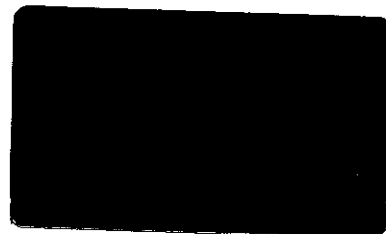




Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas

Tese de Doutorado



**ESTUDOS FÍSICO QUÍMICOS SOBRE OS ESTÁGIOS INICIAIS DA
FORMAÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS: EFEITO
DE ÂNIONS SILICATO NO COMPORTAMENTO MICELAR DO
BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO**

Autora: Carolina Vautier Teixeira Giongo
Orientadora: Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore
Área de concentração: Físico Química

Campinas, novembro de 2000



Aos meus pais

*Por serem sempre
O incentivo para que
Tente eu saber quem sou,
Para que seja quem sou,
Se assim desejar.*

Carolina

Ao Daniel

*"será dura la lucha,
la vida será dura,
pero vendrás conmigo!"*

Neruda

"Contar é muito dificultoso. Não pelos anos que já se passaram. Mas pela astúcia que têm certas coisas passadas de fazer balancê, de se remexerem dos lugares. A lembrança da vida da gente se guarda em trechos diversos, uns com os outros acho que nem não se misturam. Assim é que eu conto, assim é que eu acho. O senhor foi bondoso de me ouvir."

João Guimarães Rosa. Grande Invenção: Segredo

AGRADECIMENTOS

- À Lolly, minha orientadora, pelo apoio e voto de confiança; por ter-me apresentado a um sistema tão rico. Obrigada!

- À algumas pessoas sem o desprendimento e ajuda das quais este trabalho não teria sido possível: Antonio Bombard, por ceder-me o viscosímetro de Höppler Yellow Baby; Profa. Elizabeth F. de Souza (PUCCAMP), pelas horas de discussão sobre sistemas micelares; Prof. Fernando Galembeck, pela oportunidade de trabalhar com Zeta Plus; Maria do Carmo e Marcelo Duque, pelo auxílio com o Zeta Plus; Profa. Nadya Pesce da Silveira (IQ/UFRGS), pela ajuda com as funções de correlação e por, tão gentilmente, oferecer-me a infraestrutura do LINDIM para a realização das medidas de espalhamento de luz; Prof. Nelson Durán, por ceder-me o banho de termostatização; Prof. Pedro Volpe, por disponibilizar-me o condutivímetro e o espectrofotômetro UV-vis; Denise e Fabiana, pelo carinho e auxílio no manuseio do espectrofotômetro; Marcelo Christoff, por ensinar-me alguns "macetes" dos experimentos de supressão de fluorescência e pela discussões sobre o trabalho; Prof. Gaston Barberis (IFGW/UNICAMP), un beso, pelo programa para resolver as integrais; Sílvia, Débora, Neife (meninas do Pessine) e Claudia Martelli, pelo apoio na operação do AMINCO; Nancy, pelas referências valiosas; Marilene, pelas discussões sobre as MCM-41 durante as andanças; Sônia, pela obtenção dos espectros de RMN²⁹Si. Renata e Cássia, pela obtenção dos termogramas; Ângela, pela ajuda na filtração do 0,023. Joecy, Divino, Gian Paolo e Jussara, pela atenção nos momentos de necessidade. George, pela ajuda com o micro que, nos finalmentes, quase deixou-me a ver navios.

- À Dona Terezinha, Sr. Nelo, Ricardo e Silvana, pela carinhosa hospedagem em minhas idas a Porto Alegre. Obrigada, tchê!

- Aos colegas do GPMMM, pela convivência.

- Aos professores Marcelo Christoff, Frank Quina, Fred Fujiwara e Edvaldo Sabadini, pelas preciosas contribuições para a versão final desta tese.

- Ao CNPq e à FPG (Fundação Pais da Gente), pelo apoio financeiro.

- Aos amigos que, verdadeiramente, apararam-me nesta jornada: Merielen, Eds, Antoine, Zucone e Beibe. Obrigada!

- À Rose, por não ser suscetível, ter personalidade. Seu apoio foi fundamental em todos os momentos.

- Aos meus pais, irmãs, avó, sobrinhos, tios e amigos, por estarem sempre a meu lado.

- À Família Rettori, Carlos, Susana e Danito, também minha, pelo carinho e atenção durante estes onze anos.

- Ao Daniel, pela paciência e pelas discussões diárias sobre o trabalho; por tanto amor e cuidado.

- Ao John, "voy a tener un mundo a la medida, donde seremos siempre un verano".

ESTUDOS FÍSICO QUÍMICOS SOBRE OS ESTÁGIOS INICIAIS DA FORMAÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS: EFEITO DE ÂNIONS SILICATO NO COMPORTAMENTO MICELAR DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO

Autora: Carolina Vautier Teixeira Giongo
Orientadora: Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore
Grupo de Peneiras Moleculares Micro- e Mesoporosas
Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas
CEP 13083-970, CP 6154, Campinas, SP, Brasil

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a realização de estudos físico químicos direcionados à obtenção de informações sobre os estágios iniciais envolvidos na formação de peneiras moleculares mesoporosas da família M41S, cujo tamanho e formato dos poros é direcionado por arranjos supramoleculares de surfactantes. Os estudos enfocaram os efeitos de ânions silicato, provenientes do silicato de tetrametilamônio (TMA⁺Si) na formação de micelas do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), nas transições estruturais dos agregados de CTAB e nas interações intra e intermicelares.

Ânions silicato induzem a micelização de monômeros de CTAB em concentrações inferiores às observadas em ausência dos mesmos, o que pode ser entendido em termos da minimização das forças repulsivas entre as porções polares das moléculas do surfactante. As micelas formadas em presença de silicato possuem, em concentrações micelares imediatamente superiores à concentração micelar crítica (cmc), um grau de ionização maior e, provavelmente, um número de agregação médio menor. Tal fato constitui um indicativo de que as interações entre o silicato e os cátions anfífilos não sejam tão efetivas quanto as existentes entre os ânions brometo e estes últimos. Ainda assim, ocorre a precipitação de peneiras moleculares mesoporosas MCM-41, cujo arranjo de poros é hexagonal, a partir de concentrações de surfactante inferiores à cmc do CTAB em ausência de silicato.

A transição morfológica glóbulo-bastonete das micelas também é facilitada pelo silicato. No entanto, ocorre a partir de concentrações de CTAB relativamente altas, se comparadas com as concentrações nas quais é verificada em presença de ânions como o brometo. Este resultado sugere que, no caso dos ânions silicato, é mais provável que a mudança na estrutura dos agregados decorra da coalescência das micelas menores e menos excêntricas, em lugar de dar-se, como no caso dos ânions brometo que, por interagirem especificamente com a superfície das micelas, minimizam a repulsão intramicelar, favorecendo a formação de agregados com menores raios de curvatura.

Em soluções micelares nas quais há pré-existência de agregados excêntricos, a presença de TMA⁺Si provoca o crescimento dos mesmos, até que, a partir de certas concentrações de silicato, é observada a precipitação das peneiras moleculares MCM-41. Portanto, de acordo com os estudos aqui realizados, a obtenção das MCM-41 é, aparentemente, independente da estrutura prévia dos agregados.

**PHYSICOCHEMICAL STUDIES ON THE FIRST STAGES OF MESOPOROUS
MOLECULAR SIEVES FORMATION: THE EFFECT OF SILICATE ANIONS ON THE
MICELLAR BEHAVIOUR OF CETYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE**

Author: Carolina Vautier Teixeira Giongo

Advisor: Prof. Dr. Heloise de Oliveira Pastore

Micro- and Mesoporous Molecular Sieve Group

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

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

ABSTRACT

The aim of this work was to perform physico-chemical experiments designed to obtain information on the first stages of formation of M41S mesoporous molecular sieves. In this family of solids, the pores size and shape are directed by supramolecular arrangements of surfactants. These studies focus specially on the effects caused by silicate anions, from tetramethylammonium silicate (TMASi), on the formation of micelles of the cationic surfactant, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), on the structure transitions of the CTAB aggregates, as well as on the intra and intermicelles interactions.

Silicate anions induce the CTAB monomers micellization in concentrations lower than the observed in their absence, what might be explained by the decreased repulsive forces between the polar heads of the surfactant molecules. Micelles formed in the presence of silicate have a higher ionization degree (in micelles concentrations immediately superior to the cmc), and probably a smaller average aggregation number. This indicates that the interaction of silicate and the amphiphilic cations is not as effective as the one existing between these cations and bromide anions. Nonetheless, the formation of MCM-41 molecular sieves is observed from mixtures with surfactant concentrations smaller than the cmc for CTAB in the absence of silicate.

Silicate anions facilitate the shape transition from sphere to cylinder. However, this transition happens in relatively high CTAB concentrations, when compared to the concentration where the same effect is observed in the presence of bromide ions. This result suggests that the shape transition is caused by coalescence of smaller, and less excentric, micelles instead of being caused by minimization of intramicelle repulsion, expected in the case of bromide anions.

In micelles solution where excentric aggregates are pre-existent, TMASi provokes the growth of these aggregates until the precipitation of MCM-41 occurs, above certain concentrations. Therefore, according to the findings of this work, the formation of MCM-41 is independent of the previous structure of the aggregates.

CURRÍCULO

Títulos Acadêmicos

- 1) Bacharel Pleno em Química, pelo Instituto de Química/UNICAMP, em 1992.
- 2) Mestre em Química, na área de Físico Química, pelo Instituto de Química/UNICAMP, em 1995, sob orientação da Professora Inés Joeques. "Estudo da Deposição de TiO_2 sobre Crisotila Brasileira".
- 3) Doutora em Ciências, na área de Físico Química, pelo Instituto de Química/UNICAMP, em novembro de 2000, sob orientação da Professora Heloise de Oliveira Pastore. "Estudos Físico Químicos sobre os Estágios Iniciais da Formação de Peneiras Moleculares Mesoporosas. Efeito de Ânions Silicato no Comportamento Micelar do Brometo de Cetiltrimetilamônio".

Experiência Acadêmica

1) Iniciação Científica:

Instituto de Física "Gleb Wataghin" (IFGW) – UNICAMP, em 1991/1992, sob orientação dos Professores Carlos Rettori e Gaston Barberis.. "Síntese e Caracterização de Compostos de Grafite Intercalados com AlCl_3 por Espectroscopia de Ressonância Paramagnética de Elétrons e Espectroscopia Raman".

2) Experiência Didática:

Professora Assistente MTS-I/RTC, junto ao Departamento de Tecnologia de Saneamento do Centro Superior de Educação Tecnológica (CESET) da UNICAMP, durante o primeiro semestre de 2000. Disciplina ministrada: Química Aplicada (ST 108), aos ingressantes do curso de Tecnologia Sanitária.

3) Seminários proferidos:

"Estudos Físico Químicos sobre Formação de Peneiras Moleculares Mesoporosas. Efeito de Ânions Silicato no Comportamento Micelar do CTAB". Proferido em agosto de 1998, no Instituto de Química da UFRGS, a convite da Professora Nádia Pesce da Silveira.

Artigos Publicados em Periódicos com Corpo Editorial

- 1) Vautier Giongo, C.; Joeques, I. Deposition of Titanium Dioxide on Brazilian Chrysotile Fibres. *Powder Technology* **94**, 73-78, 1997.
- 2) Vautier Giongo, C.; Pastore, H. O. Effect of Silicate Anions on CTAB Micellization and on the Formation of Mesoporous Molecular Sieves at Extremely Low Surfactant Concentration. *Langmuir*, 2001, a ser submetido.
- 3) Vautier Giongo, C.; Pastore, H. O. Viscosity and Dynamic Light Scattering of CTAB-Silicate Isotropic Solutions: A Step to Understand the Formation of Mesoporous Silicate Molecular Sieves. *Langmuir*, 2001, a ser submetido.

Encontros e Congressos Nacionais e Internacionais

- 1) Giongo, C. V., C.; Joekes, I. "Deposição de TiO_2 sobre Crisotila". Resumo em anais do XXXIV Congresso Brasileiro de Química (ABQ), Q2-77. Porto Alegre/RS, outubro de 1994.
- 2) Giongo, C. V. T.; Joekes, I. "Avaliação da Crisotila como Suporte para TiO_2 em Reações de Fotodegradação de Dodecilbenzeno Sulfonato de Sódio". Apresentação oral e trabalho completo em anais do 11º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), vol. 2, p. 937-940. Águas de São Pedro/SP, dezembro de 1994.
- 3) Giongo, C. V. T.; Joekes, I. "Caracterização de Amostras de TiO_2 Suportado em Fibras de Crisotila por Espectroscopia de Refletância Difusa". Resumo em anais do XXXV Congresso Brasileiro de Química (ABQ), p. 120. Salvador/BA, setembro de 1995.
- 4) Giongo, C. V. T.; Joekes, I. "Deposição de Partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sobre Fibras de Crisotila Brasileira". Trabalho completo em anais do 12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), vol. 1, p. 172-175. Águas de Lindóia/SP, dezembro de 1996.
- 5) Vautier Giongo, C.; Pastore, H. O. "Viscosity of CTAB-Silicate Isotropic Solutions: A Step to Understand the Formation of Silicate-Surfactant Mesophases". Poster apresentado na International Conference on Colloids. Brasília, agosto de 1998.
- 6) Vautier Giongo, C.; Pastore, H. O. "O Efeito de Ânions Silicato no Comportamento Micelar de CTAB: Investigações sobre a Formação de Peneiras Moleculares Mesoporosas". Resumo em anais da 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), vol. 1, FQ-047. Poços de Caldas/MG, maio de 1999.
- 7) Vautier Giongo, C.; Pastore, H. O. "O Efeito de Ânions Silicato na Formação de Micelas do Surfactante Catiônico CTAB". Resumo em anais da 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), vol. 1, FQ-05. Poços de Caldas/MG, maio de 2000.
- 8) Vautier Giongo, C.; Pastore, H. O. "Estimativa do Potencial Zeta de Micelas Iônicas Através de Medidas de Viscosidade". Resumo em anais da 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), vol. 1, FQ-04. Poços de Caldas/MG, maio de 2000.
- 9) Albuquerque, A.; Giongo, C. V. T.; Pastore, H. O. "Diagrama de Fases Ternário do Sistema Brometo de Cetiltrimetilamônio/Silicato de Tetrametilamônio/Água no Regime Diluído". Trabalho completo em anais do 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT). São Pedro/SP, dezembro de 2000.
- 10) R. C. S. Pompei; C. V. T. Giongo; F. B. T. Pessine. "Determination of Phase Transition Temperature in Multilamellar (MLV) Liposomes". Resumo em anais da First Mercusur Workshop on Biomembranes. Buenos Aires, dezembro de 2000.

SUMÁRIO

I – INTRODUÇÃO.....	1
I.1-Materiais com porosidade controlada e as peneiras moleculares mesoporosas.....	1
I.1.1-Organismos vivos: uma inspiração para a obtenção de materiais com porosidade controlada.....	2
I.1.2-As peneiras moleculares.....	4
I.1.3-Os mecanismos propostos para a formação dos MCM-41.....	7
I.1.4-Estudos físico químicos sobre a formação dos MCM-41.....	10
I.2-Colóides de associação.....	15
I.2.1-Como e porque são formados os colóides de associação?.....	16
I.2.2-Soluções diluídas de agregados micelares: o parâmetro de empacotamento crítico	18
I.2.3-A descrição de um agregado micelar.....	20
I.2.4-Soluções micelares concentradas: interações intermicelares e formação de mesofases líquido-cristalinas.....	22
I.3 – Objetivos.....	24
I.4 – Referências e notas.....	24
II – EXPERIMENTAL.....	32
II.1-Materiais.....	32
II.2-Métodos.....	36
II.2.1-Characterização de soluções aquosas de silicato de tetrametilamônio.....	36
II.2.2-Medidas de pH.....	36
II.2.3-Medidas de condutividade.....	37
II.2.4-Medidas de viscosidade.....	38
II.2.5-Medidas estáticas de supressão de luminescência de uma sonda em ambiente Micelar.....	41
II.2.6-Medidas de espalhamento de luz dinâmico (DLS).....	43
II.2.7-Characterização dos precipitados obtidos.....	45
II.3-Referências e notas.....	45
III – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
III.1-Characterização de soluções aquosas de silicato de tetrametilamônio.....	48
III.1.1-Determinação e quantificação das espécies de silicato quanto ao grau de polimêização.....	49

III.1.2- Determinação e quantificação das espécies de silicato quanto ao grau de ionização.....	56
III.1.3-Referências e notas.....	62
III.2-Efeito dos ânions silicato na formação de micelas de CTAB.....	64
III.2.1-A formação das micelas e a condutividade específica de soluções de Surfactantes.....	64
III.2.2-A formação de micelas de CTAB em presença de ânions silicato.....	69
III.2.3-Referências e notas.....	88
III.3-Efeito dos ânions silicato na transição morfológica de micelas de CTAB.....	91
III.3.1-Reologia de suspensões coloidais e soluções micelares.....	91
III.3.2-O comportamento reológico do CTAB em presença e ausência de TMA Si.....	97
III.3.3-Referências e notas.....	113
III.4-Efeito dos ânions silicato nas interações de micelas pouco excêntricas de CTAB.....	117
III.4.1-Os efeitos eletroviscosos em micelas pouco excêntricas de CTAB.....	117
III.4.2-O efeito dos ânions silicato na difusividade coletiva de micelas de CTAB.....	131
III.4.3-O perfil de interação entre duas micelas de CTAB em ausência e presença de TMA Si.....	137
III.4.4-Referências e notas.....	138
III.5-Das micelas de CTAB às peneiras moleculares mesoporosas MCM-41.....	143
III.5.1-Independência entre a precipitação dos MCM-41 e a morfologia de micelas de CTAB.....	144
III.5.2-Um possível mecanismo para a formação dos MCM-41.....	147
III.5.3-Referências e notas.....	149
IV – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	150
APÊNDICE 1.....	152
APÊNDICE 2.....	155
APÊNDICE 3.....	156

I - INTRODUÇÃO

Este trabalho trata de alguns aspectos físico químicos de sistemas isotrópicos, constituídos de um surfactante catiônico, o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e ânions silicato, provenientes do sal de silicato de tetrametilamônio (TMA⁺Si⁻). Ambos compostos são amplamente empregados em sínteses de peneiras moleculares mesoporosas a base de sílica. Não obstante, como será visto adiante, há muita especulação no que diz respeito aos estágios iniciais de formação destes materiais, o que decorre, principalmente, da complicada natureza das misturas e da sobreposição dos processos de formação das estruturas supramoleculares e polimerização dos componentes inorgânicos.

Nosso grupo de pesquisa dedica-se à obtenção de peneiras moleculares mesoporosas, a partir de arranjos supramoleculares de surfactantes, desde 1997. Podem ser citados, como exemplos dos trabalhos realizados no Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas (GPMMM), os estudos sobre a função de ácidos com diferentes contraíons na síntese de peneiras moleculares mesoporosas à base silicato^{1,2} e aluminossilicato,² a obtenção de aluminofosfatos e magnesioaluminofosfatos mesoporosos,³ a síntese de peneiras moleculares mesoporosas à base de sílica substituídas com ferro,⁴ e o preparo de materiais de estrutura híbrida, contendo mesoporos com paredes parcialmente cristalinas.⁵

A introdução da tese foi dividida em duas seções, onde serão abordados, resumidamente, alguns temas relacionados ao trabalho desenvolvido. A primeira pretende destacar a importância tecnológica de materiais com porosidade e estrutura controladas, bem como as estratégias relacionadas à obtenção dos mesmos. A segunda trata dos colóides de associação, a partir dos quais peneiras moleculares mesoporosas, esferas ôcas e muitos biomateriais são formados.

1.1 - Materiais com porosidade controlada e as peneiras moleculares mesoporosas

O ramo da química dedicado ao preparo de materiais, tanto inorgânicos quanto orgânicos, cuja estrutura e porosidade são obtidas sob medida, tendo em vista alguma utilização específica, vem emergindo como uma área de considerável interesse, tanto tecnológico quanto científico.

