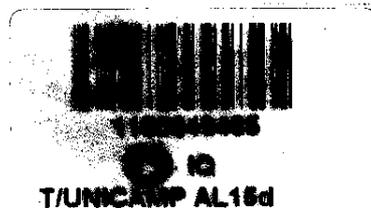




Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Química  
Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas

Dissertação de Mestrado



**Diagrama de Fases do Sistema Brometo de Cetiltrimetilamônio -  
Silicato de Tetrametilamônio – Água**

Autora: Ângela Albuquerque

Orientadora: Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore

Campinas, março de 2002

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

**“Na vida não há nada a temer, só a entender”**  
**Marie Curie**

## **Agradecimentos**

- À Lolly, pela orientação e pela confiança em mim depositada;
- À Carol, por me apresentar o sistema e me ensinar as técnicas mais importantes;
- Aos outros colegas e ex-colegas do GPMMM, Artur, Elem, Erica, Gustavo, Juan, Marcelo, Marilene, Nancy, Silvia, Silviane, Tereza;
- Ao Daniel, por estar sempre disposto a “dar uma mãozinha”;
- Ao Antonio, pelas discussões sobre cristais líquidos e RMN;
- A todos que me auxiliaram em minha pesquisa, em especial ao Prof. Fred Fujiwara e ao Prof. Watson Loh e aos técnicos Cássia, Cláudia, Daniel, Lúcia, Raquel e Sônia;
- Ao CNPq e à FAPESP, pelo apoio financeiro;
- À Unicamp e ao Instituto de Química;
- À minha família, mamãe, papai, irmã, cães e gatos.

## **Diagrama de Fases do Sistema Brometo de Cetiltrimetilamônio - Silicato de Tetrametilamônio – Água**

Autora: Ângela Albuquerque

Orientadora: Profa. Dra. Heloíse de Oliveira Pastore

Grupo de Peneiras Moleculares Micro- e Mesoporosas

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

CP 6154, CEP 13083-970, Campinas, SP, Brasil

### RESUMO

As peneiras moleculares mesoporosas da família M41S têm sido muito estudadas desde sua descoberta, em 1992. Porém, seu mecanismo de formação ainda não é bem conhecido. Neste trabalho, foi construído um diagrama de fases ternário para o sistema brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB)/silicato de tetrametilamônio/água, visando obter informações básicas sobre as interações existentes entre estes precursores de formação dos M41S.

Para isso o sistema foi dividido em três regimes, a saber, o regime diluído, que compreende soluções com concentrações de CTAB inferiores a CMC, isto é, antes da formação de micelas, até soluções onde as micelas do surfactante são aproximadamente esféricas; o regime semi-diluído, que compreende soluções cujas concentrações de CTAB sejam superiores às do regime diluído, ou seja, soluções que envolvem micelas cilíndricas; e o regime concentrado, que envolve soluções que apresentam fases líquido-cristalinas.

Em cada um dos regimes foram feitas caracterizações das fases encontradas. No regime diluído foi determinada a CMC do surfactante por condutivimetria e foi delimitada a região onde ocorreu formação de MCM-41, por turbidimetria. No regime semi-diluído foi determinada a transição morfológica esfera-cilindro das micelas de CTAB e também determinou-se a região de formação de MCM-41. No regime concentrado, as fases líquido-cristalinas foram detectadas por birrefringência na luz polarizada e caracterizadas por microscopia óptica com luz polarizada.

Nossos resultados fornecem embasamento experimental ao mecanismo cooperativo proposto, mas pouco testado, para a formação das peneiras moleculares mesoporosas, o qual sugere que a presença de ânions silicato conduz à formação de mesofases orgânico-inorgânicas em baixas concentrações de surfactante.

## **Phase Diagram of the System Cetyltrimethylammonium Bromide – Tetramethylammonium Silicate - Water**

Author: Ângela Albuquerque

Advisor: Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore  
Micro- and Mesoporous Molecular Sieve Group  
Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas  
CP 6154, CEP 13083-970, Campinas, SP, Brasil

### **ABSTRACT**

The molecular sieves of the M41S family have been studied since their discovery in 1992, however, the mechanism of their formation is not yet very clear. In this work, a phase diagram for the system cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)/tetramethylammonium silicate/water has been constructed, in order to obtain basic information on the interactions that exist between these precursors of formation of the M41S materials.

With this purpose, the system has been divided in three concentration ranges: the diluted region, which comprehends solutions with CTAB concentrations below the CMC, that is, before the formation of micelles, until solutions where the surfactant micelles are approximately spherical; the semi-diluted region, which comprehends solutions which CTAB concentrations are above the ones in the dilute region, that is, solutions that involve cylindrical micelles; and the concentrated region, involving systems that present liquid-crystalline phases.

In each of the regions characterizations of the phases found have been made. In the dilute region, the CMC of the surfactant was determined by conductivimetry and the region in which the formation of MCM-41 was observed has been delimited by turbidimetry. In the semi-diluted region, the sphere-cylinder morphological transition was determined as well as the region of MCM-41 formation. In the concentrated region, the liquid-crystalline phases have been detected by birrefringence in polarized light and characterized by polarized optical microscopy.

Our results give experimental basis to the proposed, but not extensively tested, cooperative mechanism to the formation of mesoporous molecular sieves, which suggests that the presence of silicate anions leads to the formation of organic-inorganic mesophases at low concentrations of surfactant.

## **Currículo**

### **Formação**

- Técnica em Alimentos pelo Colégio Técnico da UNICAMP, em 1996.
- Bacharel Pleno em Química pelo Instituto de Química/UNICAMP em 2000.
- Mestre em Química, na área de Físico-Química, pelo Instituto de Química/UNICAMP, sob orientação da Professora Heloíse de Oliveira Pastore, em 2002.

### **Experiência Acadêmica**

- Iniciação Científica no Instituto de Química/UNICAMP em 1998/1999, sob orientação do Professor Marco Aurélio Zezzi Arruda: “Emprego da técnica de amostragem de suspensões para a determinação de Mn em alimentos de consumo diário (leite e chá) e em pescados”.

### **Participações em Encontros e Congressos**

- Albuquerque, A.; Alves, F. L.; Zezzi, M. A. Z., “Análise direta de leite (amostras líquidas e em suspensão) por espectrometria de absorção atômica com chama para determinação de magnésio”, Resumo em anais do VI Encontro Nacional sobre Contaminantes Inorgânicos e I Simpósio sobre Essencialidade de Elementos na Nutrição Humana, realizado no ITAL, Campinas/SP, outubro de 1998.
- Albuquerque, A.; Zezzi, M. A. Z., “Emprego da técnica de amostragem de suspensões para a determinação de Mn em leite, chá e frutos do mar por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS)”, Apresentação oral e resumo em anais do VII Encontro Nacional sobre Contaminantes Inorgânicos e II Simpósio sobre Essencialidade de Elementos na Nutrição Humana, realizado no ITAL, Campinas/SP, outubro de 2000.
- Albuquerque, A.; Vautier Giongo, C.; Pastore, H. O., “Diagrama da fases ternário do sistema brometo de cetiltrimetilamônio/silicato de tetrametilamônio/água no regime diluído”, Trabalho completo em anais do 14<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), São Pedro/SP, dezembro de 2000.
- Albuquerque, A.; Vautier Giongo, C.; Pastore, H. O., “Influência dos ânions silicato sobre a formação de precursores micelares de MCM-41 em regime semi-diluído”, Resumo em anais da 24<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Poços de Caldas/MG, maio de 2001.

## Sumário

<b>1- Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1- Peneiras moleculares mesoporosas e seus mecanismos de formação.....	1
1.2- Soluções aquosas de silicato de tetrametilamônio (TMASi).....	7
1.3- Soluções aquosas de surfactantes.....	9
1.3.1- Soluções micelares.....	9
1.3.2- Mesofases ou cristais líquidos liotrópicos.....	10
1.4- Diagramas de fases.....	13
1.5- Objetivos.....	16
<b>2- Experimental.....</b>	<b>18</b>
2.1- Materiais.....	18
2.1.1- Brometo de cetiltrimetilamônio.....	18
2.1.2- Silicato de tetrametilamônio.....	18
2.2- Regime diluído.....	19
2.2.1- Medidas de CMC.....	19
2.2.2- Pontos de turvação.....	21
2.2.3- Medidas de pH.....	21
2.2.4- Verificação da presença de agregados em baixas concentrações de CTAB.....	21
2.3- Regime semi-diluído.....	22
2.3.1- Medidas de transição morfológica esfera-cilindro.....	22
2.3.2- Pontos de turvação.....	22
2.4- Regime concentrado.....	23
2.4.1- Preparação das amostras e verificação de birrefringência.....	23
2.4.2- Determinação da fase líquido-cristalina presente nas amostras.....	23
2.4.2.1- Microscopia óptica com luz polarizada.....	23
2.4.2.2- Ressonância magnética nuclear de deutério.....	23
<b>3- Resultados e discussão.....</b>	<b>24</b>
3.1- Regime diluído.....	24
3.1.1- Determinação da CMC por medidas de condutividade.....	25

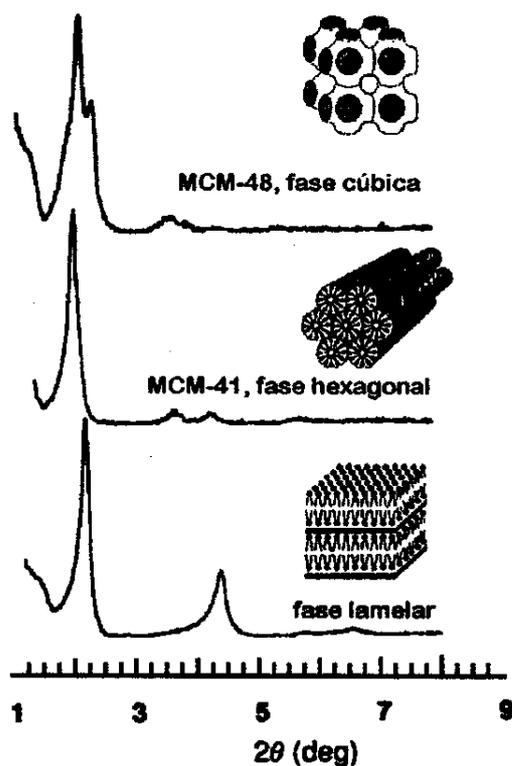
3.1.2- Determinação das concentrações de formação de MCM-41 por medidas turbidimétricas.....	28
3.2- Regime semi-diluído.....	34
3.2.1- Medidas de concentração de transição morfológica esfera-cilindro das micelas de CTAB por viscosidade.....	35
3.2.2- Determinação das concentrações de formação de MCM-41 por medidas turbidimétricas.....	37
3.3- Regime concentrado.....	40
3.3.1- Formação de MCM-41.....	41
3.3.2- Formação de fase líquido-cristalina.....	41
3.3.2.1- Microscopia óptica com luz polarizada e observação através de polarizadores cruzados.....	42
3.3.2.2- Ressonância magnética nuclear de deutério.....	45
<b>4- Conclusão.....</b>	<b>49</b>
<b>5- Bibliografia.....</b>	<b>51</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1- Peneiras Moleculares Mesoporosas e seus Mecanismos de Formação

As peneiras moleculares constituem uma família de materiais porosos que possuem elevada capacidade de troca iônica e adsorção e permitem a difusão seletiva de moléculas em seu interior [1,2]. O fato das cavidades e canais possuírem dimensões na região de microporosidade fez com que houvesse um grande impulso no sentido de procurar uma forma de sintetizar peneiras moleculares com dimensões livres na faixa de mesoporosidade, isto é, de 20 a 100Å, visando tornar os processos intrazeolíticos, altamente seletivos, acessíveis às moléculas de maiores dimensões. Somente em 1992 foi descrita na literatura a obtenção deste tipo de materiais: as peneiras moleculares mesoporosas, denominadas M41S [3,4]. Este grupo de materiais possui mesoestruturas únicas, podendo apresentar: arranjo hexagonal de poros monodimensionais (MCM-41), estrutura cúbica tridimensional (MCM-48) e estrutura lamelar (Figura 1.1-1). Para a obtenção de cada uma dessas mesofases inorgânicas existe um compromisso entre concentração relativa de surfactante, na grande maioria dos casos o CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio), e da fonte de sílica, embora tenha sido reconhecida a influência de outros ânions presentes na mistura reacional [5] ou substituição isomórfica na rede de silicato por ferro (III), por exemplo [6], ou pela formação de redes de aluminofosfato e metaloaluminofosfato mesoporoso [7].

O membro mais estudado desta família é o MCM-41. O sistema poroso obtido após calcinação do agente direcionador apresenta canais com tamanho e forma bem definidos e área superficial acima de 700m<sup>2</sup>/g. Estas propriedades pouco usuais são decorrentes do processo de síntese, em que ocorre a interação de estruturas organizadas de moléculas orgânicas (surfactantes) e de espécies de silicatos em fase aquosa, o que o torna potencialmente útil como catalisador em química fina e na produção de compostos químicos em larga escala [3,4]. Estes materiais não merecem destaque apenas pela dimensão de seus poros, mas também por apresentarem elevada estabilidade hidrotérmica.



**Figura 1.1-1:** Estruturas do grupo de peneiras moleculares mesoporosas M41S e seus respectivos padrões de difração.

Sabe-se que o surfactante desempenha um papel muito importante na formação da MCM-41, mas o mecanismo preciso para o processo ainda não é claro. Dois mecanismos para a sua formação foram propostos. De acordo com o primeiro deles, proposto por Beck e colaboradores [4], monômeros de surfactante se agrupam em um arranjo hexagonal. As espécies silicato acumulam-se na região contínua entre os cilindros e polimerizam, criando então as paredes inorgânicas de MCM-41. Este mecanismo foi proposto devido à grande semelhança entre as estruturas finais dos M41S e estruturas de fases líquido-cristalinas (mesofases) apresentadas por sistemas constituídos de surfactante puro em água. Este é o chamado *mecanismo de direcionamento por cristal líquido*, ou LCT (Liquid Crystal Templating, **Figura 1.1-2**).

De acordo com o segundo mecanismo, proposto por Firouzi e colaboradores [8], o silicato é envolvido em uma etapa anterior: é a interação dos ânions silicato com a micela de surfactante que induz a formação dos cilindros e o arranjo silicato/micela para formar a fase

hexagonal. É o chamado mecanismo cooperativo. Segundo os autores, antes da adição dos precursores inorgânicos, moléculas do surfactante estão em equilíbrio dinâmico com seus agregados micelares esféricos e/ou cilíndricos. Quando da adição da fonte de sílica, ânions silicato deslocam os contra-íons originais do surfactante, gerando estruturas orgânico-inorgânicas que se organizam numa mesofase silicatrópica, a qual antecede a polimerização e formação da sílica mesoporosa (Figura 1.1-3).

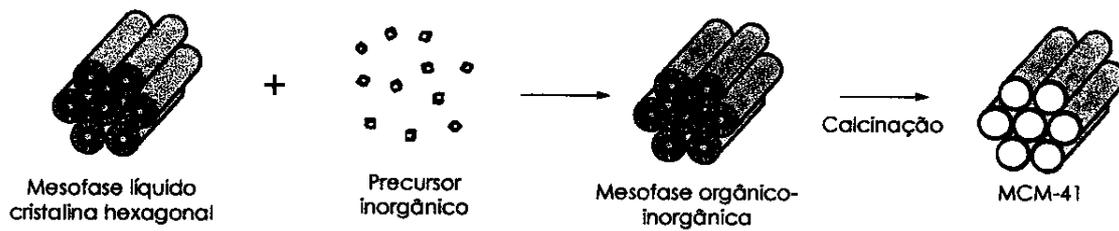


Figura 1.1-2: Representação esquemática do mecanismo LCT.

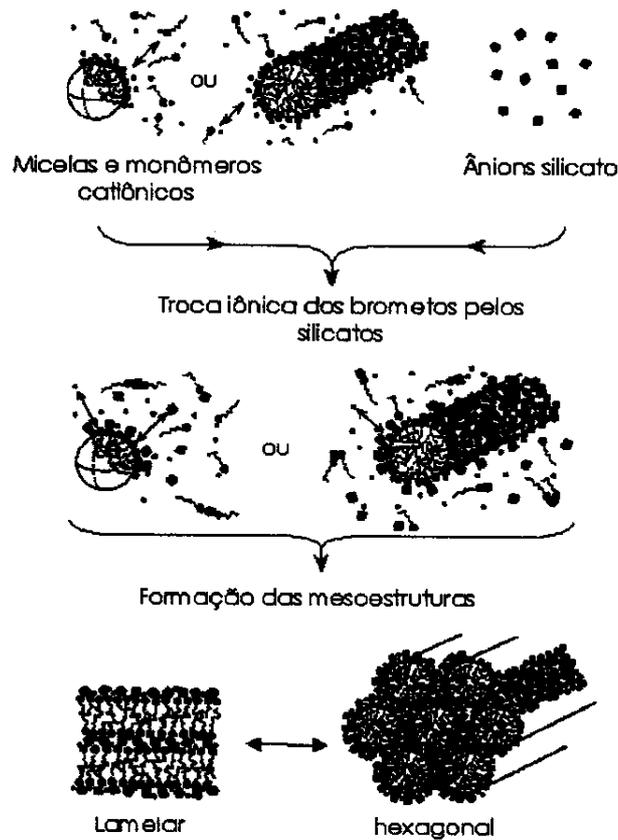


Figura 1.1-3: Representação do mecanismo cooperativo.

