento não-newtoniano e, portanto	
deve conter micelas gigantes.	
Figura II.11. Rampa de temperatura para sistemas CTABr +	
Salicilato. Legenda: os símbolos referentes aos dados estão	10
apresentados na Tabela II.3. A velocidade angular foi mantida em	40
899,9 rpm.	
Figura II.12. Rampa de temperatura para sistemas CPyBr +	
Salicilato de Sódio com variação nas proporções e concentrações.	51
A velocidade angular foi mantida em 899,9 rpm.	
Figura II.13. Rampas de temperatura para sistemas CTABr + co-	
solutos em concentrações próximas ao limite em que há redução	54
de atrito. A velocidade angular foi mantida fixa em 899,9 rpm.	
Figura II.14. Variação de T ₂ para micelas formadas por CTABr	
em função da concentração de diversos co-solutos. As linhas que	56
estão indicadas correspondem ao ajuste por regressão linear.	
Figura III.1. Esquema de associação em série de mola e	67
amortecedor representando o modelo de Maxwell.	07
Figura III.2. Comportamento da tensão τ , deformação γ e taxa de	69
cisalhamento ý do experimento oscilatório.	
Figura III.3. Representação esquemática do fenômeno de	72
reptação. O destaque em vermelho mostra uma macroestrutura	13

como referência.	
Figura III.4. Modelo de Maxwell ajustado (linhas pontilhadas)	
para uma curva experimental de um sistema CTABr (200	75
mmol.dm ⁻³) + Salicilato (200 mmol.dm ⁻³) (pontos vermelhos e	15
pretos).	
Figura III.5. Geometria PP35Ti (placas paralelas) utilizada no	77
estudo reológico oscilatório.	, ,
Figura III.6. Reologia oscilatória de sistemas formados por	
CTABr e diferentes co-solutos (quantidades equimolares $= 200$	
mmol.dm ⁻³), com tensão de 3 Pa e temperatura de 25° C. Os	79
símbolos cheios e vazados correspondem a respectivamente G' e	
G".	
Figura IV.1. Microcalorímetro de titulação isotérmica (VP-ITC)	00
da Microcal.	70
Figura IV.2. Microcalorímetro diferencial de varredura (VP-	91
DSC) Microcal.	71
Figura IV.3. Equipamento para medir espalhamento dinâmico de	92
luz Zetasizer Nano (Malvern).	
Figura IV.4. Titulação entalpimétrica de sistema CTABr +	
Salicilato (Razão Molar = [Salicilato]/[CTABr]). a) 1º replicata e	93
b) 2º replicata.	
Figura IV.5. Curva de μ DSC para sistema composto por 4,0	
mmol.dm ⁻³ de salicilato de sódio e 5,0 mmol.dm ⁻³ de CTABr (ξ =	96
0,8). a) 1° aquecimento, b) resfriamento e c) 2° aquecimento.	
Figura IV.6. Gráficos de distribuição de tamanho obtidos em	
experimentos de DLS para uma solução de 2,0 mmol.dm ⁻³ de	99
$CTABr e 1,2 \text{ mmol.dm}^{-3}$ de salicilato em diversas temperaturas.	
Figura A.2.1. Curvas de fluxo utilizadas na construção do	
diagrama tridimensional. Os números indicados 1 a 25,	117-
correspondem às amostras indicadas na Tabela II.2. a) $T = 20$ °C;	
b) $T = 25 \text{ °C}; c$) $T = 30 \text{ °C}; d$) $T = 40 \text{ °C}; e$) $T = 50 \text{ °C}; f$) $T = 60$	120
$^{\circ}C; g) T = 70 \ ^{\circ}C.$	
Figura A.2.2. Curva de fluxo comparativa entre água pura (■) e	
solução composta pelo ácido metóxi-benzóico (1 mol.dm ⁻³) e	121
CTABr (200 mmol,dm ⁻³) (•). Nenhum efeito redutor de atrito	121
pode ser observado.	
Figura A.2.3. Curvas de fluxo em função da temperatura para	121-
todos os sistemas testados nas concentrações utilizadas para	121-
construção da Figura II.14. a) CTABr + fenol; b) CTABr +	123

OMCA; c) CTABr + Tosilato; d) CTABr + Salicilato; e) CTABr +	
OHCA. A velocidade angular para todos os casos foi mantida em	
899,9 rpm.	
Figura A.2.4. Curva característica de varredura de amplitude. Esta	
é necessária para se definir o regime linear de tensão utilizado	
para a varredura de amplitude. É fixada uma freqüência de	
oscilação, no caso 1 Hz, e observa-se o valor dos módulos G' e G"	124
com a variação na tensão. A faixa linear é aquela em que os	124
módulos não se alteram ao variar a tensão. Para este experimento,	
qualquer valor de τ entre 2 e 10 Pa está compreendido na faixa	
linear de tensão.	

ÍNDICE

Capítulo I – Considerações Iniciais	1
I.1. Contextualização	2
I.2. Objetivos	3
I.3. Surfatantes em solução: fundamentos	3
I.3.a. Surfatantes	3
I.3.b. Micelas gigantes e a química supramolecular	8
I.4. Reologia: uma breve introdução	11
I.5. Técnicas complementares: uma breve introdução	15
I.5.a. Calorimetria (ITC e DSC)	15
I.5.b. Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)	17
I.6. A motivação	
I.7. Sistemas estudados	20
Capítulo II – Reologia: Redução de Atrito Hidrodiná	àmico25
II.1. Redução de atrito hidrodinâmico: fundamentos	26
II.2. Parte experimental	27
II.2.a. Materiais	27
II.2.b. Equipamentos	
II.2.c. Métodos	29

II.3. Discussão de resultados
II.3.a. Sistema CTABr + Salicilato de Sódio
II.3.b. Curvas de fluxo VS. Rampa de temperatura43
II.3.c. CTABr VS. CPyBr49
II.3.d. Variação dos co-solutos
II.4. Conclusão59
Capítulo III – Reologia: Estudo Oscilatório61
III.1. Reologia oscilatória: fundamentos62
III.2. O comportamento de micelas gigantes na reologia oscilatória69
III.3. Parte experimental73
III.3.a. Materiais73
III.3.b. Equipamentos73
III.3.c. Métodos74
III.4. Discussão de resultados75
III.5. Conclusão79
Capítulo IV – Estudos Utilizando Técnicas Complementares81
IV.1. O comportamento de micelas gigantes frente às técnicas
complementares82

IV.1.a. Micelas gigantes no ITC	82
---------------------------------	----

IV.1.b. Micelas gigantes no DSC	82
IV.1.c. Micelas gigantes no DLS	83
IV.2. Parte experimental	84
IV.2.a. Materiais	84
IV.2.b. Equipamentos e métodos	84
IV.2.b.1. Calorimetria de Titulação Isotérmica (ITC)	84
IV.2.b.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	85
IV.2.b.3. Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)	86
IV.3. Discussão de resultados das técnicas complementares	87
IV.3.a. ITC e ξ em que se formam as micelas gigantes	87
IV.3.b. DSC e a estabilidade das micelas gigantes	89
IV.3.c. DLS e a estabilidade das micelas gigantes	92
IV.4. Conclusão	95
Considerações Finais	.97
Referências Bibliográficas1	101
Apêndice	107

CAPÍTULO I

CONSIDERAÇÕES INICIAIS

I.1. Contextualização

As propriedades dos materiais sob fluxo são de extrema relevância em diversos ramos da ciência básica e das aplicações práticas na indústria^[1]. São inúmeros os exemplos em que há necessidade de se conhecer bem como um determinado sistema irá se comportar quando submetido a um campo de cisalhamento. Dentro da ciência básica, por exemplo, é possível relacionar um macroscópico como a viscosidade. com interpretações parâmetro microscópicas como interações solvente-soluto^[2] e tamanho de agregados^[3]. Ainda, determinar a força de géis (verdadeiros ou não), consequentemente os entrelaçamentos e reticulações de macroestruturas, e as relaxações decorrentes de tensões exercidas sobre estes materiais.^[4] Em relação às aplicações práticas, outros exemplos podem ser citados, desde bombeamento^[5] e envasamento de fluidos, até características finais de produtos utilizados pelos consumidores, como espalhamento de tintas e cosméticos, e textura de produtos alimentícios.

Dentro deste contexto, as características e propriedades das soluções de surfatantes e polímeros, dos colóides, e dos fenômenos de agregação, cumprem papel central, pois as observações e aplicações mais relevantes estão baseadas em sistemas formados por estes tipos de componentes. Complementando este cenário estão as mais diversas maneiras de se estudar tais sistemas, sejam elas simples como observações de desvio do plano da luz polarizada, e medidas de tensão superficial, ou mais complexas como: ressonância magnética nuclear^[6], fluorescência^[7], microscopia eletrônica em temperaturas criogênicas (Cryo-TEM)^[8-10], espalhamentos: de luz dinâmico (DLS), de raios-x (SAXS) e de nêutrons (SANS) em baixo ângulo^[11, 12], titulação isotérmica ou de varredura diferencial^[13, 14] e por fim, a reologia^[15-17].

Este trabalho busca entender um pouco melhor alguns dos elementos citados, dentre eles, a agregação de soluções de surfatante na forma de micelas gigantes, seu comportamento reológico e principalmente a estabilidade térmica destas estruturas.

I.2. Objetivos

Estudar o comportamento reológico de micelas gigantes formadas por surfatantes catiônicos e por co-solutos com estrutura molecular semelhantes com as do salicilato de sódio. Procurar racionalizar os resultados, com base nas possíveis interações entre as moléculas componentes. Além disso, complementar os resultados reológicos utilizando outras técnicas como calorimetria e espalhamento dinâmico de luz.

I.3. Surfatantes em solução: fundamentos

I.3.a. Surfatantes

As características dipolares das substâncias determinam de que maneira e com que intensidade os diversos tipo de interações químicas ocorrem entre compostos de mesma espécie ou distintos. Forças de van der Waals são exemplos destas interações que explicam determinadas características e propriedades de diversos tipos de materiais, como colas e adesivos, tintas, géis, sabões e detergentes, cosméticos, produtos alimentícios, entre outros. De maneira geral, espécies com polaridades próximas interagem bem, de forma que a energia de Gibbs de mistura é negativa, resultando em um sistema homogêneo e estável quando em equilíbrio. Por outro lado, espécies com características dipolares diferentes podem resultar na separação de fases, que corresponderia ao estado com menor energia livre. Um sistema muito especial é o aquoso, o qual é tratado neste trabalho. Neste, um efeito de natureza entrópica, denominado efeito hidrofóbico exerce um papel central na interação da água com solutos de natureza apolar. Mais detalhes sobre este efeito serão vistos um pouco mais a frente. Neste ponto, é importante entender que os sistemas estudados são fortemente influenciados pelo efeito hidrofóbico.

Surfatantes são compostos com característica anfifílica, ou seja, possuem uma parte com polaridade elevada (cabeça polar) e outra com polaridade reduzida (cauda apolar) e, portanto, são capazes de se estabilizar em água, formando estruturas auto-agregativas. A Figura I.1 mostra uma representação genérica de um surfatante.^[18]



Figura I.1. Representação genérica de um composto surfatante.

Os surfatantes podem ser de diversos tipos:

 - iônicos: em que a cabeça polar apresenta efetivamente uma carga com um contra-íon dissociado. Exemplos: dodecil sulfato de sódio, brometo de hexadecil-trimetil-amônio e cloreto de cetil-piridínio; não-iônicos: em que um grupo polar, porém não carregado, desempenha a função da cabeça polar, em geral, unidades de óxido de etileno. Exemplo: copolímero bloco de polióxido de etileno, polióxido de propileno e alquil glicosídeos;

 zwitteriônicos: em que há ocorrência de duas cargas de sinais contrários no mesmo composto, conferindo a característica polar ao mesmo. Exemplo: sulfobetaínas e alquil derivados de aminoácidos.^[18]

Uma característica marcante dos sistemas constituídos por surfatantes em água, é que a partir de determinada concentração crítica (denominada CMC – *Critical Micelle Concentration*), ocorre formação de estruturas automontadas. O sistema sofre auto-agregação, para minimizar a interação entre a parte hidrofóbica das moléculas de surfatante com as moléculas de água. Nesse processo, a porção hidrofílica interage com as moléculas de água, formando estruturas micelares. A Figura I.2 mostra um desenho esquemático de uma micela.



Figura I.2. Representação de um agregado micelar^[19]

São diversas as maneiras que o surfatante tem de se agregar, dependendo da relação entre o volume da cauda apolar e a área da cabeça polar. Desta forma, o parâmetro de agregação crítico (CPP – Critical Packing Parameter)^[18] (Equação A.1.1 do apêndice) prevê qualitativamente qual a melhor maneira do surfatante se agregar em solução. Para um pequeno volume de cauda e uma grande área da cabeça, o tipo de agregação preferencial deverá apresentar uma grande curvatura. É o caso da micela esférica, pois o surfatante ocupa um volume semelhante a um cone. Com o aumento do volume da cauda e/ou diminuição da área da cabeça, o agregado pode sofrer uma transição para bastão, seguida pela cúbica bi-contínua, lamelar, sofrendo até mesmo uma possível inversão. De maneira que as formas subsequentes têm curvaturas cada vez menores, pois os surfatantes ocupam volumes de cone truncado, passando a um cilindro, posteriormente voltando à forma cônica trucada, porém, com a base menor do cone dada pela área da cabeça polar. A Figura I.3 mostra modelos das diferentes formas de agregação de um surfatante em solução.^[18, 20, 21]

Em sistemas aquosos, o argumento termodinâmico para que a agregação ocorra de fato está ligado à entropia do sistema. Esta é a força motriz que move o processo de agregação, apesar de parecer contrariar o senso comum, uma vez que na forma agregada, as moléculas do surfatante estão com seus graus de liberdade diminuídos. No entanto, é necessário observar todo o sistema, incluindo o solvente. A solvatação das cadeias alquílicas do surfatante faz com que as moléculas de água se arranjem de uma forma diferente daquela encontrada na água líquida pura. Este arranjo especial reduz a entropia do sistema (penalidade entrópica). Quando ocorre a agregação, as cadeias apolares passam a interagir entre si, liberando as moléculas de água



Figura I.3. Modelos de seis diferentes possibilidades de agregação de moléculas surfatante em solução: a) micela esférica; b) bastão; c) cúbica bicontínua; d) lamela; e) micela esférica inversa; f) lipossoma.^[18]

para o meio da solução, aumentando bastante seus graus de liberdade. Dessa forma, apesar do surfatante estar mais restrito, o solvente ganha muito em entropia, tornando o processo termodinamicamente favorável.^[22] A Figura I.4 mostra esquematicamente uma representação deste processo.



Figura I.4. Desenho esquemático demonstrando o ganho entrópico envolvido no processo de agregação de surfatantes em solução aquosa.^[Adaptado de 23]

I.3.b. Micelas gigantes e a química supramolecular

Dentro do contexto geral envolvendo surfatantes em solução e seus processos de agregação, encontram-se as chamadas micelas gigantes ou alongadas (*worm-like micelles*). Estas nada mais são do que outra maneira na qual o surfatante pode se agregar, porém, seus arranjos espaciais permitem que a estrutura se alongue atingindo comprimentos da ordem de centenas de nanômetros.^[24]

Quimicamente, a formação das micelas alongadas, envolvendo surfatantes iônicos pode ocorrer pela adição de sais inorgânicos, que diminuem a repulsão entre as cabeças iônicas dos surfatantes. No entanto, a formação das micelas gigantes (principalmente no caso de surfatantes catiônicos) ocorre de forma muito mais intensa se certos sais orgânicos são adicionados e, neste caso, as micelas gigantes são formadas em concentrações muito menores de seus componentes.^[25, 26] Estes ânions orgânicos, chamados de co-solutos, se posicionam entre as cabeças carregadas dos surfatantes, permitindo a aproximação entre elas. Dessa forma, é possível "enfileirar" uma grande quantidade de surfatante, alongando bastante o comprimento do agregado. A Figura I.5 apresenta um desenho esquemático de uma micela alongada.^[24, 27, 28, 29, 30]



Figura I.5. Desenho esquemático de uma micela gigante.