Materiais com porosidade controlada são, por exemplo, especialmente importantes em aplicações onde o reconhecimento molecular é necessário, tais como suporte de/ou catalisadores, peneiras moleculares, adsorventes e sensores químicos. Ademais, as cavidades destes materiais podem servir como nano-reatores ou hospedeiros, no interior

dos quais *clusters* de semicondutores, arranjos de moléculas orgânicas ou filamentos quânticos (empregados como dispositivos óptico-eletrônicos, em ótica não linear e na aquisição e processamento de imagens), são obtidos com tamanho e estrutura desejados, mediante o confinamento imposto por tais cavidades.^{6,7,8,9}

O emprego de materiais mesoporosos com suporte de enzimas, como a invertase, a glicose-isomerase e a penicilina-amidase, tem mostrado-se surpreendentemente eficiente, uma vez que pouco afetam atividade catalítica das mesmas.⁶

I.1.1- Organismos vivos: uma inspiração para a obtenção de materiais com porosidade controlada

O controle exercido por organismos vivos na nucleação, crescimento e morfologia final de minerais inorgânicos, empregando macromoléculas e microestruturas orgânicas como matrizes, ou agentes direcionadores,¹⁰ parece ter estimulado a proposição das várias rotas sintéticas para a obtenção de materiais construídos sob medida, as quais, a exemplo do que ocorre na natureza, partem de arranjos supramoleculares. A Figura I.1.1 apresenta um belo exemplo do sofisticado controle exercido por um organismo unicelular na biomineralização de um microesqueleto à base de sílica.^{11(a)}

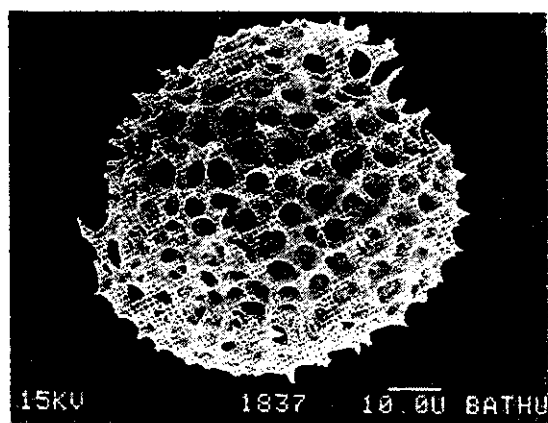


Figura I.1.1. Imagem, obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM), de um microesqueleto de sílica, biossintetizado por um organismo unicelular.^{11(a)}

A utilidade de interfaces orgânico-inorgânicas na mimetização de processos de biomineralização, como os da formação de conchas do mar, ossos e corais, vem sendo explorada já há algum tempo.^{11,12} São vários os estudos nos quais monocamadas de

Langmuir, substratos recobertos com proteínas, dispersões poliméricas, arranjos micelares e membranas fosfolipídicas, são empregados como direcionadores, *templates*, ou substratos para a cristalização controlada do carbonato de cálcio.¹²

Uma das primeiras rotas sintéticas para o preparo de materiais com porosidade controlada, inspirada na especificidade química inerente a sistemas biológicos, foi descrita por Dickey, em 1949.⁷ Tendo como base o trabalho da síntese de anticorpos direcionada por moléculas de antígeno, realizado por Pauling e Campbell,⁷ o referido autor obteve um material à base de sílica, usando moléculas de alaranjado de metila para orientar a polimerização de espécies de silicato. O material, após a extração do corante, apresentava seletividade preferencial na adsorção de alaranjado de metila, em detrimento dos homólogos alaranjados de etila, n-propila e n-butila.⁷ A publicação de Dickey é um dos primeiros documentos a demonstrar a utilidade de moléculas orgânicas no controle do tamanho e forma de poros de materiais inorgânicos.

A atuação de um direcionador de estrutura assemelha-se à de um molde, ao redor do qual uma estrutura, orgânica ou inorgânica, é formada. Quando da remoção deste molde, a cavidade gerada na estrutura apresenta perfil morfológico e/ou estereoquímico semelhante ao mesmo, como ilustra a Figura 1.1.2. A fidelidade da estrutura ao direcionador a partir do qual foi formada depende: (i) da natureza das interações entre o direcionador (molde) e as espécies precursoras da estrutura; (ii) da habilidade dos precursores em se adequar à forma do direcionador; (iii) dos tamanhos relativos do direcionador e das unidades primárias que constituem os precursores da estrutura.

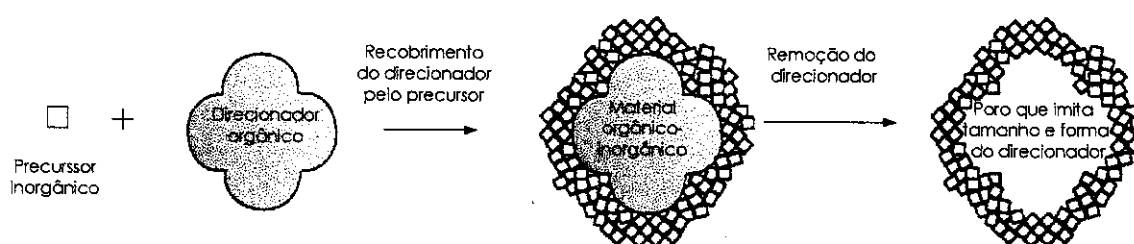


Figura 1.1.2. Representação esquemática da atuação de um direcionador orgânico no preparo de um material inorgânico com tamanho e formato de poros construídos sob medida.⁷

Cátions hidratados de metais alcalinos ou alcalino terrosos (desde 1948), bem como compostos orgânicos relativamente pequenos e não agregados (desde 1960), como os hidróxidos de metil, etil e propilamônio e a hexametilenodiamina, são utilizados como agentes direcionadores na síntese de materiais zeolíticos microporosos.¹³ No entanto, raramente é verificada a correspondência entre a morfologia do direcionador e a morfologia dos poros do zeólito resultante. Nestes casos, os íons hidratados ou moléculas orgânicas basicamente preenchem espaços no material poroso, ou seja, não atuam como verdadeiros direcionadores ou moldes, da forma como definida anteriormente.¹⁴

1.1.2- As peneiras moleculares

Peneiras moleculares são sólidos porosos que possuem elevada capacidade de adsorção e troca iônica. O termo peneira molecular foi introduzido por McBain em 1932, para definir sólidos que atuavam como verdadeiras "peneiras" em nível molecular, sendo capazes de separar os componentes de uma mistura com base em diferenças de tamanho e forma das moléculas.¹⁵ Naquela época, somente duas classes de peneiras moleculares eram conhecidas: os zeólitos e os carvões, ambas microporosas. Hoje, também são consideradas peneiras moleculares os vidros e géis, cujos poros são relativamente grandes,¹⁶ (maiores que 50 nm, segundo a IUPAC).¹⁷ A Figura 1.1.3 mostra a definição de materiais micro, meso e macroporosos, segundo a IUPAC,¹⁷ juntamente com exemplos representativos de cada um destes tipos de materiais e suas respectivas distribuições de diâmetro de poros.¹⁸

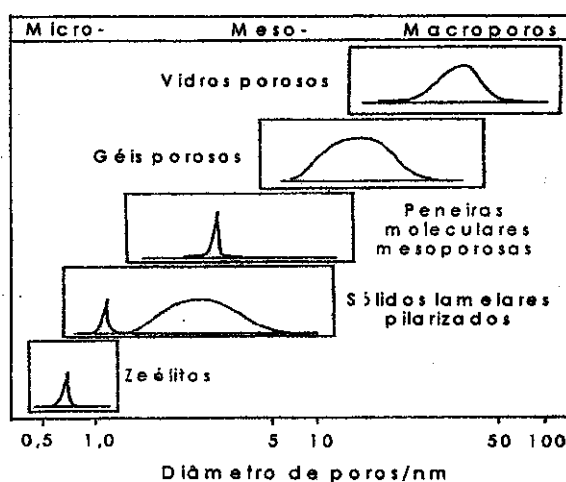


Figura 1.1.3. Definição de materiais micro, meso e macroporosos, acompanhada de exemplos representativos e suas respectivas distribuições de diâmetro de poros.¹⁸

Os zeólitos são aluminossilicatos, naturais ou sintéticos, que apresentam elevada área superficial e estreita distribuição de tamanho de poros (Figura 1.1.3), decorrentes de uma estrutura cristalina rígida. São os representantes inorgânicos mais importantes das peneiras moleculares microporosas, cujo diâmetro de poros é inferior a 2 nm.¹⁷ O diâmetro de poros da grande maioria dos zeólitos varia de 0,5 a 1 nm.

Estes materiais possuem sistema de microporos aberto, o que torna possível a transferência de matéria entre o espaço intracristalino e o meio que o rodeia. Tais propriedades, além da elevada estabilidade térmica, são as responsáveis pela diversidade de aplicações dos zeólitos, que vão desde a atuação como adsorventes, na purificação de gases e separação de parafinas, xilenos e olefinas, à atuação como suporte de/ou catalisadores, no craqueamento de frações leves de petróleo e em reações de polimerização. Todavia, o pequeno tamanho de poros restringe o emprego de zeólitos a processos que envolvem compostos relativamente pequenos.¹⁸

A obtenção de materiais com as mesmas características dos zeólitos (elevadas áreas superficiais, estabilidade térmica, poros bem definidos e com estreita distribuição de diâmetro) mas que, no entanto, apresentassem poros maiores, tornaria possível a extensão das aplicações deste material a processos envolvendo espécies maiores como, por exemplo, o craqueamento catalítico das frações mais pesadas do petróleo ("o fundo do barril") e a adsorção de pesticidas e espécies poliaromáticas.¹⁸

Vários grupos de pesquisa, até 1992, dedicaram-se à síntese de materiais mesoporosos (materiais cujo diâmetro de poros variasse entre 2 e 50 nm).¹⁷ O pilareamento (inserção de espaçadores entre as lamelas) de minerais argilosos é um dos exemplos de estratégia usada na tentativa de obtenção de materiais com diâmetro de poros na referida faixa.¹⁹ A distribuição de tamanho de poros dos sólidos pilarizados é, entretanto, bimodal e larga, na região da mesoporosidade (Figura 1.1.3.)¹⁸

Em 1971, Chiola *et al.* patentearam uma rota sintética para o preparo de sílicas de baixa densidade, em presença surfactante, as quais apresentavam elevada área superficial e poros maiores do que os de materiais zeolíticos.²⁰

Pesquisadores da Mobil Oil Research and Development Corporation relataram, em 1992,²¹ a obtenção de materiais mesoporosos com tamanho e formato de poros bem definidos e ajustáveis, na faixa de 1,6 a 10 nm, os quais foram denominados M41S. Os M41S foram sintetizados, originalmente, empregando arranjos líquido-cristalinos de moléculas de surfactante catiônico CTAX (X = OH⁻ ou Cl⁻) como direcionadores para a condensação, em meio básico, de silicatos e aluminossilicatos.

Fazem parte da família M41S os materiais com arranjo de poros hexagonal (MCM-41), materiais cúbicos, pertencentes aos grupos espaciais $la3d$ (MCM-48) e $Pm3n$, e sólidos com estrutura lamelar (MCM-50),²² obtidos a partir de arranjos líquido cristalinos hexagonal, cúbicos e lamelar, respectivamente, como mostra a Figura I.1.4.

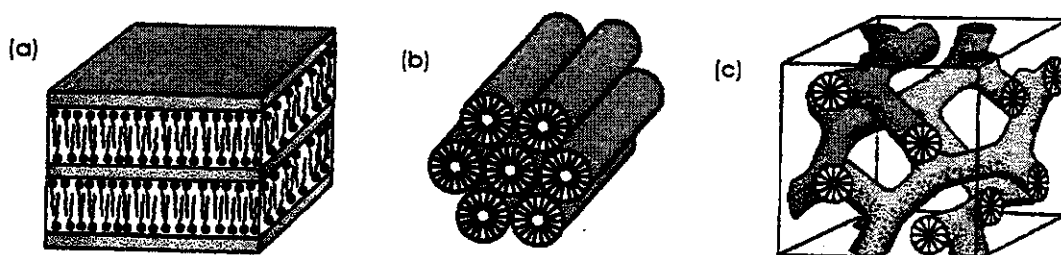


Figura I.1.4. Representação esquemática das fases líquido cristalinas de surfactantes catiônicos a partir das quais três mesoestruturas orgânico-inorgânicas, pertencentes à família M41S, são obtidas. (a) fase lamelar; (b) fase hexagonal (MCM-41) e (c) fase cúbica bicontínua $la3d$ (MCM-48). Nos materiais orgânicos-inorgânicos, todos os espaços vazios existentes entre as lamelas, cilindros, etc. das fases líquido-cristalinas são preenchidos pelo material inorgânico polimerizado.²²

Vários estudos demonstram que os materiais da família M41S podem ser obtidos a partir de surfactantes alquiltrimetilamônio com diferentes contraíons e vários comprimentos de cadeia (C_nTMAX , onde $10 \leq n$ e $X = Br, Cl, OH^-$) e várias fontes de sílica (fontes de sílica moleculares hidrofóbicas como o tetrametoxissilano, TMOS, e o tetraetoxiortossilicato, TEOS, bem como de fontes hidrossolúveis, como sais de silicato de sódio, $NaSi$, e tetrametilamônio, $TMA Si$).^{22,23,24}

Finalmente, os trabalhos de Chiola *et al.*²⁰ e dos pesquisadores da Mobil,²¹ tornaram possível a tão sonhada extensão das aplicações de materiais zeolíticos, essencialmente microporosos, a processos que ocorrem em escala mesoscópica.

Após a divulgação da rota sintética para a obtenção das peneiras moleculares mesoporosas, um grande interesse nas áreas de caracterização,^{25,26,27,28,29,30,31,32,33,34} mecanismo de formação,^{21,30,35,36,37,38,39,40} controle da morfologia,^{41,42} aplicações tecnológicas^{43,44} e síntese de novos materiais,^{45,46,47,48,49,50,51} foi verificada. A título de comparação, em 1992, ano da descoberta dos M41S, menos de 30 artigos sobre materiais

mesoporosos foram publicados. Em 1997, cinco anos após a divulgação da Mobil, este número subiu para 200.⁵²

A estratégia empregada na síntese dos M41S foi estendida à diversas outras "mesofases" orgânico-inorgânicas condensadas, que puderam ser obtidas a partir de espécies inorgânicas catiônicas, aniônicas ou neutras.^{24,45,46,53} Surfactantes aniônicos^{24,54} e catiônicos (com uma, duas ou múltiplas caudas),²⁴ lipídios,⁵⁵ bactérias (o *Bacillus subtilis*, por exemplo),⁵⁶ surfactantes não iônicos^{57,58} e anfóteros,²⁴ foram testados como agentes direcionadores no preparo de materiais mesoporosos similares aos da família M41S. Distintas condições de síntese (por exemplo, solvente,^{34,59} temperatura,⁶⁰ pH²⁴) também foram avaliadas na obtenção dos mesmos. A Tabela I.1.1 apresenta alguns materiais mesoporosos obtidos com base na rota sintética dos M41S.

Tabela I.1.1. Resultados típicos de sínteses de materiais mesoporosos a partir de diferentes surfactantes (S) e precursores inorgânicos (I)^{24,46}

Precursor inorgânico (I)	Surfactante (S)	Rota sintética ^a	Fase observada
Óxido de antimônio (IV)	C ₁₈ H ₃₇ (CH ₃) ₃ NBr	S ⁺ I ⁻	Hexagonal; cúbica
Óxido de tungstênio (VI)	C ₁₆ H ₃₃ (CH ₃) ₃ NBr	S ⁺ I ⁻	Hexagonal; lamelar
(C ₂ H ₅ O) ₄ Si	C ₁₆ H ₃₃ N(C ₂ H ₅) ₃ Br	S ⁺ M ⁻ I ⁺ (M = Cl ⁻)	Cúbica (Pm3n)
Al ³⁺	C ₁₂ H ₂₅ OPO ₃ H ₂	S ⁻ I ⁺	Lamelar
Fe ³⁺	C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	S ⁻ I ⁺	Lamelar
Co ²⁺	C ₁₆ H ₃₃ OSO ₃ Na	S ⁻ I ⁺	Lamelar
Fosfato de zinco	C ₁₈ H ₃₇ (CH ₃) ₃ NBr	S ⁺ M ⁻ I ⁺ (M = Br ⁻)	Lamelar
Pb ²⁺	C ₁₆ H ₃₃ OSO ₃ H	S ⁻ I ⁺	Hexagonal
Al(OCH(CH ₃)C ₂ H ₅) ₃	C ₈ Ph[EO] ₁₀ (Triton X-100)	S ^o I ^o	Hexagonal

^aNos símbolos S e I, os superescritos +, - e o, indicam, respectivamente, espécies catiônicas, aniônicas e neutras

1.1.3- Os mecanismos propostos para a formação dos M41S

Inicialmente, devido à notável semelhança entre as estruturas finais dos M41S e as estruturas de fases líquido-cristalinas (mesofases) apresentadas por sistemas constituídos de surfactante puro em água (Figura I.1.4), os pesquisadores da Mobil propuseram um mecanismo, conhecido como mecanismo de direcionamento por cristal líquido, LCT (*Liquid Crystal Templating*), para a formação das peneiras moleculares mesoporosas M41S.²¹ De acordo com o LCT, ânions silicato sofrem polimerização na superfície de agregados de surfactante existentes numa fase líquido-cristalina pré-formada. Após a remoção do

direcionador, por calcinação ou qualquer outro procedimento de extração, o material mesoporoso é obtido, como mostra a Figura 1.1.5.

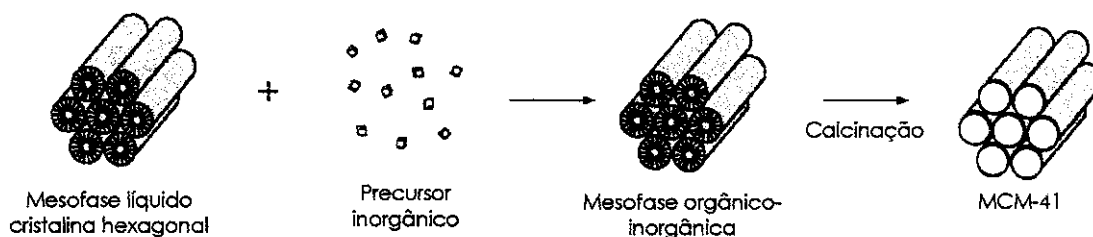


Figura 1.1.5. Mecanismo LCT de formação de peneiras moleculares mesoporosas MCM-41, mediante direcionamento por mesofases líquido cristalinas hexagonais.²¹

O LCT, todavia, não explica o fato dos M41S poderem ser obtidos sob condições nas quais espécies de silicato, em ausência de surfactante, não sofrem condensação (p.e., pH 12-14), e nas quais a concentração de surfactante, em ausência de silicato, está abaixo daquelas que levariam à formação de fases líquido-cristalinas (0,1% a 5% em massa).^{61,62,63} Neste trabalho, foi observada a precipitação da peneira molecular mesoporosa MCM-41 (arranjo hexagonal de poros) a partir soluções de CTAB a 0,023 g.dL⁻¹ ("0,023%")!

Um mecanismo alternativo, atualmente mais aceito, é o de que as peneiras moleculares M41S sejam formadas por intermédio de interações cooperativas entre as espécies inorgânicas e micelas ou monômeros de surfactante. O mecanismo cooperativo, proposto por Stucky e colaboradores,^{37,64,65} sugere que tais materiais resultem de um processo de organização cooperativo, envolvendo fortes interações eletrostáticas entre a superfície catiônica de micelas, e os precursores inorgânicos, constituídos de ânions silicato ou aluminossilicato multivalentes.

Segundo os autores, antes da adição dos precursores inorgânicos, monômeros do surfactante estão em equilíbrio dinâmico com seus agregados micelares esféricos e/ou cilíndricos. Quando da adição da sílica, ânions silicato multivalentes deslocam os contraíons originais do surfactante, promovendo o crescimento das micelas, o qual seria consequência direta da diminuição da área ocupada pelas cabeças polares catiônicas do surfactante, devido à diminuição da repulsão entre as mesmas. Em última instância, estruturas orgânico-inorgânicas, organizadas numa "mesofase silicatrópica", seriam formadas, antecedendo a polimerização da sílica. O mecanismo foi proposto a partir de

analogias com o efeito promovido por alguns ânions, como o brometo,⁶⁶ o nitrato⁶⁶ e o salicilato,⁶⁷ no parâmetro de empacotamento de colóides de associação catiônicos,⁶⁸ a ser comentado na próxima seção. Stucky e colaboradores apregoam que os arranjos de monômeros do surfactante governam a formação das M41S mas, tão logo a polimerização das espécies de silicato seja iniciada, o processo passa a ser controlado pela estrutura inorgânica. O mecanismo cooperativo é apresentado na Figura I.1.6.

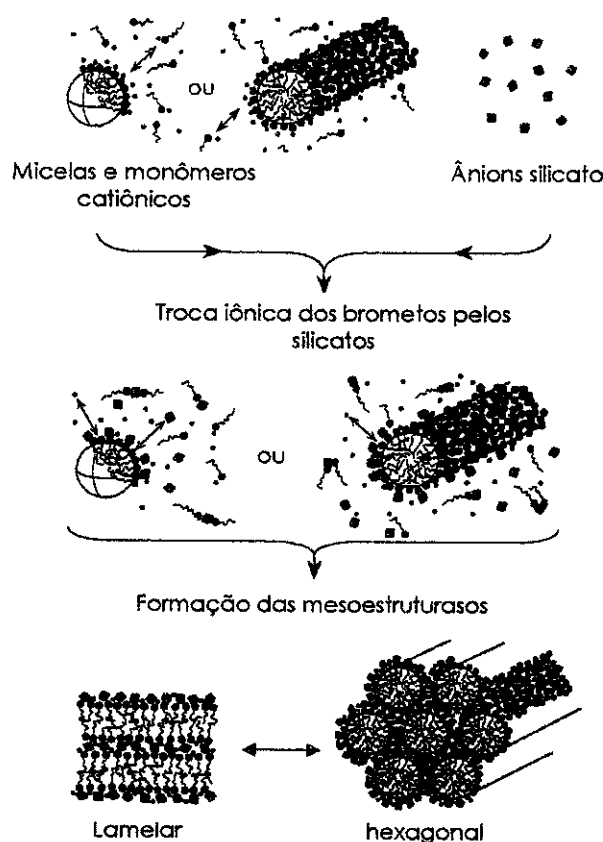


Figura I.1.6. Mecanismo cooperativo, proposto por Stucky e colaboradores,^{37,64,65} para a formação das peneiras moleculares mesoporosas obtidas a partir de surfactantes catiônicos presentes em concentrações abaixo das necessárias para que haja a formação de uma mesofase líquido-cristalina.