No intuito de esclarecer aspectos do mecanismo de formação dos M41S, muitas investigações, baseadas em variações na composição das misturas reacionais, nas condições de síntese e análise dos produtos finais, têm sido feitas. Poucos são os trabalhos relacionados ao exame da físico-química envolvida nas etapas iniciais de obtenção destes materiais, a qual ainda permanece obscura e especulativa.

Alguns autores tentaram elucidar o mecanismo envolvido na formação das peneiras moleculares mesoporosas, utilizando diferentes técnicas, como por exemplo a fluorescência [9,10], a difração de raios-X [11,12], espalhamento dinâmico de luz [13], técnicas reológicas [13], ressonância paramagnética de elétrons [14,15], entre outras.

Um estudo de fluorescência foi realizado pelo grupo do professor Zana com o propósito de investigar se os contra-íons do surfactante são trocados por íons como silicato ou hidróxido (já que a síntese é realizada em meio alcalino) e se há mudança de forma das micelas na presença de aditivos, durante a formação de peneiras moleculares mesoporosas. Os autores concluíram que apenas aproximadamente 16% dos contra-íons do surfactante são trocados pelos ânions em questão, mesmo quando estes estão em grande excesso [9]. Porém, o sal utilizado por eles foi o silicato de sódio. Quando se utiliza silicato de tetrametilamônio (TMASi) a quantidade de ânions trocados pode ser muito maior, uma vez que soluções de TMASi possuem uma considerável quantidade de octâmeros cúbicos, os quais, em meio alcalino, podem apresentar até oito cargas negativas [5].

Entretanto, em seu trabalho mais recente, Zana e colaboradores mantêm a afirmação de que não há troca significativa entre ânions silicato e brometo nas micelas de surfactante, mesmo quando se utilizam soluções de silicato contendo octâmeros cúbicos em maior quantidade. Eles propõem, então, um mecanismo no qual o silicato adicionado não se acumula ao redor das micelas, mas que estas funcionariam apenas como *reservatórios*, provendo à solução íons de surfactante que se ligariam à polímeros de silicato que estariam se formando e crescendo, consumindo progressivamente as moléculas de surfactante ligados às micelas. Deste processo seria formado o material mesoporoso, cuja organização deve ocorrer pouco

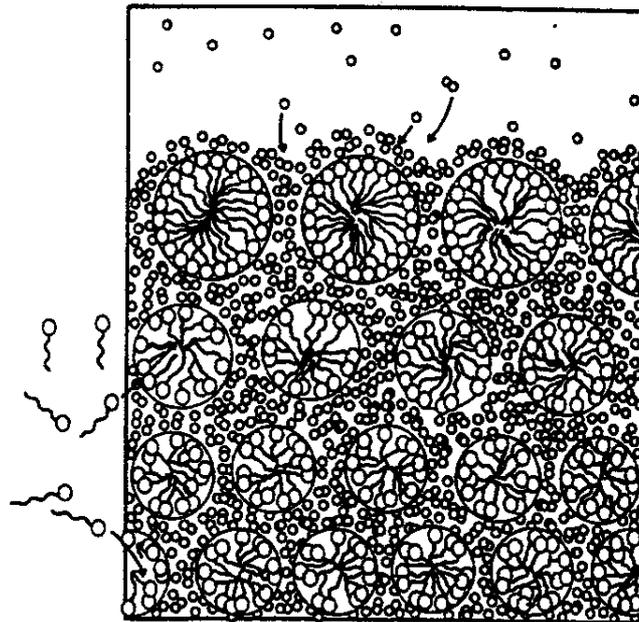
antes de sua precipitação. A existência dos pré-polímeros de silicato foi provocada pela diminuição do pH e/ou aquecimento que se efetua durante a síntese desses materiais [10].

Estudos de espalhamento de luz dinâmico e medidas reológicas, visando a obtenção de informações sobre os efeitos dos ânions aluminato e silicato na estrutura de agregados de cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAC), mostraram que o aluminato não exerce influência apreciável sobre o formato das micelas. No entanto, para os silicatos, tanto de sódio quanto de tetrametilamônio, foi observada a formação de micelas tubulares flexíveis em baixas concentrações de surfactante [13].

Uma outra tentativa de elucidar a atuação de espécies inorgânicas na mudança da forma dos agregados micelares foi realizada por Regev [11]. O autor investigou o mecanismo de formação de um MCM-41 direcionando seu trabalho a investigações de soluções isotrópicas límpidas de CTAC/NaOH/H<sub>2</sub>O e CTAC/NaOH/tetraetoxiortosilicato (TEOS)/H<sub>2</sub>O, sendo a última conseguida com baixas concentrações tanto de surfactante como da fonte de sílica. Através das análises utilizadas, foram obtidas evidências do efeito da presença de TEOS na transição de forma esfera-cilindro dos agregados micelares de CTAB, reforçando o mecanismo cooperativo de formação de mesofases inorgânico-orgânicas. Deve-se levar em conta que a presença do TEOS em solução induz à formação de etanol, o qual altera o comportamento do surfactante em meio aquoso e pode ter influenciado tal resultado.

Cheng e colaboradores [12] estudaram o papel das micelas de surfactante (cloreto e hidróxido de cetiltrimetilamônio) na síntese de MCM-41. As técnicas utilizadas foram difração de raios X e ressonância magnética nuclear de <sup>29</sup>Si. O objetivo desse trabalho foi testar a hipótese de que as micelas do surfactante têm um papel importante na formação do sólido e/ou catalisam a hidrólise do silicato orgânico e sua subsequente polimerização, isto porque só há a formação da peneira na presença de surfactante e acima da CMC do mesmo. Além disso, na presença do surfactante, a taxa de polimerização do silicato é muito maior do que em sua ausência. Estes resultados mostram que o mecanismo cooperativo deve, de fato, acontecer.

Zhou e Klinowski [16] propuseram um mecanismo para a formação dos canais da MCM-41 baseado em evidências obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X. Os autores observaram que tempos de síntese curtos dão origem a materiais com tamanho e distribuição de poros não uniformes, isto é, a distância poro-poro é maior próximo à superfície da partícula e menor conforme se aproxima do interior da partícula. Isto pode ser explicado pelo fato do silicato entrar no canal do agregado surfactante/silicato através da superfície perpendicularmente ao seu eixo, enquanto que o surfactante se aproxima pelo eixo (**Figura 1.1-4**). Em tempos maiores de síntese, o silicato penetra em direção ao centro da partícula e a distância poro-poro se torna uniforme. Os resultados foram obtidos através de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura e, desta forma, a influência que a polimerização dos ânions silicato pode causar na formação do material não é discutida pelos autores.



**Figura 1.1-4:** Mecanismo proposto por Zhou e Klinowski para a o crescimento de canais na formação da MCM-41 visto na direção dos poros. Os círculos representam os ânions silicato [16].

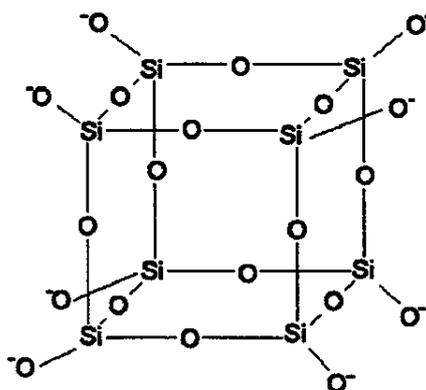
## 1.2- Soluções Aquosas de Silicato de Tetrametilamônio (TMASi)

Soluções aquosas alcalinas de silicatos são conhecidas por conterem uma grande diversidade de ânions silicato de baixa massa molecular em equilíbrio [17].

As soluções de silicatos solúveis mais comuns e mais largamente usadas são as de silicato de sódio e de potássio. Merrill e Spencer [18] reportaram em 1951 a preparação de silicatos de amônio quaternário solúveis em água através da mistura de sílica gel com soluções das bases livres. No caso da interação do hidróxido de tetrametilamônio com a sílica, existe a evidência de que, ao contrário do NaOH, essa base de amônio quaternário não permite que as espécies coloidais e iônicas da sílica se equilibrem rapidamente. Isto ocorre provavelmente porque os íons  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  se adsorvem fortemente na superfície das partículas coloidais e retardam a dissolução do  $\text{SiO}_2$  [17]. Além disso, Knight e colaboradores [19] demonstraram através de ressonância magnética de  $^{29}\text{Si}$  que soluções de TMASi requerem alguns dias para restaurar seu equilíbrio termodinâmico após uma perturbação, ao contrário de soluções de silicatos alcalinos.

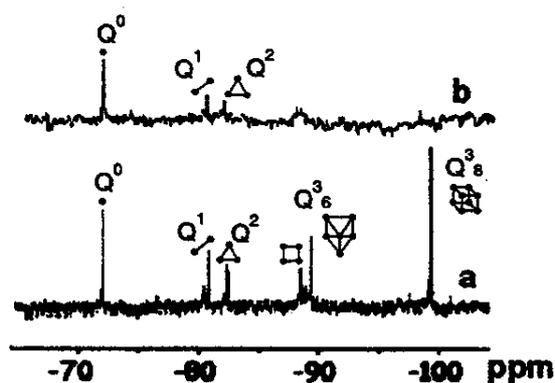
Algumas propriedades das soluções de silicatos solúveis, como pH, densidade, viscosidade e solubilidade foram estudadas por Weldes e Lange, em 1969 [20]. Os autores observaram que soluções aquosas de silicatos de amônio quaternário possuem viscosidades muito baixas mesmo em altas concentrações, tais como 50% de  $\text{SiO}_2$ , comparativamente ao silicato de sódio. A respeito do pH dessas soluções, os autores observaram que ele se assemelha aos pHs encontrados em soluções de silicatos de metais alcalinos. Além disso, as soluções de silicatos de amônio quaternário possuem alta estabilidade e por isso podem ser preparadas com concentrações maiores que soluções de silicato de sódio e silicato de potássio.

O interesse em soluções de silicatos solúveis, especialmente o TMASi, teve um crescimento devido ao seu papel na síntese de zeólitos e peneiras moleculares, isto porque, sob determinadas condições, pode-se obter uma solução com grandes quantidades do ânion silicato cúbico octamérico  $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$  (Figura 1.2-1) [21].



**Figura 1.2-1:** Representação esquemática do ânion silicato octamérico.

Estudos feitos por nosso grupo [5,22] mostram, através de ressonância magnética de  $^{29}\text{Si}$ , que soluções de silicato de sódio não apresentam nenhuma quantidade de octâmero cúbico. As espécies aniônicas presentes em uma solução de silicato de sódio  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ , por exemplo, são o monômero, o dímero, os trimeros linear e cíclico, os tetrâmeros linear e cíclico e o prisma trigonal. Uma solução de TMA Si  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ , ao contrário, apresenta uma grande quantidade do octâmero cúbico em comparação aos outros ânions. Após adição de surfactante (brometo de cetiltrimetilamônio, CTAB), que causa a formação da peneira molecular MCM-41, observa-se uma diminuição na quantidade do octâmero cúbico na solução sobrenadante, o que indica a interação preferencial do íon  $\text{CTA}^+$  com os anéis duplos de quatro membros (Figura 1.2-2).



**Figura 1.2-2:** Espectros de ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  de uma solução de TMA Si  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  antes (a) e após a adição de CTAB 33% (b), obtidos por nosso grupo de pesquisa [5].

### 1.3- Soluções Aquosas de Surfactantes

#### 1.3.1- Soluções Micelares

Surfactantes (do inglês, *surface active agents*) são compostos anfílicos que possuem comportamento característico em fase aquosa, tendo a capacidade de modificar as características mecânicas de uma interface. Possuem uma cadeia hidrocarbônica longa (hidrofóbica) e uma porção polar (hidrofílica). Dependendo da característica da porção polar, os surfactantes podem ser classificados como catiônicos, aniônicos, não iônicos ou anfotéricos.

Moléculas anfílicas se auto-organizam em uma variedade de estruturas. A forma mais simples e mais bem esclarecida destas estruturas é a micela. Micelas são agregados moleculares, possuindo uma região estrutural hidrofílica e outra hidrofóbica, que se associam espontaneamente, de modo dinâmico, em solução aquosa a partir de certa concentração crítica, a chamada CMC, formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais (Figura 1.3.1-1). A CMC pode ser definida como um compromisso entre os extremos de uma separação de fases completa e uma solução molecular.

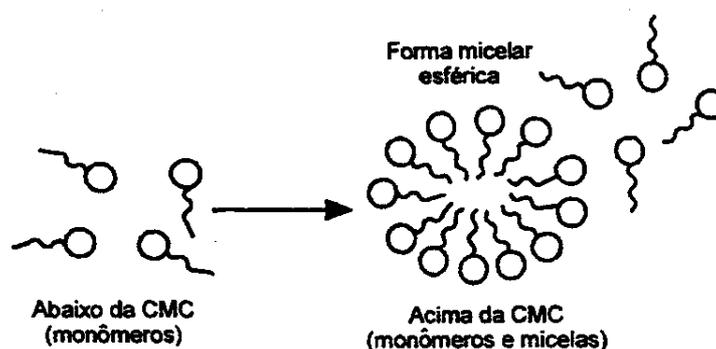
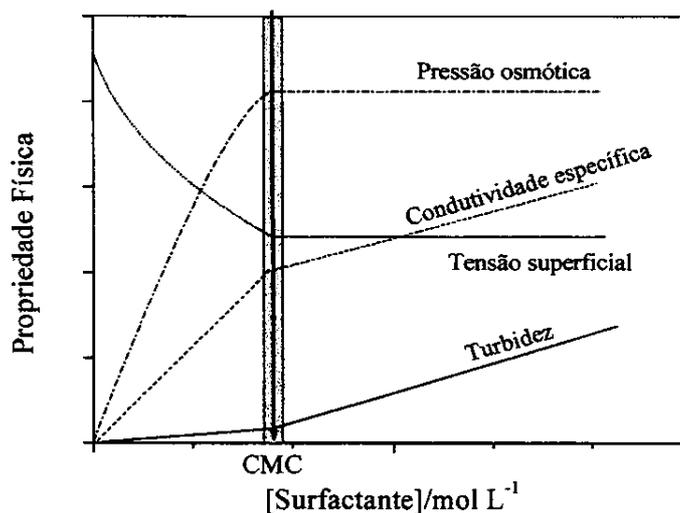


Figura 1.3.1-2: Representação esquemática da formação de agregado micelar [23].

Na concentração que chamamos de CMC, as moléculas de surfactante se agregam para criar uma microfase na qual as cadeias hidrocarbônicas são sequestradas para dentro do agregado e as cadeias polares se orientam em direção à fase aquosa. A ocorrência da CMC é o

resultado de dois fatores competitivos: a transferência das cadeias hidrocarbônicas para longe da fase aquosa, para dentro da micela, leva à micelização e, por outro lado, a repulsão entre as cadeias a ela se opõe [24].

Abaixo da CMC, o surfactante está predominantemente na forma de moléculas individuais; quando a concentração está abaixo, porém próxima da CMC, existe um equilíbrio dinâmico entre moléculas e micelas. O processo de formação dos agregados ocorre num intervalo pequeno de concentrações e pode ser detectado pela variação brusca produzida em determinadas propriedades físico-químicas da solução, em função da concentração do surfactante, como a tensão superficial, pressão osmótica e condutividade, esta última apenas no caso de surfactantes iônicos (**Figura 1.3.1-2**) [23].



**Figura 1.3.1-2:** Representação da variação das propriedades físicas de uma solução de surfactante, em decorrência da micelização.

### 1.3.2- Mesofases ou Cristais Líquidos Liotrópicos

Um *cristal líquido* (LC) é um líquido no qual as partículas que o compõem, átomos ou moléculas, tendem a se arranjar em uma ordem muito maior do que a encontrada em líquidos isotrópicos, mais próxima daquela encontrada em sólidos cristalinos. Como resultado, os cristais líquidos possuem propriedades ópticas semelhantes às dos sólidos

cristalinos. Ademais, porque sua ordem molecular ou atômica não é rígida como em um sólido cristalino, um líquido pode ser facilmente modificado por radiação eletromagnética, esforço mecânico, ou temperatura, com mudanças correspondentes em suas propriedades óticas. Esta característica tornou possível a existência de mostradores de cristal líquido (LCDs) como os utilizados em relógios digitais, calculadoras eletrônicas, televisões e computadores portáteis [25].