Em princípio, a ideia do parâmetro crítico de empacotamento parece fazer sentido também quando aplicado às micelas gigantes, no entanto, ainda não se sabe muito bem o diferencial entre estas e os bastões, uma vez que o CPP é similar para ambos. Combinar a termodinâmica com a estrutura dos componentes para explicar o tamanho destas espécies é bastante difícil. Os fatores ainda não são muito bem compreendidos, mas provavelmente estão ligados à diferença de energia entre o meio do agregado e suas pontas. Considerando duas situações hipotéticas: uma em que existe uma micela grande de tamanho "x", e outra com duas micelas cuja soma de seus tamanhos também é "x". Se a energia das pontas for maior que a do meio, significa que o sistema contendo duas micelas menores será menos estável energeticamente que o sistema com uma micela maior.^[31]

O comportamento destas espécies em solução se assemelha, em certa instância, aos polímeros. Apresentam-se enovelados e alteram a viscosidade do meio dependendo da concentração, em acordo com a equação de Stokes-Einstein (Equação A.1.2 do apêndice).^[2] Podem gerar sistemas viscoelásticos em regimes diluídos, nos quais c << c*, em que c* é a concentração na qual os novelos macromoleculares começam a se encontrar (início do regime semidiluído). Ao partir de c = c*, formam-se géis, nos quais as cadeias estão entrelaçadas, e podem até mesmo formar redes tridimensionais.^[1, 24] Quando em fluxo, as macroestruturas conseguem armazenar parte da energia imposta, se arranjando de alguma maneira mais energética que seu estado fundamental, por exemplo, alinhando-se a um fluxo imposto.^[32] Ao relaxar, o sistema tende a recuperar em parte seu estado inicial, porém flui em alguma estância, havendo uma dissipação inevitável. Em regime turbulento, as micelas gigantes possuem a capacidade de reduzir o atrito hidrodinâmico, assim como em alguns polímeros.

Reologicamente, estes tipos de características são bastante interessantes, pois alteram consideravelmente as propriedades do material sob fluxo. No entanto, polímeros e micelas gigantes apresentam uma notável diferença: estas são estruturas supramoleculares, quer dizer, são mantidas através de interações intermoleculares, e não por ligações químicas, como no caso dos polímeros.^[7, 13] São portanto sistemas transientes, já que apresentam uma natureza dinâmica intrínseca, ou seja, estão em constante quebra e recombinação, de forma que

perante o fluxo, as estruturas não sofrem degradação mecânica decorrente de quebras de ligação, o que é recorrente nas soluções poliméricas.^[28] Essa distinção traz um grande impacto sob o ponto de vista fundamental e de aplicação: ainda que as micelas gigantes sofram algum tipo de modificação devido ao fluxo, seu estado termodinamicamente mais favorável a uma determinada temperatura, ainda é o agregado e, portanto, elas se reconstituirão. Devido a essa propriedade, as micelas gigantes podem ser utilizadas em aplicações práticas. No caso deste estudo, esta propriedade é explorada para investigar as interações entre os componentes deste sistema supramolecular.

I.4. Reologia: uma breve introdução

Reologia é a ciência que estuda a deformação dos materiais submetidos à aplicação de uma força (tensão)^[3, 33]. A lei básica que a rege no caso de um sólido elástico submetido a uma tensão de cisalhamento é:

$$τ = G . γ, Equação I.1^{[4, 33]}$$

em que τ é a tensão de cisalhamento (Pa), ou seja, a força aplicada sobre a área de um material de constante elástica G (N.m⁻¹) deformando-o de um valor γ (m⁻¹). A Figura I.6 representa como ocorre a deformação de cisalhamento.



Figura I.6. Representação da aplicação de uma tensão sobre um corpo e sua respectiva deformação.^[Adaptada de 4]

No caso de um líquido viscoso, a lei básica é dada por:

 $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$, Equação I.2^[4, 33]

em que τ é a tensão de cisalhamento aplicada sobre um material de viscosidade η (Pa.s), no entanto, a deformação ocorre continuamente ao longo de todo o tempo em que o material está submetido à tensão, originando a grandeza taxa de cisalhamento, dada por $\dot{\gamma}$ (s⁻¹). Esta é a variação da velocidade de um elemento de dimensão infinitesimal do material em relação ao tempo (Equação A.1.3 do apêndice). A viscosidade é definida como a resistência que um fluido tem a escoar devido à imposição de um fluxo.^[33]
Em particular para o caso de sistemas que se comportam como líquidos é comum do ponto de vista reológico, usar as variáveis, tensão, viscosidade e taxas de cisalhamento. No caso deste trabalho, para os estudos que envolveram a redução de atrito hidrodinâmico pelas micelas gigantes, optouse por utilizar as variáveis absolutas que o equipamento fornece, ou seja, torque (M / μ N.m) e velocidade angular (Ω / rpm), que estão diretamente relacionados com os parâmetros envolvidos nas leis básicas que regem a reologia. A tensão e a taxa de cisalhamento são derivadas de M e Ω , respectivamente. No caso dos estudos em regime turbulento, o reômetro é usado como uma espécie de torquímetro. Assim, ao usar os valores brutos (M e Ω) evitam-se as aproximações que são feitas dentro da região laminar, para o cálculo de τ e $\dot{\gamma}$. Nos estudos dentro da região laminar, usou-se a tensão e a correspondente taxa de cisalhamento.

São vastos os campos de aplicação da reologia, desde adequação de produtos da indústria alimentícia, passando por cosméticos, até envasamentos. Do ponto de vista fundamental, a reologia permite a obtenção de características microscópicas e macroscópicas de um material. A viscosidade dos fluidos e a elasticidade dos sólidos, ou a combinação destes dois, são os modelos usados para tratar os mais variados sistemas.

Os líquidos e gases, do ponto de vista ideal, ao receberem uma força, dissipam toda energia e, portanto, sofrem uma deformação irreversível, ou seja, não retornam ao seu estado inicial. Já os sólidos, considerando-os também ideais, restituem totalmente a energia aplicada sobre eles, portanto sua deformação é tida como reversível, retomando sua forma original. No entanto, são poucos os casos em que a idealidade pode ser aplicada aos casos reais. Uma grande gama de materiais exibe tanto o comportamento elástico quanto o viscoso, dando origem à chamada viscoelasticidade^[33], ou seja, o material pode se comportar tanto como um líquido quanto como um sólido, dependendo das condições de tensão a que é submetido e da escala de tempo em que se passa o experimento. O número de Deborah (adimensional) explicita esse comportamento:

 $De = \frac{\lambda}{t}$, Equação I.3^[4]

em que λ é um indicativo do tempo que a amostra leva para voltar a seu estado inicial (tempo de relaxação característico) e t é o tempo de medida. É fácil entender esta equação quando se sabe sua origem, que está ligada a uma passagem bíblica dizendo: "as montanhas escoaram diante do Senhor..."^[34]. Ou seja, até mesmo um sólido, poderá apresentar comportamento viscoso dependendo da magnitude da força e do tempo que a mesma é aplicada.^[4]

As maneiras como a tensão pode ser aplicada ao material são diversas, por exemplo, a simples ação da gravidade sobre um líquido, a atuação de uma bomba em uma tubulação, a rotação de um eixo ligado a um motor homogeneizando uma massa de material, e outros exemplos práticos, como a ação das mãos ao espalhar um cosmético na pele, os dentes ao mastigar um alimento, um pincel ao aplicar uma tinta numa parede, uma faca ao espalhar uma geléia sobre o pão, ou ainda, a expulsão do ketchup através do frasco que o contém (pela gravidade ou apertando-o).

Dentro de cada um dos exemplos citados, é possível observar vários fenômenos, desde o simples escoar de um líquido, passando por um aumento

ou diminuição da viscosidade do material, efeitos microscópicos, como movimentação de cadeias poliméricas em um gel, até a desestruturação completa de um material. Todos estes tipos de respostas são exemplos de características macro e/ou microscópicas de um sistema possível de se estudar por reologia.

Uma interessante classe de sistemas químicos muito observada por este tipo de estudo, são colóides ou soluções de surfatantes, polímeros ou ambos. Este trabalho está concentrado nestes tipos de sistema, mais especificamente naqueles compostos por surfatantes em solução aquosa.

I.5. Técnicas complementares: uma breve introdução

I.5.a. Calorimetria (ITC e DSC)

Técnicas calorimétricas estão baseadas na transferência de energia decorrente de um processo qualquer, desde uma simples mudança de estado da matéria, até uma complicada reação química. O dispositivo utilizado para tal fim é chamado calorímetro, e baseia-se na diferença de temperatura gerada pela liberação ou absorção de calor num processo físico ou químico. Para um calorímetro de constante C (capacidade calorífica), a transferência de calor é dada por:^[35]

 $q = C.\Delta T$, Equação I.4

Apesar da aparente simplicidade, a calorimetria é uma ferramenta poderosa na determinação de parâmetros termodinâmicos de uma variada gama de sistemas, incluindo as soluções de surfatantes e suas variadas formas de agregação.^[36, 37]

Dentre as variações possíveis, podem ser citadas a calorimetria de titulação isotérmica (ITC) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC).

O ITC (*Isothermal Titration Calorimetry*) é um equipamento que mede a interação entre duas substâncias, das quais uma delas é mantida numa cela à temperatura constante, e a outra é inserida em alíquotas através de uma seringa injetora. A cada adição, uma termopilha capta o calor trocado devido à interação dentro aparelho que tem uma cela de referência, e dessa forma, obtém-se um termograma, que está relacionado com a variação de energia no referido processo. Por fim, a integração permite determinar os valores de entalpia em função da quantidade do titulante adicionado. Portanto, uma excelente técnica para se determinar parâmetros termodinâmicos de interações entre espécies.

Já o DSC (*Differential Scattering Calorimetry*) atua de maneira um pouco diferente. Neste, uma amostra e uma cela de referência são submetidas a uma variação de temperatura, que deve ser mantida constante nas duas celas ao longo de toda faixa de temperatura. Na cela contendo a amostra podem ocorrer transições de acordo com cada estado termodinâmico dependente da temperatura. Sendo assim, os processos como mudanças de estado, cristalização ou agregação, evoluem com variação da mesma. O sistema procura compensar a (eventual) variação de temperatura, aquecendo ou resfriando a cela de referência, fornecendo o equivalente a energia envolvida no processo de interesse.

Este trabalho explora tais técnicas de uma maneira bastante analítica, não fazendo uso do grande potencial que elas oferecem, no entanto, é possível utilizá-las de uma maneira mais quantitativa para estudos futuros.

I.5.b. Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

A obtenção de características como a forma e o tamanho de espécies sub-microscópicas, sem dúvidas, é algo bastante interessante, visto que estes parâmetros definem várias propriedades macroscópicas.

Uma das maneiras de se conseguir tais propriedades é através de técnicas de espalhamento e difração, que podem fornecer, através de dados experimentais, tamanho de partículas (solvatadas ou não) e possíveis formas. SAXS (*Small Angle X-Ray Scattering*), SANS (*Small Angle Neutrons Scattering*), SLS (*Static Light Scattering*) e DLS (*Dynamic Light Scattering*) são exemplos de técnicas envolvendo espalhamento ou difração de radiação, das quais a última será mais comentada.

O espalhamento dinâmico de luz (DLS) está baseado no chamado efeito Tyndall, ou seja, a propriedade que toda matéria tem de espalhar luz, e na difusão de partículas num meio. Em princípio, a técnica utiliza uma fonte de luz de comprimento de onda conhecido (laser) incidindo sobre a amostra, a qual espalhará a radiação que será coletada por um detector posicionado em um ângulo também conhecido e em tempos diferentes. Um correlator analisa os vários padrões de espalhamento, que ocorrem na medida em que as partículas vão modificando suas posições devido ao movimento browniano. Assim, em relação a um padrão inicial de referência, ocorre perda de correlação na medida em que o tempo passa. Partículas maiores difundem mais lentamente que as menores e, consequentemente, a perda de correlação é mais lenta. É possível, então extrair o coeficiente de difusão da partícula e então o raio hidrodinâmico, usando a equação de Stokes-Einstein (Equação A.1.2 do apêndice).

Trata-se de uma técnica relativamente simples, porém alguns cuidados experimentais são essenciais. Os instrumentos e frascos devem ser bastante limpos e uma boa filtração é necessária, para minimizar a interferência de outras partículas que não as de interesse.

I.6. A motivação

Em 2007, Raghavan *et al.* publicaram um trabalho descrevendo o comportamento de um gel de micelas gigantes composto por CTABr e o ácido orto-metóxi-cinâmico (OMCA) neutralizado com base. Este co-soluto tem a propriedade de se foto isomerizar pela incidência de luz ultravioleta ($\lambda < 400$ nm), de forma que, dependendo da sua conformação espacial há desestabilização da micela gigante, modificando a reologia do material.^[38] Os autores designaram a técnica por foto-reologia. Do ponto de vista estrutural, o que ocorre com o OMCA é a passagem da forma trans (mais estável) para a forma cis. Essa transformação diminui o empacotamento entre os componentes da micela gigante, desestabilizando-a. A Figura I.7 a seguir mostra esquematicamente o que ocorre dos pontos de vista microscópico e macroscópico.



Figura I.7. (a) Representação microscópica da foto-isomerização do OMCA e sua consequente passagem de micela gigante para bastões; (b) fotografia da modificação reológica ocorrida no material após incidência de radiação UV:
(A) material gelificado e (B) material fluido.^[Adaptado de 38]

Em princípio, com base neste fenômeno, seria possível gerar um sistema com capacidade redutora de atrito acionada por radiação. Para isso, bastaria diluir o sistema descrito por Raghavan, de forma a produzir soluções contendo pequena quantidade de micelas gigantes bastante longas.

O resultado desse experimento foi surpreendente, pois a eficiência na redução de atrito era mais baixa, e as concentrações necessárias mais altas em comparação ao já conhecido salicilato de sódio^[7, 17]. Do ponto de vista estrutural, as espécies OMCA e salicilato não são tão diferentes se for levado em conta o fato de que, em princípio, seriam necessários uma carga e um anel aromático para que a micela gigante se formasse. Portanto, a questão central passou a ser qual parte da estrutura do co-soluto, de fato, possibilita o empacotamento, e consequentemente, estabiliza a micela gigante.

Dessa forma, vários co-solutos de estruturas bastante próximas do salicilato foram experimentados na tentativa de desvendar qual o papel da carboxila, da hidroxila e do anel aromático na formação das micelas alongadas.^[1, 9, 14, 28, 29, 32]

Outros sistemas de micelas gigantes formadas por moléculas similares também estão descritos na literatura^[30, 39, 40, 41, 42, 43], porém, nenhum deles trata da utilização como redutores de atrito.

I.7. Sistemas estudados

Baseando-se nos resultados bem estabelecidos para o sistema constituído de brometo de cetil-trimetil-amônio e salicilato de sódio^[7, 17], alguns outros componentes (tanto surfatantes como co-solutos) de estruturas

21

similares foram escolhidos para serem experimentados nos regimes diluído e concentrado, na busca por racionalizar a atuação dos componentes, relacionando-a com o posicionamento entre surfatante e co-soluto e suas diferenças estruturais.