A Figura I.1.7 apresenta um mecanismo diferente do cooperativo, proposto por Steel e colaboradores,³⁰ também na tentativa de explicar como os M41S poderiam ser formados em ausência de fases líquido-cristalinas previamente existentes. De acordo com este mecanismo, as espécies inorgânicas de silicato, inicialmente dissolvidas no meio reacional, seriam ordenadas em camadas, entre as quais as micelas de surfactante catiônico estariam confinadas. A polimerização dos ânions silicato promoveria deformações ou o "enrugamento" das camadas, as quais terminariam por originar os canais hexagonais. Este mecanismo, também conhecido como modelo do enrugamento das camadas (*puckering layer model*), foi proposto com base em experimentos de ressonância magnética nuclear de nitrogênio-14 (RMN¹⁴N).

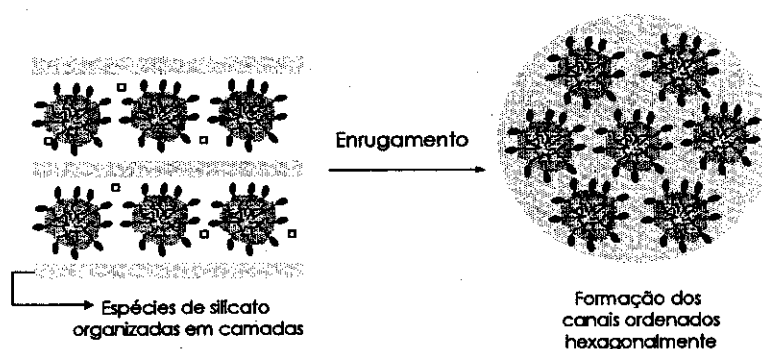


Figura I.1.7. Modelo do "enrugamento" das camadas, ou *puckering layer model*, proposto por Steel e colaboradores,³⁰ para explicar a formação dos M41S em ausência de fases líquido-cristalinas pré-existentes.

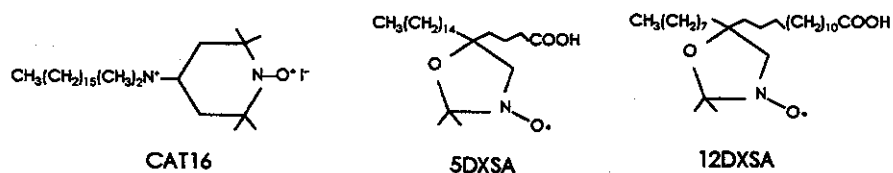
1.1.4-Estudos físico químicos sobre a formação dos M41S

No intuito de esclarecer aspectos do mecanismo de formação dos M41S, muitas investigações, baseadas em variações da natureza dos reagentes (surfactantes com diferentes tamanhos de "cauda" apolar e "cabeça" polar; bem como diversas fontes de sílica), da composição das misturas reacionais, das condições de síntese (pH, força iônica, temperatura, presença de aditivos, etc.) e na análise dos produtos finais, têm sido feitas.^{21,30,69,70,71,72,73} Não obstante, como será visto, 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.

Um dos poucos estudos feitos na tentativa de elucidar a atuação de espécies inorgânicas na mudança de forma dos agregados micelares foi realizado por Regev.³⁹ O

autor investigou o mecanismo de formação de um MCM-41, direcionando seu trabalho à investigações de soluções isotrópicas de CTAB\NaOH\água e CTAB\NaOH\TEOS\água, sendo a última conseguida com baixas concentrações tanto de surfactante quanto de TEOS (tetraetoxiortossilicato). A partir de estudos por espalhamento de raios X em ângulos pequenos (SAXS) e microscopia eletrônica de transmissão (cryo-TEM), evidências sobre o efeito da presença de TEOS na transição morfológica glóbulo-bastonete dos agregados micelares do CTAB puderam ser obtidas, corroborando o mecanismo cooperativo, sugerido por Stucky,^{37,64,65} para a formação das mesoestruturas orgânico-inorgânicas.

Goldfarb e colaboradores,⁶² visando testar a hipótese de interação entre as espécies de silicato e a superfície de micelas catiônicas, analisaram a formação de MCM-41 *in situ*, a partir misturas alcalinas de cloreto de cetiltrimetilamônio (CTACl), com concentrações inferiores a 2% em massa, e TEOS, por ressonância paramagnética eletrônica (RPE), uma técnica bastante sensível à mudanças na microviscosidade de fases orgânicas. Os autores empregaram uma molécula anfifílica, o CAT16 (Esquema I.1.1), como sonda paramagnética. O CAT16 apresenta um grupo nitróxido, com elétron desemparelhado, ligado ao nitrogênio da porção polar. Esta molécula foi incorporada às micelas de CTACl. Após a adição do TEOS, foi verificado o alargamento contínuo, com o passar do tempo, do triplete hiperfino do grupo nitroxila micelizado, indicando uma perda progressiva de mobilidade da sonda, devido ao recobrimento das micelas pelo silicato polimerizado. No entanto, o CAT16 não foi capaz de fornecer informações sobre o efeito do TEOS na indução da transição glóbulo-bastonete, uma vez que a sonda apresentou espectros com caráter isotrópico, tanto em ausência (o que era esperado, visto que a sonda encontrava-se incorporada em micelas pouco excêntricas) quanto em presença do silicato (o que era inesperado, pois o ambiente local em micelas excêntricas ou em arranjos líquido-cristalinos é, indubitavelmente, anisotrópico). A não observação da transição morfológica foi atribuída à inadequação da sonda.



Esquema I.1.1. Moléculas de CAT16, 5DXSA e 12DXSA empregadas como sondas paramagnéticas no monitoramento da formação das MCM-41.^{62,72}

Ottaviani *et al.*⁷² também investigaram, utilizando RPE, a cinética de formação das M41S, partindo de misturas alcalinas de CTAB, a 3% em massa, e NaSi, cujo teor, fixado em 1 mol.L⁻¹, é relativamente alto. Neste caso, três sondas paramagnéticas, incorporadas às micelas, foram empregadas: CAT16, onde o grupo paramagnético encontra-se na superfície da micela, ao lado dos grupos polares do CTAB; o 5DXSA, no qual o grupo localiza-se na cadeia apolar, próximo às cabeças polares, e o 12DXSA, onde grupo está próximo à extremidade das cadeias apolares (ver Esquema I.1.1).

Os referidos autores verificaram que, nos minutos subseqüentes à adição de NaSi, ocorre uma diminuição brusca da mobilidade rotacional do CAT16, isto é, o tempo de correlação aumenta consideravelmente, sugerindo que as micelas pouco excêntricas de CTAB devam sofrer uma espécie de "congelamento", provavelmente por serem recobertas pelo silicato. Também é sugerido pelos mesmos, embora sem prova cabal, que as espécies de silicato sejam capazes de deslocar os brometos adsorvidos na superfície das micelas. Após algum tempo, a mobilidade da CAT 16 volta, inesperadamente, a aumentar.

O exame dos espectros relativos ao 5DXSA, onde o grupo paramagnético localiza-se nas vizinhanças das cabeças polares, dá indícios de que as porções apolares próximas às porções hidrofílicas também tornam-se, nos primeiros instantes decorridos da mistura, mais rígidas em presença do NaSi. A exemplo do que ocorre com a CAT16, passado algum tempo, a mobilidade da 5DXSA volta a aumentar.

Diferente situação foi verificada para o 12DXSA. O núcleo apolar não sofre alterações imediatamente após a adição do NaSi. Todavia, passados 1,5 dias, uma inclinação no eixo de rotação da sonda 12DXSA é observado. Esta inclinação, pouco provável em ambientes micelares pouco excêntricos, é similar à verificada quando a 12DXSA encontra-se em ambientes como os existentes em lipossomas, abaixo da transição cristal líquido-gel. Os autores relacionam a inclinação no eixo da cadeia apolar da 12DXSA ao crescimento dos agregados micelares recobertos pelo silicato.

Concluindo, Ottaviani e colaboradores, com base em seus resultados, propõem a existência de duas fases distintas na mistura reacional: (i) uma, constituída de pequenos agregados pouco excêntricos e instáveis de CTAB, recobertos pelo silicato; (ii) outra, formada por micelas anisotrópicas excêntricas ("cilíndricas"), envoltas por paredes de sílica; as quais são, provavelmente, formadas às expensas da dissolução das micelas menos estáveis descritas em (i). Sugerem, portanto, que o mecanismo de formação das M41S esteja vinculado ao processo de envelhecimento de Ostwald.

Rathman e colaboradores apresentaram, no final de 1996,⁷⁴ uma avaliação do efeito de ânions silicato, provenientes dos silicatos de sódio, NaSi, e tetrametilamônio, TMA⁺Si, no comportamento de micelas de CTACl. Foram analisadas, por medidas de viscosidade e espalhamento de luz dinâmico, soluções nas quais foi mantida fixa a razão molar CTACl/Si e variada, entre 1% e 18% em massa, a concentração do surfactante. Os experimentos de viscosimetria mostraram que os ânions silicato promovem um aumento considerável na viscosidade das soluções de CTACl com concentrações superiores a 7,5% em massa do surfactante, não verificado em ausência de silicato, indicando que tais ânions provocam o alongamento das micelas globulares do surfactante.

Das funções de autocorrelação no tempo da intensidade de luz espalhada, os referidos autores obtiveram curvas de difusividade coletiva das micelas, D_c , em função da concentração de CTACl. Em presença de NaSi, D_c aumenta abruptamente, com o aumento do teor de CTACl, entre 1% e 4% em massa do surfactante; a partir de 4%, adquire um valor constante de cerca de $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Em presença de TMA⁺Si, semelhante aumento é observado entre 1% e 4% em massa de CTACl; em 4%, é observado um máximo e, a partir deste valor de concentração, D_c decresce suavemente com o aumento da concentração de surfactante. Com base nas mudanças no comportamento de D_c em função da concentração de CTACl, bem nos valores de variância das funções de autocorrelação, os quais refletem a polidispersidade dos sistemas, Rathman e colaboradores inferiram que os ânions silicato, tanto provenientes do NaSi quanto do TMA⁺Si, são capazes de promover a transição morfológica glóbulo-bastonete de micelas de CTACl, a partir de teores de cerca de 4% em massa do surfactante. Esta inferência parece um pouco precipitada. O aumento de D_c com o aumento da concentração de surfactante pode ser um reflexo de interações repulsivas intermicelares, em vez de uma transição morfológica dos agregados. Aliás, o alongamento de micelas globulares deveria remeter à diminuição do valor deste parâmetro, tendo em vistas que a assimetria conduz a um aumento do coeficiente friccional. Quanto ao aumento da polidispersidade, este pode não constituir, necessariamente, um indicativo conclusivo da transição de forma dos agregados de CTACl.

Um dos estudos físico químicos mais relevantes sobre a formação das mesofases inorgânico-orgânicas foi realizado, por Firouzi et al.,⁶⁵ Estes pesquisadores examinaram, pela primeira vez, as origens da formação, organização e comportamento de mesofases alcalinas constituídas de silicato e CTAB, ou seja, de fases líquido-cristalinas onde o silicato não se encontra condensado). Empregando espectroscopia de RMN ^2H , ^{13}C , ^{29}Si e ^{81}Br , difração de raios X, e trabalhando sob condições de elevadas basicidade ($\text{pH} = 13$), nas

quais não se observa condensação de espécies de aniônicas de silicato (provenientes do TMA⁺Si), os autores verificaram que é possível controlar e/ou induzir perfis estruturais de mesofases silicato-CTAB, tanto em escala molecular quanto mesoscópica, mediante manipulações da composição das misturas e da temperatura.

O controle proposto por Firouzi *et al.* só seria possível graças aos seguintes efeitos nas interações intra e intermicelares: (i) formação de estruturas locais (micelas); (ii) efeitos dinâmicos da água, dos ânions silicato, dos contraíons (no caso, Br⁻), dos solutos orgânicos (no caso, benzeno, empregado para aumentar o tamanho dos mesoporos), dos cossolventes polares (como o metanol, utilizados para estabilizar determinadas espécies aniônicas de silicato) e da base. Estes efeitos seriam cruciais para a formação e organização das mesofases silicato-surfactante. Devido à observação da separação do sistema em duas fases, uma rica em silicato-surfactante (mesofase, no sentido original do termo) e a outra, rica em água, os autores sugeriram que forças de interação atrativas entre agregados governam a formação das fases líquido-cristalinas alcalinas constituídas de silicato e surfactante.

Zana e colaboradores,⁷⁵ por meio de medidas, resolvidas no tempo, da supressão da fluorescência do pireno por ânions brometo, verificaram que ânions silicato e OH⁻, proveniente de soluções de NaSi a 0,68 mol.L⁻¹ em sílcio (predominantemente constituídas de mono e dissilicatos⁷⁶ que, em pH 13, apresentam teores elevados de espécies com 2 e 3 cargas negativas), são capazes de deslocar menos de um sexto dos brometos adsorvidos na superfície de micelas presentes em soluções de CTAB a 0,10 mol.L⁻¹ (3,65 g.dL⁻¹). Ademais observaram que a mistura silicato + OH⁻ promove um aumento de apenas 10% no número de agregação das micelas (N_{ag} = 145 e 161, em ausência e presença de NaSi + NaOH, respectivamente). Valores de N_{ag} como os estimados são característicos de agregados apenas levemente alongados.

Finalizando, a revisão apresentada teve como objetivo dar a conhecer ao leitor o fato de que a intenção de propor um mecanismo abrangente (geral) para a obtenção das M41S é pretensiosa, visto que, em detrimento da diversidade das rotas sintéticas e dos reagentes de partida, tais peneiras são, com melhor ou pior qualidade, quase sempre obtidas. Ademais, há a sobreposição de vários fenômenos, como o crescimento e rearranjo dos agregados micelares e a polimerização das espécies inorgânicas, nos casos onde a concentração de direcionador (surfactante) é baixa.

1.2- Colóides de associação

Sistemas coloidais são constituídos de, no mínimo, uma fase dispersa (fase descontínua), distribuída num meio de dispersão (fase contínua). A fase dispersa é formada por partículas que apresentam pelo menos uma das dimensões na faixa (não rígida) de 1 a 1000 nm ($10 \text{ \AA}$ a $1 \text{ }\mu\text{m}$).⁷⁷ Tradicionalmente, uma dispersão coloidal pode ser classificada como liofóbica (aversão a líquidos) ou liofílica (atração por líquidos), a depender da tendência, se mais ou menos efetiva, de molhabilidade ou solvatação da superfície das partículas pelo meio de dispersão. À estas duas classes pode ser adicionada uma terceira, a dos colóides de associação.⁷⁷

Colóides de associação são formados pela agregação espontânea de moléculas em um dado solvente. Ao contrário dos colóides liofóbicos, que são instáveis com respeito à agregação e à separação em fases macroscópicas, colóides de associação formam soluções termodinamicamente estáveis. Os colóides de associação diferem dos colóides liofílicos, cujas partículas também formam soluções termodinamicamente estáveis, no que diz respeito à natureza das ligações envolvidas na formação de ambos. Nos colóides liofílicos, as partículas, formadas por moléculas individuais, são mantidas unidas por ligações químicas verdadeiras (ligações covalentes ou iônicas). Nos colóides de associação, a agregação das moléculas, denominadas anfífilas, se dá, como será visto adiante, por meio de um balanço entre forças atrativas e repulsivas, relativamente fracas, existentes entre as diferentes porções das moléculas que constituem os agregados.⁷⁷

Moléculas anfífilas, ou surfactantes (contração do termo *surface active agent*), são substâncias que possuem alguma afinidade por duas fases essencialmente imiscíveis, ou seja, em sua estrutura molecular coexistem duas regiões distintas: uma porção apolar, usualmente uma cadeia carbônica, e uma porção polar, em geral, um dipolo ou grupo carregado.⁷⁸ A depender das características da porção polar, também denominada "cabeça" polar, as moléculas anfífilas podem ser classificadas como:

- (i) catiônicas: brometo de dodecilamônio ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+\text{H}_3\text{Br}^-$); brometo de hexadeciltrimetilamônio ou cetiltrimetilamônio ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$)
- (ii) aniônicas: dodecilsulfato de sódio ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$); dodecanoato de sódio ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CO}_2^-\text{Na}^+$)
- (iii) não iônicas: hexaetilenoglicol dodeciléter ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6\text{OH}$); óxido de decildimetilamina ($\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{O}$)

(iv) anfotéricos: fosfatidilcolina/lecetina $[C_{12}H_{25}CO_2]C_2H_3CH_2PO_4^-(CH_2)_2N^+CH_3)_3$, carboxibetaínas ($R'N^+R_2(CH_2)_n CO_2^-$, onde R' e R são grupos alquila e n , o número de grupos metilênicos) e sulfobetaínas ($R'N^+R_2(CH_2)_n SO_3^-$)

1.2.1- Como e por que são formados os colóides de associação?

Quando uma molécula anfifílica é dissolvida num dado solvente, a porção hidrofóbica provoca distorções desfavoráveis na estrutura do solvente, o que faz com que a energia livre do sistema aumente. A água é um solvente que mantém sua coesão através de pontes de hidrogênio. Se uma molécula anfifílica é dissolvida em água, para acomodar a porção apolar, pontes de hidrogênio têm que ser quebradas, de modo que uma cavidade grande o suficiente seja criada para acomodar a cadeia hidrofóbica. É claro que a formação de cavidades ocorre quando da dissolução de qualquer substância em água mas, no caso de substâncias hidrofílicas, a energia consumida na formação da cavidade é compensada pela hidratação do soluto.⁷⁷

A acomodação da porção hidrofóbica de uma molécula anfifílica na cavidade, gerada pela quebra das pontes de hidrogênio, dá início à interações desfavoráveis entre o solvente (água, no caso) e o soluto apolar, com concomitante reordenação das moléculas de água, que formam estruturas entropicamente desfavoráveis, que "engaiolam" a porção apolar. Estas "gaiolas", possuidoras de estruturas consideravelmente complexas, são denominadas clatratos, e o efeito de "engaiolamento", hidratação hidrofóbica.

Em soluções aquosas muito diluídas, moléculas anfifílicas iônicas encontram-se sob a forma monomérica, isto é, comportam-se como eletrólitos fortes comuns. A partir de uma certa concentração, a solubilidade limite dos monômeros é atingida, podendo ocorrer a precipitação do excesso de surfactante, ou a formação de agregados, onde as porções hidrofóbicas estão voltadas para o interior (a fim de minimizar o contato com a água). Os agregados estão em equilíbrio com os monômeros, os quais encontram-se numa concentração próxima à da solubilidade limite, denominada concentração micelar crítica, cmc_1 .

Quando não há formação de agregados e o excesso de surfactante precipita, a solubilização limite é denominada ponto Krafft. Em soluções aquosas de CTAB, um surfactante constituído por uma cadeia apolar com 16 átomos de carbono e uma cabeça polar formada pelo cátion trimetilamônio, ocorre a precipitação como resultado da ascensão à solubilidade limite, em temperaturas abaixo de 20 °C. Em temperaturas maiores, no entanto, verifica-se a formação de agregados micelares. A temperatura limite,

acima da qual o fenômeno de agregação é observado, é denominada temperatura Krafft (Figura I.2.1).

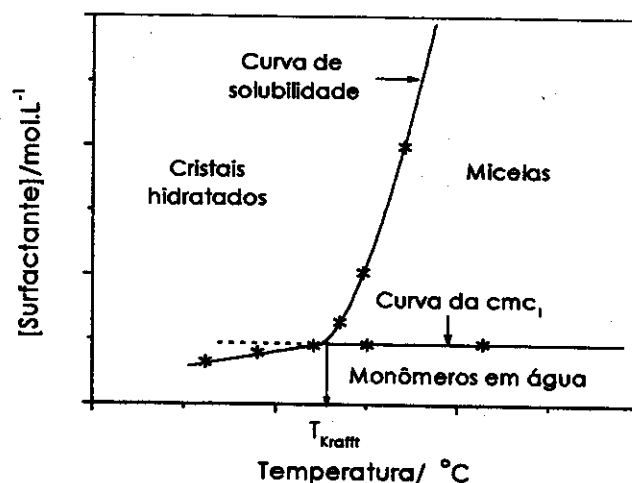


Figura I.2.1. Temperatura Krafft, T_{Krafft} , a temperatura na qual a solubilidade do surfactante é igual à cmc_1 . Acima de T_{Krafft} o surfactante forma uma fase dispersa; abaixo de T_{Krafft} , precipita, sob a forma de cristais hidratados.^{79(k)}

A formação dos colóides de associação é, portanto, o resultado de um balanço delicado entre:

- (i) interações hidrofóbicas atrativas (manifestações simples da insolubilidade de um composto apolar em água) e, principalmente, a hidratação hidrofóbica, que favorecem a agregação das moléculas anfífilas.
- (ii) forças de natureza repulsiva, existentes entre as porções polares do surfactante, bem como a agitação térmica, que se opõem à micelização.

Sobre o efeito hidrofóbico, trata-se de um termo difuso que, às vezes, é empregado na descrição de uma combinação de fenômenos que ocorrem em soluções aquosas de substâncias apolares, especialmente na descrição de algumas propriedades termodinâmicas anômalas, tais como entalpias molares, capacidades caloríficas e volumes de solutos apolares em água.^{79(a,f,h)} A capacidade calorífica molar parcial de soluções aquosas de compostos apolares relativamente pequenos, por exemplo, tende a exceder a

capacidade calorífica dos mesmos, quando puros, por um fator de aproximadamente 3 vezes (para o hexano, $C_p^0(aq) = 635 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ e $C_p^0(l) = 196 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, a 25°C).^{79(f)} Tal fato indica, de forma marcante, a ocorrência de consideráveis alterações estruturais na solvatação de tais substâncias, as quais decorrem do aquecimento da solução.