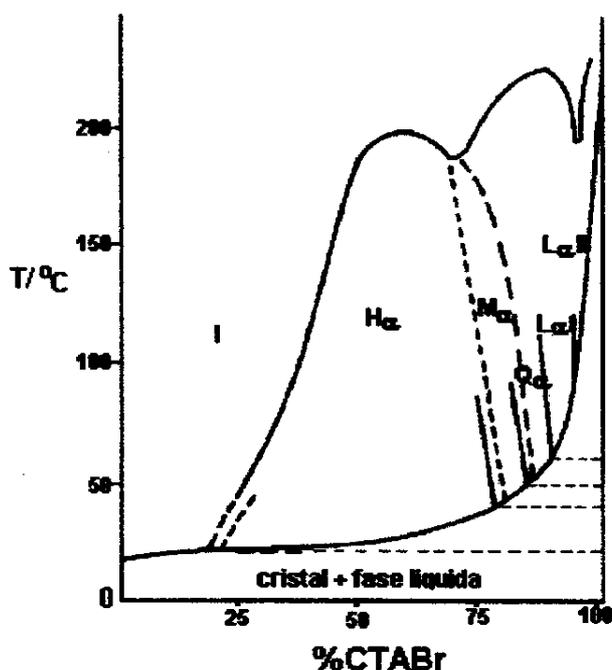
Materiais líquido-cristalinos, em geral, podem ter vários tipos de estruturas moleculares e podem ser divididos em vários tipos. Os cristais líquidos derivados de moléculas cilíndricas (ou mais precisamente em forma de *bastonetes*) são chamados *calamíticos*. Os cristais líquidos formados por moléculas em forma de disco são conhecidos por *discóticos*. Intermediários entre os bastonetes e os discóides são chamados de “*lath-like*”, ou em forma de tijolo.

Os cristais líquidos calamíticos de moléculas não-quirais são geralmente divididos em dois tipos: *nemáticos* e *esméticos*. A fase nemática é a mais simples. Nela as moléculas mantêm uma direção de orientação preferencial enquanto se difundem pela amostra. Não há ordem posicional. As fases esméticas são aquelas nas quais a ordem cristalina se perde em duas dimensões. Estas fases possuem estruturas em camadas, com espaços intercamadas bem definidos (podendo ser medidos por difração de raios-X). As fases esméticas já observadas diferem umas das outras no que diz respeito à formação de camadas e à ordem existente dentro de cada camada. Nos cristais líquidos discóticos a ordem cristalina pode ser perdida em uma direção e obtém-se um arranjo em colunas. Esse tipo de sistema é chamado de *colunar* ou *discóide* [26].

As transições para as mesofases podem se dar de duas maneiras: uma por processos puramente térmicos e outra por influência de solventes. Cristais líquidos obtidos pela primeira maneira são chamados *termotrópicos* enquanto que, aqueles obtidos pela segunda maneira são chamados *liotrópicos*. Materiais anfotrópicos são aqueles que podem formar mesofases tanto liotrópicas como termotrópicas. Moléculas anfífilicas, como surfactantes e fosfolipídios, por exemplo, geralmente formam mesofases liotrópicas. Cristais líquidos

também podem ser derivados de certas macromoléculas (por exemplo, polímeros de cadeia longa), usualmente em solução ou às vezes no seu estado puro. Estes são chamados de *cristais líquidos poliméricos* (LCPs) [26].

A literatura sobre composição e estrutura de cristais líquidos liotrópicos foi extensamente discutida por Winsor, na década de 60 [27]. Mais tarde, Tiddy revisou a literatura existente sobre fases líquido cristalinas em sistemas surfactante-água [28]. As fases mais importantes formadas por surfactantes são a hexagonal (H) e a lamelar ( $L_\alpha$ ), que são formadas por unidades micelares que se repetem indefinidamente. Como exemplo do comportamento de fases de surfactantes, o diagrama de fases binário do CTAB em água pode ser observado na **Figura 1.3.2-1**.



**Figura 1.3.2-1:** Diagrama de fases binário do CTAB em água, *I* representa a fase isotrópica,  $H_\alpha$  a fase hexagonal,  $M_\alpha$  a fase monoclínica ou hexagonal deformada,  $Q_\alpha$  a fase cúbica e  $L_{\alpha I}$  e  $L_{\alpha II}$  as fases lamelares [29].

A fase hexagonal pode ser visualizada como resultado da quebra da fase lamelar em elementos cilíndricos pela adição de água. O diâmetro dos cilindros é similar à espessura da

bicamada e o seu comprimento é indefinidamente longo. Poderia-se imaginar a construção da fase hexagonal através do arranjo destes agregados cilíndricos empacotados hexagonalmente, paralelos uns em relação aos outros, como um punhado de espaguete cru [30].

As fases nemáticas liotrópicas foram primeiramente detectadas em 1967 [31] e geralmente ocorrem em sistemas de surfactantes quando há a presença de um terceiro componente além da água, que pode ser um co-surfactante, como um álcool de cadeia longa, ou um eletrólito. Essas fases foram revisadas em 1981 por Forrest e Reeves [32]. Há, na maioria dos trabalhos revisados por estes autores, uma forte evidência de que a fase nemática calamítica ( $N_C$ ) é intermediária entre a fase isotrópica (micelas cilíndricas) e a fase hexagonal e que a fase nemática discótica ( $N_D$ ) é intermediária entre a fase isotrópica (micelas em forma de disco) e a fase lamelar. Geralmente, a técnica utilizada para detecção destas fases é a ressonância magnética nuclear de deutério (RMN  $^2H$ ) que será discutida posteriormente. Esta técnica é uma ferramenta muito útil, porém indireta, de caracterização de cristais líquidos liotrópicos [33].

#### 1.4- Diagramas de Fases

Determinar o diagrama de fases é normalmente a caracterização mais importante das propriedades macroscópicas de um sistema coloidal.

Sistemas coloidais possuem uma grande diversidade de estados de agregação e por isso podem apresentar diagramas de fases muito ricos. Surfactantes iônicos costumam apresentar, além de uma solução micelar, algumas fases líquido-cristalinas como, por exemplo, a fase hexagonal H (formada por agregados cilíndricos infinitos empacotados em um arranjo hexagonal bidimensional) e a fase lamelar  $L_\alpha$ , entre outras [24,30,34]. É interessante observar que, para surfactantes iônicos, as fronteiras entre as fases líquido-cristalinas não são muito afetadas pela mudança de temperatura. Este comportamento é típico de sistemas de surfactantes iônicos e pode ser atribuído ao fato de que todas as

contribuições de energia livre têm aproximadamente a mesma dependência da temperatura [24].

A determinação de um diagrama de fases binário de um surfactante em água (alterando-se a temperatura e mantendo-se a pressão constante) possui, na maioria dos casos, um grande grau de incerteza. Alguns dos problemas que podem ocorrer durante a determinação de um diagrama foram citados por Laughlin [30]. Segundo o autor deve-se levar em conta (i) a pureza química dos reagentes usados, isto porque há geralmente a presença de outros homólogos do surfactante em uma pequena porcentagem; (ii) a estabilidade química do surfactante, uma vez que acima de 130°C os sais quaternários de amônio podem se decompor formando aminas e haletos de alquila; (iii) se todas as fases presentes foram identificadas ou não e (iv) a questão da fase nemática, a qual pode coexistir com outras fases e dificilmente é identificada.

Para se mostrar o comportamento das fases de um sistema de três componentes (ternário) deve-se fixar duas variáveis (temperatura e pressão) para se representar a composição de um diagrama triangular bidimensional [30].

Existem muitos estudos de diagramas de fases ternários com o sistema surfactante iônico, água e co-surfactantes<sup>1</sup>, como álcoois, por exemplo [35,36]. Para a maioria destes sistemas são realizadas análises de condutividade, fluorescência, medidas reológicas e microscopia ótica. Nesta última observa-se que apenas as fases líquido-cristalinas apresentam birrefringência<sup>2</sup>. Álcoois de cadeias longas, utilizados como co-surfactantes, reduzem a densidade de carga na superfície dos agregados e também a área ocupada pelo grupo polar, geralmente aumentando a CMC e causando alterações na forma dos agregados micelares [34].

---

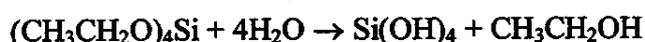
<sup>1</sup> Co-surfactante: um composto anfifílico (geralmente não é um surfactante), cuja presença facilita a formação de microemulsões de misturas surfactante-óleo-água.

<sup>2</sup> Birrefringência: um termo óptico que significa que o índice de refração varia em respeito à direção na qual um raio de luz se propaga quando passa por uma amostra. Materiais birrefringentes se apresentam brilhantes quando vistos entre polarizadores cruzados.

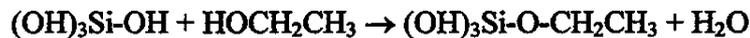
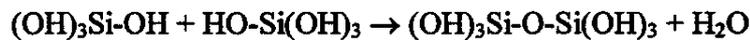
Estudos envolvendo sistemas ternários constituídos de surfactantes iônicos, eletrólitos e água têm sido amplamente divulgados em literatura. Não obstante, não é freqüente a apresentação dos resultados obtidos sob a forma de diagrama de fases ternário. Sabe-se que, em geral, a presença de eletrólitos faz com que monômeros de surfactantes iônicos formem agregados micelares a concentrações inferiores àquelas nas quais micelas se formariam em ausência dos mesmos. Tal fenômeno é explicado em termos da minimização das repulsões entre as cabeças polares do surfactante. Também se espera que a presença de eletrólitos promova a transição morfológica esfera-bastonete de agregados de surfactantes iônicos a concentrações inferiores àquelas nas quais esta transição ocorreria em ausência dos mesmos. Neste caso, a minimização da repulsão intramicelar, resultante do aumento da força iônica do meio, conduziria a uma diminuição da área ocupada pelas cabeças polares, favorecendo a formação de agregados com menores raios de curvatura. Eletrólitos podem promover o crescimento dos agregados cilíndricos que, quando longos o bastante, se tornam flexíveis e se emaranham, tornando o sistema viscoelástico [37].

Firouzi e colaboradores [8] apresentam, em seu trabalho, um diagrama de fases do sistema CTAB/NaOH/TEOS. O diagrama foi estabelecido por medidas de difração de raios X e mostra que, a baixas concentrações de CTAB, tais como 0,5%, já se observa um padrão de organização. Nestas concentrações, em ausência de silicato, surfactantes catiônicos formam apenas micelas aproximadamente esféricas ou cilíndricas, sem padrão de organização. Este comportamento foi demonstrado através da técnica de espalhamento de nêutrons a baixo ângulo, pois, para uma solução aquosa de CTAB a 1% observou-se um pico largo, referente a micelas esféricas. Quando foi feita a mesma medida para a mesma solução, desta vez contendo silicato, observou-se o estreitamento do pico, demonstrando a existência de um padrão de organização em longas distâncias.

O tetraetilortosilicato (TEOS), é uma molécula que sofre hidrólise quando em solução aquosa:



Pode então ocorrer condensação entre dois grupos silanol de moléculas diferentes ou entre um grupo silanol e uma molécula de etanol:



As espécies intermediárias são negativamente carregadas durante a hidrólise e condensação em meio básico:  $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{OH})^+\text{OR}^-$  e  $(\text{OR})_2\text{Si}(\text{OH})\text{O}^-$  respectivamente [11].

Não foram encontrados na literatura diagramas de fase com o sistema CTAB/TMASi/H<sub>2</sub>O. Apesar de o mecanismo cooperativo ter sido muito pouco estudado, Vautier-Giongo e Pastore realizaram um estudo físico-químico de soluções de CTAB/TMASi/H<sub>2</sub>O [22], principalmente no que diz respeito ao efeito de ânions silicato no comportamento micelar do CTAB. É sabido que mesmo quando se trabalha com soluções diluídas de CTAB, em concentrações nas quais só se teria a presença de micelas esféricas, é possível a obtenção de peneira molecular MCM-41 (arranjo hexagonal), o que foi mostrado através de difração de raios-X. Isto mostra a importância da presença dos íons silicato para a ocorrência deste mecanismo.

Parece aceito hoje que, em baixas concentrações de surfactante, a formação das peneiras moleculares mesoestruturadas se deve ao mecanismo cooperativo e que em concentrações de surfactante na região de cristal líquido o mecanismo de formação desses materiais é o LCT. Entretanto, faltam ainda informações sobre a organização dos sistemas em regimes de concentrações diversos, e é a isto que este trabalho se dedica.

### 1.5- Objetivos

A proposta deste trabalho é a obtenção do diagrama de fases ternário do sistema CTAB/TMASi/H<sub>2</sub>O e caracterização das fases encontradas empregando diferentes técnicas. Para tanto, o estudo foi dividido em três diferentes regimes: (i) o regime diluído, que

---

compreende soluções com concentrações de CTAB inferiores a CMC, isto é, antes da formação de micelas, até soluções onde as micelas do surfactante são aproximadamente esféricas; (ii) o regime semi-diluído, que compreende soluções cujas concentrações de CTAB são superiores às do regime diluído, ou seja, soluções que envolvem micelas cilíndricas e (iii) o regime concentrado, que envolve soluções que apresentam um padrão de organização maior das micelas de surfactante, isto é, fases líquido cristalinas.

## 2- EXPERIMENTAL

### 2.1 – Materiais

#### 2.1.1 – Brometo de Cetiltrimetilamônio

O brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB),  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ , Alfa Aesar, pureza nominal acima de 99% foi utilizado como recebido. Sua pureza foi confirmada pela sua CMC ( $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  a  $27^\circ\text{C}$ ) que se encontra dentro da faixa de valores relatados pela literatura ( $0,9$  a  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) [38-40].

#### 2.1.2 – Silicato de Tetrametilamônio

O silicato de tetrametilamônio (TMA<sub>4</sub>Si) foi preparado com base no procedimento descrito por Ray e Plaisted [41]. A síntese dos sais TMA<sub>4</sub>Si partiu de misturas de 33,00 g de sílica Aerosil 200 (Degussa), 100,0 mL de água destilada e 178,6 mL de solução aquosa de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH, pureza 99,99%,  $d = 1,0 \text{ g mL}^{-1}$ ) 25% em massa (Alfa Aesar), adicionadas na referida ordem, as quais foram mantidas sob agitação magnética, a  $90^\circ\text{C}$  por 5 h, com auxílio de um banho de óleo de silicone. Nestas condições, a composição molar das misturas é dada por 1,1  $\text{SiO}_2$ :1,0 TMAOH:11,3  $\text{H}_2\text{O}$ . A cristalização do sal foi conduzida em duas etapas: na primeira, as soluções resultantes foram mantidas à temperatura ambiente por cerca de 12h; na segunda, a aproximadamente  $8^\circ\text{C}$ , numa geladeira de uso doméstico, por 24h. Os cristais isolados, após lavagem com acetona (grau analítico), foram secos ao ar. Quando necessária, a recristalização dos mesmos foi feita por dissolução na menor quantidade possível de água quente.

Os cristais foram analisados por termogravimetria (TGA). Os termogramas foram obtidos em balança termogravimétrica TA 5100, TA Instruments, Módulo TGA 2950, com aquecimento de 25 a  $1000^\circ\text{C}$  e velocidade de  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , sob fluxo de argônio de  $100 \text{ mL min}^{-1}$ . Suas massas moleculares foram estimadas através dos termogramas, pela avaliação

do número de moles de água e de tetrametilamônio, além da massa final do sólido. Um exemplo de termograma obtido para uma amostra de silicato de tetrametilamônio pode ser observado na Figura 2.1.2-1.

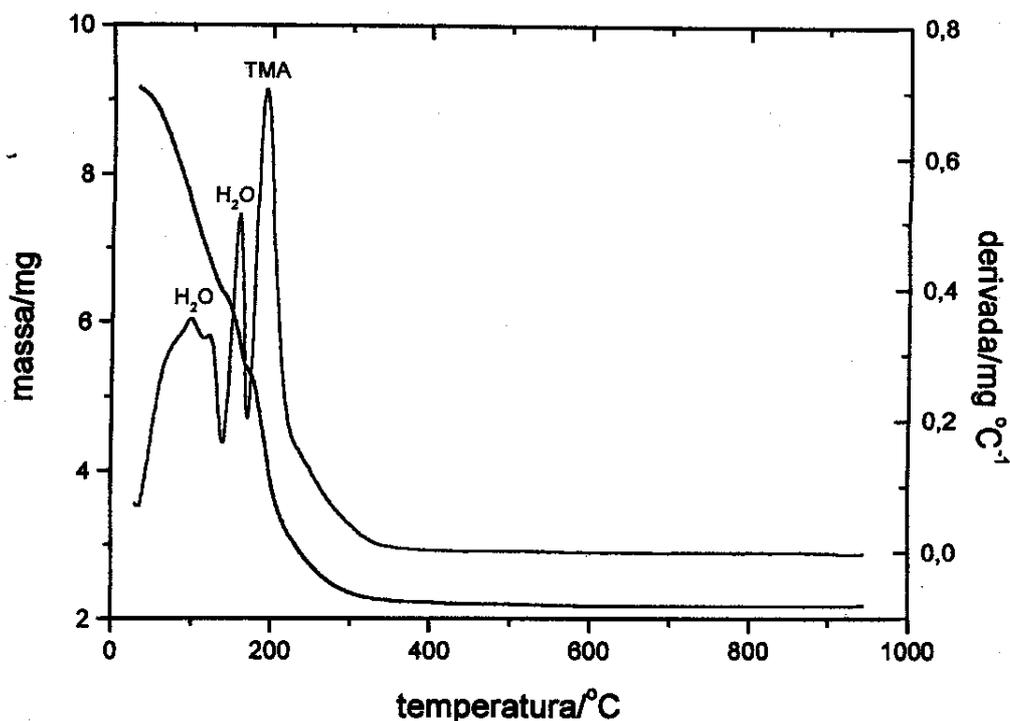


Figura 2.1.2-1: Termograma obtido para uma amostra de silicato de tetrametilamônio, fórmula molecular  $\text{TMA}_9\text{Si}_8\text{O}_{20}\cdot 46\text{H}_2\text{O}$ , massa molecular  $2041,5 \text{ g mol}^{-1}$ .