Dessa maneira, os surfatantes testados apresentam mesma quantidade de carbonos na cadeia alquílica, e a mesma carga em cabeças polares de estruturas diferentes. A Tabela I.1 (a) apresenta os compostos surfatantes utilizados no estudo. Ambos apresentam cadeia contendo dezesseis carbonos, porém o CTABr tem como cabeça polar, um grupo trimetilamônio, menos volumoso que o CPyBr, que possui um grupo cetilpiridínio na cabeça. Já em relação aos co-solutos, foi necessária uma análise mais detalhada, com uma maior quantidade de casos, portanto, buscaram-se compostos contendo anel benzênico, variando os grupos ligados a ele: carboxila, hidroxila, metoxila e outros, como no caso do tosilato. A Tabela I.1(b) apresenta os co-solutos experimentados.

Tabela I.1. Reagentes utilizados no estudo com suas respectivas estruturasquímicas. (a) surfatantes; (b) co-solutos.

a) Surfatantes

Reagente	Marca	Estrutura
brometo de cetil- trimetil-amônio (CTABr)	Aldrich	$\begin{array}{c c} & H_3C & CH_3 \\ & & \\ & & \\ \oplus & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\$
brometo de cetil- piridínio (CPyBr)	Aldrich	

b) Co-solutos

Reagente	Marca	Estrutura
salicilato de sódio (Salic)	Merck	O O Na OH
fenol	Merck	ОН
ácido orto-metóxi- cinâmico (OMCA)	Aldrich	O OH H C H O CH ₃
benzoato de sódio	Synth	° ⊕ Na
tosilato de sódio	Sintetizado*	H_3C \longrightarrow $SO_3 Na^{\oplus}$
ácido orto-metóxi- benzóico	Aldrich	O OH O CH ₃
ácido orto-hidróxi- cinâmico (OHCA)	Sintetizado**	O OH H C C H OH

*sintetizado pelo doutorando Daniel Walker Tondo do Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais (LACFI – UFSC);

**sintetizado pelo doutorando Marlon de Freitas Abreu, aluno do Professor Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda do Instituto de Química da UNICAMP.

Com base nesta lista de reagentes, buscaram-se sistemas de micelas alongadas experimentando-as tanto sob o ponto de vista da redução de atrito

hidrodinâmico (em regime turbulento de fluxo), quanto da reologia oscilatória (em regime linear de tensão).

CAPÍTULO II

REOLOGIA: REDUÇÃO DE ATRITO HIDRODINÂMICO

II.1. Redução de atrito hidrodinâmico: fundamentos

Um material sob fluxo está sujeito a sofrer atrito hidrodinâmico em regime turbulento, fenômeno o qual está ligado essencialmente à formação de microvorticidades descrito pelo modelo da cascata de Kolmogorov. Este mostra que acima do número de Reynolds, existe a tendência das vorticidades diminuírem de tamanho e, consequentemente, o fluxo perde relação com os fatores geométricos definidos pelas superfícies que cercam o fluido, tornando seu movimento turbulento. De acordo com o modelo, o tamanho de um vórtice (β) depende da taxa de dissipação de energia por massa (ϵ) e da velocidade do fluido (v), de acordo com a Equação II.1:

$$\beta = \left(\frac{v^3}{\varepsilon}\right)^{1/4_{[44]}}$$
, Equação II.1

Esta equação mostra que quanto maior for a taxa de dissipação de energia, menores serão os vórtices. Estes, quando grandes, transportam o fluido, no entanto, quando pequenos, nos quais a difusão molecular é importante devido à sua dimensão, dissipam a energia nos processos viscosos. Nessa situação, há um grande consumo da energia do fluxo.^[45]

Dessa forma, é necessário que a cascata seja interrompida para que esta perda de energia deixe de existir. Para isso, são utilizados sistemas contendo macroestruturas, por exemplo, soluções de polímeros ou micelas gigantes.

Termodinamicamente, estruturas alongadas em solução estão enoveladas, já que esta é a configuração de maior entropia e, portanto, quando presentes num fluxo turbulento, podem interagir com os microvórtices, roubando a energia destes alterando sua conformação de enovelada para esticada (modelo *coil-strecth*). Em seguida, relaxa por processos que envolvem o movimento cooperativo de trechos da cadeia macromolecular (relaxações rouseanas), interrompendo a propagação da cascata de Kolmogorov.^[6, 7, 8, 27, 28, 46, 47] A Figura II.1 mostra esquematicamente esse processo.



Figura II.1. Ilustração do modelo *coil-stretch* envolvendo a redução de atrito hidrodinâmico. Em azul estão representadas as macroestruturas que interagem com os vórtices presentes no fluxo turbulento, interrompendo a cascata de Kolmogorov.

II.2. Parte experimental

II.2.a. Materiais

Os materiais utilizados são os apresentados na lista de reagentes da Tabela I.1 (a) e (b), hidróxido de sódio para desprotonação dos co-solutos ácidos e para ajuste de pH, assim como o ácido clorídrico. A água utilizada no preparo das soluções foi a deionizada obtida por um sistema de osmose reversa (Millipore).

II.2.b. Equipamentos

Os experimentos de redução de atrito foram realizados utilizando um reômetro Rheo Stress 1 (Haake) (Figura II.2 (a)) equipado com geometria Double Gap (DG43Ti, $V_{amostra} = 11,5$ mL e gap = 5,1 mm) (Figura II.2 (b)) e banho termostático para controle de temperatura. O software utilizado foi o RheoWin 3.





Figura II.2. Fotografias dos equipamentos utilizados nos experimentos de redução de atrito hidrodinâmico. (a) Reômetro Rheo Stress 1; (b) geometria DG43Ti.

Para medidas de quantidades no preparo das amostras, foi utilizada balança analítica.

II.2.c. Métodos

O preparo das amostras pode ser feito de duas maneiras distintas dependendo da conveniência: as soluções podem ser preparadas a partir de estoques e diluídas utilizando massa como maneira de determinar as quantidades; ou os reagentes sólidos podem ser pesados completando a massa necessária para atingir a concentração desejada com água deionizada. As densidades de todas as soluções foram consideradas 1 g.cm⁻³.

Após a mistura pronta, foi necessário que ela fosse aquecida por uma hora, acima da temperatura em que não existam micelas gigantes (80 °C), e posteriormente, resfriada controladamente em banhos termostáticos em estágios: 70 °C, 55 °C, 45 °C, e finalmente em 25 °C, mantendo nesta temperatura até o momento em que a medida fosse feita. Esse procedimento é necessário para se evitar possíveis *traps* cinéticos, ou seja, impedir que o sistema atinja configurações diferentes daquela prevista pelo estado termodinamicamente mais estável, e que resultam em comportamentos reológicos indesejados. Além disso, o resfriamento controlado garante uma boa reprodutibilidade, mesmo que hajam pequenos choques de temperatura ao se passar de um banho para outro.

Especialmente no estudo da atenuação da turbulência, os regimes de concentração são bastante diluídos e, portanto, a ocorrência de tais *traps* cinéticos é muito mais frequente que em casos mais concentrados como será visto nos estudos envolvendo géis.

O controle do pH foi feito utilizando hidróxido de sódio e ácido clorídrico. Estes foram adicionados até que fossem atingidos valores próximos aos desejados, monitorados através de um pHmetro.

30

Para a desprotonação dos co-solutos ácidos, também foi utilizado hidróxido de sódio em concentrações equimolares em relação ao co-soluto.

Para verificar o efeito da redução de atrito, as soluções viscoelásticas eram colocadas na geometria *double gap*, e o reômetro programado para cisalhar a amostra, de modo a se obter um gráfico do torque necessário para manter a rotação constante em função da temperatura, cuja variação é de 0,013 °C.s⁻¹. A velocidade angular utilizada foi de 899,9 rpm, na qual o regime de fluxo é turbulento.

II.3. Discussão de resultados

II.3.a. Sistema CTABr e Salicilato de Sódio

O sistema de micelas gigantes formado pelo surfatante brometo de cetiltrimetil-amônio (CTABr) e o co-soluto salicilato de sódio (salicilato) é bastante recorrente na literatura descrevendo sua capacidade de atenuação da turbulência^[7, 17]. No entanto, os perfis das curvas características (Figura II.3) geradas num experimento de redução de atrito ainda são questões pouco exploradas.



Figura II.3. Curva característica de uma rampa de temperatura para água pura (

e para solução contendo combinação de 2,0 mmol.dm⁻³ de CTABr e 1,0 mmol.dm⁻³ de salicilato (

e para solução contendo combinação de 2,0 mmol.dm⁻³ de CTABr e 1,0 mmol.dm⁻³ de salicilato (

e para solução contendo combinação de 2,0 mmol.dm⁻³ de CTABr e 1,0 mmol.dm⁻³ de salicilato (

e para solução contendo combinação de 2,0 mmol.dm⁻³ de CTABr e 1,0 mmol.dm⁻³ de salicilato (

e para solução contendo combinação de 2,0 mmol.dm⁻³ de CTABr e 1,0 mmol.dm⁻³ de salicilato (

e para solução contendo combinação de 2,0 mmol.dm⁻³ de CTABr e 1,0 mmol.dm⁻³ de salicilato (

e para solução contendo combinação de 2,0 mmol.dm⁻³ de CTABr e 1,0 mmol.dm⁻³ de salicilato (

e para solução contendo combinação de 2,0 mmol.dm⁻³ de CTABr e 1,0 mmol.dm⁻³ de salicilato (

e para solução contendo combinação de 2,0 mmol.dm⁻³ de CTABr e 1,0 mmol.dm⁻³ de salicilato (

e para solução contendo combinação de 2,0 mmol.dm⁻³ de CTABr e 1,0 mmol.dm⁻³ de salicilato (

e para solução contendo combinação de 2,0 mmol.dm⁻³ de CTABr e 1,0 mmol.dm⁻³ de salicilato (

e para solução contendo combinação de 2,0 mmol.dm⁻³ de CTABr e 1,0 mmol.dm⁻³ de salicilato (

e para solução contendo combinação de 2,0 mmol.dm⁻³ de CTABr e 1,0 mmol.dm⁻³ de salicilato (

e para solução contendo combinação de 2,0 mmol.dm⁻³ de CTABr e 1,0 mmol.dm⁻³ de salicilato (

e para solução contendo combinação de 2,0 mmol.dm⁻³ de salicilato (

e para solução contendo combinação de 2,0 mmol.dm⁻³ de salicilato (

e para solução contendo combinação de 2,0 mmol.dm⁻³ de salicilato (

e para solução contendo combinação de 2,0 mmol.dm⁻³ de salicilato (

e para solução contendo combinação de 2,0 mmol.dm⁻³ de salicilato (

e para solução contendo combinação de 2,0 mmol.dm⁻³ de salicilato (

A Figura II.3 mostra o comportamento do torque necessário para manter a rotação em 899,9 rpm de uma solução diluída de CTABr e salicilato em comparação ao solvente puro, no caso, água, submetidas a uma rampa de aquecimento. Claramente, observa-se uma diminuição do torque no caso da solução de micelas gigantes em relação ao solvente puro. Esta é a principal característica do efeito de redução de atrito hidrodinâmico e está associada com a interação das macroestruturas com as microvorticidades, indicando a diminuição do atrito hidrodinâmico sob fluxo turbulento. Apesar de este resultado ser de grande relevância, outras observações interessantes podem ser notadas nesta curva, por exemplo, seu perfil. Na grande maioria dos casos, há ocorrência das mudanças de inclinação indicadas por T_1 e T_2 , mostrando que este tipo de experimento pode fornecer informações além da capacidade redutora de atrito do sistema de micelas gigantes.

Próxima à temperatura de 45 °C ocorre uma mudança brusca no comportamento da curva, indicada por T₂. Nesta temperatura, ocorre quebra das macroestruturas, a qual é decorrente do fato de que a energia térmica se sobrepõe a energia das interações que mantinham a estrutura da micela gigante, elevando assim o torque a valores da magnitude da água pura.^[7, 48] Interessante ponderar que, uma vez que o sistema se encontra fora do equilíbrio, sob altíssima turbulência, pode ser que o fluxo esteja deslocando a temperatura de quebra. No entanto, este experimento se mostrou uma boa maneira de se investigar a estabilidade das micelas gigantes, assunto que será abordado um pouco mais a frente.

Quanto à mudança de inclinação (pequeno ombro) indicada por $T_{1,}$ esta ainda não está muito bem esclarecida. É bem possível que o perfil da curva e mesmo T_1 estejam relacionados com o balanço entre fluxo imposto e a energia térmica, como será detalhado a seguir.

Em uma solução contendo micelas gigantes sofrendo cisalhamento pode ocorrer formação das chamadas estruturas induzidas por fluxo (*SIS, Shear Induced Structures*)^[28, 49] causando um efeito pronunciado na curva de fluxo chamado *shear banding* (bandas de cisalhamento).^[50] Tais estruturas criam zonas com diferentes respostas reológicas, resultando num comportamento oscilante quando se observa a viscosidade em função do tempo. Em fluxo laminar, o campo de cisalhamento é capaz de orientar as micelas que estão alongadas (na forma de bastões) e provocar sua fusão, com elevação do tamanho médio. As micelas gigantes se alinham devido ao fluxo, e a atração

eletrostática supera a repulsão, devido ao fato de que as cargas na micela são irregularmente distribuídas. Eventualmente, as micelas se fundem formando uma rede tridimensional.^[50, 52]

Para mostrar o efeito da formação de estruturas por cisalhamento, está apresentado na Figura II.4 um resultado para soluções de micelas gigantes formadas por 18 mmol.dm⁻³ CTABr e 18 mmol.dm⁻³ de fenol, cisalhado na taxa de 10 s⁻¹ (fluxo laminar) por longo intervalo de tempo. Curiosamente, este resultado, a princípio, não era esperado. Os trabalhos com as micelas de CTABr e fenol estavam no início e ainda não havia certeza se este sistema formava micelas gigantes. O fato que chamou a atenção é a instabilidade da viscosidade do sistema, quando o cisalhamento era mantido em uma taxa fixa.





Figura II.4. Exemplos de *shear banding* causados por SIS para o sistema formado por 18 mmol.dm⁻³ CTABr e 18 mmol.dm⁻³ de fenol, cisalhado em regime laminar por: (a) 7 horas e (b) 48 horas. Em (c) uma região de (b) está ampliada mostrando padrões de repetição (atribuídos originalmente pelas letras de A a G).

As curvas mostradas na Figura II.4 exemplificam a formação das SIS num sistema de micelas gigantes. Nelas é possível observar o *shear banding*, notado pelos padrões de oscilação que se repetem ao longo do tempo.

Apesar da aparente oscilação caótica, ao aplicar a transformada de Fourier, a curva de viscosidade em função do tempo (Figura II.5), observa-se que todo o padrão complexo, é na verdade constituído por freqüências fundamentais no caso específico deste experimento. Este comportamento para micelas gigantes está bem estabelecido, no que se passou a chamar de Reocaos.^[50]



Figura II.5. Transformada de Fourier aplicada aos padrões de oscilação apresentados nas Figuras II.4 (b) e (c). *Gráfico gerado por Sergio Jannuzzi.

Se estes sistemas realmente apresentam tal efeito, significa que está havendo formação de SIS, consequentemente, as micelas estão fundindo por efeito do fluxo.

Retornando à Figura II.3, apesar dela se relacionar com uma condição de fluxo turbulento, enquanto a descrição da estruturação por cisalhamento se refere a uma situação de fluxo laminar, é razoável supor que a fusão das micelas também ocorre no fluxo turbulento. A ideia de que há um balanço entre fluxo e energia térmica pode ser tratada considerando o número de Péclet para uma dispersão de partículas (Equação II.2).^[53]

$$Pe = \frac{6\pi a^3 \tau}{k_B T}$$
, Equação II.2

Em que *a* é o raio da partícula, τ é a tensão de cisalhamento, k_B a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Se o número de Péclet é próximo de um, indica que existe um equilíbrio entre a força hidrodinâmica e a térmica.