As micelas são estruturas dinâmicas (Figura 1.2.2), envolvidas em processos de formação e destruição. Tais processos estão relacionados à troca das moléculas anfifílicas entre as fases micelar e aquosa, cuja constante de velocidade varia entre 10^5 e 10^6 s^{-1} .⁸⁰ A troca entre o ambiente micelar e o solvente torna-se cada vez mais lenta à medida em que a solubilidade da cadeia apolar diminui. O equilíbrio de dissolução e formação dos agregados, com constante de velocidade da ordem de $10^4 - 10^3 \text{ s}^{-1}$,⁸⁰ também é um processo dinâmico relevante. Ademais, no caso de micelas iônicas, há que ser considerado o equilíbrio de troca entre os contraíons adsorvidos à superfície das micelas e os contraíons presentes no *bulk* (fase aquosa). A constante de velocidade de troca entre contraíons monovalentes é da ordem de 10^9 s^{-1} .⁸¹

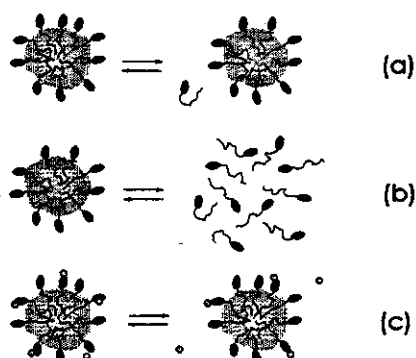


Figura 1.2.2. A estrutura dinâmica dos colóides de associação: (a) troca do monômero entre o ambiente micelar e o *bulk*; (b) equilíbrio de formação e destruição dos agregados micelares; (c) troca entre os contraíons adsorvidos à superfície das micelas e os contraíons do *bulk*.

1.2.2- Soluções diluídas de agregados micelares: o parâmetro de empacotamento crítico

Agregados de surfactantes podem estruturar-se como pequenas esferas, elipsóides oblato ou prolato, longos bastões, bicamadas ou vesículas. A estrutura dos agregados micelares foi discutida por Tanford⁸² e Israelachvili e colaboradores,⁶⁸ com base em argumentos termodinâmicos que favoreceriam uma determinada morfologia em

detrimento de outra. De acordo com estes pesquisadores, um parâmetro de empacotamento pode ser utilizado para prever a estrutura mais favorável para um dado agregado micelar, em situações onde as interações intermicelares possam ser negligenciadas. O parâmetro crítico de empacotamento, $\mathcal{P}$, é dado por:

$$\mathcal{P} = \mathcal{V}_{HC}/a_0l_c \quad (1.2.1)$$

onde $\mathcal{V}_{HC}$ é o volume da porção hidrofóbica do monômero, l_c é o comprimento máximo que a cadeia hidrofóbica pode assumir, e a_0 é a área ótima ocupada pela porção polar, obtida a partir do balanço das forças de interação repulsivas, entre as cabeças polares, e interações hidrofóbicas atrativas, entre as cadeias apolares.

Quando $\mathcal{V}_{HC}/a_0l_c < 1/3$, há a formação preferencial de micelas esféricas, em consequência da repulsão entre as cabeças polares, a qual favorece agregados com o maior raio de curvatura possível. Quando $1/3 < \mathcal{V}_{HC}/a_0l_c < 1/2$, agregados cilíndricos são formados. Se $1/2 < \mathcal{V}_{HC}/a_0l_c \leq 1$, há a formação de bicamadas discóticas, freqüentemente observadas no caso de moléculas anfifílicas constituídas por duas caudas polares. A Figura 1.2.3 mostra a representação esquemática de uma micela esférica.

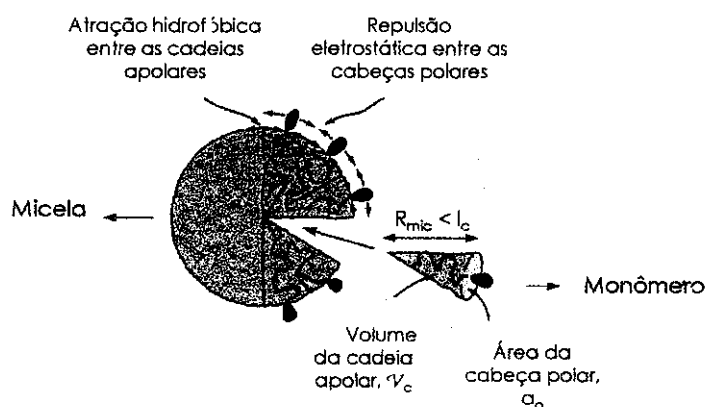


Figura 1.2.3. Representação esquemática de um agregado micelar esférico, segundo Israelachvili.^{79(a)}

Não obstante sua utilidade, algumas precauções devem ser tomadas quando da análise do parâmetro crítico de empacotamento, visto que $\mathcal{V}_{HC}$, a_0 e l_c referem-se à distâncias entre moléculas adjacentes num agregado, não sendo intrínsecos a um monômero anfifílico. Por exemplo, a_0 é fundamentalmente determinado pela repulsão

entre as cabeças polares. A repulsão eletrostática entre as cabeças polares de um surfactante iônico irá decrescer se um sal for adicionado ao sistema. No caso específico do CTAB, a adição de sal pode conduzir à conversão de micelas esféricas em micelas cilíndricas, que possuem um menor raio de curvatura.⁶⁶

1.2.3- A descrição de um agregado micelar

O primeiro modelo concreto para a descrição de uma micela é atribuído a Hartley⁸³ que, em 1936, sugeriu que uma micela fosse constituída de um core (núcleo ou região central), rodeada por uma superfície hidrofílica formada pelas porções polares das moléculas anfífilas. O modelo de Hartley tem sido corroborado, nos dias de hoje, por análises realizadas mediante utilização de técnicas modernas.

Micelas pouco excêntricas de surfactantes iônicos podem ser descritas a partir do modelo simples de Hartley, com algumas melhorias, incluídas por Stigter,⁸⁴ que as considera como sendo constituídas de três partes distintas:

(i) um núcleo apolar, onde n cadeias alquílicas do surfactante encontram-se associadas; o diâmetro do núcleo apolar depende do comprimento estendido, l_c , da cadeia alquílica; o número médio de cadeias anfífilas que constituem o core, ou número de agregação médio, N_{ag} , varia, grosseiramente, entre 50 e 100 unidades, sendo limitado pelo balanço das forças hidrofóbicas atrativas entre as cadeias apolares e da repulsão entre as porções polares do surfactante; trata-se, portanto, de um parâmetro dependente da temperatura (energia cinética), concentração de surfactante, força iônica do meio, presença de aditivos, etc.

(ii) uma camada de Stern, situada entre a superfície do núcleo e o plano de cisalhamento, a qual contém as n cabeças iônicas do surfactante micelizado e uma fração de $(1-\alpha)n$ contraíons adsorvidos (α é o grau de ionização da micela, ou seja, a fração de contraíons livres ou não adsorvidos à micela), ambos hidratados; grosseiramente, a fração de contraíons adsorvidos à superfície das micelas iônicas varia entre 0,9 e 0,4 (um valor médio de 0,75 é uma escolha razoável para tal fração); a espessura da camada de Stern pode ser considerada, com incerteza de $\pm 1 \text{ \AA}$, igual ao diâmetro da cabeça polar hidratada; o núcleo e a camada de Stern formam, juntos, a denominada micela cinética.

(iii) uma dupla camada difusa de Gouy-Chapman, onde αn contraíons, "neutralizam" a carga da micela cinética; estes contraíons estão submetidos a dois tipos de forças: as interações eletrostáticas que os atraem em direção à superfície da micela, e a agitação térmica, que tende a dispersá-los, decorrendo deste fato a denominação camada difusa;

a espessura da dupla camada difusa, que corresponde ao inverso do parâmetro κ de Debye, é determinada pela força iônica efetiva da solução, ou seja, pela concentração de íons (monômeros não micelizados do surfactante, bem como outros eletrólitos) presentes no *bulk* (além da dupla camada), bem como do potencial elétrico da micela cinética, denominado potencial de Stern, ψ_s ; é útil pensar na dupla camada difusa como numa atmosfera iônica ao redor da micela cinética, a qual pode ser afetada por qualquer movimento desta última.

O plano de cisalhamento é uma região existente entre a superfície externa da camada de Stern e a superfície interna da dupla camada difusa, na qual a viscosidade varia bruscamente. Sua localização não é bem definida. O potencial eletrocinético das micelas, denominado potencial zeta, ζ , é o potencial elétrico no plano de cisalhamento.

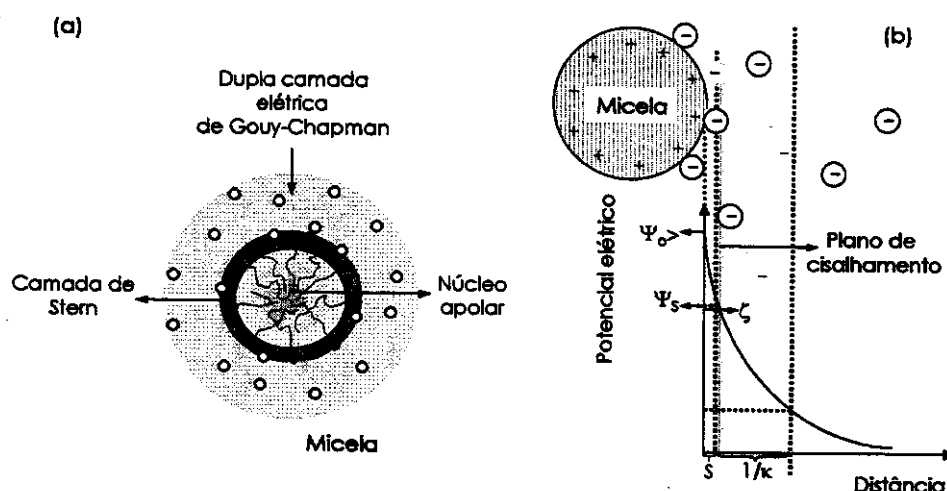


Figura 1.2.4. Representação esquemática: (a) de uma micela catiônica, onde os círculos brancos representam os contraíons, os símbolos pretos, os monômeros; as áreas contornadas, na camada de Stern, são disponíveis aos centros de contraíons; (b) da variação de potencial elétrico em função da distância da superfície de uma micela iônica, onde S é a espessura da camada de Stern, $1/\kappa$, a espessura da dupla camada elétrica, ψ_0 , ψ_s e ζ , os potenciais superficial, de Stern e zeta, respectivamente.

Foi mencionado anteriormente que, tanto os grupos polares dos monômeros, como os contraíons pertencentes à camada de Stern, encontram-se hidratados. Tal fato implica na existência de uma certa quantidade de solvente aderida à superfície da micela, a qual faz parte da unidade cinética (ou micela dinâmica). Portanto, é razoável supor que o plano de cisalhamento encontra-se um pouco mais afastado da superfície do agregado que o plano de Stern, e que o potencial ζ possua magnitude inferior ao potencial de Stern, ψ_s . Nos experimentos destinados a comprovar a teoria da dupla camada elétrica, é usual que os potenciais ψ_s e ζ sejam considerados iguais. Em se tratando de micelas iônicas altamente carregadas, Stigter⁸⁴ verificou que a superfície de cisalhamento coincide, com uma incerteza de cerca de 1 Å, com a superfície física do agregado. A Figura 1.2.4 mostra a representação esquemática de uma micela, bem como a variação de potencial elétrico em função da distância da superfície da mesma.

1.2.4- Soluções micelares concentradas: interações intermicelares e formação de mesofases líquido-cristalinas

Interações entre agregados tornam-se relevantes na descrição de sistemas mais concentrados, uma vez que também podem afetar o tamanho, a polidispersidade e o formato das micelas. Tais interações resultam de forças atrativas de van der Waals, entre os agregados dispersos num meio, e de forças repulsivas, que envolvem a sobreposição das duplas camadas elétricas dos mesmos.⁸⁵

O aumento na concentração de soluções de surfactante pode promover transições na morfologia dos agregados, principalmente se os mesmos forem constituídos de monômeros iônicos, visto que o aumento do teor de espécies iônicas remete a um decréscimo espontâneo na curvatura das micelas. A formação de agregados alongados, a partir da coalescência das micelas pouco excêntricas, presentes em soluções concentradas, poderia minimizar parcialmente as interações repulsivas intermicelares, uma vez que as superfícies dos agregados longos estariam mais afastadas umas das outras que as superfícies de esferas, para uma mesma concentração de surfactante.^{79(a),86} O crescimento das micelas excêntricas, em função do aumento da concentração de surfactante, pode ser antecipado e tornar-se bastante pronunciado, especialmente se certos tipos de íons são adicionados ao sistema. No caso do CTAB, a adição de KBr promove o rápido crescimento dos agregados cilíndricos que, quando longos o bastante, emaranham-se e o sistema torna-se viscoelástico.⁸⁷

A formação de fases líquido-cristalinas (fases intermediárias que retêm um certo ordenamento macroscópico, à semelhança do que ocorre com cristais ordinários, mas apresentam uma mobilidade relativamente elevada) pode ser verificada em soluções ainda mais concentradas. O ordenamento de agregados micelares em fases líquido-cristalinas resulta do balanço da repulsão entre os agregados desordenados e do decréscimo entrópico promovido pela formação da mesofase. Em geral, a diminuição da entropia é compensada pela minimização da energia dos sistemas, visto que há um decréscimo da repulsão, decorrente do ordenamento, e que, mesmo ordenados, os agregados ainda possuem mobilidade.^{79(k),88} Em sistemas constituídos de surfactantes iônicos, as fases líquido-cristalinas mais freqüentes são, em ordem crescente de concentração, as hexagonal e lamelar, algumas vezes aparecendo fases cúbicas em concentrações menores e/ou maiores que a da fase hexagonal.⁸⁵ A Figura 1.2.5 mostra uma representação esquemática do diagrama de fases binário do CTAB em água.⁵¹

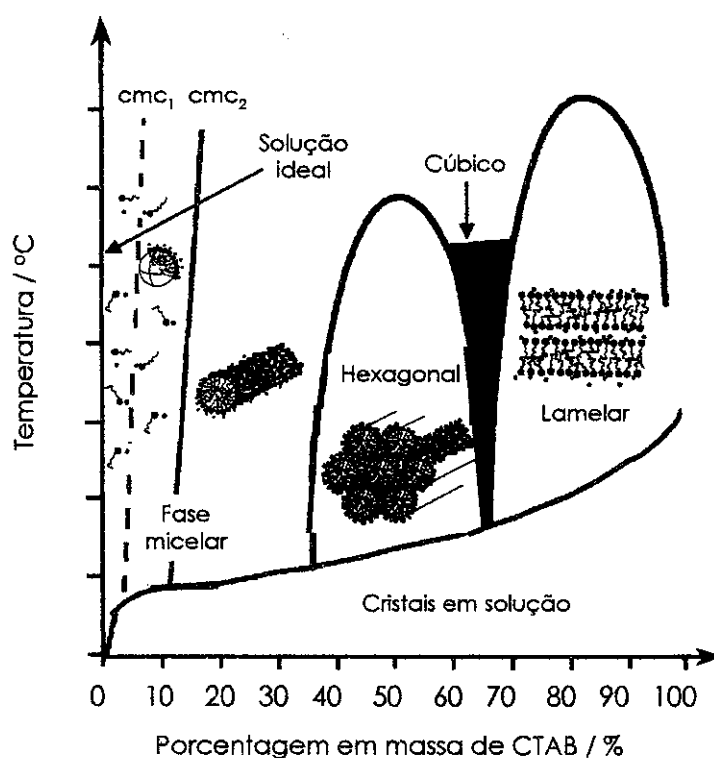


Figura 1.2.5. Representação esquemática do diagrama de fases binário do CTAB em água.⁵¹

1.3- Objetivos

Este trabalho tem como objetivos a realização de estudos físico químicos direcionados à obtenção de informações sobre as origens da formação de peneiras moleculares mesoporosas, empregando técnicas simples, tradicionalmente usadas na investigação de sistemas micelares.

Os estudos são referentes aos efeitos de ânions silicato, provenientes de cristais solúveis de silicato de tetrametilamônio (TMASi), na agregação de moléculas do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), nas transições estruturais dos agregados micelares formados por este surfactante, e nas interações intra e intermicelares.

A compreensão da físico química envolvida nas interações entre espécies inorgânicas e moléculas anfifílicas, bem como nas interações entre os agregados formados por estas últimas, em presença das primeiras, além de proporcionar esclarecimentos sobre os diversos procedimentos de obtenção de materiais mesoporosos, poderia auxiliar na elaboração de novas rotas sintéticas, bem como fornecer informações sobre as origens de fenômenos de biomineralização.

1.4- Referências e notas

- [1] 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. *Microporous Mesoporous Mater.*, **32**, 211, 1999.
- [2] Rippel, M. M. *Obtenção de nanotubos de sílica a partir de silicato de tetrametilamônio sobre arranjos supramoleculares*. Campinas, 1999, 115p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
- [3] Masson, N. C.; Pastore, H. O. Synthesis of aluminophosphate and magnesium-aluminophosphate mesostructured materials. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001/No prelo/
- [4] Alves, M. *Síntese e caracterização de mesofases Fe-M41S*. Campinas. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas/A ser defendida/
- [5] Santos, T. S. M.; Pastore, H. O. Efeito do método de preparação de aluminossilicatos mesoporosos na formação de materiais de estrutura híbrida MCM-41/ZSM-5. In: *Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 23., Poços de Caldas, 2000. Resumos. Campinas, IQ/UNICAMP, 2000. v. 1. Res. QM-099.
- [6] Thomas, J. M. The chemistry of crystalline sponges. *Nature*, **368**, 289, 1994.

- [7] Raman, N. K.; Anderson, M. T.; Brinker, C. J. Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas. *Chem. Mater.*, **8**, 1682, 1996.
- [8] (a) Behrens, P.; Stucky, G. Ordered molecular arrays as a template: A new approach to the synthesis of mesoporous materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **32**, 696, 1993. (b) Wu, J.; Gross, A. F.; Tolbert, S. H. Host-guest chemistry using an oriented mesoporous host: Alignment and isolation of a semiconducting polymer in the nanopores of an ordered silica matrix. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2374, 1999. (c) Maia, D. J.; De Paoli, M.-A.; Alves, O. L.; Zabin, A. J. G.; Neves, S. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. *Química Nova*, **23**, 2000, 204.
- [9] Pastore, H. O.; Pöe, A. J.; Ozin, G. A. Intrazeolite metal carbonyl kinetics: Substitution reactions of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in sodium zeolite Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1215, 1993.
- [10] Lowenstam, H. A.; Weiner, S., eds. *On biomineralization*. New York: Oxford University Press, 1989.
- [11] (a) Mann, S.; Burkett, S. L.; Davis, S. A.; Fowler, C. E.; Mendelson, N. H.; Sims, S. D.; Walsh, D.; Whilton, N. T. Sol-gel synthesis of organized matter. *Chem. Mater.*, **9**, 2300, 1997.
- [12] (a) Küther, J.; Seshadri, R.; Tremel, W. Crystallization of calcite spherulites around designer nuclei. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 3044, 1998. (b) Heywood, B. R.; Mann, S. Molecular construction of oriented inorganic materials. Controlled nucleation of calcite and aragonite under compressed Langmuir monolayers. *Chem. Mater.*, **6**, 311, 1994.
- [13] Vaughan, D. E. W. Molecular sieve zeolites: A historical perspective. In: Alberti, G.; Bein, T. *Comprehensive supramolecular chemistry*. UK: Elsevier, 1996, v.7, p. 397.
- [14] Davis, M. Organizing for better synthesis. *Nature*, **364**, 391, 1993.
- [15] Breck, D. *Zeolite molecular sieves*. New York: John Wiley & Sons, 1974.
- [16] Ciesla, U.; Schüth, F. Ordered mesoporous materials. *Microporous Mesoporous Mater.*, **27**, 131, 1999.
- [17] Everett, D. H. IUPAC manual of symbols and terminology, Appendix 2, Part 1, Colloid and surface chemistry. *Pure Appl. Chem.*, **31**, 578, 1972.
- [18] Pastore, H. O. *Zeólitos e peneiras moleculares*. Campinas, IQ/UNICAMP, 1997. /Material apresentado no 16º Encontro Nacional dos Estudantes de Química, Salvador, UFBA. Xerocopiado/
- [19] Corma, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem. Rev.*, **97**, 2373, 1997.
- [20] Chiola, V.; Ritsko, J. E.; Vanderpool, C. D. US Patent **3356725**, 1971.