## 2.2 – Regime Diluído

### 2.2.1 – Medidas de CMC

Para realização das medidas de CMC (concentração micelar crítica) das soluções de CTAB contendo ânions silicato foram feitas medidas de condutividade, utilizando-se para isso um condutivímetro Analyser modelo 650 e celas para medida de condutividade.

As medidas de condutividade são realizadas empregando celas de condutância. A *condutância*  $G$  de uma solução é o inverso de sua *resistência*  $R$ : quanto menor a resistência de uma solução, maior sua condutância. A resistência é expressa em ohms,  $\Omega$ , e portanto a condutância é expressa em  $\Omega^{-1}$ , que é o mesmo que siemens, S. A resistência de uma amostra aumenta com seu comprimento,  $l$ , e diminui com sua área seccional  $A$ . Portanto:

$$R = \rho \times l/A$$

A constante de proporcionalidade  $\rho$  é chamada de *resistividade* da amostra. A *condutividade*,  $k$ , é o inverso da resistividade, então:

$$R = 1/k \times l/A \quad \text{ou} \quad k = l/RA$$

Tendo a resistência em ohms e as dimensões em metros, segue-se que as unidades de  $k$  são siemens por metro ( $S \text{ m}^{-1}$ ).

A condutividade de uma solução depende do número de íons presentes, e é normal que se utilize a *condutividade molar*,  $\Lambda_m$ , que é definida como:

$$\Lambda_m = k/M$$

onde  $M$  é a concentração molar do eletrólito adicionado. A condutividade molar é geralmente expressa em siemens centímetro quadrado por mol ( $S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) [44].

Curvas de  $K$  versus concentração de CTAB foram obtidas mediante diluição de soluções concentradas de CTAB/água ou CTAB/TMASi com, respectivamente, água deionizada ou solução aquosa de TMASi, de modo a manter fixa a concentração de TMASi. Uma cela termostatizada a  $27^\circ\text{C}$ , mantida sob agitação controlada, foi empregada na obtenção de valores de  $K$ , lidos após 3 *min* da adição de cada incremento de titulante, os quais foram corrigidos pela subtração do valor de condutividade específica da água.

Periodicamente, a constante da cela era calibrada com solução de calibração provida pelo fabricante do aparelho ( $K = 1413 \mu\text{S}/\text{cm}$ , a  $25^\circ\text{C}$ ). Os experimentos foram feitos em triplicata de amostras. A CMC do CTAB, em ausência e presença de TMA<sub>2</sub>Si, foi estimada a partir determinação de ponto de inflexão aparente, dado pela intersecção entre as duas porções lineares das curvas de  $K$  versus concentração molar de CTAB.

### 2.2.2 – Pontos de Turvação

As determinações de pontos de turvação foram feitas visualmente. As soluções-mãe foram preparadas em balões volumétricos de 100mL e as diluições em balões volumétricos de 10mL, com auxílio de micropipeta com volume variável de 100 a 1000 $\mu\text{L}$ . Todas as soluções, em todos os regimes, foram termostatizadas a  $27^\circ\text{C}$  por pelo menos 2 horas em banho ultratermostático Quimis modelo Q214-M, antes de sua observação. Os sólidos obtidos foram separados por filtração a vácuo, em funil de placa porosa. Seus difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, com radiação Cu  $K_\alpha$  gerada a 40 kV e 30 mA, monocromador de grafite, com fendas de  $0,5^\circ$ ,  $0,5^\circ$  e  $0,3$  mm para divergência, espalhamento e recepção respectivamente, com velocidade de  $2^\circ \text{min}^{-1}$ .

### 2.2.3- Medidas de pH

Em todos os regimes, as medidas de pH foram realizadas em potenciômetro Analyser modelo 300 e eletrodo de pH modelo 2A09 E. As leituras foram feitas após 3 minutos, para estabilização.

### 2.2.4- Verificação da Presença de Agregados em Baixas Concentrações de CTAB

As soluções contendo CTAB (frações mássicas abaixo de  $5 \cdot 10^{-4}$ ) e ânions silicato adicionou-se o de corante Amarelo de Metila sólido (Aldrich) em quantidade suficiente para a formação de uma solução saturada. Os tubos que continham essas soluções foram

levados a um banho de ultra-som por 15 minutos para melhor dispersão do corante. As soluções foram então filtradas em um filtro Millipore acoplado em uma seringa. Todas as soluções foram analisadas em um espectrofotômetro UV-Vis (HP8453 com arranjo de diodos).

## 2.3 – Regime Semi-Diluído

### 2.3.1 – Medidas de Transição Morfológica Esfera-Cilindro

As medidas das concentrações de transição morfológica esfera-cilindro foram feitas através de medidas de viscosidade por Vautier-Giongo [22]. Viscosidades relativas de soluções com concentrações acima de  $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  em CTAB, em presença de TMA<sub>2</sub>Si, não puderam ser medidas com o viscosímetro empregado neste trabalho, uma vez que as mesmas apresentam comportamento viscoelástico. O princípio de funcionamento do aparelho está relatado na referência 22.

### 2.3.2 – Pontos de Turvação

Foi determinada a curva de turvação neste intervalo utilizando-se o mesmo método relatado para o regime diluído, isto é, determinação visual utilizando-se balões volumétricos de 10 mL. Porém, para preparação das amostras, pesou-se primeiramente o CTAB nos balões, adicionou-se pequena quantidade de água deionizada e aqueceram-se as amostras até 40°C, para solubilização. Após termostatização a 27°C, adicionou-se uma alíquota de solução-mãe de silicato, com auxílio de micropipeta e completou-se o volume. Os precipitados obtidos também foram caracterizados por difração de raios X.

## 2.4 – Regime Concentrado

### 2.4.1 – Preparação das Amostras e Verificação de Birrefringência

As amostras neste intervalo de concentração foram preparadas por pesagem dos reagentes em potes de vidro com tampa ou em tubos de ensaio de pirex, que foram posteriormente selados. As amostras foram aquecidas até 40-50°C para homogeneização, segundo procedimento geralmente usado para amostras deste tipo [42]. Em seguida, foram termostatizadas e observadas entre lentes polarizadoras para verificação de birrefringência. Se as amostras se apresentavam brilhantes, detectava-se a presença de anisotropia. Observou-se também se as amostras escoavam facilmente ou não e ainda se apresentavam coloração através da observação entre os polarizadores, o que indica a presença da fase nemática.

### 2.4.2 – Determinação da Fase Líquido-Cristalina Presente nas Amostras

#### 2.4.2.1- Microscopia Óptica com Luz Polarizada

As amostras birrefringentes foram observadas em microscópio óptico CBA-K em temperatura ambiente. Para isso foram utilizadas lâminas com escavação Perfecta (profundidade 1 mm, diâmetro 15 mm), cobertas com lamínulas. Foram feitas fotografias com filme Kodak ASA 100 e máquina fotográfica Olympus. As texturas foram observadas e comparadas com as existentes na literatura [33, 42, 43].

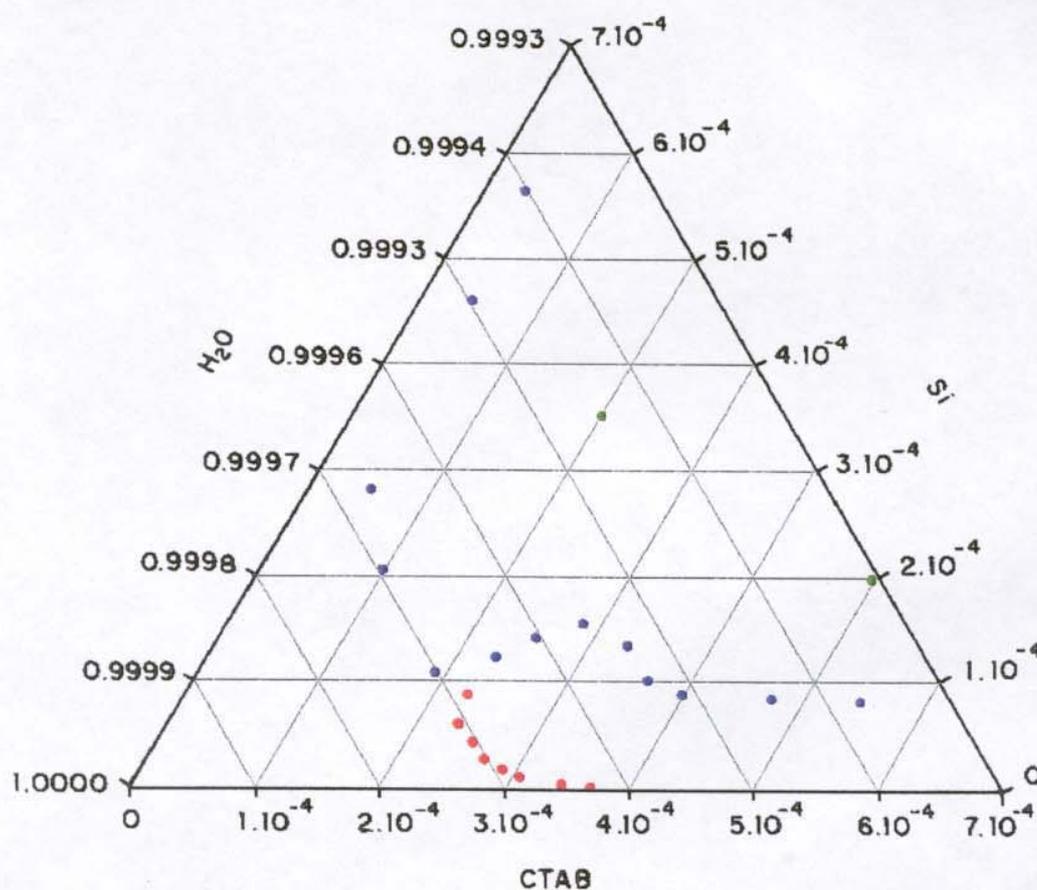
#### 2.4.2.2- Ressonância Magnética Nuclear de Deutério (RMN $^2\text{H}$ )

Foi utilizado um espectrômetro Varian modelo Gemini 2000, com um campo magnético de indução  $B_0 = 7,06$  Tesla, na frequência de 46 MHz para deutério, operando pela técnica de transformada de Fourier. Foi utilizada temperatura de 27°C e tubos de 5mm de diâmetro.

### 3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1- Regime Diluído

O comportamento observado para o sistema CTAB/TMASi/H<sub>2</sub>O no regime diluído pode ser resumido em um diagrama de fases ternário como o apresentado na **Figura 3.1-1**.



**Figura 3.1-1:** Diagrama de fases ternário do sistema CTAB/TMASi/H<sub>2</sub>O no regime diluído a 27°C, em frações mássicas (vermelho: variação da CMC; azul: curva de turvação; verde: concentrações nas quais se separou o sólido da solução).

As curvas observadas no diagrama acima serão discutidas a seguir.

### 3.1.1- Determinação da concentração micelar crítica (CMC) por medidas de condutividade.

A condutivimetria foi escolhida na determinação da CMC em ausência e presença de TMA Si, por ser uma técnica de fácil acesso, capaz de fornecer resultados reprodutíveis, na maioria dos casos. Além disso, esta técnica já havia sido utilizada por Vautier-Giongo [22] com o mesmo fim podendo fornecer também uma estimativa do grau de ionização micelar,  $\alpha$ . Foi observado que, inicialmente, o parâmetro  $\alpha$  do CTAB sofre um aumento abrupto com o aumento da concentração de TMA Si adquirindo, posteriormente, um valor aproximadamente constante, de cerca de 0,61. Em ausência de TMA Si, o valor de  $\alpha$  obtido para o CTAB foi de 0,34.

Abaixo da CMC, os surfactantes iônicos monovalentes comportam-se como eletrólitos 1:1, estando quase que completamente dissociados, ou seja, no caso de um surfactante catiônico como o CTAB, os monômeros  $\text{CTA}^+$  migram em direção ao cátodo, enquanto que os contra-íons  $\text{Br}^-$ , migram para o ânodo. Quando micelas iônicas são formadas, muitos dos contra-íons passam a migrar em direção ao cátodo. Esta observação tem como justificativa o fato de que uma quantidade considerável de contra-íons é adsorvida à superfície das micelas, passando a fazer, cineticamente, parte integrante das mesmas. Desta forma, quando as micelas de CTAB são formadas, há uma redução nas espécies transportadoras de corrente elétrica [45].

Desta maneira, em gráficos de  $k$  versus concentração molar de CTAB podem ser distinguidos dois comportamentos [46]:

(1) antes da CMC, a taxa de aumento de  $k$  com o aumento de [CTAB] é dada por:

$$S_1 = \lambda_{\text{CTA}^+} + \lambda_{\text{Br}^-}$$

onde  $\lambda_{\text{CTA}^+}$  e  $\lambda_{\text{Br}^-}$  são as condutividades dos íons  $\text{CTA}^+$  e  $\text{Br}^-$  respectivamente.

(2) depois da CMC, onde a taxa de aumento de  $k$  com o aumento de [CTAB] é dada por:

$$S_2 = n^{-1} \lambda_{mic} + n^{-1}(n-m)\lambda_{Br^-}$$

onde  $\lambda_{mic}$  é a condutividade da micela,  $n$  é o número de monômeros que compõem a micela e  $(n-m)$  a carga da micela, onde  $m$  é o número de contra-íons  $Br^-$  associados à micela. A fração de  $Br^-$  não associados, ou seja, o grau de ionização  $\alpha$  das micelas é dado por:

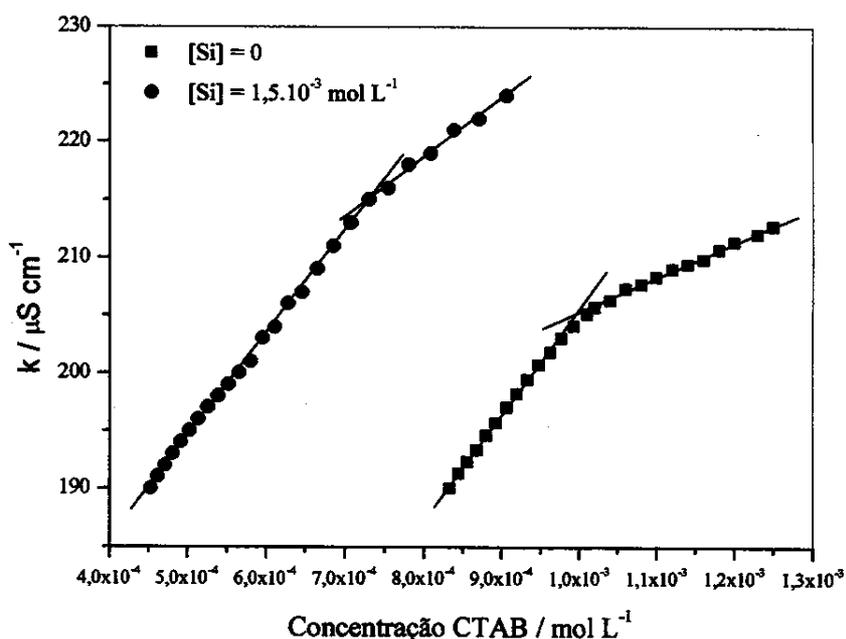
$$\alpha = (n-m)/n$$

A obtenção de curvas de  $k$  versus [CTAB] possibilita as estimativas da CMC através da determinação do ponto de inflexão aparente das curvas, bem como do grau de ionização,  $\alpha$ , por intermédio de  $S_2$ , desde que  $n$ ,  $\lambda_{Br^-}$  e  $\lambda_{mic}$  sejam conhecidos. Por outro lado, se for assumido que a condutividade molar  $\lambda_{mic}$  das micelas equivale à condutividade molar de  $(n-m)$  monômeros  $CTA^+$ ,  $\lambda_{mic} = (n-m) \lambda_{CTA^+}$  e o grau de ionização aparente pode ser estimado a partir da razão  $S_2/S_1$ . O método das inclinações,  $S_2/S_1$  costuma fornecer valores superestimados do parâmetro, uma vez que a contribuição das micelas para a condutividade total é considerada igual à contribuição fornecida pelos  $n$  monômeros que as formam [22].