Assim, conforme a temperatura vai aumentando, o número de Péclet vai se tornando cada vez menor, ou seja, o movimento browniano passa a influenciar cada vez mais, fazendo com que o alinhamento das partículas pelo fluxo seja progressivamente menor. No caso das micelas gigantes, a situação é muito mais complexa, pois o sistema é transiente e equilibrado pelas interações não covalentes. O aumento da temperatura contribui para a desagregação do mesmo. Assim, o aumento progressivo da redução do atrito hidrodinâmico, na medida em que a temperatura aumenta, pode estar relacionado com quebras das junções de cadeias. Talvez esta seja a razão para existência de T_1 , após a qual se observa um pico máximo de redução de atrito (que pode estar relacionado apenas com a presença de micelas gigantes não fundidas) que culmina com a quebra micelar em T_2 . Uma representação do processo está proposto na Figura II.6.



Figura II.6. Representação do fenômeno de rompimento das junções entre cadeias em T_1 e quebra térmica em T_2 .

As estruturas fundidas pelo efeito do fluxo começam a se separar na medida em que a temperatura aumenta. Supõe-se que os pontos de fusão são mais frágeis que os pontos ao longo de uma cadeia. Esta consideração é bem razoável, pois se sabe que se a solução é mantida em repouso após cisalhamento, ela relaxa para o estado não fundido.^[49] Esse fato trás consequências que contribuem para um decréscimo no valor do torque, pois a viscosidade do material diminui, uma vez que antes, as estruturas eram mais ramificadas devido à fusão. As micelas remanescentes, agora são grandes e

mais flexíveis, o que também é de fundamental importância para o fenômeno de redução de atrito. Dessa maneira, é possível compreender a razão pela qual a redução de atrito se torna tão eficiente conforme aumenta a temperatura até que ela se rompe completamente. Neste ponto, a energia térmica vence a energia das interações que mantinham a estrutura da micela gigante.

O pH poderia ser um fator que também causaria algum tipo de alteração na resposta reológica do sistema, afinal, o salicilato apresenta dois hidrogênios ionizáveis. A Figura II.7 mostra o estudo de redução de atrito de amostras com pH controlado.



Figura II.7. Rampa de temperatura com variação no pH de amostras com iguais concentrações de CTABr (2,0 mmol.dm⁻³) e Salicilato de Sódio (1,2 mmol.dm⁻³). A velocidade angular foi mantida em 899,9 rpm.

Observando a Figura II.7, três curvas se destacam. São elas as medidas em pH iguais a 6,59, 8,16 e 10,91 (indicadas pelas setas vermelhas). No entanto, estes casos parecem que não estão correlacionados com o conjunto como um todo. Para os outros pHs, as curvas e as temperaturas T_2 indicam que não existe variação na estabilidade térmica da micela gigante em função do pH.

O que pode estar ocorrendo nos três casos atípicos, é que estas amostras evoluíram para os estados cineticamente estáveis, isto é, as micelas formadas nestes casos, não são as mais estáveis. Elas ficam em um estado metaestável presas por um *trap* cinético.

Provavelmente, o pH, de fato, não deve alterar muito o comportamento das micelas a não ser em valores muito baixos (abaixo de aproximadamente 4), pois o pKa do grupo carboxila do salicilato é atingido, protonando-o, causando uma grande desestabilidade na micela gigante. Porém, em relação ao grupo hidroxila, não existe tanta relevância quanto à presença ou não do próton, uma vez que seu papel deve ser apenas de manter a molécula posicionada próximo à interface do agregado, portanto, basta seu caráter hidrofílico para que ocorra uma "ancoragem" na posição desejada. Este fato corrobora com relatos da literatura que descrevem o comportamento dos isômeros orto, meta e para do salicilato. Apenas o orto consegue formar micelas alongadas estáveis de maneira significativa. Nos outros isômeros, o grupo hidroxila não auxilia o posicionamento do co-soluto, pois este fica mais distante da carboxila, a qual está posicionada na interface, de forma que a função de "ancoragem" fica prejudicada. Além disso, a hidroxila, que é um grupo hidrofílico, ficaria inserida entre as cadeias alquílicas dos surfatantes, gerando interações desfavoráveis nos caso meta e para.^[6, 28]

40

A questão das três curvas anômalas chamou a atenção para que algum procedimento fosse realizado para evitar estruturas metaestáveis nos estudos seguintes. Estes estados podem se formar nas etapas de crescimento da micela, portanto deve-se atentar para sua preparação, pois existem grandes gradientes de concentração na adição de salicilato em solução de CTABr e vice-versa.

Não se sabe ao certo qual ou quais mecanismos explicam a formação das macroestruturas, portanto, é bastante difícil prever em que condições os componentes evoluirão tanto para o estado termodinamicamente estável quanto para o estado cineticamente estável. Os resultados do experimento na Figura II.8 mostram outro exemplo deste tipo de ocorrência. Neste buscava-se obter o efeito que os contra-íons exerciam sobre o sistema. Nenhuma conclusão a este respeito pode ser tirada nas concentrações testadas, porém, pôde-se observar um comportamento anômalo.

Resultados como o da Figura II.8 apareciam algumas vezes em experimentos realizados em replicatas. Em vista da grande precisão do reômetro, considerou-se que estes comportamentos anômalos se deviam a formação de estruturas fora do equilíbrio. Para resolver essa questão, foi estabelecido um protocolo de preparação das amostras, que foi utilizado em todos os experimentos posteriores. De acordo com ele, após a mistura ter sido preparada, esta deveria ser aquecida por uma hora, acima da temperatura em que não existam micelas gigantes (80 °C), e posteriormente, resfriada controladamente em banhos termostáticos em estágios: 70 °C, 55 °C, 45 °C, e finalmente em 25 °C, mantendo nesta temperatura até o momento em que a medida fosse feita.

41



Figura II.8. Torque em função da temperatura para solução de CTABr (2,0 mmol.dm⁻³) e Salicilato de Sódio (1,2 mmol.dm⁻³). Foram feitas duas medidas para solução com 0,1 mmol.dm⁻³ de NaBr, uma delas sem aquecimento e a segunda com aquecimento até 80° C seguida de resfriamento. Em todos os experimentos a velocidade angular foi mantida fixa em 899,9 rpm.

Tentando entender mais um pouco do sistema CTABr e salicilato, experimentou-se a mudança na concentração dos componentes. Definiu-se então o parâmetro ξ como sendo a razão entre as concentrações molares de cosoluto e de surfatante (Equação A.1.4 do apêndice). A Figura II.9 a seguir mostra como se comporta este sistema segundo tais variações, e a Tabela II.1 apresenta em números as diferenças.



Figura II.9. Torque em função da temperatura para CTABr (2,0 mmol.dm⁻³) e Salicilato de Sódio com variação nas proporções e concentrações indicadas na Tabela II.1. Em todos os experimentos a velocidade angular foi mantida em 899,9 rpm.

ξ	[salicilato] / mmol.dm ⁻³	[CTABr] / mmol.dm ⁻³	T ₂ /°C
0,60	1,20	2,0	50
1,67	2,00	1,2	67
1,00	2,00	2,0	64
1,67 (2)	3,33	2,0	72

Tabela II.1. Proporções, concentrações e temperaturas de quebra (T₂) dos sistemas testados.

Duas observações podem ser feitas de acordo com as curvas da Figura II.9 e os valores da Tabela II.1. Primeiramente, pode-se verificar que o aumento na proporção entre os reagentes resulta em aumento na temperatura de quebra, ou seja, dentro dos limites testados, quanto maior quantidade de cosoluto, mais estável será a micela gigante. Isso pode ser também observado com aumento de ambos os componentes, ou seja, uma maior quantidade de surfatante e co-soluto numa mesma proporção gera um sistema com maior capacidade de se manter em temperaturas mais altas. Logicamente, se as quantidades aumentarem demasiadamente, o sistema começa a apresentar viscosidade muito alta. Como a resposta de torque é uma composição da viscosidade (aumenta o torque) e da redução de atrito (diminui o torque), a curva passará a apresentar valores muito altos, inclusive maiores que a do solvente puro e, portanto, não seria possível estudar sistemas nestas condições.

II.3.b. Curvas de fluxo VS. Rampa de temperatura

Ainda em busca de uma caracterização mais refinada abordando as variações de concentração dos componentes, construiu-se uma matriz de amostras com concentrações de CTABr e salicilato cobrindo uma faixa na qual se sabe que há micelas gigantes até um pouco além das concentrações em que o sistema deixa de apresentar tais espécies a 25 °C. Foram feitas então curvas de fluxo entre 0,1 e 100 s⁻¹ (regime laminar) em temperaturas entre 20 e 70 °C para verificar o comportamento não-newtoniano das amostras. Sistemas com esta característica devem apresentar algum tipo de agregado capaz de alterar o perfil da curva de fluxo de um fluido newtoniano, e por este método, inferiu-se a presença ou não de tais estruturas. A Tabela II.2 apresenta a matriz construída.

Tabela II.2. Matriz de amostras experimentadas nas curvas de fluxo. (a) composição das amostras; (b) comportamento de cada amostra na curva de fluxo. Aquelas com alteração do perfil Newtoniano estão marcadas com um "x" na temperatura experimentada. As curvas de fluxo estão apresentadas na Figura A.2.1 do apêndice.

	>
9	۱
а	. ,
	/

Solução	[Salicilato] / mmol.dm ⁻³	ln [Salicilato] / mmol.dm ⁻³	[CTABr] / mmol.dm ⁻³	ln [CTABr] / mmol.dm ⁻³	Ĵ
1	0,125	-2,1	0,125	-2,1	1,000
2	0,125	-2,1	0,250	-1,4	0,5000
3	0,125	-2,1	0,500	-0,69	0,2500
4	0,125	-2,1	1,00	0,00	0,1250
5	0,125	-2,1	2,00	0,69	0,0625
6	0,250	-1,4	0,125	-2,1	2,0000
7	0,250	-1,4	0,250	-1,4	1,000
8	0,250	-1,4	0,500	-0,69	0,5000
9	0,250	-1,4	1,00	0,00	0,2500
10	0,250	-1,4	2,00	0,69	0,1250
11	0,500	-0,69	0,125	-2,1	4,000
12	0,500	-0,69	0,250	-1,4	2,000
13	0,500	-0,69	0,500	-0,69	1,000
14	0,500	-0,69	1,00	0,00	0,5000
15	0,500	-0,69	2,00	0,69	0,2500
16	1,00	0,00	0,125	-2,1	8,000
17	1,00	0,00	0,250	-1,4	4,000
18	1,00	0,00	0,500	-0,69	2,000
19	1,00	0,00	1,00	0,00	1,000
20	1,00	0,00	2,00	0,69	0,5000
21	2,00	0,69	0,125	-2,1	16,000
22	2,00	0,69	0,250	-1,4	8,000
23	2,00	0,69	0,500	-0,69	4,000
24	2,00	0,69	1,00	0,00	2,000
25	2,00	0,69	2,00	0,69	1,000

Coloro ão	T/°C						
Solução	20	25	30	40	50	60	70
1							
2							
3	X	Х					
4							
5							
6							
7	X						
8	Х	Х	Х				
9							
10							
11							
12	Х	Х	Х				
13	Х	Х	Х	Х			
14	X	Х	Х				
15							
16	X						
17	X	Х	Х				
18	X	Х	Х	Х	X		
19	Х	Х	Х	Х	Х		
20	Х	Х	Х				
21	Х						
22	Х	Х	Х				
23	Х	Х	Х	Х	X		
24	Х	Х	Х	Х	X		
25	X	Х	Х	Х	Х		

Com estes resultados, foi construído um diagrama de fases tridimensional.



Figura II.10. Diagrama de fases tridimensional de CTABr + Salicilato ([CTABr]x[Salicilato]xT) construído a partir de curvas de fluxo com taxas entre 0,1 e 100 s⁻¹. Nas regiões coloridas o sistema apresenta comportamento não-newtoniano e, portanto deve conter micelas gigantes. A Figura II.10 mostra a superfície delimitadora entre sistemas nãonewtonianos (internos à casca) e newtonianos (externos à casca), de forma que em princípio, todas as amostras na parte interna teriam micelas gigantes e consequentemente reduziriam o atrito. No entanto, alguns destes sistemas foram experimentados na rampa de temperatura e alguns resultados não estavam coerentes com o esperado.



Figura II.11. Rampa de temperatura para sistemas CTABr + Salicilato.
Legenda: os símbolos referentes aos dados estão apresentados na Tabela II.3.
A velocidade angular foi mantida em 899,9 rpm.

Tabela II.3. Comparação de temperaturas nas quais se observam mudanças de comportamento nos experimentos em regime laminar e turbulento para micelas gigantes de CTABr e salicilato.

Amostra	[Salicilato] / mmol.dm ⁻³	[CTABr] / mmol.dm ⁻³	T _{viscoelástico-newtoniano} / °C	T ₂ / °C (899,9 rpm)
■ (água)	-	-	-	-
•	0,125	0,500	25	-
•	0,250	0,500	30	-
	0,500	0,500	40	47
•	1,00	0,125	20	58
-	1,00	0,250	30	66
	1,00	0,500	50	57
•	1,00	1,00	50	58
*	1,00	2,00	30	43
•	2,00	0,500	50	63

A Figura II.11 e a Tabela II.3 trazem os resultados obtidos dos experimentos de redução de atrito em função da temperatura, para algumas combinações de CTABr e salicilato, que estão dentro da região que se comporta de forma não Newtoniana.

É interessante observar que nas amostras (•) e (\checkmark) não foi observada redução de atrito, talvez porque as micelas não eram grandes o suficiente para provocar a redução de atrito. Por outro lado, o restante das amostras apresentou temperaturas de quebra mais alta que sua correspondente no diagrama tridimensional. Esse fato mostra que a redução de atrito é mais sensível para detectar a presença de micelas gigantes.
II.3.c. CTABr VS. CPyBr

A dependência da estrutura química dos componentes da micela alongada é, em relação as suas propriedades, outro fator que não tem sido muito explorado. Apenas alguns sistemas estão descritos na literatura.^[1,7,9,14,17,28,29,32] Dessa forma, já que a redução de atrito hidrodinâmico parece ser uma boa maneira de se avaliar a estabilidade das macroestruturas, alguns sistemas formados por diferentes componentes poderiam ser observados por este tipo de experimento. A idéia por traz deste estudo se baseia no fato de que as interações entre os componentes (surfatante e co-soluto) são responsáveis por manter a estrutura macromolecular e, portanto manter níveis de redução de atrito hidrodinâmico. Assim, ao atingir T₂, a energia térmica do meio torna-se maior que a energia das interações e as micelas gigantes s e desfazem com a completa perda da capacidade de manter a redução de atrito.

A primeira alteração possível seria mudar o surfatante, utilizando um composto similar, sem bruscas modificações estruturais. Neste sentido, o escolhido foi o brometo de cetil-piridínio, o qual possui uma cadeia alquílica de mesmo número de carbonos (16), porém sua cabeça polar é diferente do quaternário de amônio. Trata-se de um anel aromático de cinco carbonos e um nitrogênio, ou seja, uma cabeça mais volumosa em comparação ao CTABr. O mesmo tipo de experimento foi realizado com o CPyBr.



Figura II.12. Rampa de temperatura para sistemas CPyBr + Salicilato de Sódio com variação nas proporções e concentrações. A velocidade angular foi mantida em 899,9 rpm.

Tabela II.4. Proporçã	ões, concentrações e temperaturas de quebra comparadas
para	os sistemas contendo CPyBr e CTABr.