- [21] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartulli; Beck, J. S.. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, **359**, 710, 1992.
- [22] Fyfe, C. A.; Fu, G. Structure of silicate polyanions with surfactants: A new approach to de syntheses, structure transformations, and formation mechanisms of mesostructural materials. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9709, 1995.
- [23] Huo, Q.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials. *Chem. Mater.*, **8**, 1147, 1996.
- [24] Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schüth, F.; Stucky, G. D. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays. *Chem. Mater.*, **6**, 1176, 1994.
- [25] Shephard, D. S.; Zhou, W.; Maschmeyer, T.; Matters, J. M.; Roper, C. L.; Parson, S.; Johnson, B. F. G.; Duer, M. J. Site-directed surface derivatization of MCM-41: Use of high-resolution transmission electron microscopy and molecular recognition for determining the position of functionality within mesoporous materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 2719, 1998.
- [26] Beck, J. S.; Vartulli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T-W.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834, 1992.
- [27] Chen, C-Y; Li, H-X; Davis, M. E. Studies on mesoporous materials. I. Synthesis and characterization of MCM-41. *Microporous Mater.*, **21**, 17, 1993.
- [28] Schumacher, K.; Ravikovitch, P. I.; Chesne, A. D.; Neimark, A. V.; Unger, K. K. Characterization of MCM-48 materials. *Langmuir*, **16**, 4648, 2000.
- [29] Renzo, F. D.; Testa, F.; Chen, J. D.; Cambon, H.; Galarnau, A.; Plee, D.; Fajula, F. Textural control of micelle-template mesoporous effects of co-surfactants and alkalinity. *Microporous Mesoporous Mater.*, **28**, 437, 1999.
- [30] Steel, A.; Carr, S. W.; Anderson, M.W. N-14 NMR-study of surfactant mesophases in synthesis of mesoporous silicates. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1571, 1994.
- [31] Llewellyn, P. L.; Schüth, F.; Grillet, Y.; Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Unger. Water sorption on mesoporous aluminosilicate MCM-41. *Langmuir*, **11**, 574, 1995.
- [32] Cheetham, A. K.; Mellot, C. F. In situ studies of the sol-gel synthesis of materials. *Chem. Mater.*, **9**, 2269, 1997.

- [33] Roser, S. J.; Patel, H. M.; Lovell, M. R.; Muir, J. E.; Mann, S. X-ray reflection studies on the monolayer-mediated growth of mesostructured MCM-41 silica at the air/water interface. *Chem. Commun.* 829, 1998.
- [34] Ågren, P.; Lindén, M.; Rosenholm, J. B.; Schwarzenbacher, R.; Kriechbaum, M.; Amenitsch, H.; Laggner, P.; Blanchard, F.; Schüth, F. Kinetics of cosurfactant-surfactant-silicate phase behavior. 1. Short chain alcohols. *J. Chem. Phys. B*, **103**, 5943, 1999.
- [35] Göltner, C. G.; Antonietti, M. Mesoporous materials by templating of liquid crystalline phases. *Adv. Mater.*, **9**, 431, 1997.
- [36] Chen, C-Y; Burkett, S.; Li, H-X; Davis, M. E. Studies on mesoporous materials. II. Synthesis mechanism of MCM-41. *Microporous Mater.*, **21**, 17, 1993.
- [37] 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*, **267**, 1138, 1995.
- [38] Galameau, 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 Interface Sci.*, **201**, 105, 1998.
- [39] Regev, O. Nucleation events during the synthesis of mesoporous materials using liquid crystalline templating. *Langmuir*, **12**, 4940, 1996.
- [40] Liu, J.; Kim, A. Y.; Virden, J. W.; Bunker, B. C. Effect of colloidal particles on the formation of ordered mesoporous materials. *Langmuir*, **11**, 689, 1995.
- [41] Yang, S. M.; Yang, H.; Coombs, N.; Sokolov, I.; Kresge, C. T.; Ozin, G. A. Morphokinetics growth of mesoporous silica curved shapes. *Adv. Mater.*, **11**, 52, 1999.
- [42] Yada, M.; Hiyoshi, H.; Ohe, K.; Machida, M.; Kijima, T. Synthesis of aluminum-based surfactant mesophases morphologically controlled through a layer to hexagonal transition. *Inorg. Chem.*, **26**, 305, 1999.
- [43] Tolbert, S. H.; Firouzi, A.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F. Magnetic field alignment of ordered silicate-surfactant composites and mesoporous silica. *Science*, **278**, 264, 1997.
- [44] Denoyel, R.; Rey, E. S. Solubilization in confined surfactant mesophases. *Langmuir*, **14**, 7321, 1998.
- [45] Ma, Y.; Tong, W.; Zhou, H.; Suib, S. L. A review of zeolite-like porous materials. *Microporous Mesoporous Mater.*, **37**, 243, 2000.

- [46] Vaudry, F.; Khodabandeh, S.; Davis, M. E. Synthesis of pure alumina mesoporous materials. *Chem. Mater.*, **8**, 1451, 1996.
- [47] Yi, G-R; Yang, S.-M. Microstructures of porous silica prepared in aqueous and nonaqueous emulsion templates. *Chem. Mater.*, **11**, 2322, 1999.
- [48] Stacy, A. J.; Ollivier, P. J.; Mallouk, T. E. Ordered mesoporous polymers of tunable pore size from colloidal silica templates. *Science*, **283**, 865, 1999.
- [49] Zhao, D.; Yang, P.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Multiphase assembly of mesoporous – macroporous membranes. *Chem. Mater.*, **11**, 1174, 1999.
- [50] Qi, L.; Ma, J.; Cheng, H.; Zhao, Z. Micrometer-sized mesoporous silica spheres grown under static conditions. *Chem. Mater.*, **10**, 1623, 1998.
- [51] Ruggles, J. L.; Holt, S. A.; Reynolds, P. A.; White, J. W. Synthesis of silica films at the air/water interface: Effect of template chain length and ionic strength. *Langmuir*, **16**, 4613, 2000.
- [52] Raimondi, M. E.; Seddon, J. M. Liquid crystal templating of porous materials. *Liquid Crystals.*, **26**, 305, 1999.
- [53] Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. *Science*, **267**, 865, 1995.
- [54] Yada, M.; Machida, M.; Kijima, T. Synthesis and deorganization of an aluminium-based dodecyl sulfate mesophase with a hexagonal structure. *Chem. Commun.*, 1996, 769.
- [55] Archbald, D. D.; Mann, S. Template mineralization of self-assembled anisotropic lipid microstructures. *Nature*, **364**, 430, 1993.
- [56] (a) Davis, S. A.; Burkett, S. L.; Mendelson, N. H.; Mann, N. H. Bacterial templating of ordered macrostructures in silica and silica-surfactant mesophases. *Nature*, **364**, 430, 1993.
- [57] Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: A comparison of physical properties. *Chem. Mater.*, **8**, 2068, 1996.
- [58] Attard, G. S.; Glyde, J. C.; Göltner, C. G. Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica. *Nature*, **378**, 366, 1995.
- [59] Anderson, M. T.; Martin, J. E.; Odinek, J. G.; Newcomer, P. P. Surfactant-templated silica mesophases formed in water:cosolvent mixtures. *Chem. Mater.*, **10**, 311, 1998.

- [60] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Kennedy, G. J.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Schramm, S. E. Molecular or supramolecular templating: Defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous molecular sieves. *Chem. Mater.*, **6**, 1816, 1994.
- [61] Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D. I.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Frouzi, A.; Janicke, B. F.; Chmelka, B. F. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. *Science*, **261**, 1299, 1993.
- [62] Zhang, J.; Luz, Z.; Goldfarb, D. EPR studies of the formation mechanism of the mesoporous materials MCM-41 and MCM-50. *J. Phys. Chem.*, **101**, 7087, 1997.
- [63] Cai, Q.; Lin, W-Y; Xiao, F-S; Pang, W-Q; Chen, X-H; Zou, B-San. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. *Microporous Mesoporous Mater.*, **32**, 1, 1999.
- [64] Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D. I.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Frouzi, A.; Janicke, B. F.; Chmelka, B. F.. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. *Science*, **261**, 1299, 1993.
- [65] Frouzi, A.; Atef, F.; Oertli, A. G.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F. Alkaline lyotropic silicate-surfactant liquid crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3596, 1997.
- [66] Gamboa, C.; Sepúlveda, L. High viscosities of cationic and anionic micellar solutions in the presence of added salts. *J. Colloid Interface Sci.*, **113**, 566, 1986.
- [67] Nagarajan, R.; Shah, K. M.; Hammond, S. Viscosimetric detection of sphere to cylinder transition and polydispersity in aqueous micellar solutions. *Colloids Surf.*, **4**, 147, 1982.
- [68] Israelachvili, J.; Mitchel, J.; Ninham, B. W.. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **72**, 1525, 1976.
- [69] Göltner, C. G.; Antonietti, M. Mesoporous materials by templating of liquid crystalline phases. *Adv. Mater.*, **9**, 431, 1997.
- [70] Chen, C-Y; Burkett, S.; Li, H-X; Davis, M. E. Studies on mesoporous materials. II. Synthesis mechanism of MCM-41. *Microporous Mater.*, **21**, 17, 1993.
- [71] Frouzi, 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*, **267**, 1138, 1995.
- [72] Galameau, 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 Interface Sci.*, **201**, 105, 1998.

- [73] Liu, J.; Kim, A. Y.; Virden, J. W.; Bunker, B. C. Effect of colloidal particles on the formation of ordered mesoporous materials. *Langmuir*, **11**, 689, 1995.
- [74] Lee, Y. S.; Surjadi, D.; Rathman, J. F. Effects of aluminate and silicate on the structure of quaternary ammonium surfactant aggregates. *Langmuir*, **12**, 6202, 1996.
- [75] Zana, R.; Frasch, J.; Soulard, M.; Lebeau, B.; Patarin, J.. Fluorescence probing investigations of the mechanism of formation of organized mesoporous silica. *Langmuir*, **15**, 2603, 1999.
- [76] Haris, R. H.; Knight, C. T. Silicon-29 NMR studies of aqueous silicate solutions. Part II. Isotopic enrichment. *J. Mol. Struct.*, **69**, 95, 1980.
- [77] Vold, M. J.; Vold, R. D. *Colloid chemistry. The Science of large molecules, small particles and surfaces*. New York: Chapman & Hall/London: Reinhold Publishing, 1964, p.62-81.
- [78] Hunter, R. J. *Introduction to modern colloid science*. Oxford: Oxford University Press, 1992, p. 12-15.
- [79] Sobre coloides de associação, podem ser consultadas as referências:
- (a) Israelachvili, J. N. *Intermolecular and surface forces*. London: Academic Press, 1989.
- (b) Dickinson, E. *An introduction to food colloids*. Oxford: Oxford Science Press, 1992, p. 51-78.
- (c) Anacker, E. W. Micelle formation of cationic surfactants in aqueous media. In: Jungermann, E. *Cationic surfactants*. New York: Marcel Dekker, 1970, p. 253-262. (Surfactant science series, v.4)
- (d) Desnoyers, J. E.; Perron, G.; Roux, A. H. Thermodynamic methods. In: Zana, R. *Surfactant solutions: New methods of investigation*. New York: Marcel Dekker, 1987, p. 209-239. (Surfactant science series, v.22)
- (e) Nagarajan, R.; Ruckenstein, E. Aggregation of Amphiphiles as micelles or vesicles in aqueous media. *J. Colloid Interface Sci.*, **201**, 105, 1998.
- (f) Tanford, C.: *The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes*. New York: John Wiley & Sons, 1979.
- (g) *Ibidem* ref. [67]
- (h) Philippoff, W. II. Colloidal and polyelectrolytes. The micelles and swollen micelle on soap micelles. *Faraday Soc. Discuss.*, **11**, 96, 1951.
- (i) Nagarajan, R.; Ruckenstein, E. Theory of surfactant self-assembly: a predictive molecular thermodynamic approach. *Langmuir*, **7**, 2934, 1991.

- (j) Mukerjee, P. The size distribution of small and large micelles: a multiple equilibrium analysis. *J. Phys. Chem.*, **76**, 565, 1972.
- (k) Evans, D. F.; Wennesström, H. *The colloidal domain. Where physics, chemistry, biology, and technology meet*. New York: VCH Publisher, 1994, Cap. 1, 4, 10.
- (l) Shaw, D. J. *Introduction to colloid & surface chemistry*. Great Britain: Butterworth Heinemann, 4th ed., 1991.
- (m) Hunter, R. J. *Zeta potential in colloid science. Principles and applications*. London: Academic Press, 1988.
- (n) Myers, D. *Surfaces, interfaces and colloids. Principles and applications*. New York: Wiley-VCH, 1999, p. 21-37.
- [80] Aniansson, G. E. A. Dynamics and structure of micelles and other amphiphile structures. *J. Phys. Chem.*, **78**, 2469, 1974.
- [81] Chaimovich, H.; Aleixo, R. M. V.; Cuccovia, I. M.; Zanette, D.; Quina, F. H. In: Mittal, K. L.; Fendler, E. J. *Solution behaviour of surfactants – Theoretical and applied aspects*. New York: Plenum Press, 1982, v.2, p. 949.
- [82] Tanford, C.. Theory of micelles formation in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, **78**, 2469, 1974.
- [83] Hartley, G. S. *Aqueous solutions of paraffin-chain salts*. Paris: Hermann et cie, 1936
- [84] Stigter, D. On the adsorption of counterions at the surface of detergent micelles. *J. Phys. Chem.*, **68**, 3603, 1964.
- [85] Langevin, D. Structure and dynamic properties of surfactants systems. In: Bonneviot, L.; Béland, F.; Danumah, C.; Giasson, S.; Kaliaguine. *Mesoporous molecular sieves*. Amsterdam: Elsevier, 1998, p. 129 (Studies in surface science and catalysis series, v.117).
- [86] Porter, G.; Poggi, Y.; Appell, J.; Maret, G. Large micelles in concentrated solutions. The second critical micellar concentration. *J. Phys. Chem.*, **88**, 5713, 1984.
- [87] 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*, **5**, 1225, 1989.
- [88] (a) Gelbart, W. M.; Ben-Shaul, A.; McMullen, W. E.; Masters, A. Micellar growth due interaggregate interactions. *J. Phys. Chem.*, **88**, 861, 1984. (b) McMullen, W. E.; Gelbart, W. M. Isotropic-nematic transition in micellized solutions. *J. Chem. Phys.*, **82**, 5616, 1985.

II - EXPERIMENTAL

II.1 - Materiais

- Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB)

O brometo de cetiltrimetilamônio, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, com pureza nominal superior a 99% (Alfa Aesar), foi utilizado como recebido. Uma confirmação da elevada pureza deste reagente foi fornecida por sua cmc_1 ($1,05 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, a 27°C), que se encontra dentro da faixa de valores relatada na literatura ($0,90 - 1,15 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, a 25°C),^{1,2,3,4,5} para tal surfactante com alto grau de pureza. A preocupação com a qualidade do CTAB advém do fato de que a presença de impurezas (especialmente aquelas relativas a surfactantes similares com comprimento de cadeia diferente) pode alterar de maneira significativa valores de outros parâmetros, além da cmc_1 , relevantes na caracterização de soluções de surfactantes. Espectros de absorção e emissão na região do ultravioleta-visível revelaram a inexistência de impurezas absorventes ou luminescentes nas soluções de CTAB.

- Sal hidratado de silicato de tetrametilamônio (TMA Si)

O preparo do sal hidratado de silicato de tetrametilamônio teve como base o procedimento descrito por Ray e Plaisted⁶, que remete, segundo os autores, a cristais puros de ânions silicato cúbicos, ou octâmeros cúbicos, $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ (Figura II.1). Tais ânions são pertencentes ao sal com fórmula $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_x[\text{Si}_8\text{O}_{20}].y\text{H}_2\text{O}$, onde x é aproximadamente igual a 8 e y pode variar de 36⁶ a 69.^{7,8}

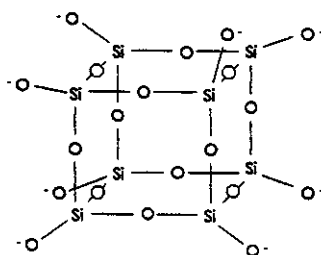


Figura II.1. Representação esquemática de um ânion silicato cúbico, $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$, pertencente ao complexo $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_8[\text{Si}_8\text{O}_{20}].y\text{H}_2\text{O}$.

A síntese dos sais TMA 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, 99,99%, $d = 1,0 \text{ g.mL}^{-1}$) 25% em massa (Alfa Aesar), feitas na

referida ordem, as quais foram mantidas sob agitação mecânica, a 90 °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 SiO₂:1,0 TMAOH:11,3 H₂O. A cristalização do sal foi conduzida em duas etapas: na primeira, as soluções resultantes foram mantidas à temperatura ambiente, no escuro, por cerca de 12 h; na segunda, a aproximadamente 8 °C, numa geladeira de uso doméstico, por 24 h. Os cristais isolados, após lavagem com acetona e éter etílico (ambos de grau analítico), foram secos ao ar. Quando necessária, a recristalização dos mesmos foi feita por dissolução na menor quantidade possível de água quente.

Os coeficientes x e y , bem como a massa molar dos sais $[(CH_3)_4N]_x[Si_6O_{20}]_y \cdot yH_2O$ preparados foram estimados por intermédio de curvas de perda de massa em função da temperatura. As curvas foram obtidas pelo aquecimento de amostras representativas dos cristais, desde a temperatura ambiente até 1000 °C, a 20 °C.min⁻¹, sob atmosfera de argônio, numa balança termogravimétrica de alta resolução TA 5100, módulo TGA 2950 (TA Instruments). As razões molares TMA:Si dos sais de TMA Si usados neste trabalho, variaram de 1,25 a 1,28 ($10,00 \leq x \leq 10,24$), o conteúdo de água de hidratação, y , de 30 a 45 e as massas molares de 2030,13 a 2112,82 g. mol⁻¹.

A Figura II.2 mostra um exemplo do tipo de curvas de perda de massa em função da temperatura obtidas para os cristais de TMA Si sintetizados. As perdas de massa ocorridas abaixo de 120 °C foram atribuídas à água de hidratação, enquanto que as perdas verificadas acima desta temperatura, atribuídas à decomposição do cátion tetrametilamônio.

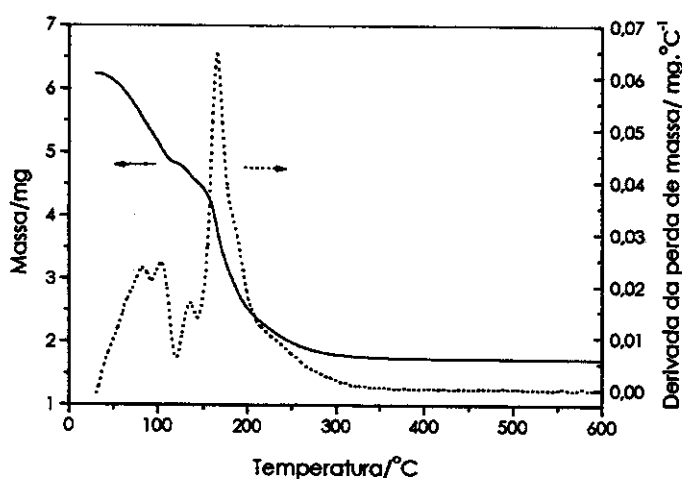


Figura II.2. Exemplo do tipo de curvas de perda de massa em função da temperatura dos sais de TMA Si sintetizados neste trabalho.

- Metassilicato de sódio (NaSi)

Os experimentos que empregaram metassilicato de sódio como fonte de ânions silicato foram realizados a partir de um sal comercial (Vetec), com fórmula mínima $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, massa molar de $212,14 \text{ g.mol}^{-1}$ e composição, determinada por espectroscopia de absorção atômica, de 25,90% 26,59% e 47,26% em massa de SiO_2 , Na_2O e H_2O , respectivamente. O NaSi foi usado como recebido.

- Soluções aquosas de ânions silicato

As soluções aquosas de silicato, feitas com água destilada ou deionizada, foram utilizadas, no máximo, após 48 h de seu preparo. Apesar das controvérsias existentes em relação ao tempo necessário para que soluções de silicato atinjam o equilíbrio^{9,10,11}, medidas de condutividade de soluções de TMA Si não revelaram alterações significativas no comportamento das mesmas durante este período. Ademais, nas concentrações relativamente baixas aqui empregadas, há teores pouco significativos de espécies poliédricas de silicato, tais como hexâmeros prismáticos e octâmeros cúbicos, as quais, juntamente com a sílica coloidal, são as principais responsáveis pelos longos períodos requeridos para que soluções de TMA Si atinjam o equilíbrio.¹¹ Neste trabalho, as concentrações de silicato são expressas em termos do teor molar de silício.

- Soluções aquosas de CTAB

As soluções aquosas de CTAB foram preparadas em balões volumétricos, aos quais eram adicionados a massa de surfactante desejada e por volta de 1/3 do volume de água (destilada ou deionizada, conforme o caso) necessário para completar o balão. As misturas (coloração branca), homogeneizadas mediante agitação manual suave dos balões, eram submetidas a um aquecimento brando até a total solubilização do CTAB, dando origem às denominadas pré-soluções de CTAB (incoloras). Após atingir a temperatura ambiente, o balões eram completos com água, adicionada lentamente, a fim de evitar o surgimento de bolhas.

- Soluções aquosas de CTAB/TMA Si

Estas soluções foram obtidas de maneira análoga às soluções aquosas de CTAB, com a diferença de que as pré-soluções de CTAB eram primeiro diluídas com cerca de 15 mL de água, o volume desejado da solução estoque de TMA Si adicionado, sempre sob agitação manual suave, e o restante do balão completo com água.

- Pireno (Py) e Benzofenona (Bp)

O pireno e a benzofenona foram usados, respectivamente, como par sonda luminescente/supressor, nos experimentos de supressão de fluorescência, a partir dos quais foi estimado o número de agregação de micelas de CTAB, em presença e ausência de TMASt. Provenientes da Aldrich, ambos foram purificados por sublimação.

As Figuras II.3 e II.4 apresentam, respectivamente, os espectros de absorção das soluções estoque de pireno e benzofenona, e o espectro de emissão da solução estoque de pireno.

- Etanol

O etanol (Merck) foi utilizado como recebido, para preparar as soluções estoque de pireno e benzofenona, após a constatação, por espectroscopias de absorção e emissão no UV-vis, da inexistência de impurezas luminescentes.