Valores de CMC para soluções de CTAB, em ausência e presença de ânions silicato, foram estimados a partir da determinação da intersecção entre as porções lineares de curvas de condutividade específica em função da concentração do surfactante. Nestes experimentos, o teor de silício variou de zero a  $3,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  ( $8,4 \cdot 10^{-5}$  em fração mássica). O comportamento da CMC em função da concentração de silício está indicado por círculos vermelhos na **Figura 3.1-1**. A CMC estimada para o CTAB em ausência de silicato foi de  $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  ( $3,6 \cdot 10^{-4}$  em fração mássica), a qual se encontra dentro da faixa valores de CMC ( $0,90 \cdot 10^{-3}$  a  $1,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) relatada na literatura [38-40], para CTABs com alto grau de pureza.

Exemplos do tipo de curva de condutividade obtidas neste trabalho podem ser observados na **Figura 3.1.1-2**.

Em concentrações crescentes de silicato faz com que as moléculas de CTAB se agreguem em micelas em concentrações cada vez mais baixas. Tal comportamento é típico de soluções de surfactantes iônicos na presença de eletrólitos (NaBr ou NaCl, por exemplo). Com o aumento da força iônica do meio, a repulsão entre as cabeças polares, que desfavorece o processo de agregação dos monômeros, é minimizada, em decorrência da diminuição da espessura das duplas camadas elétricas ao redor das mesmas. Este resultado demonstra que ânions silicato realmente influenciam o comportamento do CTAB, favorecendo a formação de micelas deste surfactante. Para valores de concentração de silício maiores que  $3,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  não foi possível a realização das medidas condutimétricas devido à formação de precipitado, posteriormente caracterizado como MCM-41.



**Figura 3.1.1-2:** Condutividade específica normalizada de soluções de CTAB em função de sua concentração, a 27°C, na ausência e na presença de TMA Si com concentração de  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  ( $4,2 \cdot 10^{-5}$  em fração mássica) em silício.

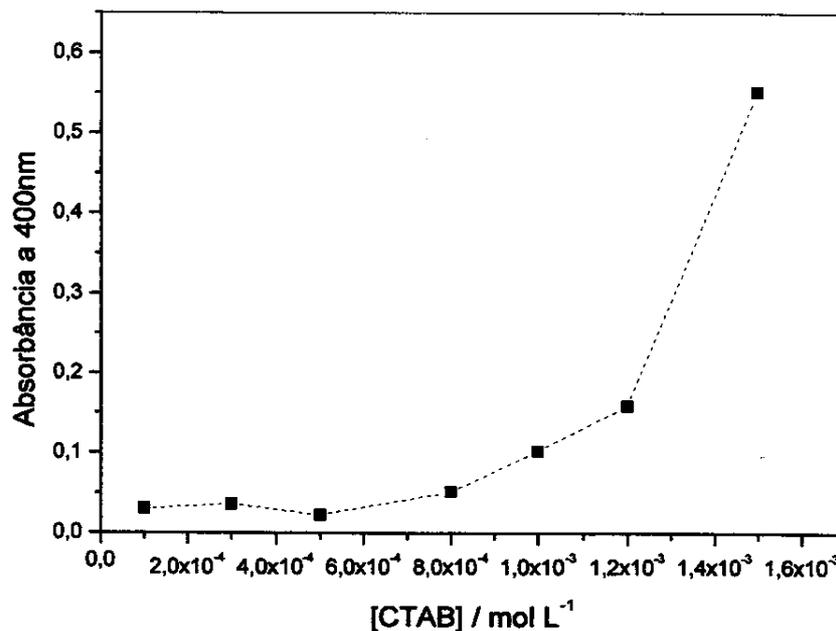
Observa-se também que há um aumento na inclinação nas curvas após a CMC conforme se aumenta a quantidade de silicato no meio, o que indica um valor de  $\alpha$  maior quando da presença do silicato. Este aumento na inclinação também pode ser um indicativo que, após a CMC, na presença de silicato, o formato das micelas de surfactante ainda não é bem definido e as micelas possuem um baixo número de agregação.

### 3.1.2- Determinação das concentrações de formação de MCM-41 por medidas turbidimétricas.

Quando se adiciona uma quantidade de silicato ainda maior que a necessária para se promover a CMC do surfactante, observa-se a formação de um precipitado branco muito fino, que permanece em suspensão no meio. Denominou-se *ponto de turvação* a concentração de silicato na qual se observa a formação deste precipitado, pois se observa visualmente a formação de turbidez na solução.

Os pontos de turvação foram determinados visualmente e estão indicados na **Figura 3.1-1** por círculos azuis. Para concentrações de CTAB muito baixas (frações mássicas menores que  $2,00 \cdot 10^{-4}$ ), percebeu-se que a quantidade de silicato adicionada deveria ser cada vez maior para haver turvação. Nessas concentrações de surfactante não deveria haver a presença de micelas, mas sim de monômeros de surfactante e, por este motivo, não se esperaria a formação de material hexagonal. Entretanto, observou-se sua formação, sugerindo que a presença dos ânions silicato favorece a formação de micelas de CTAB com baixo número de agregação, que se arranjam em uma geometria hexagonal, ao mesmo tempo em que os ânions se polimerizam para haver a formação do sólido [8]. Nestes casos acredita-se que o ponto de turvação deve coincidir com a CMC induzida pela presença do silicato. Para frações mássicas de CTAB abaixo de  $3,70 \cdot 10^{-5}$  não se conseguiu determinar o ponto de turvação. Para estas concentrações, a quantidade de monômeros deve ser tão pequena que não existem condições para a formação de agregados micelares.

Na tentativa de identificação da presença de agregados em concentrações muito baixas de CTAB, foi utilizado o método de adsorção de corante em micela. O corante utilizado foi o amarelo de metila, que possui a propriedade de ser muito solúvel em fase orgânica (e portanto, no interior da micela) e de ser quase insolúvel em água. Foi feito, primeiramente, um teste para se avaliar a CMC do CTAB sem a presença de silicato. A curva de absorvância *versus* concentração pode ser observada na **Figura 3.1.2-1**.



**Figura 3.1.2-1:** Absorvância de soluções de CTAB contendo amarelo de metila *versus* concentração do surfactante.

Observa-se que na concentração na qual ocorre a CMC há um aumento brusco na absorvância da amostra e, portanto, na quantidade de corante que foi dissolvida no interior da micela. O resultado encontrado através deste método foi igual ao encontrado através de condutivimetria,  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Para as amostras contendo baixas concentrações de CTAB, manteve-se a concentração de CTAB constante e aumentou-se a concentração de silicato. Algumas amostras analisadas estão acima do ponto em que ocorre turvação, mas todas as amostras foram filtradas antes da análise. As curvas obtidas podem ser observadas na **Figura 3.1.2-2**.

Nas duas amostras mais concentradas ( $5,25 \cdot 10^{-4}$  e  $1,5 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de CTAB, que correspondem a  $1,9 \cdot 10^{-4}$  e  $5,5 \cdot 10^{-5}$  em fração mássica de CTAB em água, respectivamente), observa-se que há um aumento brusco na absorbância, que atinge um valor próximo ao observado na CMC do surfactante em água. Na amostra mais diluída ( $1 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> que corresponde a  $3,6 \cdot 10^{-5}$  em fração mássica de CTAB) observa-se um aumento na absorbância, mas não um aumento brusco como o observado nos dois casos anteriores. Apesar disso, a amostra que contém o maior valor de concentração de silicato apresenta um valor de absorbância próximo a 0,1, que é o valor observado na CMC do CTAB em água. Estes resultados podem ser indicativos de que deve haver a agregação do surfactante em algum grau antes que haja a nucleação da MCM-41, isto é, não ocorre a formação do material sem que haja a presença de alguma espécie de organização do sistema, ainda que induzida pelo próprio silicato.

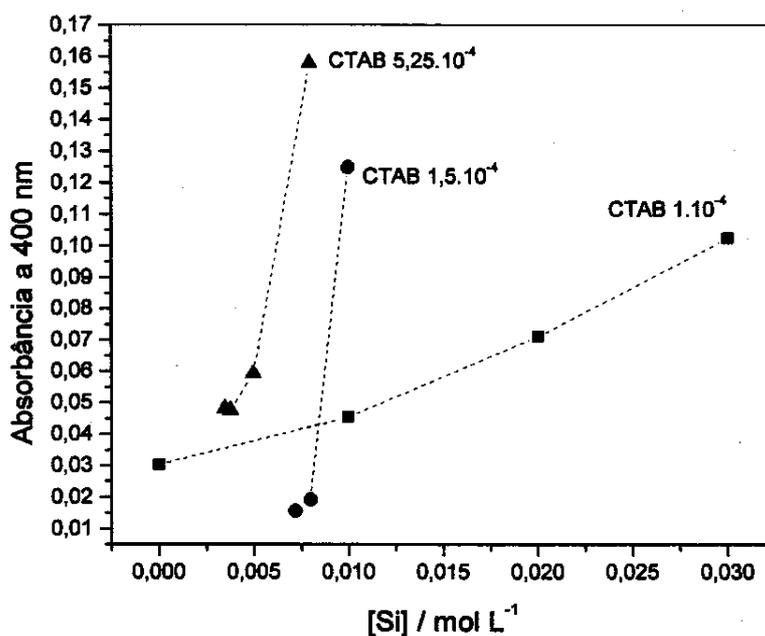


Figura 3.1.2-2: Curvas de absorbância *versus* concentração de silício para amostras de CTAB contendo amarelo de metila.

Para frações de CTAB acima de  $2,00 \cdot 10^{-4}$  observou-se um leve aumento no ponto de turvação em relação ao aumento da fração de silicato até um máximo em  $2,90 \cdot 10^{-4}$ . Depois

disso, com o aumento da concentração de CTAB, observou-se uma nova queda no ponto de turvação e então um patamar que se estende por uma grande faixa de concentrações de CTAB, no valor de fração mássica de silicato de aproximadamente  $1,00 \cdot 10^{-4}$ . Isso deve ocorrer porque em soluções nas quais as concentrações de CTAB estão acima da CMC (em ausência de eletrólito), os ânions silicatos atuam apenas na alteração de morfologia das micelas, ao contrário do que deve ocorrer em soluções com concentrações de CTAB abaixo da CMC, nas quais o silicato tem o papel tanto de auxiliar na formação das micelas como de determinar sua morfologia. Dessa forma, o efeito cooperativo do silicato com o CTAB parece ser mais pronunciado na *formação de micelas* do que na formação de *arranjos micelares*.

Os materiais sólidos obtidos em algumas das concentrações (indicados no diagrama da **Figura 3.1-1** por círculos verdes) foram caracterizados por difração de raios X. Os difratogramas das amostras podem ser observados na **Figura 3.1.2-3**, juntamente com o difratograma do CTAB cristalino.

Comparando-se os difratogramas observa-se que a amostra proveniente da solução contendo menor teor de CTAB (**Figura 3.1.2-3a**) apresentou um grau de organização muito menor que o da amostra da **Figura 3.1.2-3b**, que apresentou quatro picos característicos da MCM-41 (100, 110, 200 e 210). O primeiro material apresentou somente os dois primeiros picos (100 e 110), o que não caracteriza uma organização hexagonal. Pode-se inferir que, no material da **Figura 3.1.2-3a**, a quantidade de CTAB era muito pequena para que a houvesse uma organização suficiente das micelas para a formação de um sólido com estrutura hexagonal organizada. Já no material da **Figura 3.1.2-3b**, a quantidade de CTAB era mais alta, o que possibilitou a formação de um arranjo micelar que permitiu a formação de um sólido mais organizado. Observa-se também, nos difratogramas, halos referentes a material amorfo, que correspondem à sílica amorfa que constitui as paredes desses materiais. Os picos que não correspondem à MCM-41 na **Figura 3.1.2-3a** (em  $2\theta = 7, 18$  e  $22^\circ$ ) podem ser atribuídos ao CTAB em sua forma cristalina, que pode ter permanecido no material após a sua secagem. Um difratograma do CTAB sólido que foi usado nestes experimentos pode ser visto na **Figura 3.1.2-3c**. É importante ressaltar que a

formação de material hexagonal nunca havia sido observada em concentrações tão baixas de surfactante.

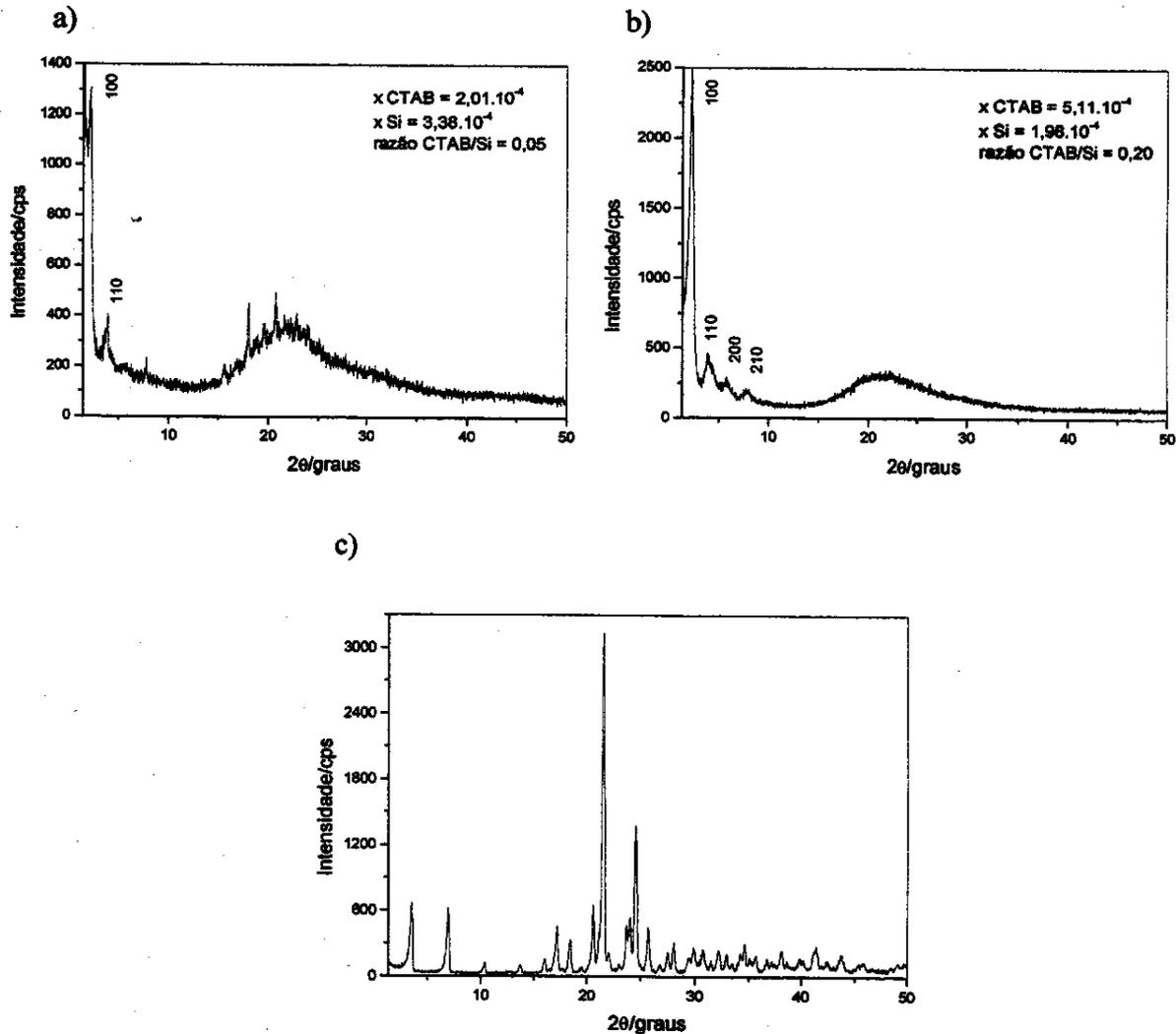
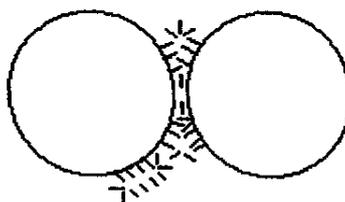


Figura 3.1.2-3: Difratoogramas de raios X (a e b) de amostras obtidas no regime diluído e (c) do CTAB cristalino (Alfa Aesar).