	IIIII01.aIII	11101.0111	C	C
0,60	1,20	2,0	35	50
1,67	2,00	1,2	56	67
1,00	2,00	2,0	53	64
1,67	3,33	2,0	59	72
			•	

Na Figura II.12 estão apresentadas as curvas do experimento de redução de atrito para os sistemas CPyBr e salicilato em diferentes concentrações. Na

Tabela II.4, estão apresentadas as temperaturas de quebra das micelas gigantes para os dois surfatantes, comparadas nas mesmas condições. Observa-se que para o CPyBr, ocorre uma diminuição significativa da temperatura de quebra em todas as situações testadas. Esta se deve ao menor empacotamento do agregado quando a cabeça é o piridínio, uma vez que este é mais volumoso e, portanto, dificulta a aproximação, consequentemente, a micela gigante fica mais frágil.^[54]

II.3.d. Variação dos co-solutos

A outra possível modificação que resultaria em diferenças na estabilidade das micelas gigantes poderia ser obtida por variações dos co-solutos. Buscando inicialmente uma explicação para o fato do OMCA não conseguir formar micelas gigantes nas condições em que o salicilato de sódio forma, este estudo foi muito além deste caso, visando uma tentativa de racionalizar de fato, como é a atuação dos co-solutos.

Sendo assim, alguns compostos de estruturas similares ao salicilato foram testados. O procedimento para verificar as concentrações limites de viscoelasticidade foi preparar um gel concentrado de cada um dos co-solutos com CTABr ($\xi = 1$), e então diluí-lo pouco a pouco até que o sistema deixasse de apresentar viscoelasticidade visualmente aparente. Isto pode ser feito, girando a solução, de forma que algumas bolhas de ar sejam criadas no interior da mesma. As bolhas são então usadas para visualizar o movimento interno no líquido. Quando a força para girar é interrompida, as bolhas continuam seu movimento circular e, no caso de ainda apresentarem alguma viscoelasticidade, elas param e voltam no sentido contrário.^[55]

Reagente	Estrutura		
Salicilato	O O Na OH		
Fenol	ОН		
OMCA	O OH H C H O CH ₃		
Benzoato	O O Na		
Tosilato	$H_3C - SO_3 Na^{\oplus}$		
Ácido metóxi-benzóico	O O CH ₃		
OHCA	O OH H C H OH		

 Tabela II.5. Estrutura de todos os co-solutos testados

Apesar de muito semelhantes em termos estruturais, dois destes compostos não exibiram potencial para se trabalhar como co-solutos em redução de atrito: benzoato de sódio e ácido metóxi-benzóico. O primeiro, apesar de ter formado gel em concentrações bastante altas ([CTABr] = 150 mmol.dm⁻³ e [Benzoato] = 450 mmol.dm⁻³), quando diluído, não apresentava qualquer tipo de comportamento viscoelástico. Este pode ser o caso em que as estruturas formadas não atendem o pré-requisito para serem capazes de reduzir o atrito, que é: pouca quantidade de micelas bastante grandes. O que

possivelmente ocorre com o sistema formado por benzoato e CTABr é justamente o contrário, grande quantidade de micelas alongadas, porém não grandes o suficiente para atenuar a turbulência. O caso do ácido metóxibenzóico é ainda mais crítico, pois no máximo de concentração testado ([CTABr] = 200 mmol.dm⁻³ e [Ác.Met.Benz] = 1000 mmol.dm⁻³), nem mesmo um gel foi formado. A curva de fluxo para este sistema está mostrada na Figura A.2.2 do apêndice.

Para os outros co-solutos testados, resultados bastante interessantes puderam ser observados. Na Figura II.13 estão apresentadas as curvas de torque em função da temperatura, nos limites específicos de concentração (fixado $\xi = 1$) para cada co-soluto.



Figura II.13. Rampas de temperatura para sistemas CTABr + co-solutos em concentrações próximas ao limite em que há redução de atrito. A velocidade angular foi mantida fixa em 899,9 rpm.

Tabela II.6. Valores das temperaturas de quebra para os sistemas formadospor diferentes co-solutos.

Sistema	$T_2 / °C$
CTABr + Fenol	28 e 31
CTABr + Tosilato	38
CTABr + OMCA	30
CTABr + Salicilato	47
CTABr + OHCA	51

É possível verificar, à primeira vista, que os perfis das curvas são diferentes para cada um dos sistemas. Chama a atenção, especialmente o sistema formado por OMCA e CTABr. Aparentemente, ele forma um sistema muito mais viscoso que os outros, pois o torque aplicado em temperaturas menores é muito mais elevado que nos outros casos. Ainda não há uma explicação para este comportamento. Observa-se ainda que as temperaturas de quebra das micelas ocorrem em uma faixa consideravelmente larga. Isto indica de forma clara que a estabilidade térmica das micelas gigantes varia significativamente com as mudanças dos co-solutos.

O estudo destes sistemas foi ampliado procurando avaliar como T₂ varia à medida que a concentração dos dois componentes, surfatante e co-soluto, aumentam, no entanto fixando $\xi = 1$. Os resultados estão apresentados na Figura II.14. As correspondentes rampas de temperatura com variação nas concentrações dos componentes estão na Figura A.2.3 do apêndice.



Figura II.14. Variação de T₂ para micelas formadas por CTABr em função da concentração de diversos co-solutos. As linhas que estão indicadas correspondem ao ajuste por regressão linear.

Para correlacionar os vários co-solutos, as inclinações das retas foram normalizadas pela menor das inclinações, ou seja, para os sistemas CTABr e Fenol, que curiosamente é a mesma que para o sistema CTABr e OMCA. A idéia é que quanto mais inclinada for a reta, mais efetiva é a ação do co-soluto em estabilizar a micela gigante. Os valores para as inclinações relativas e os valores dos coeficientes lineares estão apresentados na Tabela II.7.

co-soluto	coeficiente angular (m)	coeficiente angular normalizado (m/0,5)	coeficiente linear
Fenol	0,5	1	18,73
OMCA	0,5	1	32,53
Tosilato	2,5	5	27,68
Salicilato	12	24	40,75
OHCA	12	24	49,04

Tabela II.7. Valores dos coeficientes angular (m) e linear das retas obtidaspela regressão dos pontos na Figura II.14.

Observando os valores, à exceção do tosilato, que é intermediário, dos pares fenol-OMCA, e salicilato-OHCA, verificam-se mesmos valores de inclinação. Esta, dada pela Equação II.3,

$$m = \frac{dT_2}{d[co-soluto]}$$
, Equação II.3

parece colocar o problema da estabilidade térmica, dentro do contexto da lei da ação das massas. Inclinações maiores indicam que as micelas gigantes ficam ainda estáveis termicamente, na medida em que a concentração aumenta. Assim, as micelas feitas com OHCA e salicilato são as que mais respondem ao aumento da concentração e as feitas por fenol e OMCA são as menos sensíveis. Apesar disto, as micelas de OMCA são mais estáveis que as de fenol. A estabilidade pode ser discutida do ponto de vista da termodinâmica. Para uma equação química genérica representando a formação da micela gigante:

nS + mC = SnCm

em que "S" é o surfatante, "C" é o co-soluto, "SC" é a micela gigante, e "m" e "n" são as respectivas quantidades. A constante de equilíbrio é dada por:

$$K = \frac{\left[S_n C_m\right]}{\left[S\right]^n \left[C\right]^m} , Equação II.4$$

e

$\Delta G = -RT \ln K$, Equação II.5

Sendo assim, comparando os sistemas de diferentes co-solutos, verificase que, quanto menor a quantidade de reagentes, maior o valor da constante de equilíbrio, e consequentemente, mais negativo é o valor da energia de Gibbs, portanto, mais estável é o agregado. Por esta razão, conclui-se que o OMCA é mais eficiente que o fenol, e que o OHCA é mais eficiente que o salicilato.

Ao final destes experimentos, pode-se ordenar os co-solutos em relação à ordem crescente de estabilidade como:

Metóxi-Benzoato < Benzoato < Fenol < OMCA < Tosilato < Salicilato < OHCA

A explicação para tais resultados não está bem elucidada. Trata-se de um "quebra-cabeça bastante difícil de montar", uma vez que as questões estruturais parecem não fazer muito sentido algumas vezes. De qualquer forma, observam-se os seguintes pontos:

- todas as estruturas apresentam anel aromático. No entanto, ele não é único responsável pela formação da micela gigante, pois em alguns casos não ocorre, como metóxi-benzoato;

- a presença de uma carga negativa efetiva, em princípio, parecia fundamental, afinal, haveria neutralização da carga positiva do surfatante catiônico, e com isso, o agregado se estabilizaria mais. No entanto, é fato que o fenol, não carregado, forma micelas gigantes, apesar de ser o menos eficiente dos compostos experimentados. Além disso, metóxi-benzoato e benzoato, ambos carregados, não desempenharam bem suas funções;

- a distância entre o grupo carboxila e o anel parece também exercer alguma influência. O caso do OHCA comparado com o salicilato é um indício deste fato. Aparentemente, se o grupo carboxílico estiver uma ligação mais afastada do anel, então a estabilidade parece aumentar. No entanto, o efeito é sutil:

- a variação entre hidroxila e metoxila ligadas ao anel parece ser uma questão central, uma vez que o grupo –OH quando presente, melhora bastante a estabilidade em comparação ao composto análogo contendo grupo –OCH₃ (OHCA versus OMCA ou salicilato versus metóxi-benzoato). É provável que a hidroxila, por ter um caráter mais hidrofílico, exerça mais eficientemente a função de "ancoragem" da molécula na interface, por isso as micelas gigantes com estes tipos de compostos sejam mais estáveis;^[28]

59

- por fim, analisando o tosilato, este tem apenas o anel benzênico em comum com os outros compostos. Se comparado com o resultado obtido com o benzoato, é possível especular que o grupo sulfonato é mais eficiente que a carboxila, na estabilização da micela gigante, e que a inclusão de uma hidroxila na posição orto em relação ao sulfonato gere um co-soluto de altíssima eficiência.

II.4. Conclusão

Os experimentos de redução de atrito hidrodinâmico apresentaram resultados não somente a respeito da atenuação da turbulência, mas também outras questões relevantes, principalmente em termos da estabilidade térmica das micelas gigantes.

A redução de atrito hidrodinâmico é claramente observada quando as soluções de micelas gigantes são submetidas ao regime turbulento. O fluxo produz a fusão das micelas (SIS), como foi demonstrado pela ocorrência de *shear banding*. É possível que os pontos de fusão sejam rompidos, na medida em que a rampa de aquecimento é aplicada (mantendo o regime turbulento). Neste caso os pontos em que as micelas se fundem são mais frágeis e se rompem em certa faixa de temperatura, gerando o complexo padrão observado. Com a quebra dos pontos de fusão a micela se torna muito flexível e a redução de atrito hidrodinâmico aumenta bastante. No entanto, a partir de certa temperatura, a energia térmica torna-se maior que a energia de interação que mantém os componentes da micela gigantes juntos e assim, a micela quebra. A perda da capacidade de manter redução de atrito ocorre de forma abrupta.

A sensibilidade dos sistemas também pôde ser explorada, tanto em relação a suas composições, como em termos do processo de formação. Os experimentos mostraram que mínimas alterações no procedimento de preparação podem gerar uma amostra com comportamento reológico bastante diferente do esperado para um sistema termodinamicamente estável, sendo difícil controlar os fatores que levam a um caminho cineticamente estável. Neste caso, é necessário garantir através de altas temperaturas que o sistema se quebre e se reforme a uma taxa de resfriamento controlada.

Talvez o resultado mais interessante até então, é que a estabilidade da micela gigante deve estar ligada a sua composição. A estabilidade pode variar dependendo da concentração absoluta e relativa dos componentes da micela. Observou-se que, nas mesmas condições experimentais, CTABr forma micelas gigantes mais estáveis que CPyBr, provavelmente devido a variações no empacotamento micelar. Em relação aos co-solutos o efeito foi ainda mais dramático, porém a explicação para a tendência observada ainda é parcial. No entanto, sabe-se que a presença do anel aromático é importante, mas por si só, pode não resultar em micelas gigantes, e também que a presença do grupo hidroxila no anel aromático é essencial (na posição orto para os anéis substituídos), sendo este talvez o efeito mais evidente.

CAPÍTULO III

REOLOGIA: ESTUDO OSCILATÓRIO

III.1. Reologia oscilatória: fundamentos

Até então, os estudos reológicos realizados neste trabalho não fazem uso de grandes modelos matemáticos que forneçam parâmetros quantitativos do sistema. Nos estudos de redução de atrito, apesar da grande eficiência no propósito de verificar a atenuação da turbulência e dar uma idéia a respeito da estabilidade térmica das micelas gigantes, os modelos que tratam o fenômeno são ainda muito primitivos. No entanto, modelos reológicos no regime semidiluído com as micelas gigantes, são bastante avançados.

De maneira análoga à espectroscopia que utiliza frequências eletromagnéticas para obter parâmetros a nível molecular de um determinado sistema, a reologia utiliza frequências mecânicas correlacionando-as com movimentos que ocorrem na amostra. No primeiro caso, a radiação eleva o sistema para um nível energético mais alto através de uma excitação rotacional, vibracional ou eletrônica, por exemplo, e no processo de relaxação (volta ao estado fundamental), é possível identificar algum fenômeno, como a emissão de fótons compreendida através de um espectro eletromagnético, capaz de fornecer as informações desejadas. Para a reologia, o processo ocorre de maneira muito similar. Aplicando tensões em diferentes frequências, o material passa a níveis mais elevados de energia em relação ao seu estado fundamental (repouso), porém, a excitação neste caso esta relacionada à conformação das espécies, por exemplo, o alinhamento de cadeias poliméricas ou de micelas alongadas. Ao relaxar, é possível notar uma resposta do material, como seu escoamento ou restituição da forma, compreendidos através de um espectro mecânico, a partir do qual, é possível obter as informações desejadas.

Apesar de similar à espectroscopia eletromagnética, a reologia não costuma fornecer informações diretas sobre apenas um processo específico no nível molecular, pois há uma distribuição de processos ligados à relaxação mecânica. Portanto, é necessária a utilização de analogias no tratamento dos resultados reológicos.^[3]

As respostas do material à excitação mecânica estão diretamente ligadas à viscosidade (escoamento) e à elasticidade (restituição) do mesmo. Dessa forma, é possível utilizar molas (componente elástica) e amortecedores (componente viscosa) e combinações destes como análogos mecânicos, para simular a resposta reológica de determinado material. Existem alguns modelos que podem descrever o espectro mecânico a partir destes análogos, porém, será dada uma maior atenção ao modelo de Maxwell, uma vez que este se ajusta bem a grande maioria dos sistemas estudados. Esta abordagem envolve a associação em série de uma mola de módulo G com um amortecedor cujo líquido em seu interior tem viscosidade η.

Para um material sólido puramente elástico, a tensão de cisalhamento τ necessária para causar uma deformação de cisalhamento γ é dada pela Equação III.1:

$\tau = G.\gamma$, Equação III.1

Esta é chamada de equação constitutiva.