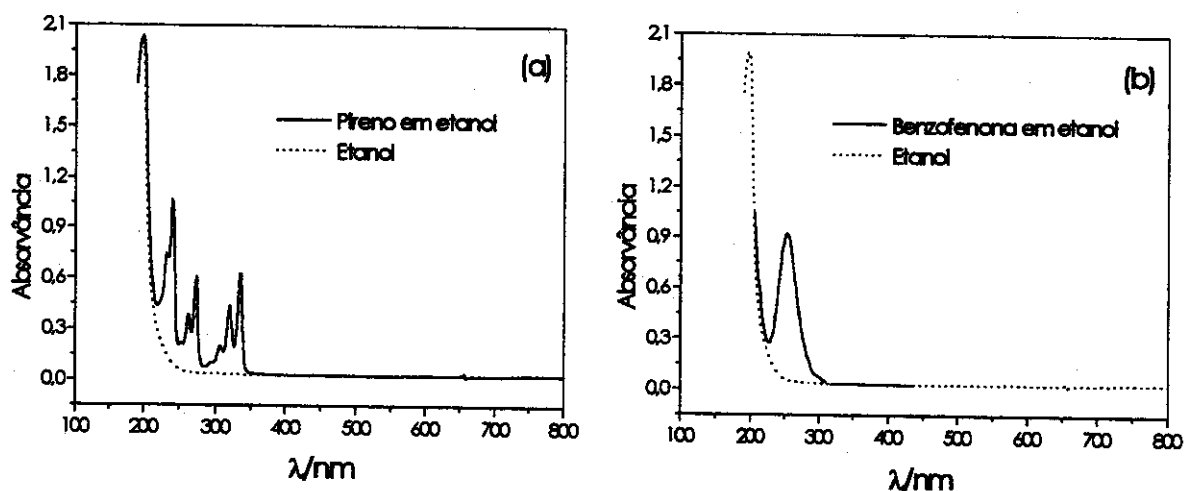


Figura II.3. Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível das soluções estoque de (a) pireno e (b) benzofenona, em etanol, empregadas neste trabalho.

- Outros reagentes

Outros reagentes de grau analítico, a saber: SDS (99%, Alfa Aesar), NaCl (Vetec), NaBr (Ecibra), NaNO₃ (Merck), Na₂SO₄ (Cinética Química), TMABr (Lancaster Synthesis) e NaF (Merck), foram utilizados como recebidos dos fabricantes.

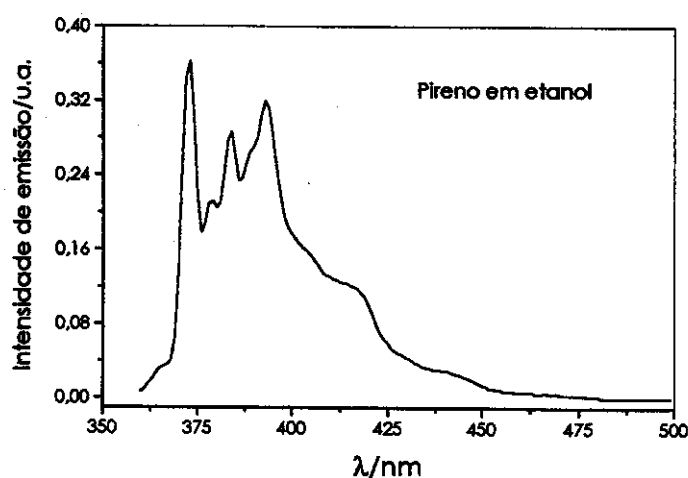


Figura II.4. Espectro de emissão da solução estoque de pireno em etanol.

II.2- Métodos

II.2.1- Caracterização de soluções aquosas de TMA Si por espectrometria de ressonância magnética nuclear de silício-29 (RMN ^{29}Si)

As espécies de silicato presentes em soluções aquosas de TMA Si a $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ em silício, foram determinadas, à temperatura ambiente, por RMN ^{29}Si . Este valor de concentração é idêntico ao das soluções estoque de TMA Si usadas nos experimentos que requisitaram ânions silicato provenientes deste sal.

Os espectros foram obtidos num espectrômetro Bruker AC 300 P, operando a 59,62 MHz, com sonda de 10 mm, pulsos de 90° (duração de 14, 4 μs), intervalo entre pulsos de 60 s e tempo de aquisição de 0,5 s. A sequência de pulsos citada resulta em espectros quantitativos, com respeito aos núcleos de ^{29}Si em diferentes ambientes. Os deslocamentos químicos são relativos ao $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (tetrametilsilano, TMS). A quantificação das espécies foi feita por integração manual das áreas dos picos constituintes do espectro.

II.2.2- Medidas de pH

Valores de pH de soluções de TMA Si e soluções de CTAB/TMA Si foram utilizados na estimativa do grau de ionização das espécies de silicato, bem como da força iônica do meio, parâmetros estes de fundamental importância para a análise dos resultados obtidos neste trabalho.

As medidas de pH foram realizadas a 27,00 °C, sob agitação mecânica, adotando a técnica da titulação por diluição de uma solução concentrada.⁶ As leituras de pH foram feitas após 3 min da adição de cada incremento de titulante. No caso das medidas de pH de soluções aquosas de TMA Si, soluções concentradas deste sal foram diluídas com água deionizada. As variações de pH referentes ao sistemas CTAB/TMA Si foram avaliadas de duas maneiras distintas: na primeira delas, uma solução concentrada de CTAB/TMA Si foi diluída com respeito ao TMA Si, mantendo fixa a concentração de CTAB; na segunda, uma solução concentrada de CTAB/TMA Si foi diluída em relação ao CTAB, mantendo constante o teor de silício. Os experimentos foram feitos, no mínimo, em triplicata de amostras.

Um pHmetro Analyser 300 e um eletrodo de membrana de vidro com sistema de referência interna Ag/AgCl/KCl 3 mol.L⁻¹ 2A09 E (Analyser), previamente calibrado com soluções tampão a pH 7,01 e 12,00, foram usados nas determinações de pH.

II.2.3- Medidas de condutividade

Curvas de condutividade específica, K , em função da concentração de CTAB, obtidas em ausência e em presença de TMA Si, foram utilizadas na avaliação dos efeitos do silicato na agregação dos monômeros do surfactante, na estimativa do grau de ionização, α , das micelas, bem como na determinação da concentração micelar crítica, cmc_1 . Os efeitos promovidos por outros eletrólitos (TMA Br, TMA OH, NaBr, NaCl, NaNO₃, NaF) nos parâmetros acima citados, também foram investigados, numa tentativa de melhor compreender aqueles produzidos pelo TMA Si.

No preparo das soluções foi empregada água deionizada com condutividade específica sempre inferior a 0,65 $\mu S.cm^{-1}$, produzida no momento do uso por um sistema da família Milli-Q (Millipore).

As curvas de K versus concentração de CTAB foram obtidas mediante diluição¹² de soluções concentradas de CTAB/água ou CTAB/TMA Si com, respectivamente, água deionizada ou solução aquosa de TMA Si, de modo a manter fixa a concentração de TMA Si. O procedimento contrário, ou seja, o aumento da concentração de soluções diluídas, também foi testado, remetendo a resultados semelhantes aos obtidos com o procedimento adotado. As concentrações de CTAB variaram de $0,20 \times 10^{-3}$ a $2,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ e as de TMA Si, de $0,14 \times 10^{-3}$ a $3,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ em silício.

Uma cela termostatzada a 27,00 °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. As medidas foram feitas com um condutivímetro automático Micronal B330 e uma cela de condutividade Ingold, com constante nominal de $0,998 \text{ cm}^{-1}$. Periodicamente, a constante da cela era calibrada com uma solução de KCl $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ ($K = 1,1408 \text{ mS.cm}^{-1}$, a 25°C),¹³ preparada a partir do sal previamente seco em estufa, a 120°C , por 2h. Os experimentos foram feitos, no mínimo, em triplicata de amostras.

A cmc_1 do CTAB, em ausência e presença de TMA Si, foi estimada a partir determinação de ponto de inflexão aparente, dado pela intersecção entre as duas porções lineares das curvas de K versus $[\text{CTAB}]$. Os valores de α foram estimados a partir de métodos que empregam os valores das inclinações das duas porções lineares das curvas de K versus $[\text{CTAB}]$.

Outros experimentos envolvendo medidas de condutividade específica foram: a verificação do efeito da diluição em sistemas CTAB/TMA Si, mantendo fixas as razões molares CTAB:Si; a obtenção de curvas K em função da concentração de silício, para soluções aquosas de TMA Si, as quais foram utilizadas na análise de alguns dos resultados obtidos neste trabalho.

II.2.4- Medidas de viscosidade

Medidas de viscosidade relativa foram obtidas, inicialmente, com o objetivo de avaliar a influência exercida por ânions silicato na transição morfológica de micelas de CTAB, bem como no crescimento dos agregados micelares tipo bastonete. Tendo sido constatada a ocorrência de efeitos eletroviscosos, as medidas de viscosidade também foram úteis na determinação do desempenho do silicato na minimização dos mesmos, bem como na estimativa do potencial zeta das micelas de CTAB, em ausência e presença de TMA Si.

O efeito dos ânions silicato na transição de forma das micelas de CTAB foi investigado a partir de curvas de viscosidade relativa, η_{rel} , em função da concentração de surfactante ($0,00$ a $0,36 \text{ mol.L}^{-1}$ ou $0,00$ a $14,00 \text{ g.dL}^{-1}$), em presença de teores crescentes de silício ($0,00$ a $0,060 \text{ mol.L}^{-1}$). A influência do TMA Si no crescimento de agregados tipo bastonete, contidos numa solução de CTAB a $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$ ($12,00 \text{ g.dL}^{-1}$), foi verificada por medidas η_{rel} , em função da concentração de silício ($0,00$ a $0,060 \text{ mol.L}^{-1}$). Viscosidades relativas de soluções com concentrações acima de $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$ em CTAB, em presença de TMA Si, não puderam ser medidas com o viscosímetro empregado neste trabalho, uma vez que as mesmas apresentam comportamento viscoelástico.

A ocorrência de efeitos eletroviscosos foi detectada por intermédio de experimentos nos quais a viscosidade relativa de soluções com concentração fixa de CTAB (0,00 a 9,00 g.dL⁻¹), foi medida em função da concentração de TMA Si (0,00 a 0,060 mol.L⁻¹ em silício). Experimentos desta natureza também foram realizados com outros eletrólitos que não o TMA Si (NaSi, NaBr, TMA Br, TMA OH, NaCl, Na₂SO₄), a fim de obter maiores informações a respeito da atuação do silicato na minimização dos efeitos eletroviscosos.

As viscosidades relativas das soluções aquosas isotrópicas de CTAB e CTAB/TMA Si foram obtidas a 27,00 °C, por intermédio de um viscosímetro de Höppler tipo *falling ball*, equipado com camisa para termostatização (Haake Medingen GMBH), empregando dois tipos de esferas de vidro, com densidade, $\rho_e = 2,224 \text{ g.cm}^3$: esfera 1, com diâmetro $d_{e1} = 15,803 \text{ mm}$ e massa $m_{e1} = 4,5953 \text{ g}$ (para soluções menos viscosas); esfera 2, com $d_{e2} = 15,635 \text{ mm}$ e $m_{e2} = 4,4501 \text{ g}$ (para soluções mais viscosas).

O princípio de funcionamento de viscosímetros tipo *falling ball*,¹⁴ é baseado na lei de Stokes, que relaciona a viscosidade de um fluido Newtoniano, à velocidade de queda de uma esfera imersa no mesmo. A velocidade constante e muito baixa, v , de queda de uma esfera, com raio R_e e densidade ρ_e , imersa num fluido de extensão infinita, com densidade ρ e viscosidade η , é proporcional a R^2 e à diferença entre as densidades da esfera e do fluido ($\rho_e - \rho$), e inversamente proporcional a viscosidade do fluido:

$$v = (2/9) (\rho_e - \rho) g R^2 (1/\eta) \text{ ou } \eta = (2/9) (\rho_e - \rho) g R^2 (1/v) \quad (\text{II.1})$$

onde g é a constante gravitacional. Um viscosímetro de Höppler tipo *falling ball* é mostrado na Figura II.5.

O instrumento permite obter viscosidades dinâmicas (ou absolutas) de fluidos Newtonianos por intermédio da determinação do tempo de queda de esferas de vidro ou aço (com densidades conhecidas com exatidão e centro de gravidade conhecidos com precisão), através de uma coluna do fluido (com densidade conhecida com exatidão) confinada num tubo de vidro (com dimensões conhecidas com exatidão). O tubo é inclinado em 10° com respeito à vertical, para assegurar a excentricidade e, desta forma, garantir a uniformidade na velocidade de queda da esfera. As medidas de tempo de queda, t , da esfera são feitas entre as duas marcas, M_1 e M_2 (Figura II.5) e requerem cerca de 40 mL de amostra.

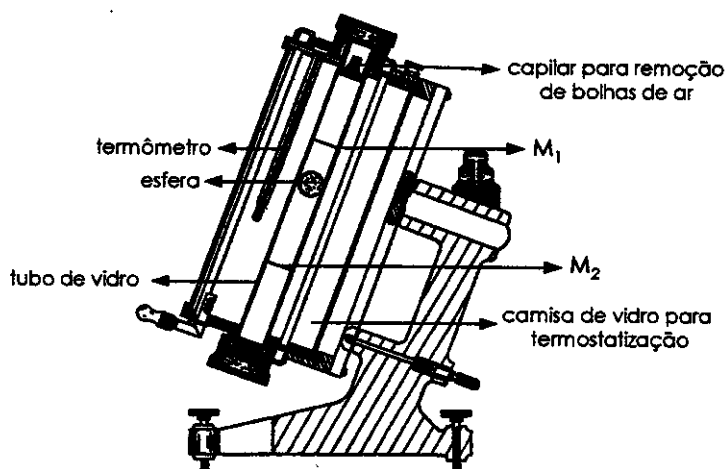


Figura II.5. Viscosímetro de Höppler tipo *falling ball*.

O viscosímetro Höppler foi periodicamente calibrado com soluções aquosas de sacarose a 30% e 40% em massa, cujas viscosidades dinâmicas são iguais a 3,187 e 6,167 cP a 20 °C,¹⁵ respectivamente, empregando a relação abaixo para a determinação das constantes K das esferas 1 e 2:

$$\eta = t (\rho_e - \rho) K \quad (\text{II.2})$$

onde η e ρ são, respectivamente, a viscosidade dinâmica e a densidade da solução de sacarose e t , o tempo de queda das esferas.

As viscosidades relativas, η_{rel} , foram calculadas aplicando a expressão:

$$\eta_{rel} = (t/t_s) (\rho/\rho_s) \quad (\text{II.3})$$

onde t e t_s são, respectivamente, os tempos de queda da esfera na solução micelar e no solvente (água ou soluções aquosas de silicato); ρ e ρ_s são, respectivamente, as densidades da solução micelar e do solvente. As medidas de densidade foram feitas com um densímetro DMA 35 Anton Paar (exatidão de 0,001 g.mL⁻¹).

O comportamento viscoelástico de soluções concentradas de CTAB (acima de 0,33 mol.L⁻¹ ou 12,00 g.dL⁻¹) em presença de TMASi foi constatado pela determinação de valores distintos de viscosidade dinâmica empregando as esferas 1 e 2, as quais produzem diferentes gradientes de taxas de cisalhamento.

Todos os experimentos foram feitos em duplicata de amostras e, no mínimo, em quintuplicata de medidas.

II.2.5- Medidas estáticas de supressão de luminescência de uma sonda em ambiente micelar

Medidas estáticas de supressão de luminescência do pireno, uma sonda hidrofóbica, pela benzofenona, um supressor também hidrofóbico, foram utilizadas em estimativas do número de agregação, N_{ag} , de micelas de CTAB, em ausência e presença de TMA Si.

O efeito do silicato no N_{ag} das micelas de CTAB foi avallado por meio de dois experimentos distintos: o primeiro tratou da influência de um teor fixo de TMA Si ($1,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em silício) no N_{ag} de soluções de CTAB com concentrações crescentes ($1,25 \times 10^{-3}$ a $6,86 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$); o segundo, do efeito da concentração de silicato (0,00 a $1,57 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ em silício) no N_{ag} de micelas presentes numa solução de CTAB a $6,86 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

As estimativas de N_{ag} foram feitas de acordo com a metodologia proposta por Turro e Yekta,¹⁶ que supõe que, quando um sonda luminescente P e um supressor Q encontram-se incorporados a uma solução com uma concentração bem definida de micelas $[M]$, a sonda só será capaz de emitir radiação se estiver ocupando uma micela que não contenha o supressor. Ou seja, o estado excitado P^* da sonda é completamente desativado se a mesma estiver numa micela contendo pelo menos uma molécula de supressor. Os autores assumem que a ocupação das micelas pelas moléculas da sonda e do supressor segue a estatística de Poisson. Desta forma, a medida da razão I/I^0 entre as intensidades de radiação emitidas em presença e ausência de supressor é dada pela expressão:

$$(I/I^0) = e^{-([Q]/[M])} \quad (II.4)$$

válida somente nos casos onde o processo de supressão ocorre mais rápido que o processo de desativação do estado excitado da sonda em ausência de interferentes. $[M]$ pode ser relacionada à concentração macroscópica de surfactante, $[S]$, e ao número de agregação médio, N_{ag} , como segue:

$$[M] = ([S] - [m])/N_{ag} \quad (II.5)$$

onde a concentração de monômeros, $[m]$, em equilíbrio com os agregados micelares pode ser representada pela cmc_1 do surfactante. A combinação das equações II.4 e II.5 resulta na relação:

$$\ln(I^0/I) = \frac{N_{ag}}{([S] - cmc_1)} [Q] \quad (II.6)$$

a partir da qual N_{ag} é facilmente obtido pela inclinação de curvas de $\ln(I^0/I)$ em função da concentração $[Q]$ de supressor, desde que a cmc_1 do surfactante seja conhecida.

A introdução do pireno nas soluções foi feita com base no procedimento descrito por Infelta e Grätzel.¹⁷ Uma alíquota da solução estoque de pireno em etanol era transferida para um erlenmeyer e o solvente evaporado, sob fluxo de nitrogênio, para que um filme fino de pireno fosse formado. Na sequência, a solução de CTAB (preparada com água destilada) era adicionada ao frasco, o qual permanecia, sob a agitação de 180 rpm produzida por um shaker, a 27,0 °C, por cerca de 12 h, a fim de que a sonda fosse incorporada às micelas. As soluções assim obtidas continham cerca de $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ em pireno, sob a forma de moléculas isoladas (monômeros). Ao irradiar amostras de CTAB diluídas, contendo o triplo deste valor de concentração pireno, as moléculas da sonda apresentaram-se tanto como monômeros quanto como exímeros. Teores crescentes de benzofenona ($0,0$ a $7,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) foram incorporados às soluções de CTAB, contendo o pireno, de maneira similar.

As concentrações de pireno e benzofenona presentes nas amostras foram determinadas a partir de espectros de absorção das mesmas, fazendo uso dos coeficientes de extinção molar, ϵ , do pireno ($\epsilon_{py} = 55000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ a 338 nm)¹⁸ e da benzofenona ($\epsilon_{bp} = 18600 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ a 255 nm)¹⁹ em soluções aquosas de CTAB. Os espectros de absorção foram obtidos em um espectrofotômetro UV-vis 8453 (Hewlett Packard).

As medidas de emissão de fluorescência das soluções, não deaeradas, foram feitas em um espectrofluorímetro SPF-500 (AMINCO), usando uma cela de quartzo de dupla face, com caminho ótico de 1 cm (Hellma). Os comprimentos de onda de excitação e emissão utilizados na obtenção dos espectros de emissão foram, respectivamente, de 337 e 374 nm, e a resolução, igual a 2,5 nm. O tamanho dos passos de excitação e emissão foi de 1,00 e 0,5 nm, respectivamente, e os incrementos, de 1 nm.

As intensidade de emissão das bandas a 374 nm (transição vibrônica 0-0 do pireno), em ausência e presença da benzofenona foram utilizadas na estimativa dos valores de N_{ag} (equação II.6).

Todas as medidas foram feitas, no mínimo, em triplicata de amostras, a 27 °C, com o auxílio de um banho para termostatização (Quimis). A vidraria usada nos experimentos foi tratada com solução sulfonítrica, por cerca de 2 h, sendo posteriormente enxaguada com abundante quantidade de água destilada.

II.2.6- Medidas de espalhamento de luz dinâmico (DLS)

As medidas de espalhamento de luz dinâmico foram empregadas para avaliar o efeito do TMA Si na difusividade coletiva de micelas de CTAB, visando obter informações acerca das interações internicelares.

Os sistemas analisados foram soluções isotrópicas aquosas de CTAB/TMA Si, onde a concentração de CTAB foi mantida fixa em $6,86 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ($2,50 \text{ g.dL}^{-1}$) e os teores de TMA Si variados de 0 a $1,6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ em silício. As medidas foram feitas no dia do preparo das soluções, a 27,00 °C, em duplicata de amostras e de medidas.

A influência exercida pelo NaBr (um eletrólito com o mesmo contração do CTAB, cujo teor variou de 0,0 a $4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) na difusividade das micelas de CTAB presentes em soluções a $6,86 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ também foi avaliada. Os resultados, comparados aos obtidos com o TMA Si, foram úteis para melhor compreender a dinâmica micelar em presença deste último.