A presença de meios mais alcalinos ( $\text{pH} > 11$ ), gerados por uma elevada concentração de silicato, não resultou na dissolução da MCM-41 formada, um fato esperado uma vez que a sílica se dissolve em solução aquosa alcalina. Isso pode ter ocorrido porque o CTAB, sendo um tensoativo catiônico, possui no meio a função de *agente floculante*, isto é, as micelas do

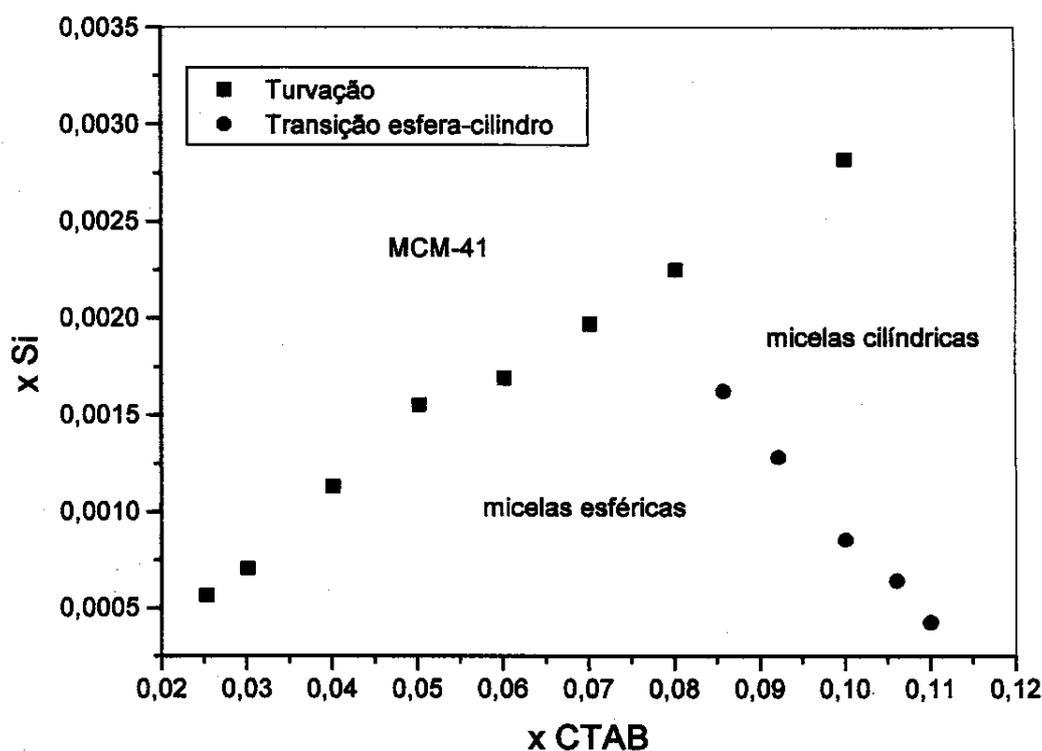
surfactante ficam presas na superfície das partículas de sílica e, dessa forma, estas partículas também se prendem umas às outras (Figura 3.1.2-4) [17]. A flocculação da sílica causada por surfactantes catiônicos ocorre porque o agente flocculante (neste caso o CTAB) é adsorvido na superfície e orientado de forma que áreas hidrofóbicas sejam produzidas, e estas áreas em partículas diferentes formam uma hemimicela [47]. As partículas ficam presas umas às outras por uma força de tensão superficial muito forte entre os raios de curvatura negativos na zona de contato, a chamada *ligação hidrofóbica*. Também é possível considerar isto como a adsorção de duas partículas de sílica em lados opostos de uma micela de surfactante em solução. Entretanto, a flocculação também foi observada quando a concentração do surfactante catiônico era menor que a CMC na ausência de partículas de sílica, sugerindo que a micela é estabilizada por estar em contato com partículas sólidas [17]. Portanto a formação dos primeiros núcleos de peneira molecular faz com que hemimicelas de CTAB sejam formadas ao redor destas partículas e, ao mesmo tempo, o silicato se polimeriza formando MCM-41.



**Figura 3.1.2-4:** Flocculação da sílica através da presença de surfactante catiônico, as esferas representam as partículas de sílica.

### 3.2- Regime Semi-Diluído

O comportamento observado para o sistema CTAB/TMASi/H<sub>2</sub>O no regime semi-diluído pode ser resumido em um gráfico de duas dimensões como o apresentado na **Figura 3.2-1**. Neste caso não foi traçado um diagrama ternário, uma vez que as concentrações de silicato utilizadas foram muito baixas em comparação às concentrações de CTAB e, por este motivo, o gráfico não seria muito bem visualizado.



**Figura 3.2-1:** Diagrama de fases do sistema CTAB/TMASi/H<sub>2</sub>O em regime semi-diluído a 27°C, em frações mássicas; preto: curva de turvação, vermelho: transição morfológica esfera-cilindro [22].

### 3.2.1- Medidas de Concentração de Transição Morfológica Esfera-Cilindro das Micelas de CTAB por Viscosidade [22]

A viscosidade de um líquido é a medida da resistência interna oferecida ao movimento de diferentes partes do líquido. Viscosidade é descrita como *Newtoniana* quando a força de cisalhamento por unidade de área,  $\sigma$ , entre dois planos paralelos de líquido em movimento relativo é proporcional ao gradiente de velocidade  $D$  entre os planos:

$$\sigma = \eta D$$

onde  $\eta$  é o *coeficiente de viscosidade*. Sua dimensão é, portanto, (massa) (comprimento)<sup>-1</sup> (tempo)<sup>-1</sup> [48].

Para a maioria dos líquidos puros e para muitas soluções e dispersões,  $\eta$  é uma quantidade bem definida para uma dada temperatura e pressão. Para muitas outras soluções e dispersões, principalmente se partículas assimétricas e/ou agregadas estiverem presentes, desvios do fluxo Newtoniano são observados. A maioria das causas de fluxo não-Newtoniano são a formação de uma estrutura através do sistema e orientação de partículas assimétricas causada pelo gradiente de velocidade [48].

Desta forma, quando as micelas esféricas de surfactante sofrem uma alteração morfológica, seja por um aumento na concentração do mesmo, ou pela adição de eletrólito, há uma alteração na viscosidade do meio. Isto ocorre porque partículas excêntricas ou anisométricas, quando sujeitas a um campo de cisalhamento, têm seus movimentos rotacionais aumentados pelo fluxo. A manutenção deste movimento tem como consequência a dissipação de uma quantidade adicional de energia e um aumento na viscosidade.

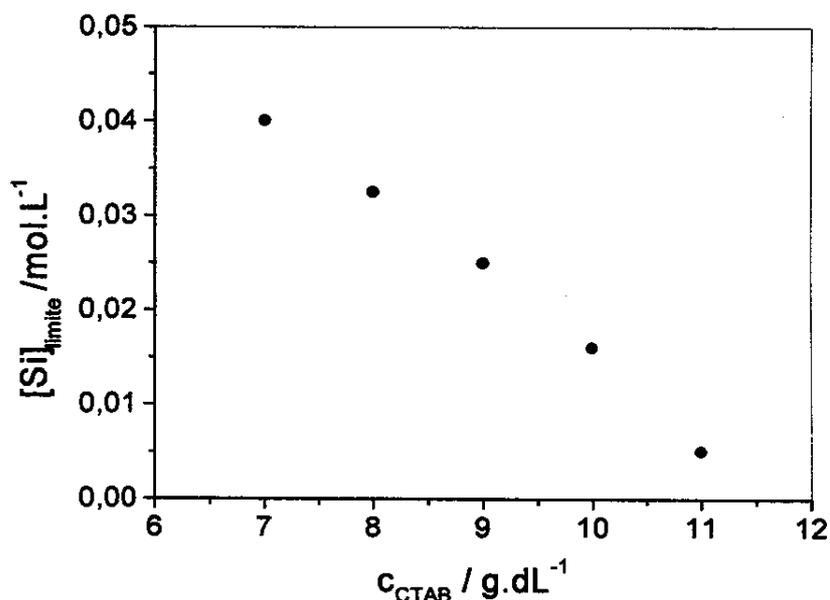
Portanto, medidas de viscosidade podem ser muito úteis na verificação da transição morfológica de micelas de surfactante. Vautier-Giongo [22] verificou a influência do TMA Si na transição esfera-cilindro de micelas de CTAB. Para isso, foi mantida fixa a

concentração de CTAB e aumentou-se a concentração do silicato. Foram traçados então, gráficos de viscosidade relativa,  $\eta_{rel}$ , *versus* concentração de silício, em  $\text{mol L}^{-1}$ . A presença de teores crescentes de silicato, nas soluções de CTAB com concentrações fixas entre 7,00 e 10,00  $\text{g dL}^{-1}$ , promove decréscimos progressivos na viscosidade relativa dos sistemas até um valor limite. A concentração de silício na qual esse valor limite é atingido decresce linearmente com o aumento da concentração de CTAB. A partir desse limite, a adição de silicato conduz a um aumento na viscosidade relativa do sistema [22].

A adição de quantidades crescentes de silicato em soluções de CTAB com concentrações fixas em 2,50 e 5,00  $\text{g dL}^{-1}$  também promove decréscimos no valor de viscosidade relativa, a qual atinge um valor mínimo para uma dada concentração de silício. Concentrações de silício superiores a este valor conduzem à precipitação de MCM-41. Para ambas concentrações de CTAB, a precipitação do material é observada a partir de razões molares CTAB/Si inferiores a 3,5-3,6. No caso dos demais sistemas, também é observada a precipitação de MCM-41, quando as razões molares CTAB/Si são inferiores a 3,5-4,0. Quando da adição de silicato à soluções de CTAB com concentrações fixas em 11,00 e 12,00  $\text{g.dL}^{-1}$ , não mais é verificado o decréscimo de  $\eta_{rel}$  a um valor mínimo. Nesse caso, a viscosidade relativa sofre um aumento quase que exponencial com o aumento na concentração de silicato. A formação de agregados de forma cilíndrica deve ocorrer, provavelmente, logo após o mínimo de  $\eta_{rel}$  e, por este motivo, este ponto foi considerado como sendo o ponto de transição morfológica esfera-cilindro do surfactante nestas concentrações. O gráfico de  $[\text{Si}]_{limite}$  *versus*  $C_{CTAB}$  obtido pela autora pode ser observado na **Figura 3.2.1-1** [22].

Observou-se que, conforme se aumenta a concentração de TMA Si no sistema, a concentração de transição diminui, provavelmente porque o aumento da força iônica do meio e a diminuição da repulsão entre as cabeças polares do surfactante possibilita a formação de agregados com raios de curvatura menores, como ocorre com eletrólitos como  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Br}^-$ , por exemplo [37]. Porém, com o TMA Si, este efeito não é tão pronunciado como no caso dos outros eletrólitos e isso pode ser atribuído à baixa afinidade dos ânions

silicato pelos cátions  $\text{CTA}^+$  em relação aos outros ânions inorgânicos, já indicada neste trabalho pelo aumento de  $\alpha$  com o aumento da concentração de silício no meio.



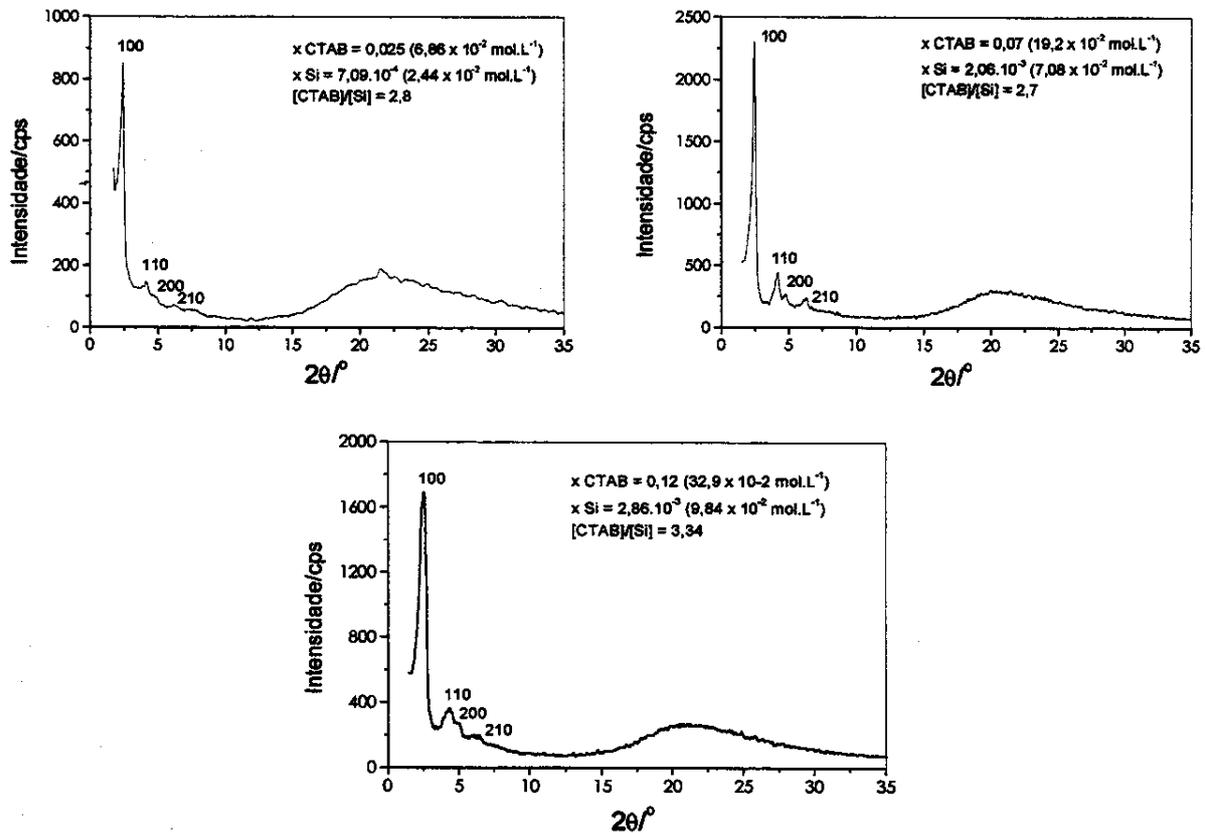
**Figura 3.2.1-1:** Concentração de silício limite,  $[\text{Si}]_{\text{limite}}$ , na qual a viscosidade relativa de soluções de CTAB, com concentrações fixas entre 7,00 e 11,00  $\text{g. dL}^{-1}$ , atinge um valor mínimo, em função da concentração do surfactante [22].

### 3.2.2- Determinação das concentrações de formação de MCM-41 por medidas turbidimétricas.

A curva de turvação foi determinada visualmente e pode ser observada no diagrama de fases da **Figura 3.2-1**. O material sólido obtido foi caracterizado por difração de raios-X em diferentes concentrações de CTAB e possui, em todos os casos, estrutura hexagonal (MCM-41, ver **Figura 3.2.2-3**).

É interessante observar que, mesmo em baixas concentrações de surfactante, onde existem apenas micelas esféricas, a presença do silicato promove a formação do sólido hexagonal. Em concentrações maiores, o aumento da concentração de silicato, promove,

primeiramente a transição morfológica das micelas e, posteriormente, a precipitação da MCM-41.



**Figura 3.2.2-1:** Difratomogramas de raios X para amostras do regime semi-diluído em diferentes concentrações de CTAB.

Dessa forma, a obtenção da peneira molecular MCM-41 parece ser independente da forma inicial dos agregados micelares de CTAB. A presença dos ânions silicato causa um aumento na proximidade e favorece a coalescência das micelas de surfactante, o que por sua vez acelera a polimerização destes ânions, originando os primeiros núcleos da peneira molecular em baixas concentrações de CTAB. Quando concentrações mais altas de CTAB estão presentes, então o silicato favorece o empacotamento das micelas cilíndricas em arranjo hexagonal.

Naono e colaboradores [49] propuseram um mecanismo para a formação de MCM-41 a partir de soluções de CTACl contendo micelas cilíndricas. Neste regime de concentração, admite-se que colóides micelares contendo cargas positivas estão dispersos na solução de surfactante. Quando as cargas positivas destes colóides micelares cilíndricos estiverem completamente neutralizados pela adsorção de ânions silicatos multivalentes do tipo  $(\text{HSiO}_3)_n^{n-}$ , os colóides serão rapidamente coagulados pela força atrativa de Van der Waals. Quando estes colóides coagulam, um empacotamento hexagonal é o mais provável pelo ponto de vista da estabilidade.

### 3.3- Regime Concentrado

O diagrama de fases determinado para o sistema em regime concentrado pode ser observado na Figura 3.3-1. Foi traçado um gráfico em dois eixos (fração mássica de CTAB versus fração mássica de Si), pois a visualização do diagrama ternário seria dificultada devido à baixa concentração de silício no sistema. A quantidade deste nas amostras foi limitada pela solubilidade do silicato de tetrametilamônio, que é de aproximadamente  $3.10^2 \text{ g L}^{-1}$ . Como na preparação das amostras foi adicionada solução de TMA Si, ao invés dos cristais diretamente, a fração mássica mais alta de Si que se conseguiu atingir ficou em torno de 0,02. Além disso, teve-se grande dificuldade na preparação das amostras com frações mássicas de CTAB acima de 0,40, que se apresentaram muito viscosas. Foram preparadas aproximadamente 150 amostras.