No caso de um líquido puramente viscoso sob escoamento cisalhante, a equação constitutiva é dada por:

$\tau = \eta . \dot{\gamma}$, Equação III.2

Neste caso, a tensão provocará uma taxa de cisalhamento, ou seja, uma deformação contínua ao longo do tempo, por isso γ é substituído por $\dot{\gamma}$, sendo que o ponto acima de uma grandeza representa que esta foi derivada em relação ao tempo.^[3] (As Equações III.1 e III.2 já foram apresentadas na seção I.4)

No modelo de Maxwell, as componentes viscosa (amortecedor) e elástica (mola) são associados em série (Figura III.1) e, portanto, as taxas de deformação se somam. Dessa forma, após alguns rearranjos, a equação constitutiva será:



Figura III.1. Esquema de associação em série de mola e amortecedor representando o modelo de Maxwell.^[3]

$$\dot{\gamma} = \dot{\tau}/_{G} + \tau/_{\eta}$$
, Equação III.3

Um aspecto importante na análise reológica da amostra está relacionado com quanto da energia aplicada no material é armazenada (de forma elástica) e quanto é dissipada (forma viscosa). A determinação destas contribuições envolve a aplicação de pequenas deformações oscilatórias na amostra, sendo que, a tensão aplicada pode oscilar na mesma freqüência (*w*). De forma geral, a deformação que será observada apresentará certa defasagem temporal em relação à tensão, como mostrado na Figura III.2.^[4] De acordo com esta, aplicando uma tensão oscilatória, o material irá deformar (componente elástica) e cisalhar (componente viscosa) com diferenças de fase dada por um ângulo δ . A cada um destes componentes está associada uma tensão τ ' (relacionada com γ) e τ " (relacionada com $\dot{\gamma}$).

É importante que as medidas sejam feitas dentro do regime linear de tensão, uma vez que a estruturação do material deve ser mantida. Para isso, deve-se atentar para que o experimento seja realizado utilizando uma tensão apropriada e com baixas deformações, de forma que os valores dos módulos elástico, designado por G' e viscoso, designado por G" (estes módulos serão definidos mais adiante) não se alterem para uma mesma freqüência.

De fato, a grandeza que representa o comportamento mecânico final do material, chamada de módulo complexo (G*) é dado por:

 $|G^*| = \tau/\gamma$, Equação III.4



Figura III.2. Comportamento da tensão τ , deformação γ e taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ do experimento oscilatório.^[Adaptado de 4]

 G^* está trigonometricamente relacionada com δ , através de funções cosseno (componente elástica) e seno (componente viscosa). Portanto, é interessante que se separe a característica sólida da característica fluida do material.^[3]

Para isso, é conveniente tratar a oscilação como uma função descrita por exponenciais de números complexos utilizando a relação de Euler. No caso da deformação complexa, γ^* pode ser escrita como:

$$\gamma^* = \gamma_0 \exp(i\omega t) \xrightarrow{derivando \ sobre \ t} \dot{\gamma^*} = i\omega\gamma_0 \exp(i\omega t) \rightarrow$$

 $\rightarrow \dot{\gamma^{*}} = i\omega\gamma^{*}$, Equação III.5

e, no caso da tensão complexa, τ^* :

$$\tau^* = \tau_0 \exp[i(\omega t + \delta)] \xrightarrow{derivando \ sobre \ t} \dot{\tau^*} = i\omega\tau_0 \exp[i(\omega t + \delta)] \rightarrow$$

 $ightarrow \dot{ au^*} = i\omega au^*$, Equação III.6

Escrevendo a equação constitutiva de Maxwell em termos de tensão e deformação complexos e substituindo as Equações III.5 e III.6:

$$\dot{\gamma^{*}} = \dot{\tau^{*}}/_{G} + \frac{\tau^{*}}{\eta} \rightarrow i\omega\gamma^{*} = \frac{i\omega\tau^{*}}{G} + \frac{\tau^{*}}{\eta} \xrightarrow{rearranjando}$$

$$\xrightarrow{rearranjando} \frac{G\gamma^*}{\tau^*} = 1 + \frac{G}{i\omega\eta},$$
Equação III.7

É possível mostrar que o tempo de relaxação λ (está relacionado com o Número de Deborah) de determinado material que se encontra submetido ao cisalhamento oscilatório é dado por:

$$\lambda = \left. \frac{\eta}{G} \right|_{G}$$
 , Equação III.8

logo, combinando as Equações III.4, III.7 e III.8:

$$\frac{G}{G^*(\omega)} = 1 + \frac{1}{i\omega\lambda} \xrightarrow{rearranjando} G^*(\omega) = G\left(\frac{i\omega\lambda}{1+i\omega\lambda}\right), \text{ Equação III.9}$$

Como dito anteriormente, é conveniente que se obtenham os módulos elástico e viscoso separadamente, e para isso, a Equação III.9 deve ser dividida nas partes real e imaginária.^[3]

$$G^{*}(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \rightarrow G^{*}(\omega) = G \frac{(\omega\lambda)^{2}}{1 + (\omega\lambda)^{2}} + iG \frac{(\omega\lambda)}{1 + (\omega\lambda)^{2}}$$

portanto:

$$G'(\omega) = G \frac{(\omega\lambda)^2}{1+(\omega\lambda)^2}$$
, (módulo elástico), Equação III.10

e

$$G''(\omega) = G \frac{(\omega\lambda)}{1+(\omega\lambda)^2}$$
, (módulo viscoso), Equação III.11

Definidas as expressões para as componentes elástica e viscosa do material, é possível observar que estas dependem de dois parâmetros intrínsecos da amostra, λ e G, respectivamente o tempo de relaxação e o módulo no platô, que passará a ser referido como G₀.

III.2. O comportamento de micelas gigantes na reologia oscilatória

Antes de apresentar o comportamento da micela gigante especificamente, é interessante saber qual o comportamento de uma macroestrutura sofrendo uma tensão, por exemplo, uma solução concentrada de um polímero.

Quando uma solução de polímeros recebe a aplicação de uma tensão, a tendência que existe é de que as cadeias respondam à perturbação. Ao contrário de uma solução diluída, numa solução polimérica concentrada, as cadeias do polímero estão entrelaçadas. Neste caso, o processo de relaxação é mais complexo, sendo necessários dois modelos utilizados em conjunto para descrever os processos de relaxação que estão envolvidos no caso da solução concentrada: o modelo de Rouse e o modelo da reptação.

O modelo de Rouse^[46, 56] trata o fenômeno da relaxação como uma combinação de diversas relaxações de seguimentos da macroestrutura e a cooperatividade entre elas. De uma forma bastante qualitativa, o que o modelo propõe é que um segmento pode ser observado independentemente dos outros e, portanto, a contribuição na relaxação vista dessa maneira ocorrerá em tempos bastante curtos, já que não há cooperatividade com os outros seguimentos. No outro extremo, se toda a cadeia for considerada, os modos de relaxação são extremamente dependentes de movimentos cooperativos com

outros segmentos e, portanto, os tempos serão mais longos. Obviamente, existem as situações intermediárias, em que se consideram combinações de seguimentos de outros tamanhos, resultando ao final num espectro de relaxações extremamente complexo de se analisar, pois a curva do comportamento mecânico observada é construída baseada na combinação de todos estes possíveis processos.^[2]

O modelo da reptação proposto por Pierre de Gennes^[47] descreve a relaxação para a situação em que a solução polimérica está concentrada (ou o polímero fundido). Neste caso, o entrelaçamento das cadeias, altera de forma dramática os mecanismos de relaxação. Tomando uma única molécula polimérica como referência, ela estará limitada pelas suas vizinhas, de forma que os vários pontos de contato entre a molécula de referência e suas vizinhas definem um tubo ("caminho") ao longo do qual ocorrerá a relaxação da molécula referência. A Figura III.3 mostra uma representação deste fenômeno.



tubo

Figura III.3. Representação esquemática do fenômeno de reptação. O destaque em vermelho mostra uma macroestrutura como referência.^{[Adaptado de}

Se o cisalhamento é aplicado com baixa freqüência, então haverá tempo para que a molécula deslize pelo tubo. O processo lembra o movimento de um réptil, e por este motivo, de Gennes o batizou de reptação. Na medida em que a freqüência aumenta, a cadeia não mais conseguirá reptar no interior do tubo. Neste caso, ela perde energia pelos movimentos Rouseanos. No tratamento final, haverá um tubo para cada molécula considerada. Assim, para uma solução polimérica concentrada, haverá certas freqüências que os processos de reptação prevalecem e outras em que os Rouseanos são dominantes. Ao reptar, as moléculas perdem energia, porém, se a freqüência de cisalhamento aumenta então, parte da energia é armazenada. Estes aspectos ficam caracterizados quando se comparam os valores de G' e G" em função da freqüência *w*. Para uma solução polimérica, é esperado que exista um grande conjunto de valores de G₀ e de λ , que descrevem o processo de relaxação em todo o espectro mecânico.

As micelas gigantes também seguem estes mesmos modelos,^[15, 24] porém, exibem outro interessante diferencial: seu tempo de relaxação é dado por um único valor ao invés de um conjunto de λ s.

Cates *et al.*^[58] mostraram que para sistemas formados por micelas gigantes, as relaxações mais relevantes são aquelas descritas pela reptação e pela quebra e recombinação característica de um agregado, e o tempo de relaxação é expresso pela Equação III.12.

 $\lambda = \sqrt{t_{reptação}.t_{quebra-recombinação}}$, Equação III.12

Os valores típicos para o tempo de quebra e recombinação dos agregados são da ordem de milissegundos^[59], enquanto a reptação ocorre em tempos da ordem de dezenas de segundos^[60], portanto, a média geométrica na Equação III.12 apresenta um valor ponderado quase que inteiramente pelo tempo de quebra e recombinação. Este é obtido experimentalmente através da frequência em que G' e G" tem mesmo valor^[3, 5]

O comportamento típico de em sistema de micelas gigantes num experimento oscilatório está apresentado na Figura III.4.



Figura III.4. Modelo de Maxwell ajustado (linhas pontilhadas) para uma curva experimental de um sistema CTABr (200 mmol.dm⁻³) + Salicilato (200 mmol.dm⁻³) (pontos vermelhos e pretos).

O modelo de Maxwell se ajusta muito bem a este tipo de sistema, como pode ser observado na Figura III.4. Nela também está indicado como se obtém o tempo de relaxação (como citado anteriormente) e o módulo no platô. Este é dado pelo valor de G' quando atinge valor constante, ou de outra maneira, o valor de G'_{infinito}.^[5] Fisicamente, o módulo no platô indica a quantidade de entrelaçamentos das estruturas, ou até mesmo, no caso de polímeros, o grau de reticulação. Portanto, quanto mais rígido for o material, maior será o valor de G₀. Outro aspecto interessante do modelo de Maxwell, está relacionado com a razão da inclinações entre G'/G", que deve ser de 2/1.

III.3. Parte experimental

III.3.a. Materiais

Os materiais utilizados envolvem a lista de reagentes apresentada nas Tabelas I.1 (a) e (b), hidróxido de sódio para desprotonação dos co-solutos ácidos, e a água utilizada no preparo dos géis foi a deionizada obtida por um sistema de osmose reversa (Millipore).

III.3.b. Equipamentos

O estudo oscilatório foi feito utilizando o mesmo reômetro Rheo Stress 1 (Haake) (Figura II.2(a)), porém com um sistema de placas paralelas (PP35Ti, $V_{amostra} = 1 \text{ mL e } gap = 1 \text{ mm}$) (Figura III.5) ao invés da geometria double gap.



Figura III.5. Geometria PP35Ti (placas paralelas) utilizada no estudo reológico oscilatório.

Igualmente ao caso do estudo da atenuação da turbulência, as medidas de quantidade foram feitas utilizando balança analítica, e a água deionizada, obtida pelo sistema de osmose reversa.

III.3.c. Métodos

No estudo oscilatório, os sistemas experimentados se apresentam na forma de um gel de Maxwell, portanto, condições de concentração mais altas em comparação aos regimes diluídos dos experimentos de redução de atrito hidrodinâmico. Sendo assim, as duas possibilidades de mistura se mantêm válidas, apesar das chances do sistema evoluir para um estado diferente do termodinamicamente mais estável, ficam bastante reduzidas, de forma que não se faz tão necessário o tratamento térmico. No entanto, este foi adotado como protocolo de preparação para todos os sistemas, para garantir as mesmas condições mesmo num caso tão concentrado.

Em relação ao procedimento reológico, primeiramente é feita uma varredura de tensão observando os módulos G' e G", verificando qual a faixa linear de tensão e deformação, ou seja, a faixa em que o sistema responde sem se desestruturar (veja um curva típica na Figura A.2.4 do apêndice). Em seguida, utilizando um valor de tensão dentro da faixa linear, o reômetro é programado para varrer frequências e apresentar como os módulos respondem a essa variação. Dessa forma, obtém-se G' e G" diretamente observando o eixo das ordenadas, e os parâmetros G₀ (módulo no platô) e λ (tempo de relaxação), são, respectivamente, o valor de G' depois de constante, e o inverso do valor da frequência quando G' é igual a G".^[5] Todos os experimentos oscilatórios foram realizados a temperatura constante de 25 °C, sendo que o *gap* entre as placas foi de 1 mm.

III.4. Discussão de resultados

Dando continuidade ao estudo comparativo entre sistemas de micelas gigantes variando seus componentes, a reologia oscilatória pode fornecer algumas informações interessantes como já descrito.

Amostras de géis contendo CTABr com diferentes co-solutos foram preparados (concentração de ambos os componentes igual a 200 mmol.dm⁻³) e

78

experimentados no regime linear de tensão e deformação. Os resultados estão apresentados na Figura III.6.



Figura III.6. Reologia oscilatória de sistemas formados por CTABr e diferentes co-solutos (quantidades equimolares = 200 mmol.dm⁻³), com tensão de 3 Pa e temperatura de 25° C. Os símbolos cheios e vazados correspondem a respectivamente G' e G".

Os parâmetros G_0 e λ , obtidos diretamente do gráfico e pelo ajuste do modelo de Maxwell para cada um dos sistemas, estão apresentados na Tabela III.1.

	Experimental		Ajuste pela Equação III.10		Ajuste pela Equação III.11	
Co-soluto	λ/s	G ₀ / Pa	λ/s	G ₀ / Pa	λ/s	G ₀ / Pa
Salicilato	3,6	208,3	3,5	208,9	3,4	207,0
OMCA	2,0	263,3	1,8	263,0	1,8	253,5
OHCA	-	192,6	75,0	191,1	57,6	141,1
Tosilato	7,1	230,8	7,0	231	7,0	229,0
Fenol	400	123,5	323,4	114,2	248,4	106,0

Tabela III.1. Valores de tempos de relaxação e módulos no platô para ossistemas formados por diferentes co-solutos.

De acordo com a Tabela III.1, as seguintes ordens crescentes podem ser estabelecidas para:

 λ : OMCA < salicilato < tosilato < OHCA < fenol

 G_0 : fenol < OHCA \approx salicilato < tosilato < OMCA

Observa-se que as duas maiores diferenças se dão nos géis contendo OHCA e fenol. Estes apresentam tempos de relaxação bastante longos. Por outro lado, o valor de G_0 para o fenol é significativamente mais baixo que os dos outros, mostrando uma quantidade menor de pontos de contato, enquanto o OHCA manteve G_0 próximo aos demais.

Para todas as curvas, tentou-se ajustar o modelo de Maxwell (Equações III.10 e III.11)^[3, 5], e os dados de ajustes e experimental estão apresentados na Tabela III.1. Observa-se que os géis formados por fenol e OHCA não apresentam boas correlações entre os valores experimental e ajustados,

portanto, não seguem tão bem o modelo de Maxwell como nos outros casos. Ainda não há uma boa explicação para este fato.

É bastante atraente a possibilidade de busca de correlações entre os resultados da estabilidade térmica das micelas gigantes em regime diluído (Capítulo II), com os resultados dos experimentos oscilatórios.