Uma série de procedimentos foi adotada para a remoção de poeira das amostras, visto que medidas de espalhamento de luz são extremamente sensíveis a este interferente. As celas de vidro cilíndricas usadas nas medidas foram limpas com solução sulfonítrica, água destilada e, por fim, enxaguadas continuamente, por cerca de 30 min, com acetona destilada e esguichada por uma fonte. As soluções foram filtradas diretamente nas celas, empregando membranas hidrofílicas com porosidade de $0,22 \mu\text{m}$ (Millipore), e centrifugadas por 30 min a 4000 rpm.

A irradiação das amostras foi feita com um feixe de luz a 632,8 nm, produzido por um laser de He-Ne (SP127-30), com potência de 15 mW. O sistema de detecção consistiu de uma fotomultiplicadora BI 9863 (Brookhaven), acoplada a um goniômetro BI 200M (Brookhaven). As funções de autocorrelação da intensidade de luz espalhada, $G_2(\tau)$, foram obtidas, em tempo real, por intermédio de um correlador BI9000AT (Brookhaven).

Considerando as flutuações na intensidade de luz espalhada, $I(t)$, em função do tempo, $G_2(\tau)$ é dada por:²⁰

$$G_2(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} I(t) I(t + \tau) dt \quad (II.7)$$

onde $2T$ representa o período de tempo durante o qual são feitas as medidas de $I(t)$ e τ , ou *delay time*, o período de tempo decorrido entre cada valor medido de $I(t)$, o qual é muito pequeno se comparado aos tempos das flutuações em I . No caso de um experimento homódino (onde somente a radiação espalhada atinge o detector), realizado com suspensões diluídas, $G_2(\tau)$ pode ser relacionada à função de autocorrelação do campo elétrico da radiação espalhada, $g_1(\tau)$, da seguinte forma:

$$G_2(\tau) = A[1 + f |g_1(\tau)|^2] \quad (II.8)$$

Na equação II.8, conhecida como relação de Siegert, A denota o valor da linha de base da função de autocorrelação, sendo igual ao quadrado da intensidade média de luz espalhada, $\langle I(t) \rangle^2$, e $f \leq 1$ é o fator espacial de coerência, determinado pela resolução angular do detector.

Em casos de polidispersidade, frequentemente observada em sistemas constituídos de micelas iônicas em presença de eletrólitos, as funções de autocorrelação do campo elétrico, $g_1(\tau)$, podem ser representadas por transformadas de Laplace da distribuição de taxas de relaxação, $G(\Gamma)$:

$$g_1(\tau) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) e^{-\Gamma \tau} d\Gamma \quad (II.9)$$

onde Γ é a taxa de relaxação. Este tipo de representação pode ser interpretado como uma combinação linear contínua de contribuições de movimentos distintos, cada qual com seu próprio coeficiente $G(\Gamma)$. Os coeficientes de difusão translacional D são relacionados às taxas de relaxação como segue:

$$\Gamma = Dq^2 \quad (II.10)$$

onde q , o módulo do vetor espalhamento, é dado por:

$$q = (4\pi n/\lambda_0) \sin(\theta/2) \quad (II.11)$$

e n , o índice de refração da suspensão. Para os sistemas micelares analisados, foram obtidos valores de n iguais a 1,33. Foi utilizado um refratômetro de Abbe (Carl Zeiss), adaptado para realizar as medidas a 632,8 nm.

Neste trabalho, as distribuições das taxas de relaxação, $G(I)$, foram determinadas pela inversão das transformadas de Laplace, que foi feita por intermédio do algoritmo de amostragem multi-exponencial desenvolvido por Provencher,^{21,22} sob forma de um programa computacional denominado CONTIN.²²

Todos os experimentos de DLS, bem como o tratamento dos dados, foram realizados no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular (LINDIM), do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob os cuidados da Profa. Nádia Pesce da Silveira.

II.2.7- Caracterização de precipitados obtidos

Quando do preparo das soluções de CTAB/TMASi/água para a realização dos experimentos anteriormente descritos, em alguns casos foi observada a precipitação de um material branco e pouco denso, o qual foi caracterizado por difração de raios-X. Um difratômetro XRD 6000 (Shimadzu), operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15405 \text{ nm}$), gerada em 40 kV e 30 mA, e fendas de 0,5°, 0,5° e 0,3 mm para entrada, espalhamento e saída, respectivamente, foi empregado na obtenção dos difratogramas. A velocidade de varredura foi de $2^\circ/\text{min}^{-1}$.

II.3- Referências e notas

- [1] Sepúlveda, L.; Cortés, J. Ionization degrees and critical micelle concentrations of hexadecyltrimethylammonium and tetradecyltrimethylammonium micelles with different counterions. *J. Phys. Chem.*, **89**, 5322, 1985.
- [2] Okuda, H.; Imae, T.; Ikeda, S. The adsorption of cetyltrimethylammonium bromide on aqueous surfaces of sodium bromide solution. *Colloids Surf.*, **27**, 187, 1987.
- [3] Gerakis, A. M.; Koupparis, M. A. Physicochemical studies of cetyltrimethylammonium bromide micellar system using a bromide selective electrode. *Talanta*, **41**, 765, 1994.
- [4] Gamboa, C.; Ríos, H.; Sepúlveda, L. Effect of the nature of counterions on sphere-to-rod transition in cetyltrimethylammonium micelles. *J. Phys. Chem.*, **93**, 5540, 1989.
- [5] Cifuentes, A.; Bernal, J. L.; Díez-Masa, J. C. Determination of critical micelle concentration values using capillary electrophoresis instrumentation. *Anal. Chem.*, **69**, 4271, 1997.

- [6] Ray, N. H.; Plaisted, R. J. The constitution of aqueous silicate solutions. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 475, 1983.
- [7] Hoebbel, D.; Wierk, W. Die Konstitution des Tetramethylammoniumsilicats der Zusammensetzung $1,0\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}\cdot 1,0\text{SiO}_2\cdot 8,0-8,3\text{H}_2\text{O}$. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **384**, 43, 1971.
- [8] Wiebcke, M.; Grube, M.; Koller, H.; Engelhardt, G.; Felsche, J. Structural links between zeolite-type and clathrate hydrate-type materials: redetermination of the crystal structure of $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_8[\text{Si}_8\text{O}_{20}]\cdot 65\text{H}_2\text{O}$ by single-crystal X-ray diffraction and variable-temperature MAS NMR spectroscopy. *Microporous Mater.*, **2**, 55, 1993.
- [9] Glasser, L. S. D.; Lachowski, E. E. Silicate Species in Solution. Part 1. Experimental Observations. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **3**, 393., 1980
- [10] Lagerström, G. Equilibrium studies of polyanions. III. Silicate ions in NaClO_4 medium. *Acta Chem. Scand.*, **13**, 722, 1954.
- [11] Kinrade, S. D.; Knight, C. T. G.; Pole, D. L.; Syvitski, R. T. Silicon-29 NMR Studies of Tetraalkylammonium Silicate Solutions. 2. Polymerization Kinetics. *Inorg. Chem.*, **37**, 4278, 1998.
- [12] Evans, H. C. Alkyl sulphates. Part I. Critical micelle concentrations of sodium salts. *J. Chem. Soc.*, 579, 1956.
- [13] Lide, D. R. (ed.). *CRC Handbook of chemistry and physics*. New York: CRC Press, 1997-1998, p. 5-91.
- [14] Van Wazer, J. R.; Lyons, J. W.; Kim, K. Y.; Colwell, R. E. *Viscosity and flow measurements: a laboratory handbook of reology*. New York: Interscience Publishers, 1961, p. 271.
- [15] Dean, J. A. (ed.). *Lange's handbook of chemistry*. New York: Mc Graw-Hill, 1985, section 10 – table 10-32.
- [16] Turro, N.; Yekta, A. Luminescent probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5951, 1978.
- [17] Infelta, P. P.; Grätzel, M. Statistics of solubilized distribution and its application to the pyrene fluorescence in micellar systems. A concise kinetic model. *J. Chem. Phys.*, **70**, 179, 1979.
- [18] Atik, S. S.; Nam, M.; Singer, L. A. Transiente studies on intramicellar eximer formation. A useful probe of the host micelle. *Chem. Phys. Lett.*, **75**, 190, 1979.
- [19] Vasilescu, M.; Angelescu, D. Interactions of globular proteins with surfactants studied with fluorescence probe methods *Langmuir*, **15**, 2635, 1999.
- [20] Introduções à técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS), bem como à aparelhagem e tratamento de dados empregados em experimentos de DLS, podem ser obtidas nas seguintes referências:

- (a) Berne, B. J.; Pecora, R., *Dynamic light scattering*, John Wiley & Sons, New York, 1976.
- (b) Ford Jr., N. C. Light scattering apparatus. In: Pecora, R. *Dynamic Light scattering: applications of photon correlation spectroscopy*. New York: Plenum Press, 1985, p. 7.
- (c) Schätzel, K. Single-photon correlation techniques. In: Brown, W. *Dynamic Light scattering. The method and some applications*. Oxford: Clarendon Press, 1993, p. 76.
- (d) Štěpánek, P. Data analysis in dynamic light scattering. In: Brown, W. *Dynamic Light scattering. The method and some applications*. Oxford: Clarendon Press, 1993, p. 177.
- (e) Sedlák, M. What can be seen by static and dynamic light scattering in polyelectrolyte solutions and mixtures? *Langmuir*, 15, 4045, 1999.
- (f) Vanhoudt, J.; Clauwaert, J. Experimental comparison of fiber receivers and a pinhole receiver for dynamic and static light scattering. *Langmuir*, 15, 44, 1999.
- [21] Provencher, S. W. An eigenfunction expansion method for the analysis of exponential decay curves. *J. Chem. Phys.*, 64, 2772, 1976.
- [22] Provencher, S. W. CONTIN - A general-purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral-equations. *Comput. Phys. Commun.*, 27, 229, 1982.

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados obtidos, bem como a discussão referente aos mesmos, foi dividida em cinco seções, de acordo com os objetivos propostos. A primeira trata da determinação e quantificação das espécies de silicato presentes numa solução aquosa de TMA₄Si, sendo auxiliar no tratamento dos dados apresentados nas demais seções. A segunda está relacionada ao efeito dos ânions silicato na formação de micelas de CTAB. A terceira diz respeito à influência do silicato na transição morfológica dos agregados do referido surfactante. A quarta versa sobre as alterações provocadas pelo silicato nas interações eletrostáticas intermicelares do CTAB. A quinta, relaciona os resultados apresentados nas demais seções aos estágios iniciais de formação das peneiras moleculares mesoporosas M41S.

III.1- Caracterização de soluções aquosas de silicato de tetrametilamônio

A estrutura cristalina do silicato de tetrametilamônio, estabelecida por difração de raios X, revela que, no estado sólido, o TMA₄Si é constituído de uma única espécie de ânion, os octâmeros cúbicos, [Si₈O₂₀]⁻⁸.^{1,2}

Em solução aquosa, no entanto, sais de TMA₄Si dão origem a sistemas complexos, onde um número considerável de espécies, com vários graus de polimerização e ionização, relacionam-se por meio de equilíbrios dinâmicos, governados por parâmetros químicos convencionais, tais como pH, concentração de sílica, temperatura, força iônica e natureza dos cátions presentes.³ Por isto, a análise de soluções aquosas de silicatos constitui uma tarefa bastante complicada. A grande maioria dos estudos com este propósito diz respeito às soluções concentradas ([Si] ≥ 1 mol.L⁻¹), visto que o estudo de soluções diluídas apresenta limitações experimentais.⁴

Neste trabalho, a caracterização de soluções estoque de TMA₄Si (0,200 mol.L⁻¹ em silício), quanto aos graus de polimerização e ionização das espécies de silicato, foi feita a partir de espectros quantitativos de RMN ²⁹Si e medidas de pH. Um modelo teórico foi usado na obtenção das constantes de ionização ácida dos grupos silanol de cada uma das espécies. Não foi possível determinar a composição de soluções mais diluídas, em ausência e presença de CTAB, tais como as que efetivamente foram empregadas nos experimentos, em decorrência de limitações experimentais, discutidas adiante. Por este motivo, a composição destas últimas teve de ser estimada com base em conjecturas, cuja validade e abrangência serão avaliadas no decorrer do texto.

Além de importantes por fornecerem informações acerca do sistema investigado, noções sobre a constituição das soluções aquosas de TMA^{Si} foram essenciais nas estimativas de força iônica, empregadas na análise de alguns resultados.

III.1.1- Determinação e quantificação das espécies de silicato quanto ao grau de polimerização

O tempo de vida das diferentes espécies de silicato numa solução aquosa é curto demais se comparado à escala de tempo de uma separação química. Por outro lado, é longo o suficiente em relação à escala de tempo na qual ocorre o fenômeno de ressonância magnética nuclear de silício-29 (RMN ²⁹Si).⁴ Portanto, a espectroscopia de RMN ²⁹Si é capaz de revelar a constituição destas soluções, desconsiderando o grau de ionização das espécies, sendo uma das técnicas mais adequadas e empregadas com este propósito.^{4,5,6,7,8,9} Todavia, a baixa abundância natural do silício-29 (4,7%)⁴, faz com que cada núcleo de silício quimicamente distinguível produza um único sinal, não sendo possível visualizar qualquer efeito de acoplamento, o que torna a atribuição das ressonâncias objeto de muita especulação.⁴

A espectroscopia de RMN ²⁹Si foi usada para determinar e quantificar as espécies de silicato presentes em soluções aquosas de TMA^{Si} a 0,20 mol.L⁻¹ em silício, cuja concentração, como mencionado anteriormente, é igual à das soluções estoque empregadas no preparo dos sistemas CTAB/TMA^{Si}/água estudados por viscosimetria e espalhamento de luz dinâmico.

Em virtude das pequenas diferenças nos ambientes magnéticos, os núcleos de ²⁹Si nas várias espécies de silicato dão origem à ressonâncias em distintos deslocamentos químicos. Tais deslocamentos são majoritariamente influenciados pela conectividade (número átomos de silício vizinhos) dos núcleos de ²⁹Si em questão e, em menor extensão, pelos comprimentos e ângulos das ligações Si—O.¹⁰

Um espectro representativo de RMN ²⁹Si das soluções de TMA^{Si} 0,20 mol.L⁻¹ em silício é mostrado na Figura III.1.1. Apesar razão sinal/ruído desfavorável para as espécies presentes em menores concentrações, podem ser reconhecidos pelo menos oito diferentes ambientes químicos nos quais os núcleos de ²⁹Si encontram-se distribuídos. A notação Q, frequentemente usada para representar a conectividade, refere-se a um átomo de silício tetraédrico ligado a quatro átomos de oxigênio. O superescrito indica o número de outras unidades Q ligadas ao tetraedro de silício em questão. Nos símbolos ao lado das notações Q, os círculos vermelhos e pretos representam, respectivamente, os núcleos de ²⁹Si

envolvidos e não envolvidos em cada uma das ressonâncias. Os traços que unem dois círculos denotam ligações Si – O – Si.

O espectro revela que as soluções de TMA₄Si investigadas são predominantemente constituídas de monossilicatos (Q^0) e dissilicatos (Q^1), havendo teores inferiores a 5% de trimeros e tetrâmeros lineares (Q^1 e Q^2), trimeros e tetrâmeros cíclicos (Q^2), e de espécies poliedricas simétricas, como os hexâmeros prismáticos (Q^3_6) e octâmeros cúbicos (Q^3_8). Quanto aos octâmeros cúbicos, há indícios de sua presença, porém em concentrações não mensuráveis. A distribuição e natureza das espécies é similar à observada em soluções de silicato de metais alcalinos.^{4,5,7,8} No entanto, soluções mais concentradas de TMA₄Si ($[Si] \geq 1 \text{ mol.L}^{-1}$) apresentam teores significativamente mais elevados de espécies Q^3_8 e Q^3_6 ,^{6,9,10} como ilustra o espectro de RMN ^{29}Si de uma solução de TMA₄Si a $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em sílicio, mostrado na Figura III.1.2.¹¹ A diluição justifica a presença de teores baixos de espécies Q^3_6 e Q^3_8 nas soluções de TMA₄Si a $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ em sílicio, visto que favorece a despolimerização de espécies com maior conectividade.^{4,5}

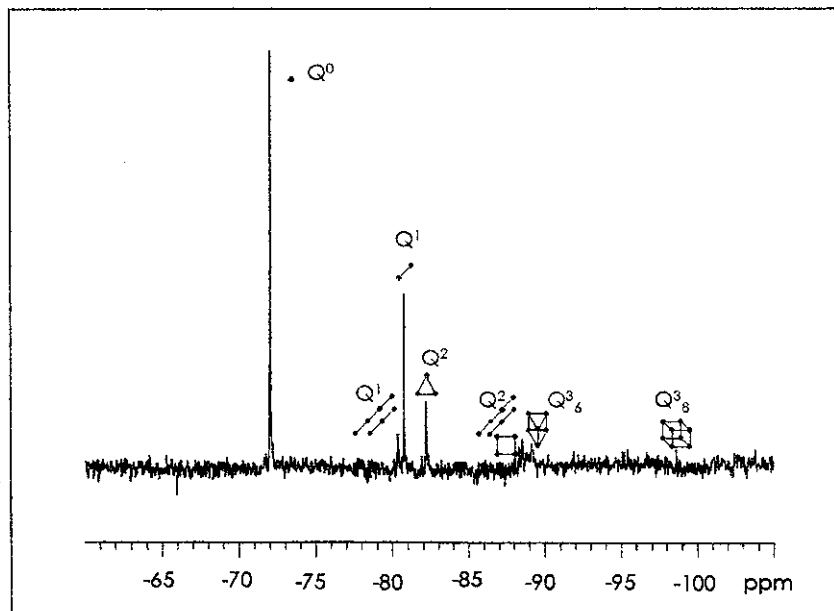


Figura III.1.1. Espectro de RMN ^{29}Si de uma solução de TMA₄Si a $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ em sílicio.

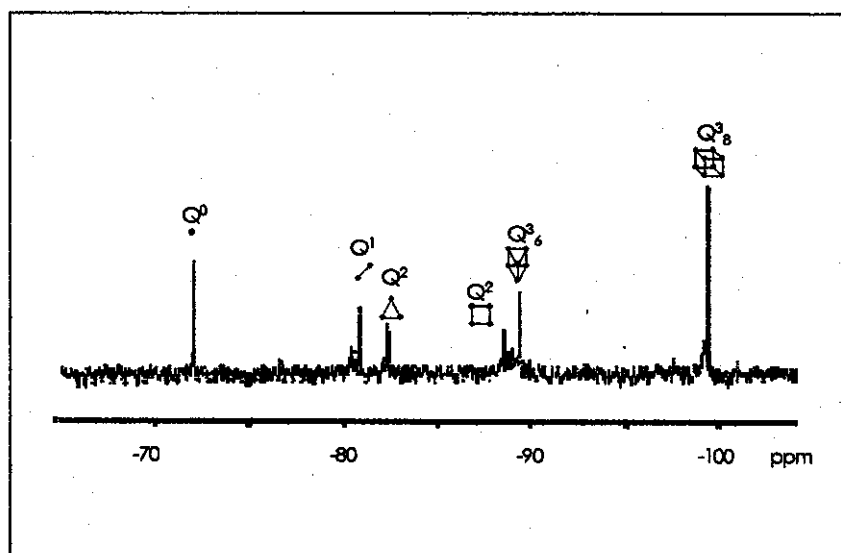


Figura III.1.2. Espectro de RMN ^{29}Si de uma solução de TMA Si ($\text{TMA/Si} = 1$) a $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em silício, obtido em nosso grupo de pesquisa, por Pastore e colaboradores.¹¹

A atribuição das ressonâncias teve como base o detalhado estudo sobre a composição de soluções de silicato de tetraalquilamônios a 1 mol.L^{-1} em silício, realizado por Hendricks *et al.*¹⁰ A Tabela III.1.1 lista as designações das ressonâncias observadas neste trabalho, bem como seus respectivos valores de deslocamentos químicos, δ . Os valores de δ obtidos neste trabalho são concordantes com os relatados pelos referidos autores.

A integração dos picos de espectros similares ao mostrado na Figura II.1.1 permitiu estabelecer as porcentagem molares médias dos núcleos de ^{29}Si presentes sob os diferentes graus de polimerização. A normalização com respeito ao número de átomos de silício de cada espécie tornou possível a determinação da composição aproximada para a solução de TMA Si a $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$, a qual é mostrada na Tabela III.1.1.