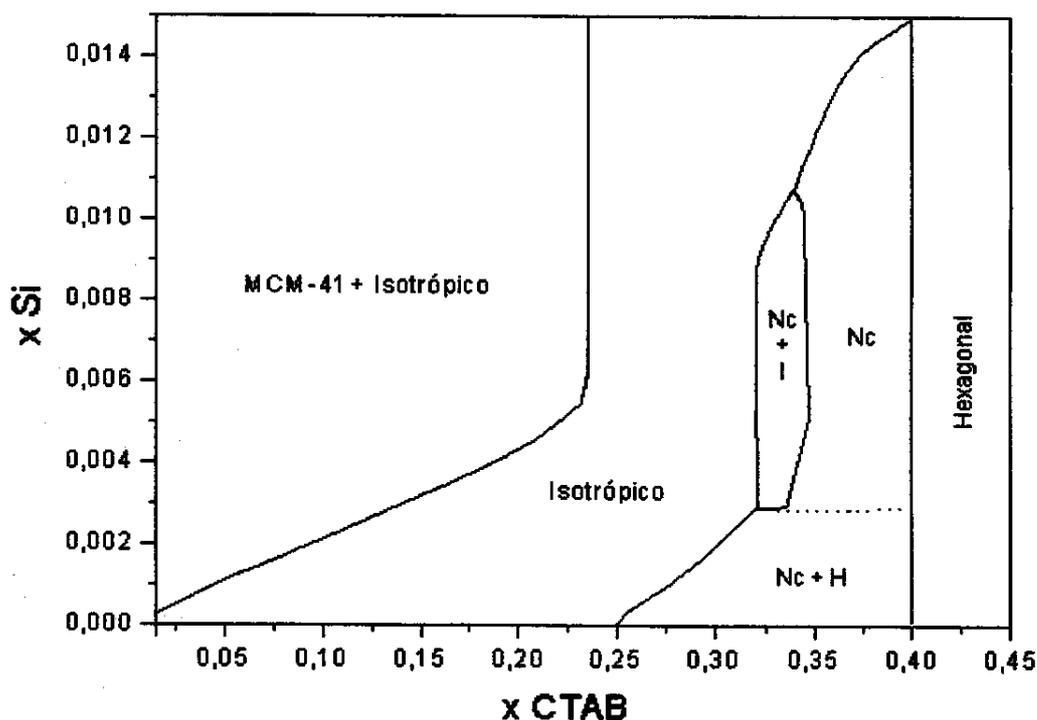


Figura 3.3-1: Diagrama de fases obtido para o sistema CTAB/TMASi/H<sub>2</sub>O em frações mássicas; Nc: fase nemática calamítica, H: fase hexagonal, I: fase isotrópica.

### 3.3.1- Formação de MCM-41

O método de preparação das amostras no regime concentrado tem uma importância crucial na determinação do diagrama de fases. Isso porque quando se adiciona os cristais de TMASi ao invés de uma solução do sal muitas vezes se obtém um precipitado. Quando se adiciona a solução de TMASi, como feito neste trabalho, o diagrama apresenta o perfil da **Figura 3.3-1**.

A formação de MCM-41, como pode ser observado no gráfico da **Figura 3.3-1**, ocorre de forma quase linear no regime semi-diluído, como já explicado anteriormente e, acima de uma certa concentração de CTAB (aproximadamente 0,23 em fração mássica) não há mais a ocorrência de turvação no sistema. Isto deve ocorrer porque o aumento na concentração do surfactante, sendo considerado como um agente flocculante para a sílica (ver seção 3.1.2), pode levar primeiramente à flocculação completa do sólido, ficando adsorvido de forma que se crie pontes, em uma média de três pontos de contato por partícula, de modo a formar uma rede tridimensional. Após este ponto, mais agente flocculante pode ser adsorvido no precipitado até que toda a superfície esteja coberta. Posterior adição pode resultar na redispersão das partículas, que permanecem com carga positiva, cada qual cercada por uma camada de flocculante [17]. Neste caso, o ponto no qual não se observa a presença de precipitado é em fração mássica de 0,23 de CTAB.

### 3.3.2- Formação de fase líquido-cristalina

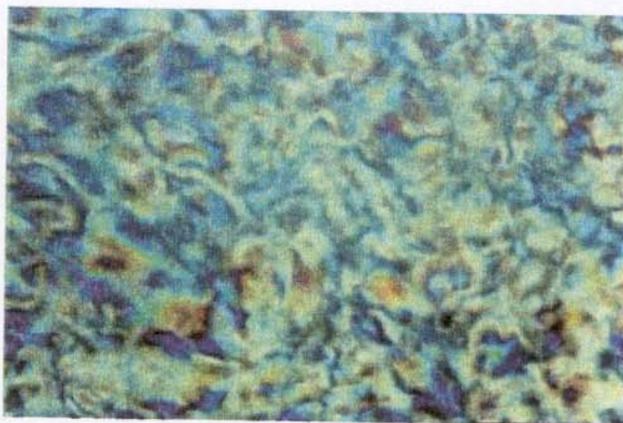
Quando as moléculas de surfactante se organizam em um sistema diluído, interações locais determinam a forma do agregado. Entretanto, se a concentração aumenta, a interação entre os agregados se torna mais importante, e este efeito pode levar tanto a uma mudança na forma do agregado ou a uma mudança de disposição dos agregados em relação uns aos outros [24]. O compromisso entre estes dois efeitos geralmente torna a composição de fases de um sistema de surfactante muito complexa. A caracterização de fases líquido-cristalinas de surfactantes é geralmente feita através de duas técnicas: a análise de texturas por

microscopia óptica com luz polarizada, desenvolvida por Rosevear e colaboradores em 1954 [43]. Outra técnica utilizada é a ressonância magnética nuclear de deutério [31].

### 3.3.2.1- Microscopia óptica com luz polarizada e observação através de polarizadores cruzados

Os padrões característicos de um sistema líquido-cristalino quando observado em um microscópio óptico sob luz polarizada chama-se *textura*. A formação de texturas depende da fase em si e também da natureza dos defeitos existentes nela. Ela pode variar também com a natureza do substrato em contato com a amostra, pelo confinamento, pela história de cisalhamento da amostra, etc. [30].

Neste trabalho, verificou-se a presença de dois tipos de texturas: a característica de sistema hexagonal (chamada de *fan-like* ou em forma de leque, **Figura 3.3.2.1-1**) e a característica de sistema nemático calamítico (chamada textura de Schlieren [33], **Figura 3.3.2.1-2**).



**Figura 3.3.2.1-1:** Textura característica de uma mesofase hexagonal. Amostra contendo frações mássicas de 0,34 de CTAB e  $2,2 \cdot 10^{-3}$  de Si. Aumento: 40X, temperatura 27°C.



**Figura 3.3.2.1-2:** Textura característica de uma nemática calamítica. Amostra contendo frações mássicas de 0,37 de CTAB e 0,012 de Si. Aumento: 40X, temperatura 27°C.

Um outro indicativo da ocorrência de fases nemáticas é quando, entre polarizadores cruzados, se observa a formação de domínios coloridos pelo escorrimento da amostra. Estes domínios foram muito claramente em algumas das amostras que apresentavam birrefringência. Porém, as amostras pertencentes à região Nc + H do diagrama (**Figura 3.3-1**) apresentam também a fase hexagonal, como comprovado através de microscopia (**Figura 3.3.2.1-1**). Além disso, pôde-se observar, após alguns dias, que havia a separação de fases por densidade nas amostras pertencentes a esta região, a fase hexagonal permanecendo na parte superior do tubo e a nemática na parte inferior, por conter maior quantidade de água. Já as amostras da região Nc do diagrama (**Figura 3.3-1**) apresentam um grau muito menor de birrefringência e não há, aparentemente, através de microscopia óptica, indicativo da presença da fase hexagonal nestas amostras (**Figura 3.3.2.1-2**). Entretanto, não foi possível definir exatamente onde ocorre a transição da região Nc + H para a região Nc. Esta transição parece se dar de forma gradual e, por este motivo, está demarcada com uma linha pontilhada no diagrama.

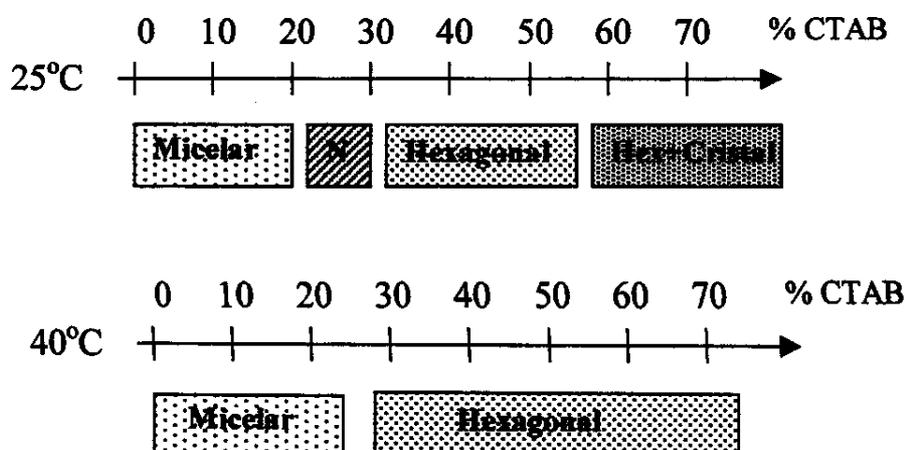
A fase nemática calamítica também possui a propriedade de ser bem menos viscosa que fase hexagonal e, da mesma forma, a fase isotrópica é bem menos viscosa que a fase nemática. Se caminarmos no diagrama em uma concentração fixa de CTAB de, por exemplo, 0,37 de fração mássica e aumentando a concentração de Si, percorreremos a

região Nc + H, a região Nc e a região isotrópica. A diminuição de viscosidade por esses domínios se dá de forma muito clara, sendo que as amostras pertencentes ao domínio Nc + H quase não apresentam escoamento e as amostras do domínio isotrópico escoam com facilidade. As amostras que se encontram dentro do domínio H (acima de 0,40 de fração mássica de CTAB) se apresentam muito viscosas e são, portanto, cristais líquidos hexagonais. Porém, a caracterização dessas amostras não pôde ser feita em grande extensão devido à dificuldade de preparação das mesmas. A microscopia óptica de amostras com 0,40 de fração mássica de CTAB revela a presença da fase hexagonal, mas não se pode confirmar com certeza a ausência da fase nemática.

O sistema bifásico Nc + I (pequena região na Figura 3.3.1) é composto de uma fase isotrópica e uma fase birrefringente. O aumento da concentração de CTAB para uma mesma concentração de Si causa o aumento da fase birrefringente e a diminuição da fase isotrópica. Dessa forma, a fase líquido-cristalina formada neste sistema bifásico deve ser semelhante à formada no domínio Nc, isto é, a fase nemática calamítica.

Ilekti e colaboradores [50] apresentaram o comportamento de fases para o CTAB em água a 25 e a 40°C. Este comportamento pode ser observado na Figura 3.3.2.1-3.

O que os autores observaram foi que em temperaturas abaixo de 40°C, o CTAB forma uma fase nemática em um intervalo de concentrações que se torna cada vez mais estreito conforme se observa o aumento de temperatura. É apresentado, neste trabalho, um diagrama de fases ternário CTAB/H<sub>2</sub>O/poliacrilato de sódio (NaPa). O NaPa é um polieletrólito e, quando adicionado a agregados de surfactante com carga oposta, ele se liga às micelas e desloca contra-íons. Isto pode causar mudança de forma e disposição dos agregados. A 40°C, sua presença causa a existência da fase nemática, bem como misturas de fase nemática e hexagonal e ainda o retorno da fase micelar (isotrópica) quando presente em altas concentrações [50]. O TMA Si também causa efeitos semelhantes, inclusive o retorno à fase isotrópica quando em concentrações mais elevadas, como relatado anteriormente. Não foi observada por nós a presença da fase nemática no sistema binário CTAB/H<sub>2</sub>O a 27°C.



**Figura 3.3.2.1-3:** Comportamento de fases para o sistema CTAB/H<sub>2</sub>O a 25 e a 40°C, *N* representa a fase nemática [50].

### 3.3.2.2- Ressonância magnética nuclear de deutério (<sup>2</sup>H RMN)

O fenômeno de RMN caracteriza-se pela interação entre os núcleos atômicos e os campos eletromagnéticos existentes nas suas vizinhanças, alguns ocasionados por agentes externos e outros intrínsecos ao material analisado. Podemos considerar o núcleo do ponto de vista externo como um objeto dotado de momento angular, momento de dipolo magnético e momento de quadrupolo elétrico. Esses são em geral os três parâmetros necessários para a descrição completa das interações entre um núcleo e o ambiente que o cerca em uma substância qualquer [51].

Medidas de <sup>2</sup>H RMN tem sido extensivamente utilizadas para se obter informações sobre sistemas de cristais líquidos liotrópicos [31-33, 42, 52-55]. Este tipo de estudo é feito porque a interação quadrupolar existente neste tipo de núcleo é muito grande, maior que os acoplamentos dipolares magnéticos dos núcleos de <sup>2</sup>H e <sup>1</sup>H, assim como os deslocamentos químicos de <sup>2</sup>H. Os núcleos de <sup>2</sup>H possuem um spin  $I = 1$  e, portanto, existem três níveis de energia Zeeman correspondentes ao momento de spin nuclear total, dados pelo Hamiltoniano  $\hat{H}_z$ . De acordo com a mecânica quântica, a transição entre níveis de energia de spin adjacentes são permitidas, o que resulta em duas transições de spin nuclear. No caso

da espectroscopia de  $^2\text{H}$  RMN, a degenerescência das transições é alterada pelo acoplamento quadrupolar, como descrita pelo Hamiltoniano  $\hat{H}_Q$ . A linha de  $^2\text{H}$  RMN é governada portanto pelo acoplamento entre o quadrupolo elétrico de um dado núcleo quadrupolar de  $^2\text{H}$  com o gradiente de campo elétrico (EFG) da ligação C- $^2\text{H}$  [55].

Em um cristal líquido liotrópico, embora o movimento molecular seja rápido na escala de tempo do  $^2\text{H}$  RMN ( $10^{-5} - 10^{-4}$ s), essa técnica geralmente o identifica como restrito a uma geometria anisotrópica de agregados individuais. Isto leva a um valor médio de interação quadrupolar diferente de zero. Conseqüentemente, o desdobramento quadrupolar residual no espectro provê informação sobre a forma e assimetria dos agregados e o parâmetro local de ordem das ligações C- $^2\text{H}$ .

Cálculos para o valor de desdobramento quadrupolar ( $\Delta\nu$ ) mostram que em um cristal líquido lamelar o valor esperado para este parâmetro possui o dobro do valor do que no caso de uma morfologia hexagonal. Além disso, para fases micelares ou soluções anfífilicas abaixo da CMC, as moléculas de surfactante estão em movimento rápido e isotrópico e, portanto, o valor calculado de  $\Delta\nu$  é igual a zero. Assim, seus espectros apresentam apenas um pico estreito. [42]. Exemplos de espectros encontrados por Firouzi e colaboradores para fases líquido-cristalinas de CTAB/ silicato estão apresentados na Figura 3.3.2.2-1.

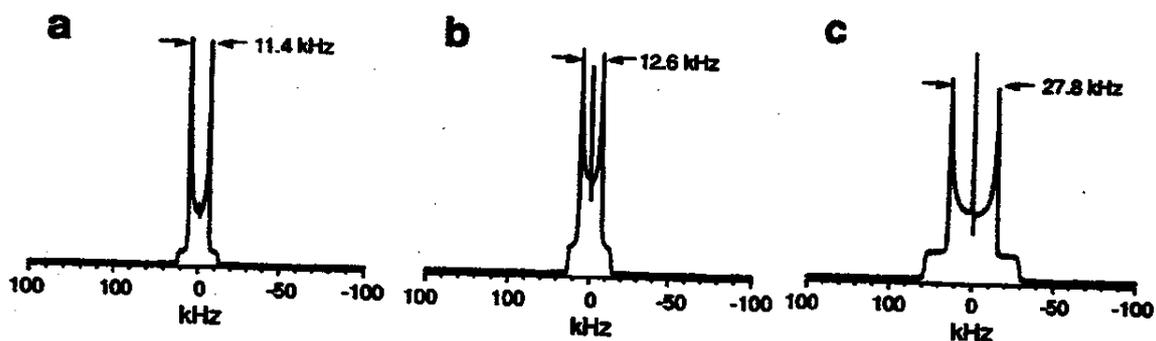


Figura 3.3.2.2-1: Espectros de  $^2\text{H}$  RMN de CTAB  $\alpha$ -deuterado (a) a 30°C a 33%, fase hexagonal (b) a 25°C, com silicato, mistura de fase hexagonal e isotrópica e (c) a 25°C, com silicato e benzeno, mistura de fase lamelar e isotrópica [42].