Em relação aos cinco co-solutos, a seguinte ordem crescente havia sido estabelecida para a estabilidade térmica das micelas:

T₂: Fenol < OMCA < Tosilato < OHCA \approx Salicilato

Aparentemente, nenhuma correlação pode ser estabelecida totalmente. O fenol parece ser o único que está localizado nos extremos das duas sequências. Ele forma micelas gigantes mais frágeis (menor T_2) e com menor número de pontos de contato (G_0). Talvez, esta última característica esteja relacionada com o fato de que as micelas, neste caso, sejam menos longas. Ou seja, a energia livre para sua formação não é tão negativa quanto no caso dos outros. O menor valor de G_0 no caso fenol pode estar ligado ao fato de que as micelas formadas por este co-soluto, não são tão neutralizadas (em relação às espécies aniônicas), aumentando assim a repulsão entre as cadeias, resultando em menor número de pontos de contato.

O OHCA e o salicilato apresentam valores próximos para T_2 e para $G_{0,}$ no entanto os tempos de relaxação são completamente diferentes.

Quanto às diferenças entre os tempos de relaxação, ainda não há uma explicação razoável. É provável que haja uma relação com o tamanho das micelas e suas respectivas estabilidades. Uma vez que o tempo de relaxação é uma combinação entre o tempo de quebra e recombinação e o tempo de reptação (Equação III.12)^[58], o primeiro pode apresentar dependência com a estabilidade, enquanto o outro está ligado ao tamanho das cadeias.^[5]

III.5. Conclusão

Utilizando uma sólida base matemática e um modelo bastante consistente, os parâmetros obtidos nesta etapa do trabalho fornecem a possibilidade de caracterizar as micelas gigantes de uma maneira mais quantitativa.

O modelo de Maxwell se mostra um bom análogo mecânico para a maioria dos sistemas estudados, retornando valores de ajuste bastante condizentes com os obtidos experimentalmente. Os casos dos géis utilizando OHCA e fenol como co-solutos parecem fugir a esta regra, sendo necessário estudá-los sob a ótica de outro modelo para entender melhor suas características.

Os tempos de relaxação e módulos no platô mostraram algumas questões interessantes sob o ponto de vista microscópico. A carga efetiva da micela como um todo parece ser uma questão central para o entrelaçamento das cadeias, como mostra o caso do gel composto por fenol e CTABr. Além disso, outro parâmetro bastante importante a ser analisado é o tamanho das cadeias, uma vez que este pode explicar as diferenças nos tempos de relaxação. Para isto seria necessária uma técnica complementar, por exemplo,

82

as de espalhamento, porém, as condições de concentração para este tipo de análise teriam que ser revistas.

De forma geral, os resultados obtidos para a estabilidade térmica das micelas gigantes obtidas no Capítulo II, não se relacionam com os estudos reológicos dos géis de Maxwell obtidos com a combinação de CTABr e os vários co-solutos.

CAPÍTULO IV

ESTUDOS UTILIZANDO TÉCNICAS COMPLEMENTARES
IV.1.O comportamento de micelas gigantes frente às técnicas complementares

IV.1.a. Micelas gigantes no ITC

A utilização da calorimetria de titulação isotérmica tem como intuito inicial complementar o estudo referente à quantidade dos componentes necessária para que haja formação da micela gigante num sistema composto por CTABr e salicilato de sódio, a partir de um experimento independente.

Mantendo uma concentração fixa de um dos componentes na cela, por exemplo, o CTABr, pode-se titular o salicilato, observando as variações de entalpia no decorrer das adições. Inicialmente, deve haver micelas esféricas ou bastões na cela contendo o surfatante. Após uma série de adições do co-soluto, uma vez ocorrida transição para micela alongada, a curva de entalpia por razão molar (ξ) deve apresentar uma inflexão. Obviamente, o valor da entalpia de dissolução do salicilato em água foi descontado para que o calor observado fosse referente somente à interação surfatante – co-soluto.

Como já citado, o propósito, em princípio é analítico, apesar do grande potencial em estudar mais profundamente as características termodinâmicas do sistema utilizando ITC.

IV.1.b. Micelas gigantes no DSC

Já a calorimetria diferencial de varredura tenta complementar questões referentes à temperatura em que ocorre a quebra térmica das macroestruturas.

A princípio essa técnica é muito relevante, pois poderia se determinar a temperatura de quebra das micelas em condições quiescentes e assim, verificar a influência do fluxo na estabilidade. Além disto, a técnica permitiria determinar a energia envolvida na transição micela gigante – bastão.

Submetendo uma amostra à rampa de temperatura no DSC, imagina-se que haveria um pico na curva próximo à temperatura de quebra observada nos experimentos de redução de atrito, referente à quebra térmica da micela gigante. Além disso, integrando o pico, seria obtida a energia necessária para promover tal transição.

IV.1.c. Micelas gigantes no DLS

O tamanho das micelas gigantes parece ser um ponto central no efeito da redução de atrito hidrodinâmico, uma vez que é necessário que sejam bastante longas e que estejam em pequena quantidade na solução. Além disso, realizando uma varredura de temperatura, a quebra térmica poderia ser acompanhada também através da observação do comprimento das estruturas. Por fim, a comparação na eficiência em atenuar a turbulência entre os cosolutos poderia ser avaliada em termos do tamanho do agregado que cada um deles gera.

O espalhamento dinâmico de luz exibe grande potencial para estes tipos de análise.

IV.2. Parte experimental

IV.2.a. Materiais

Para as técnicas complementares, somente o sistema CTABr e salicilato de sódio foi estudado. Foram utilizados os dois reagentes (especificados na Tabela I.1 (a) e (b)) e água deionizada obtida pelo sistema de osmose reversa (Millipore).

IV.2.b. Equipamentos e métodos

IV.2.b.1. Calorimetria de Titulação Isotérmica (ITC)

O estudo de ITC foi realizado com um microcalorímetro de titulação isotérmica (VP-ITC) da Microcal (Figura IV.1), o qual possui uma cela de 1,43 mL.

O experimento foi programado para que houvesse uma solução de 2,4 mmol.dm⁻³ de CTABr na cela e uma solução de 6,8 mmol.dm⁻³ de salicilato de sódio na seringa injetora, de modo que ao final de todas as injeções, houvesse um valor de ξ igual a 0,6, no qual se sabe que há presença de micelas gigantes. O volume de cada injeção foi de 15 µL e a temperatura constante igual a 25 °C.



Figura IV.1. Microcalorímetro de titulação isotérmica (VP-ITC) da Microcal.

IV.2.b.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os experimentos de DSC foram feitos num microcalorímetro diferencial de varredura (VP-DSC) também da Microcal (Figura IV.2) com uma cela de 0,542 mL. Diversas concentrações foram testadas, e a faixa de temperatura foi entre 20 e 80 °C com taxa de 1 °C.min⁻¹, tanto nos aquecimentos quanto no resfriamento.



Figura IV.2. Microcalorímetro diferencial de varredura (VP-DSC) Microcal.

IV.2.b.3. Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

Os estudos de DLS foram executados em um equipamento Zetasizer Nano (Malvern), mostrado na Figura IV.3.



Figura IV.3. Equipamento para medir espalhamento dinâmico de luz Zetasizer Nano (Malvern).

O sistema testado foi o composto por CTABr e salicilato de sódio (características apresentadas na Tabela I.1 (a) e (b)). As amostras foram preparadas utilizando tratamento térmico como protocolado, e antes da realização das medidas, estas eram filtradas em filtros de $0,2 \mu m$.

IV.3. Discussão de resultados das técnicas complementares

IV.3.a. ITC e ξ em que se formam as micelas gigantes

Os resultados obtidos através dos experimentos de redução de atrito e pela construção do diagrama de fases tridimensional (Seção II.3.b, Figura II.10) buscavam elucidar, entre outras coisas, as concentrações e proporções em que ocorre a formação das micelas gigantes. Na tentativa de obter resultados complementares por uma técnica independente, a calorimetria de titulação isotérmica foi escolhida.

A idéia é que se observe uma variação de entalpia referente à formação de micela gigante ao se titular salicilato em CTABr, de forma que ao final de todas as injeções, a cela calorimétrica contenha um sistema numa proporção na qual já se sabe que há micelas alongadas.



Figura IV.4. Titulação entalpimétrica de sistema CTABr + Salicilato (Razão Molar = [Salicilato]/[CTABr]). a) 1º replicata e b) 2º replicata.

A Figura IV.4 mostra as variações de entalpia entre as adições de solução de salicilato em solução de CTABr, feitas em duplicata. Utilizando as

concentrações descritas na seção experimental, ao final de todas as injeções, o sistema se encontrou com aproximadamente 2,0 mmol.dm⁻³ de CTABr e 1,2 mmol.dm⁻³ de salicilato ($\xi = 0,6$), condições nas quais já se sabe de antemão apresentar micelas gigantes. É possível observar que em ambos os casos, as curvas apontam alguma transição ao redor da proporção 0,4. De fato, é um valor já conhecido da literatura. Através de dados de fluorescência, essa foi a proporção encontrada para o início da formação de micelas gigantes.^[7]

É possível observar que até ξ entre 0,3 e 0,4, o processo é exotérmico, característico do processo de interação entre as moléculas de CTABr e salicilato, no entanto, sem ocorrer a formação das micelas alongadas. Deve-se atentar para o fato de que a concentração de CTABr presente na cela (2,4 mmol.dm⁻³) está acima da sua CMC (1 mmol.dm⁻³)^[61] Prosseguindo com a titulação, ao atingir ξ em torno de 0,4, o sinal entalpimétrico se inverte, e o processo passa a ser endotérmico. Isto se deve à formação da micela gigante. Sendo a entalpia positiva, fica claro que a formação da micela gigante é dirigida entropicamente (efeito hidrofóbico).

A técnica possui grande potencial para os estudos relacionados com a formação das micelas com os vários co-solutos, tais como determinação de entalpia, entropia, energia de Gibbs e CMC envolvidos no processo. Isto deverá ser feito em trabalhos futuros.

IV.3.b. DSC e a estabilidade das micelas gigantes

Seguindo na mesma idéia da utilização do ITC como técnica complementar, a calorimetria diferencial de varredura poderia, em princípio, corroborar com os resultados de redução de atrito. Uma vez que este apresenta uma alteração brusca de um parâmetro mecânico (torque) em determinada temperatura, o µDSC mostrará uma variação do Cp quando houver passagem da micela alongada para outra forma de agregação.

Alguns sistemas foram então experimentados, no entanto, os resultados não foram satisfatórios, uma vez que os valores de Δ Cp eram praticamente imperceptíveis, como mostram as curvas na Figura IV.5.

Diversas amostras foram medidas, porém em nenhuma delas foi possível detectar uma clara variação de Cp, a não ser a apresentada na Figura IV.5 (a). Esta mostra as curvas de μ DSC para uma amostra contendo 4,0 mmol.dm⁻³ de salicilato de sódio e 5,0 mmol.dm⁻³ de CTABr ($\xi = 0,8$), ou seja, um pouco mais concentrada que as amostras mais diluídas experimentadas por reologia. Nelas observa-se que somente no primeiro aquecimento houve uma pequena variação do Cp, mas que não se repetiu no resfriamento nem no segundo aquecimento.

Este resultado mostra novamente o alto desempenho do experimento de redução de atrito em detectar micelas gigantes. Apesar de a microcalorimetria ser uma técnica extremamente sensível às variações de energia, a transição de micela gigante para outra forma de agregação envolve valores de Δ Cp ainda menores, indetectáveis pelo microcalorímetro.

Outra grande contribuição que este tipo de experimento traria para o estudo seria o fato de que a transição seria observada sem a influência do fluxo, de forma que poderia se saber em que extensão ele interfere na medida. Estudos mais sistemáticos precisariam ser feitos com esta técnica, procurando acertar as condições ótimas, como variação da taxa de aquecimento.



Figura IV.5. Curva de μ DSC para sistema composto por 4,0 mmol.dm⁻³ de salicilato de sódio e 5,0 mmol.dm⁻³ de CTABr ($\xi = 0,8$). a) 1° aquecimento, b) resfriamento e c) 2° aquecimento.

IV.3.c. DLS e a estabilidade das micelas gigantes

Um parâmetro central neste estudo é o tamanho da micela gigante. Ele define a capacidade da micela produzir o efeito de redução de atrito hidrodinâmico, bem como as respostas reológicas do gel de Maxwell.

Idealmente, as técnicas de SAXS e SANS, permitem determinar o comprimento de contorno da micela gigante. Estudos por SAXS no LNLS já foram realizados pelo grupo, no entanto, nas concentrações em que ocorre o fenômeno de redução de atrito, o contraste das micelas com o solvente é muito baixo, e em regimes mais concentrados, as micelas ficam demasiadamente entrelaçadas. Recentemente, foram iniciados estudos utilizando a técnica de DLS, de forma mais qualitativa, uma vez que estudos envolvendo micelas gigantes por esta técnica são mais complexos, pois o espalhamento pode derivar de movimentos de pedaços da micela e não do seu todo. Por esta razão, as tentativas de se determinar o tamanho das micelas gigantes por espalhamento dinâmico de luz geraram resultados com pouco, ou às vezes, nenhum sentido. Em certas ocasiões, para uma mesma amostra, os valores de distribuição de tamanho obtidos não se repetiam de maneira satisfatória, apresentando diferenças superiores a centenas de nanômetros. Como os resultados foram obtidos através de cálculos feitos pelo equipamento, a interpretação destes pode conter artefatos. É possível ainda que o tamanho das micelas varie, pois no processo de filtragem o cisalhamento imposto quando a solução atravessa os orifícios do filtro (0,2 µm) é bastante elevado, podendo causar a fusão de micelas, modificando seu estado inicial.

Desta forma, os resultados experimentais envolvendo DLS, devem ser analisados, considerando as referidas limitações. Na Figura IV.6 encontra-se um resultado importante, feito para micelas gigantes compostas por 2,0 mmol.dm⁻³ de CTABr e 1,2 mmol.dm⁻³ de salicilato, nos quais foram obtidas as distribuições de tamanho em uma faixa de temperatura. Estes podem ser considerados qualitativamente para verificar quais tamanhos aproximados de estruturas do sistema estão presentes em cada temperatura.

Observa-se que uma distribuição regular de partículas com tamanho médio de 5 nm, está presente em praticamente todos os diagramas. Provavelmente, esta distribuição está relacionada com as micelas na forma de bastões, que estão em equilíbrio com as micelas gigantes (em temperaturas menores que T₂). O padrão para estruturas maiores parece mudar de forma mais ou menos irregular. Por exemplo, a 45 °C, não aparece o pico para as grandes estruturas (4000 nm). Na faixa entre 44 e 48 °C, um padrão, por volta de 200 nm, merece destaque. Provavelmente, ele está relacionado com as micelas gigantes que nesta dimensão apresentam o tamanho ótimo para produzir o efeito de redução de atrito hidrodinâmico. Em 50 °C, começa a ocorrer uma mudança significativa no padrão, pois este pico em 200 nm começa a desaparecer. Posteriormente, nas temperaturas acima de 55 °C, apenas o pico centrado em 100 nm resiste. Portanto, deve estar relacionado com a presença de partículas presentes na água, que não foram filtradas com o filtro usado, o qual barra a passagem de partículas apenas com tamanho maior que 200 nm. Assim, este pico pode ser desconsiderado. Portanto, pode-se concluir que as micelas gigantes, nesta composição, quebraram na temperatura próxima a 50 °C. Esta coincide com a T₂ obtida nos experimentos de redução de atrito hidrodinâmico para esta composição específica de CTABr e salicilato. Este resultado é bastante importante, pois demonstra de forma inequívoca a relação entre o tamanho micelar e o efeito de redução de atrito hidrodinâmico.



Figura IV.6. Gráficos de distribuição de tamanho obtidos em experimentos de DLS para uma solução de 2,0 mmol.dm⁻³ de CTABr e 1,2 mmol.dm⁻³ de salicilato em diversas temperaturas.

Outro aspecto importante é o de que T_2 parece realmente estar associado com uma propriedade térmica intrínseca da micela gigante. Em outras palavras, especificamente em relação à temperatura na qual a energia térmica do meio supera a energia das interações não covalente na micela gigante, o fluxo turbulento não afeta o balanço energético. Neste caso, ele é de fato, a propriedade que está sendo considerada para variar com a temperatura.

IV.4. Conclusão

A utilização de técnicas complementares é de fundamental importância para que um estudo tenha consistência em seus resultados. A capacidade de se obter uma mesma característica ou fenômeno por experimentos e técnicas independentes trás maior confiabilidade nas interpretações do fato que está ocorrendo. Porém, nem sempre é fácil aplicar um estudo utilizando técnicas distintas, principalmente porque se baseiam em diferentes fenômenos, teorias e preparos de amostras. Portanto, é necessário adequar o sistema e minimizar as limitações através de estudos mais sistemáticos.

As técnicas utilizadas neste estudo, com exceção da reologia e do ITC, não surtiram os resultados que se esperava. O DSC não foi capaz de detectar a energia referente à quebra das micelas gigantes nem mesmo em condições mais concentradas em comparação aos experimentos de redução de atrito. De certa forma, este resultado mostra a elevada sensibilidade do fenômeno de redução de atrito hidrodinâmico para detectar a transição micela gigante – bastão.

O estudo com DLS, da maneira como foi realizado, também não atingiu o objetivo proposto, que era de determinar o tamanho do raio da micela gigante solvatada. No entanto, ainda com todas as limitações, foi possível estabelecer as faixas de temperatura em que grandes objetos (micelas gigantes) espalham luz. Pôde-se comparar as temperaturas de quebra das micelas pelo DLS com as temperaturas obtidas nos estudos de redução de atrito. Concluiu-se que existe uma grande correlação entre as temperaturas de quebra das micelas gigantes nos dois experimentos. Assim, T_2 é uma medida intrínseca da estabilidade micelar.

O ITC, apesar de ter fornecido um resultado bastante interessante em termos do objetivo proposto, foi utilizado de modo muito analítico, sendo que o equipamento possui um grande potencial em estudar a termodinâmica do sistema. No entanto, pode-se dizer que o propósito de determinar a proporção em que CTABr e salicilato de sódio formam micelas gigantes foi bem sucedido. Além disso, este estudo mostrou que a interação destes componentes é exotérmica, e o crescimento da micela gigante é entropicamente direcionado. **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Ao olhar todo o desenvolvimento do trabalho, observa-se que o sistema em questão é muito interessante para ser estudado, uma vez que envolve um bom conjunto de conceitos, com variadas possibilidades de técnicas para sua caracterização e aplicabilidade.

A micela gigante por si só já é assunto bastante intrigante, desde os motivos que levam à sua formação, passando pela atuação sob o ponto de vista reológico, até a estabilidade em função dos componentes utilizados e das condições de preparo. Há um grande potencial de aplicabilidade, principalmente em situações de bombeamento de fluidos aquosos.

Analisando as técnicas utilizadas, resultados muito interessantes e promissores também puderam ser constatados.

A redução do atrito hidrodinâmico analisada através da rampa de temperatura é uma maneira muito eficiente de analisar não somente a atenuação da turbulência pela presença de macroestruturas, mas também é capaz de dar informações a respeito das estruturações causadas pelo fluxo intenso e da estabilidade térmica das micelas alongadas.

O estudo oscilatório informa quantitativamente características macroscópicas e microscópicas do sistema, baseado em modelos matemáticos. Os parâmetros G', G", $G_0 e \lambda$ representam em números o comportamento das macroestruturas em solução, e estes podem ser obtidos experimentalmente através desta técnica.

A calorimetria se comportou de duas maneiras diferentes frente às micelas gigantes, sendo que ambas podem ajudar bastante no entendimento deste sistema. O ITC, apesar de ter atingido os objetivos propostos, ainda pode ser muito explorado, apresentando potencial em fornecer outros tipos de informação. Já o DSC, não correspondeu às expectativas, apesar de ainda haver possibilidade de otimização para estudo com esta técnica.

Por fim, o espalhamento dinâmico de luz, sem dúvidas deve ser mais explorado. Obter o tamanho das macroestruturas seria de enorme auxílio em entender seu comportamento frente a todos os fenômenos estudado neste trabalho. No entanto, é necessário que as condições para se utilizar tal técnica sejam bastante melhoradas, além de um equipamento com mais possibilidades de configuração e uma maior liberdade de se trabalhar o padrão dinâmico da luz espalhada.

O assunto ainda está longe de ser esgotado, uma vez que a cada análise outras possibilidades são cogitadas. Obviamente que o trabalho deve ser fechado e, portanto, não é possível abordar todas as questões levantadas durante seu desenvolvimento, mas seus aspectos mais relevantes estão aqui documentados para auxiliar, ainda que de maneira simplória, na continuidade e construção da ciência. **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1. Dehmoune, J.; Decruppe, J. P.; Greffier, O.; Xu, H.; *Rheol Acta*, **2007**, 46, 1121-1129.
- 2. Teraoka, I.; *Polymer Solution An Introduction of Physical Properties*; Wiley-Interscience, New York, **2002**.
- 3. Goodwin, J. W.; Hughes, R. W.; *Rheology for Chemists An Introduction*; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2000**.
- 4. Macosko, C. W.; *Rheology, Principles, Measuremets and Applications*; Wiley-VCH, New York, **1994**.
- 5. Ezrahi, S.; Tuval, E.; Aserin, A.; Adv. Colloid Interface Sci., **2006**, 128–130, 77–102.
- 6. Smith, B. C.; Chou, L. C.; Zakin, J. L.; J. Rheol., 1994, 38 (1), 73-83.
- 7. Rodrigues, R. K.; da Silva, M. A.; Sabadini, E.; *Langmuir*, **2008**, 24, 13875-13879.
- 8. Lu, B.; Zheng, Y.; Davis, H. T.; Scriven, L. E.; Zakin, J. L.; *Rheol Acta*, **1998**, 37, 528-548.
- Agarwal, V.; Singh, M.; McPherson, G.; John, V.; Bose, A.; *Colloids Surf.* A, 2006, 281, 246-253.
- 10. González, Y. I.; Kaler, E. W.; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2005**, 10, 256–260.
- 11. Lin, M.Y.; Hanley, H.J.M.; Sinha, S.K.; Straty, G.C.; Peiffer, D.G.; Kim, M.W.; *Phys. B*, **1995**, 213 & 214, 613-615.
- 12. Laughlin, R. G.; *The Aqueous Behavior of Surfactantes*; Academic Press, London, **1994**.
- 13. Bellot, M.; Bouteiller, L.; *Langmuir*, **2008**, 24 (24), 14176-14182.
- 14. Roux, A. H.; Ballerat-Busserolles, K.; Roux-Degranges, G.; *Polym. Int.*, **2003**, 52, 638-643.

- 15. Murata, S.; Takada, A.; Yamamoto, H.; Takahashi, Y.; Nihon, *Reoroji Gakkaishi*, **2008**, 36, 4, 191-194.
- 16. Hashizaki, K.; Tamaki, N.; Taguchi, H.; Saito, Y.; Tsuchiya, K.; Sakai, H.; Abe, M.; *Chem. Pharm. Bull.*, **2008**, 56(12), 1682-1686.
- 17. Kim, W.J.; Yang, S.M.; J. Colloid Interface Sci., 2000, 232, 225-234.
- 18. Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B., Lindman, B.; *Surfactant and Polymers in Aqueous Solution*, Wiley, West Sussex, **2003**.
- 19. Gruen, D. W. R.; J. Colloid Interface Sci., 1981, 84, 281.
- 20. Shaw, D. J.; *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Elsevier Science, Burlington, **1966**.
- 21. Evan, D. F.; Wennerström, H.; The Colloidal Domain Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet, Wiley-VCH, New York, **1999**.
- 22. Tanford, C ; Science, 1978, 200.
- 23. Nelson, K. Y.; Lehninger, A. L.; *Principles of Biochemistry*, Savier, São Paulo, **1985**.
- 24. Acharya, D.P.; Kunieda, H.; Adv. Colloid Interface Sci., 2006, 123-126, 401-413.
- 25. Rehage, H.; Hoffmann, H.; Mol. Phys., 1991, 74, 933–973.
- 26. Buwalda, R.T.; Stuart, M.C.A.; Engberts, J.B.F.N.; *Langmuir*, **2000**, 16, 6780–6786.
- 27. Lin, Z.; Lu, B.; Zakin, J.L.; Talmon, Y.; Zheng, Y.; Davis, H. T.; Scriven, L. E.; *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**, 239, 543-554.
- 28. Qi, Y.; Zakin, J. L.; Ind. Eng. Chem. Res., 2002, 41, 6326-6336.
- 29. Dreiss, C.A.; Soft Matter, 2007, 3, 956-970.

- Baglioni, P.; Braccalenti, E.; Carretti, E.; Germani, R.; Goracci, L.; Savelli, G.; Tiecco, M; *Langmuir*, 2009, 25(10), 5467–5475.
- 31. Sommer C. *Structure and dynamics of charged worm-like micelles*, Ph.D. Dissertation Naturwissenschaften, Zürich, **2001**.
- 32. Busserolles, K.; Roux-Desgranges, G.; Roux, A.H.; *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **1997**, 105, 326-331.
- 33. Schramm, G.; *A Pratical Approach to Rheology and Rheometry*, Gebrueder HAAKE GmbH, Karlsruhe, **2000**.
- 34. Juízes 5:5, Livros Históricos, Antigo Testamento.
- 35. Atkins, P.; de Paula, J.; *Physical Chemistry*, Oxford Press, New York, **2006**.
- 36. Li, Y.; Xu, R.; Bloor, D. M.; Holzwarth, J. F.; Wyn-Jones, E. *Langmuir*, **2000**, 16, 10515.
- 37. Hecht, E.; Hoffmann, H. Langmuir, 1994, 10, 86.
- 38. Ketner, A.M.; Kumar, R.; Davies, T.S.; Elder, P.W.; Raghavan, S.R.; J. Am. Chem. Soc., 2007, 129 (6), 1553-1559.
- 39. Frömmel, J.; Thomas, W.; J. Colloid Interface Sci, 1998, 201, 86-92.
- 40. Lehnberger, C.; Wolff, T.; J. Colloid Interface Sci., 1999, 213, 187-192.
- 41. Song, B.; Hu, Y.; Zhao, J.; J. Colloid Interface Sci., 2009, 820-822.
- 42. Hayashita, T.; Kurosawa, T.; Miyata, T.; Tanaka, K.; Igawa, M.; *Colloid Polym. Sci*, **1994**, 272, 1611-1619.
- 43. Lin, Y.; Han, X.; Fu, H.; Yu, C.; *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, 330, 449–455.
- 44. Cherry, R.S.; Hulle, C.T.; *Biotechnol. Prog.*, **1992**, 8 (1), 11-18.
- 45. Kolmogorov, A. N.; Proc. R. Soc. Lond. A, 1991, 434, 9-13.

- 46. Bizotto, V.C.; Sabadini, E.; J. Appl. Polym. Sci., 2008, 110, 1844-1850.
- 47. de Gennes, P. G.; *Introduction to Polymer Dynamics*; Cambridge University Press, Cambridge, **1990**.
- 48. Friberg, S.E.; Lindman, B.; *Organized solutions Surfactant Science Series*, vol. 44 Marcel Dekker, New York, **1992**.
- 49. Delgado, J.; Castillo, R.; J. Colloid Interface Sci., 2007, 312, 481–488.
- 50. Barentin, C.; Liu, A.J.; *Europhys. Lett.*, 2001, 55, 432.
- 51. Oda, R.; Weber, V.; Lindner, P.; Pine, D.J.; Mendes, E.; Schosseler, F.; *Langmuir*, **2000**, 16, 4859.
- 52. Ganapathy, R.; Sood, A.K.; *Langmuir*, **2006**, *22*, 11016-11021.
- 53. Larson, R. G.; *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press, New York, **1999**.
- 54. Zhang, Y.; Qi, Y.; Zakin, J. L.; *Rheol Acta*, 2005, 45, 42–58.
- 55. Nash, T. J. Appl. Chem. 1956, 6, 539–546.
- 56. Zimm, B. H.; J. Chem. Phys., 1956, 24, 269.
- 57. <u>http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1991/illpres/polymers.</u> <u>html</u>, acessado em 17/03/2011.
- 58. Cates, M. E.; Cadau, S. J.; J. Phys.: Condens. Matter, 1990, 2, 6869-6892.
- 59. Candau, S.J.; Merikhi F.; Waton G.; Lemaréchal P.; *J. Phys. France*; **1990**, 51, 977–989.
- 60. Hoffmann H, Ebert G. Surfactants, micelles and fascinated phenomena. Angew Chem. Int Ed, **1988**, 27, 902–912.
- 61. Rodgers, M.P.; Rodgers, C.C.; Rakshit, A.K.; Palepu, R.M.; *Colloid. Polym. Sci.*, **2003**, 281, 800–805.

APÊNDICES

A.1. Equações

 $CPP = \frac{V_{cadeia}}{A_{cabeça}}, Equação A.1.1$

CPP = *critical packing parameter* (parâmetro crítico de empacotamento)

 V_{cadeia} = volume ocupado pela cadeia alquílica do surfatante

 $\mathbf{A}_{cabeça}$ = área ocupada pela cabeça polar do surfatante

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$
, Equação A.1.2

- \mathbf{D} = coeficiente de difusão
- $\mathbf{k}_{\mathbf{B}}$ = constante de Boltzmann

$\mathbf{T} = temperatura$

- η = viscosidade
- \mathbf{r} = raio da partícula esférica

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \rightarrow \dot{\gamma} = \frac{dL/dy}{dt} \rightarrow \dot{\gamma} = \frac{dv}{dt}$$
, Equação A.1.3

- $\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento
- $\gamma = deformação$
- $\mathbf{t} = \text{tempo}$
- \mathbf{L} = deslocamento de um ponto do material que se deforma

 $\mathbf{v} =$ velocidade

$$\xi = \frac{[co-soluto]}{[surfatante]}$$
, Equação A.1.4

[**co-soluto**] = concentração de co-soluto

[surfatante] = concentração de surfatante











Figura A.2.1. Curvas de fluxo utilizadas na construção do diagrama tridimensional. Os números indicados 1 a 25, correspondem as amostras indicadas na Tabela II.2. a) T = 20 °C; b) T = 25 °C; c) T = 30 °C; d) T = 40 °C; e) T = 50 °C; f) T = 60 °C; g) T = 70 °C.



Figura A.2.2. Curva de fluxo comparativa entre água pura (■) e solução composta pelo ácido metóxi-benzóico (1 mol.dm⁻³) e CTABr (200 mmol,dm⁻³)
(●). Nenhum efeito redutor de atrito pode ser observado.





121


c)

b)





Figura A.2.3. Curvas de fluxo em função da temperatura para todos os sistemas testados nas concentrações utilizadas para construção da Figura II.14.
a) CTABr + fenol; b) CTABr + OMCA; c) CTABr + Tosilato; d) CTABr + Salicilato; e) CTABr + OHCA. A velocidade angular para todos os casos foi mantida em 899,9 rpm.



Figura A.2.4. Curva característica de varredura de amplitude. Esta é necessária para se definir o regime linear de tensão utilizado para a varredura de amplitude. É fixada uma freqüência de oscilação, no caso 1 Hz, e observase o valor dos módulos G' e G" com a variação na tensão. A faixa linear é aquela em que os módulos não se alteram ao variar a tensão. Para este experimento, qualquer valor de τ entre 2 e 10 Pa está compreendido na faixa linear de tensão.