Se os átomos de deutério (marcadores) estiverem no CTAB, então o desdobramento quadrupolar reflete os movimentos do surfactante. Especificamente no caso da fase lamelar (quantidade de água reduzida), observar-se-ia um desdobramento de movimento médio, cujo valor depende da orientação da direção da ligação C-<sup>2</sup>H relativa ao eixo do movimento [54]. Na fase lamelar, o principal movimento seria de rotação rápida e contínua no eixo da cadeia longa do surfactante, que tipicamente está orientado quase que perpendicularmente ao plano da lamela. No caso da fase hexagonal (maior quantidade de água), entretanto, um outro movimento rápido ocorre, que é a difusão do surfactante em torno do eixo do cilindro. Este outro movimento rápido reduz o valor do desdobramento observado por um fator de dois, como já dito anteriormente. Se mais água é adicionada tal que o surfactante forma micelas, o espectro observado se torna isotrópico.

Em nossos experimentos, foi utilizada água deuterada a 5% (<sup>2</sup>H<sub>2</sub>O, Aldrich) como marcador do sistema em alternativa ao uso do surfactante  $\alpha$ -deuterado [33]. Agora, como os marcadores estão nas moléculas de água, então o espectro reflete os seus movimentos. Em baixas quantidades de água (por exemplo, na fase lamelar) a água na interface água-surfactante se encontra fortemente ligada. Então se observa um dublete com um desdobramento quadrupolar que reflete as rotações das moléculas de água, por exemplo, em torno de uma ou outra ligação O-D ou em torno do bissetor D-O-D [54].

Foi feito um teste preliminar com uma amostra contendo 33% de CTAB em água a 27°C o que, segundo a literatura, é uma fase hexagonal [42] e se apresenta birrefringente em polarizadores cruzados. Porém, ao contrário do que se esperava, o espectro apresentou somente um pico, o que é característico de soluções isotrópicas.

Algumas características espectrais do sistema CTAB/D<sub>2</sub>O a 30°C foram definidas por Rapp e colaboradores [52]. Os autores observaram que, ao contrário da maioria dos sistemas, amostras de CTAB em D<sub>2</sub>O, mesmo quando apresentam birrefringência entre polarizadores cruzados, dão origem a um só pico no espectro de RMN. Isto ocorre porque os picos devem ser mais largos que o desdobramento quadrupolar do deutério. Além disso, nas amostras líquido-cristalinas com concentração menor que aproximadamente 50% de CTAB em

massa foi observada uma mudança no padrão do espectro após algumas horas de alinhamento com o campo magnético, revelando a presença de um dubleto assimétrico. Nas amostras muito concentradas, o alinhamento não foi observado devido, provavelmente, à alta viscosidade do sistema. A presença de um só pico nas amostras não alinhadas com o campo deve ocorrer porque o sistema líquido-cristalino hexagonal, mesmo tendo sido deixado em repouso por alguns dias, apresenta domínios aleatoriamente ordenados. Em campo magnético, esses domínios se orientam dando origem a um dubleto. A presença da assimetria dos picos do dubleto (o de maior frequência apresentando maior intensidade) indica que os átomos de deutério nas moléculas de D<sub>2</sub>O ligadas à estrutura do surfactante estão mais protegidos que nas moléculas de D<sub>2</sub>O livres. A presença de eletrólito (no caso o salicilato de sódio) provoca o efeito contrário (pico de menor frequência apresenta maior intensidade) [52].

Portanto, para se observar o desdobramento quadrupolar em nossas amostras, seria necessário que se utilizasse o surfactante deuterado em  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> ou em N-CH<sub>3</sub>.

#### 4- CONCLUSÃO

O diagrama de fases do sistema CTAB/TMASi/H<sub>2</sub>O foi traçado nos regimes diluído, semi-diluído e concentrado. Nos dois primeiros, observou-se que a formação de MCM-41 pode ocorrer em qualquer concentração de CTAB, acima de uma certa concentração de silicato. Isso indica que a presença dos ânions silicato deve fazer com que os agregados de CTAB mudem sua disposição e/ou forma no mesmo momento em que ocorre a polimerização da sílica, corroborando o mecanismo cooperativo proposto [8]. Também observa-se que a adição de ânions silicato ao meio antecipa as concentrações nas quais ocorre micelização de monômeros ou mudança morfológica nas micelas de CTAB.

No regime diluído, a turvação do sistema (causada devido à formação da MCM-41) não ocorre com comportamento linear e varia dependendo da maneira como o CTAB está agregado em solução (monômeros e/ou micelas esféricas). Já no regime semi-diluído a turvação é aproximadamente linear e parece não depender da forma inicial das micelas (esféricas e/ou cilíndricas). Em concentrações muito baixas de CTAB há a necessidade de quantidades elevadas de silicato além da existência de algum tipo de agregado do surfactante (ainda que induzido pela presença do silicato) para se promover a formação da peneira.

No regime concentrado observou-se que a presença dos ânions silicato altera as características da fase líquido-cristalina, causando mudanças para fases menos organizadas (de hexagonal para nemática e de nemática para isotrópica), provocando também alterações nas propriedades reológicas, diminuindo a viscosidade das soluções. Através dos padrões de textura observados por microscopia óptica, pode-se ter um indicativo de quais fases estão presentes, embora um estudo mais detalhado com ressonância magnética nuclear de deutério, procedendo-se com o alinhamento das amostras em campo magnético, deva ser realizado para a confirmação e maior detalhamento do diagrama.

Observa-se ainda, no regime concentrado, que ocorre a dissolução da sílica logo após a peneira ter sido formada e por isso não há a presença de uma curva de turvação neste

regime. Nos outros dois regimes, o CTAB tem a função de agente floculante, tornando as partículas hidrofóbicas, e faz com que a peneira se deposite na forma de flocos em pHs elevados (acima de 11, aproximadamente). O excesso de surfactante (que ocorre quando se observa a formação de agregado líquido cristalino) faz com que o precipitado seja redissolvido, porque deve haver a formação de uma bicamada sobre as partículas de sílica, tornando-as hidrofílicas (ver **Figura 3.1.2-4**). É também importante observar que, no regime concentrado, deve-se atentar para forma de preparação das amostras, pois alterações na ordem de adição dos reagentes fazem com que haja diferenças na fase observada.

## 5- BIBLIOGRAFIA

- 1- G. Gianetto, *Zeólitas – Características, propiedades y aplicaciones industriales*, Caracas, EdIT – Editorial Innovación Tecnológica, 1990.
- 2- Pastore, H. O., A lógica da substituição isomórfica em peneiras moleculares, *Quím. Nova*, 1996, 19, 372.
- 3- Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartulli, J. C.; Beck, J. S., Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, 1992, 359, 710.
- 4- Beck, J. S.; Vartulli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; Mcullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L., A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10834.
- 5- Pastore, H.O.; Munsignatti, M.; Bittencourt, D.R.S.; Rippel, M.M.; Study on the formation of mesoporous molecular sieves in the presence of various anions, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, 32, 211.
- 6- Alves, M.; Patore, H. O., On the synthesis of ferrisilicates mesoporous molecular sieves, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2001, 47, 397.
- 7- Masson, N.; Pastore, H. O., Synthesis and characterization of tubular aluminophosphate mesoporous materials containing framework magnesium, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2001, 44-45, 173.
- 8- Firouzi, A.; Kumar, D.; Bull, L. M.; Besier, T.; Sieger, P.; Huo, Q.; Walker, S. A.; Zasadzinski, J. A.; Glinka, C.; Nicol, j.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F.; Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies, *Science*, 1995, 267, 1138.
- 9- Zana, R.; Frasc, J.; Soulard, M.; Lebeau, B.; Patarin, J.; Fluorescence probing investigations of the mechanism of formation of organized mesoporous silica, *Langmuir*, 1999, 15, 2603.
- 10- Frasc, J.; Lebeau, B.; Soulard, M.; Patarin, J.; Zana, R.; In situ investigations on cetyltrimethylammonium surfactant/silicate systems, precursors of organized mesoporous MCM-41 type siliceous materials, *Langmuir*, 2000, 16, 9049.
- 11- Regev, O., Nucleation events during the synthesis of mesoporous materials using liquid crystalline templating, *Langmuir*, 1996, 12, 4940.
- 12- Cheng, C.; Luan, Z.; Klinowski, J., The role of surfactant micelles in the synthesis of the mesoporous molecular sieve MCM-41, *Langmuir*, 1995, 11, 2815.
- 13- Lee, Y. S.; Surjadi, D.; Rathman, J. F.; Effects of aluminate and silicate on the structure of quaternarium ammonium surfactants aggregates, *Langmuir*, 1996, 12, 6202
- 14- Zhang, J.; Luz, Z.; Goldfarb, D.; EPR studies of the formation mechanism of the mesoporous materials MCM-41 and MCM-50, *J. Phys. Chem.*, 1997, 101, 7087.

- 15- Galarneau, A.; Di Renzo, F.; Fajula, F.; Mollo, L.; Fubini, B.; Ottaviani, F.; Kinetics of formation of micelle-templated silica mesophases monitored by electron paramagnetic resonance, *J. Colloid Int. Sci.*, **1998**, *201*, 105.
- 16- Zhou, W.; Klinowski, J.; The mechanism of channel formation in the mesoporous molecular sieve MCM-41, *Chem. Phys. Letters*, **1998**, *292*, 207.
- 17- Iler, R. K.; *The Chemistry of Silica – Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry*, John Wiley & Sons, USA, **1979**.
- 18- Merrill, R. C.; Spencer, R. W., Some quaternary ammonium silicates, *J. Phys. Colloidal Chem.*, **1951**, *187*, 187.
- 20- Weldes, H. H.; Lange, K. R., Properties of soluble silicates, *Ind. Eng. Chem.*, **1969**, *61*, 29.
- 19- Knight, C. T. G.; Kirkpatrick, R. J.; Oldfield, E., The unexpectedly slow approach to thermodynamic equilibrium of the silicate anions in aqueous tetramethylammonium silicate solutions, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1986**, 67.
- 21- Hoebbel, D.; Wieker, W., Die konstitution des tetramethylammoniumsilicats der zuzammensetzung  $1,0N(CH_3)_4OH \cdot 1,0SiO_2 \cdot 8,0-8,3H_2O$ , *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1971**, *384*, 43.
- 22- Vautier-Giongo, C., Estudos físico-químicos sobre a formação de peneiras moleculares mesoporosas: efeito de ânions silicato no comportamento micelar do brometo de cetiltrimetilamônio, Tese de doutorado, Instituto de Química, Unicamp, **2000**.
- 23- Maniasso, N.; Ambientes micelares em química analítica, *Quím. Nova*, **2001**, *24*, 87.
- 24- Evans, D. F.; Wennerström, H., *The Colloidal Domain – Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*, VCH Publishers Inc., USA, **1994**.
- 25- Singh, S.; Phase Transitions in Liquid Crystals, *Physics Reports*, **2000**, *324*, 107.
- 26- Sonin, A. S.; What are Liquid Crystals? (on the 100<sup>th</sup> anniversary of discovery), *J. Struc. Chem.*, **1991**, *32*, 111.
- 27- Winsor, P. A.; Binary and multicomponent solutions of amphiphile compounds. Solubilization and the formation, structure and theoretical significance of liquid crystalline solutions, *Chemical Reviews*, **1968**, *68*, 1.
- 28- Tiddy, G. J. T.; Surfactant-water liquid crystal phases, *Physics Reports*, **1980**, *57*, 1.
- 29- Auvray, X.; Petipas, C.; Anthore, R.; Ricco, I.; Lattes, A.; X-Ray diffraction studies of mesophases of cetyltrimethylammonium bromide in water, formamide and glycerol, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7458.
- 30- Laughlin, R. G.; *The Aqueous Phase Behavior of Surfactants*, Academic Press Inc., USA, **1996**.
- 31- Lawson, K. D.; Flautt, T. J.; Magnetically oriented lyotropic liquid crystalline phases, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 5489

- 32- Forrest, B. J.; Reeves, L. W.; New lyotropic liquid crystals composed of finite nonspherical micelles, *Chem. Rev.*, **1981**, *1*, 1.
- 33- Melo Filho, A. A.; Caracterização de mesofases liotrópicas nemáticas contendo brometo de tetradeciltrimetilamônio por ressonância magnética nuclear e microscopia ótica sob luz polarizada, Tese de doutorado, Instituto de Química, Unicamp, **2001**.
- 34- Rubingh, D.; Holland, P. M. (editors); *Cationic Surfactants – Physical Chemistry*, Surfactant Science Series, vol. 37, Marcel Dekker Inc., USA, **1991**.
- 35- Montalvo, G.; Valiente, M.; Rodenas, E., Study of the phase diagram of the CTAB/benzyl alcohol/water system, *J. Colloid Int. Sci.*, **1995**, *172*, 494.
- 36- Ekwall, P.; Mandell, L.; Fontell, K., Cetyltrimethylammonium bromide-hexanol-water system, *J. Colloid Int. Sci.*, **1969**, *29*, 639.
- 37- Candau, S. J.; Hirsch, E.; Zana, R.; Delsanti, M.; Rheological properties of semidilute and concentrated aqueous cetyltrimethylammonium bromide in the presence of potassium bromide, *Langmuir*, **1989**, *5*, 1225.
- 38- Sepúlveda, L.; Cortés, J.; Ionization degrees and critical micelle concentrations of hexadecyltrimethylammonium and tetradecyltrimethylammonium micelles with different counterions, *Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 5322.
- 39- Gerakis, A. M., Koupparis, M. A.; Physicochemical studies of cetyltrimethylammonium bromide micellar system using a bromide selective electrode, *Talanta*, **1994**, *41*, 765.
- 40- Cifuentes, A.; Bernal, J. L.; Diez-Masa, J. C.; Determination of critical micelle concentration values using capillary electrophoresis instrumentation, *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 4271.
- 41- Ray, N. H.; Plaisted, R. J.; The constitution of aqueous silicate solutions, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1983**, 475.
- 42- Firouzi, A.; Schaefer, D. J.; Tolbert, S. H.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F.; Magnetic-field-induced orientational ordering of alkaline lyotropic silicate-surfactant liquid crystals, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 9466.
- 43- Rosevear, F. B.; The microscopy of the liquid crystalline neat and middle phases of soaps and synthetic detergents, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1954**, *31*, 628.
- 44- Atkins, P. W., *Physical Chemistry*, 5<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, USA, **1995**.
- 45- Vold, M. J.; Vold, R. D., *Colloid Chemistry - The Science of Large Molecules, Small Particles and Surfaces*, Chapman & Hall, USA, **1964**.
- 46- Evans, H. C., Alkyl Sulfates. Part I. Critical micelle concentrations of sodium salts, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 579.
- 47- Somasundaran, P., Huang, L.; Adsorption/aggregation of surfactants and their mixtures at solid-liquid interface, *Adv. Colloid Int. Sci.*, **2000**, *88*, 179.

- 48- Shaw, D. J., *Introduction to Colloid and Surface Science*, 4<sup>th</sup> edition, Butterworth Heinemann, Great Britain, 1991.
- 49- Naono, H.; Hakuman, M.; Tsunhisa, T.; Tamura, N.; Nakai, K.; Formation process of MCM-41 precursor and porous texture of MCM-41, *J. Colloid Int. Sci.*, 2000, 224, 358.
- 50- Ilekci, P.; Martin, T.; Cabane, B.; Piculell, L., Effects of polyelectrolytes on the structures and interactions of surfactant aggregates, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 9831.
- 51- de Freitas, J. C. C., Bonagamba, T. J.; *Fundamentos e Aplicações da Ressonância Magnética Nuclear*, Associação de Usuários da Ressonância Magnética Nuclear, Rio de Janeiro, 1999.
- 52- Rapp, A.; Ermolaev, K.; Fung, B.M.; The alignment of lyotropic liquid crystals formed by hexadecyltrimethylammonium bromide in D<sub>2</sub>O in a magnetic field, *J. Phys. Chem. B.*, 1999, 103, 1705.
- 53- Hakala, M.R.; Wong, T.C.; Phase structure and orientational order of water in the lyotropic mesophase of the hexadecyltriethylammonium bromide-water-pentanol system by deuterium and oxygen-17 nuclear magnetic resonance, *Langmuir*, 1996, 2, 83.
- 54- Macdonald, P., <sup>2</sup>H NMR and polyelectrolyte-surfactant interactions: from micelles to monolayers to membranes, *Colloids Surf. A*, 1999, 147, 115.
- 55- Brown, M. F.; Nevzorov, A. A., <sup>2</sup>H-NMR in liquid crystals and membranes, *Colloids Surf. A*, 1999, 158, 281.