Tabela III.1.1. Espécies de silicato, desconsiderando o grau de ionização, presentes numa solução de TMA Si a $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ em silício, determinadas por RMN ^{29}Si

Espécie de silicato	Fórmula	Conectividade (Notação Q) ^a	δ^b/ppm	% molar em silício ^c	% molar em espécie ^d
Monossilicato	$[\text{SiO}_n(\text{OH})_{(4-n)}]^{-n}$	$Q^0 \bullet$	-72	47	73
Dissilicato	$[\text{Si}_2\text{O}_{(1+n)}(\text{OH})_{(6-n)}]^{-n}$	$Q^1 \text{---}$	-80,7	17	13
Trímero linear	$[\text{Si}_3\text{O}_{(2+n)}(\text{OH})_{(8-n)}]^{-n}$	$Q^1 \text{---}$	-80,3 (Q^1)	3	4
		$Q^2 \text{---}$	-88,8 (Q^2)	8	
Trímero cíclico	$[\text{Si}_3\text{O}_{(3+n)}\text{H}_{(6-n)}]^{-n}$	$Q^2 \triangle$	-82,2	8	4
Tetrâmero linear	$[\text{Si}_4\text{O}_{(3+n)}(\text{OH})_{(10-n)}]^{-n}$	$Q^1 \text{---}$	-80,3 (Q^1)	2	3
		$Q^2 \text{---}$	-88,5 (Q^2)	6	
Tetrâmero cíclico	$[\text{Si}_4\text{O}_{(4+n)}(\text{OH})_{(8-n)}]^{-n}$	$Q^2 \square$	-88,2	3	1
Hexâmero prismático	$[\text{Si}_6\text{O}_{(7+n)}(\text{OH})_{(6-n)}]^{-n}$	$Q^3 \text{---}$	-89,2	6	2
Octâmero cúbico	$[\text{Si}_8\text{O}_{(12+n)}(\text{OH})_{(8-n)}]^{-n}$	$Q^4 \text{---}$	-98,5	— ^e	—

^a ver texto; ^b deslocamentos químicos, com respeito ao TMS, atribuídos de acordo com a referência 10;

^c calculado pela integração manual dos picos dos espectros; ^d obtidos pela normalização com respeito ao número de átomos de silício de cada espécie; ^e há evidências da presença de octâmeros cúbicos, mas a baixa razão sinal/ ruído tornaria por demais especulativa a determinação do teor desta espécie.

A análise de soluções mais diluídas de TMA Si ($0,4 \times 10^{-3}$ a $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ em silício), em ausência e presença de CTAB, tais como as que efetivamente foram empregadas nos demais experimentos, esbarrou na limitação, inerente à técnica, que diz respeito à relativa insensibilidade do RMN ^{29}Si no exame de soluções com concentrações de silício muito abaixo de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, decorrente da baixa abundância natural do silício-29. Uma

alternativa para contornar esta limitação seria utilizar sais de TMA Si enriquecidos com o isótopo ^{29}Si . De fato, a maioria dos trabalhos referentes à determinação da composição de soluções de silicato emprega técnica de enriquecimento com ^{29}Si . Neste trabalho, a composição das soluções mais diluídas teve de ser estimada, visto que a análise das mesmas, partindo de amostras não enriquecidas em ^{29}Si , conduziu a espectros com baixa relação sinal/ruído. Ademais, não foi encontrado, na literatura, nenhum estudo de caracterização de soluções diluídas de TMA Si que pudesse ser aqui aproveitado.

A estimativa da composição das soluções diluídas de TMA Si, em presença e ausência de CTAB, foi fundamentada em duas conjecturas: a primeira assumiu que a composição das soluções preparadas pela diluição da solução estoque seria igual à desta última; a segunda, que a presença de moléculas ou agregados micelares de CTAB não promoveria alterações significativas na distribuição das espécies de silicato em solução, abaixo de uma certa concentração limite de silício. Estas conjecturas resultaram de um meio-termo entre observações experimentais e informações, obtidas na literatura, sobre o comportamento de soluções concentradas de TMA Si, em ausência e presença de CTAB. Apesar da fragilidade de ambas, a ser ressaltada na sequência, tais conjecturas foram adotadas na falta de melhores opções.

A diluição de soluções de silicato, como já mencionado, favorece a despolimerização de espécies com maiores conectividades. Em soluções de silicato de sódio com teores de silício inferiores a $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, como as presentes em muitos dos casos aqui expostos, as espécies apresentam-se majoritariamente sob a forma de monossilicatos, $[\text{SiO}_n(\text{OH})_{(4-n)}]^{-n,5}$. Sendo assim, a primeira conjectura implica numa fonte de erros, por considerar a presença de espécies com maior conectividade em soluções diluídas de TMA Si, as quais deveriam conter apenas monossilicatos. Todavia, o fato de haver notável predominância de monossilicatos (73%) nas soluções estoque, garante que o erro decorrente da adoção desta conjectura não seja por demais significativo.

A suposição da presença de espécies com maior grau de polimerização (tetrâmeros cíclicos e hexâmeros prismáticos), ainda que em pequenas quantidades, ajudaria, por outro lado, a justificar a observação da precipitação (a ser descrita e analisada posteriormente) de peneiras moleculares M41S, a partir de certas concentrações de silício. Isto porque na interface surfactante-silicato, onde a polimerização do silicato é favorecida, os teores das espécies com maior conectividade devem ser mais altos que os de mono e dissilicatos, uma vez que os primeiros, por serem ácidos mais fortes que os últimos,^{3,12} apresentam-se mais desprotonados nas condições de pH aqui impostas ($10,2 \leq$

pH $\leq$ 11,0) e, portanto, mais suscetíveis à interações com as moléculas e agregados micelares de CTAB.

De fato, Stucky e colaboradores¹³ constataram, por intermédio de experimentos de RMN ^{29}Si , a ocorrência de interações preferenciais entre agregados micelares de CTAB e espécies Q^3 , Q^3_2 , atribuídas à elevada carga negativa apresentada por estas espécies em meio básico. As espécies com menor grau de polimerização (monossilicatos, dissilicatos e trímeros cíclicos), por possuírem maiores esferas de hidratação (maior hidrofilicidade), seriam menos propensas à interações com os cátions CTA^+ .

A Figura III.1.3, obtida em nosso grupo de pesquisa,¹¹ mostra a comparação do espectro de RMN ^{29}Si de uma solução de TMASi , a $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em silício, com o do sobrenadante resultante da adição desta solução a uma suspensão de CTAB (33% em massa, razão molar $\text{CTA}^+/\text{Si} = 1,0$), ratificando que interações entre CTAB e TMASi dão-se preferencialmente com as espécies de silicato de maior conectividade (Q^3 e Q^3_2) em detrimento das espécies menos polimerizadas.

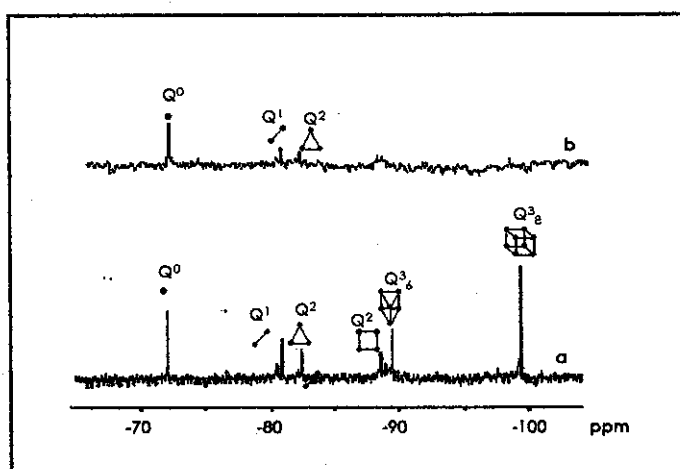


Figura III.1.3. Espectros de RMN ^{29}Si (a) solução de TMASi a $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em silício e (b) sobrenadante resultante da mistura da referida solução de TMASi com uma suspensão de CTAB a 33% em massa (razão molar $\text{CTA}^+/\text{Si} = 1,0$). Extraídos da referência 11.

A segunda conjectura tem sua fragilidade justamente refletida na observação de precipitação das MCM-41. Este fato sugere que as micelas de CTAB, mesmo não interagindo especificamente com os mono e dissilicatos, devam exercer uma influência

significativa em sua condensação, possivelmente por permitir uma maior aproximação entre eles, mediante pré concentração dos mesmos na região interfacial.

Medidas de pH de soluções de TMA Si em função da concentração de silício, em ausência e presença de CTAB a $2,50 \text{ g.dL}^{-1}$ ($6,86 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) sugerem que o CTAB possa estar exercendo influência no comportamento das espécies de silicato, conforme ilustra a Figura III.1.4.

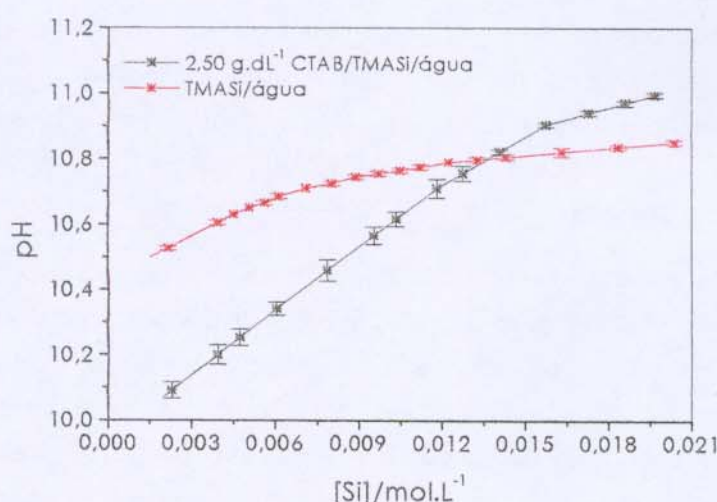
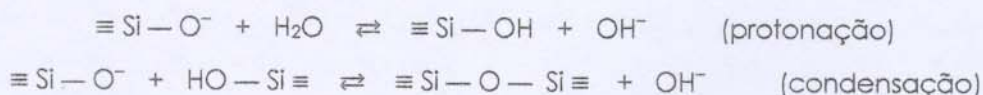


Figura III.1.4. Variação do pH de soluções de TMA Si, em função da concentração de TMA Si, expressa em termos do teor de silício, determinada em ausência e presença de CTAB a $2,50 \text{ g.dL}^{-1}$ ($6,86 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). As barra de erro são médias de replicatas de experimentos.

Em ambos os casos, ausência e presença de CTAB, é verificado um aumento de pH com o aumento do teor de silício, o qual decorre tanto da protonação quanto da condensação dos ânions silicato, uma vez que estes dois processos resultam em liberação de íons hidróxido.



É nítido que, na faixa de $0,002$ a $0,014 \text{ mol.L}^{-1}$ em silício, o pH das soluções contendo CTAB é menor que o medido em ausência do surfactante, o que sugere a existência de uma maior quantidade de espécies de silicato desprotonadas e com menor grau de

polimerização em presença do surfactante. O fato de haver uma maior quantidade de espécies desprotonadas e menos polimerizadas explica o porquê da taxa de aumento do pH com o aumento do teor de silício ser mais pronunciada em presença do surfactante. O pH das soluções em presença de CTAB só supera o observado em ausência do mesmo a partir de $0,014 \text{ mol.L}^{-1}$ em silício. Atingido este valor de concentração, taxa de aumento de pH em presença do surfactante sofre um declínio e, em concentrações de silício de cerca de $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$, a precipitação das MCM-41 é verificada.

Estes resultados, de uma certa forma, validam a primeira conjectura, especialmente no caso das soluções de TMA Si mais concentradas, por mostrarem que, provavelmente, a composição das mesmas, em presença de CTAB, seja mais próxima da estimada para a solução de TMA Si a $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ em silício, do que da de uma solução em que haja exclusivamente monossilicatos.

A extensão do efeito do surfactante na condensação dos mono e dissilicatos, em função da concentração de silício, poderia ter sido avaliada por RMN ^{29}Si , desde que as amostras fossem enriquecidas com ^{29}Si . Contudo, na ausência deste tipo de análise, pareceu-nos mais razoável do que especular, assumir que o efeito do surfactante na condensação dos mono e dissilicatos só seria relevante, a partir de valores de concentração de silício imediatamente inferiores àquele no qual a precipitação das MCM-41 é verificada, em presença de $2,50 \text{ g.dL}^{-1}$ do surfactante ($0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ em silício). A Figura III.1.4 fornece um indicativo de que o pH das soluções de TMA Si em presença de CTAB a $2,50 \text{ g.dL}^{-1}$ só adquire valores superiores aos apresentados pelas soluções de TMA Si em água (indicando a possibilidade da ocorrência de condensação) acima de $0,014 \text{ mol.L}^{-1}$ em silício.

III.1.2- Determinação e quantificação das espécies de silicato quanto ao grau de ionização

A determinação e quantificação das espécies de silicato quanto ao grau de ionização teve como ponto de partida o estudo dos equilíbrios de ionização de cada uma das espécies de silicato (cujas porcentagens molares foram consideradas iguais às estimadas para a solução estoque de TMA Si), presentes em soluções de CTAB/TMA Si/água (0 a $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ em silício e $6,86 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ em CTAB), levando em consideração o pH das mesmas.

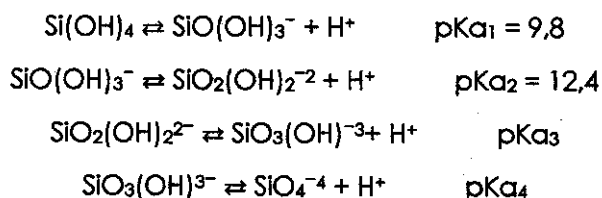
A literatura apresenta alguns trabalhos sobre o grau de ionização de espécies de silicato em soluções aquosas de silicato de metais alcalinos.^{7,14,15} Não obstante, também quanto a este tema, há ausência de dados sobre soluções de TMA Si. Sendo assim, apesar

de saber que a natureza do cátion exerce influência na composição de soluções aquosas de silicato,⁸ a estimativa das constantes de ionização das espécies presentes em soluções de TMA Si foi feita mediante o emprego do modelo teórico de Caullet e Guth,¹⁶ desenvolvido para prever a composição de soluções de silicatos de sódio e potássio. Uma vez que a distribuição das espécies de silicato em soluções diluídas de TMA Si é semelhante àquela observada em soluções de silicato de metais alcalinos, a utilização de tal modelo pareceu-nos uma alternativa razoável.

O modelo de Caullet e Guth vale-se de valores de pK_a s, determinados experimentalmente para a primeira e segunda ionizações dos grupos silanol do ácido monossilícico, $\text{Si}(\text{OH})_4$, de regras gerais para o comportamento de poliacidos inorgânicos e de um procedimento iterativo, que considera tanto os equilíbrios de ionização quanto os equilíbrios que relacionam espécies mais polimerizadas aos monossilicatos.

- Constantes de ionização do $\text{Si}(\text{OH})_4$

A ionização completa dos grupos silanol do ácido monossilícico ocorre em quatro etapas:



Determinações experimentais de pK_a foram feitas apenas para a primeira (pK_{a1}) e segunda (pK_{a2}) ionizações. A distribuição de valores de pK_{a1} ao redor de 9,8 é estreita. Por outro lado, a incerteza em relação aos valores de pK_{a2} é grande, existindo um conjunto de valores ao redor de 11,8 e outro, ao redor de 12,4. Neste trabalho, o valor de pK_{a2} adotado foi o de 12,4, por estar em melhor concordância com o fato dos ânions $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ prevalecerem em soluções aquosas com pH 13,5, enquanto que as espécies $\text{SiO}_3(\text{OH})^{-3}$ só começam a aparecer em pH 14.^{17,18}

Os valores de pK_a para a ionização do terceiro (pK_{a3}) e do quarto (pK_{a4}) grupos silanol do $\text{Si}(\text{OH})_4$ foram estimados partindo do pressuposto de que, por analogia com o comportamento do ácido fosfórico, a diferença entre os valores de pK_a de duas ionizações consecutivas é aproximadamente constante. No caso do ácido fosfórico, a diferença entre os pK_a s de duas ionizações consecutivas é de cerca de 5,1 unidades (pK_{a1}

= 2,12, $pK_{a2} = 7,21$ e $pK_{a3} = 12,32$).¹⁹ Desta forma, uma vez que a diferença entre pK_{a2} e pK_{a1} é de 2,6 unidades, os valores atribuídos aos pK_{a3} e pK_{a4} do ácido monossilícico foram de 15,0 e 17,6, respectivamente.

A Figura III.1.5 mostra o diagrama de distribuição das formas Si(OH)_4 , SiO(OH)_3^- , $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$, $\text{SiO}_3(\text{OH})^-$ e SiO_4^{4-} do ácido monossilícico, onde a fração, f , das espécies, obtida a partir da análise dos equilíbrios de ionização acima descritos, é dada em função do pH, de acordo com as expressões:

$$f \{ \text{Si(OH)}_4 \} = [\text{Si(OH)}_4] / C_{\text{total}} = 10^{-4\text{pH}} / x$$

$$f \{ \text{SiO(OH)}_3^- \} = [\text{SiO(OH)}_3^-] / C_{\text{total}} = (10^{(-3\text{pH} - pK_{a1})}) / x$$

$$f \{ \text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-} \} = [\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}] / C_{\text{total}} = (10^{(-2\text{pH} - pK_{a1} - pK_{a2})}) / x$$

$$f \{ \text{SiO}_3(\text{OH})^- \} = [\text{SiO}_3(\text{OH})^-] / C_{\text{total}} = (10^{(-\text{pH} - pK_{a1} - pK_{a2} - pK_{a3})}) / x$$

$$f \{ \text{SiO}_4^{4-} \} = [\text{SiO}_4^{4-}] / C_{\text{total}} = (10^{(-\text{pH} - pK_{a1} - pK_{a2} - pK_{a3} - pK_{a4})}) / x$$

onde $x = 10^{-4\text{pH}} + 10^{(-3\text{pH} - pK_{a1})} + 10^{(-2\text{pH} - pK_{a1} - pK_{a2})} + 10^{(-\text{pH} - pK_{a1} - pK_{a2} - pK_{a3})} + 10^{(-\text{pH} - pK_{a1} - pK_{a2} - pK_{a3} - pK_{a4})}$ e C_{total} é a concentração total de TMA_{Si}, expressa em termos do teor em silício.

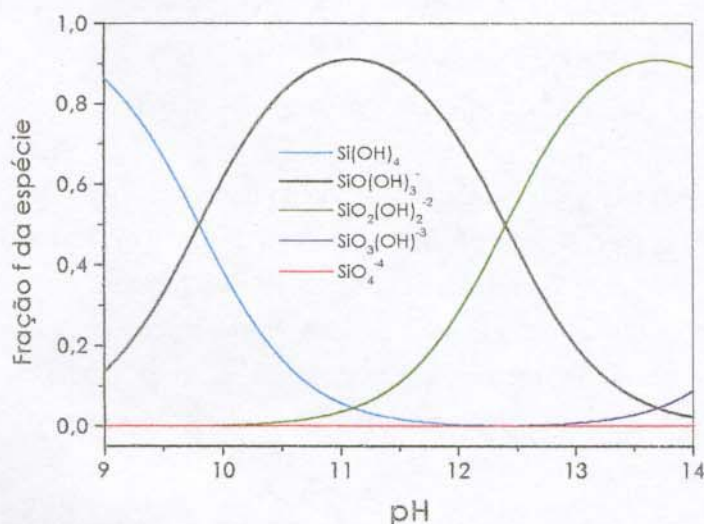


Figura III.1.5. Diagrama de distribuição das formas Si(OH)_4 , SiO(OH)_3^- , $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$, $\text{SiO}_3(\text{OH})^-$ e SiO_4^{4-} do ácido monossilícico em função do pH, obtidas a partir dos valores de $pK_{a1} = 9,8$, $pK_{a2} = 12,4$, $pK_{a3} = 15,0$ e $pK_{a4} = 17,6$.

- Constantes de ionização dos ácidos polissilícicos

A estimativa das constantes de ionização dos ácidos polissilícicos (por ácidos polissilícicos entenda-se qualquer espécie de silicato que não o ácidos monossilícicos) teve como base a hipótese de que todos os tetraedros de silício pertencentes a uma dada espécie ionizam-se uma vez antes de uma possível segunda ionização de qualquer um dos outros tetraedros desta espécie, e assim sucessivamente. Ademais, considerou as seguintes observações:

(o₁) A acidez total de um políácido inorgânico, em geral, aumenta com o aumento do grau de polimerização. Como exemplo, o pK_a para a ionização do primeiro grupo silanol do primeiro tetraedro do ácido dissilícico ($\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$) a ser ionizado é estimado em 9,4,¹⁶ enquanto que o análogo para a sílica gel é de 6,8.²⁰

(o₂) O pK_{a_n} da n -ésima ionização (primeira, segunda ou terceira) de um dado tetraedro não é igual ao dos outros tetraedros da espécie, devendo aumentar discretamente com o aumento do número de grupos silanol da espécie, uma vez que os grupos silanol já ionizados dificultam a ionização de grupos silanol vizinhos a eles.

(o₃) A acidez de um dado grupo silanol pertencente a um oligômero cíclico diminui, com o aumento do número de grupos silanol da espécie, mais acentuadamente que a do oligômero linear análogo à ele, visto que na espécie cíclica os grupos OH, por encontrarem-se mais próximos, interagem mais fortemente uns com os outros.

Finalmente, o modelo para o cálculo dos valores de pK_a , assume que:

(a₁) O primeiro tetraedro que se ioniza pela primeira, segunda ou terceira vez é caracterizado pelos mesmos valores de pK_a para todos os oligômeros. Estes valores são menores que os do ácido monossilícico, mais seus incrementos são idênticos (2,6): $pK_{a1(t)} = 9,4$; $pK_{a2(t)} = 12,0$; $pK_{a3(t)} = 14,6$ (o subscrito entre parênteses caracteriza o tetraedro de silício referente aos pK_a s em questão).

(a₂) O intervalo de pK_{a_n} entre a n -ésima ionização de um tetraedro e outro, pertencentes a um dado oligômero linear, é de $1,7/(t-1)$, onde t é o número de tetraedros da espécie. No caso de espécies cíclicas, o intervalo é de, simplesmente, de 1,7.

A Figura II.1.6 apresenta valores de pK_a s, estimados por intermédio do modelo de Caillet e Guth, para as espécies de silicato, exceto os hexâmeros prismáticos, presentes em soluções de TMA Si a $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ em silício (ver Tabela III.1.1).

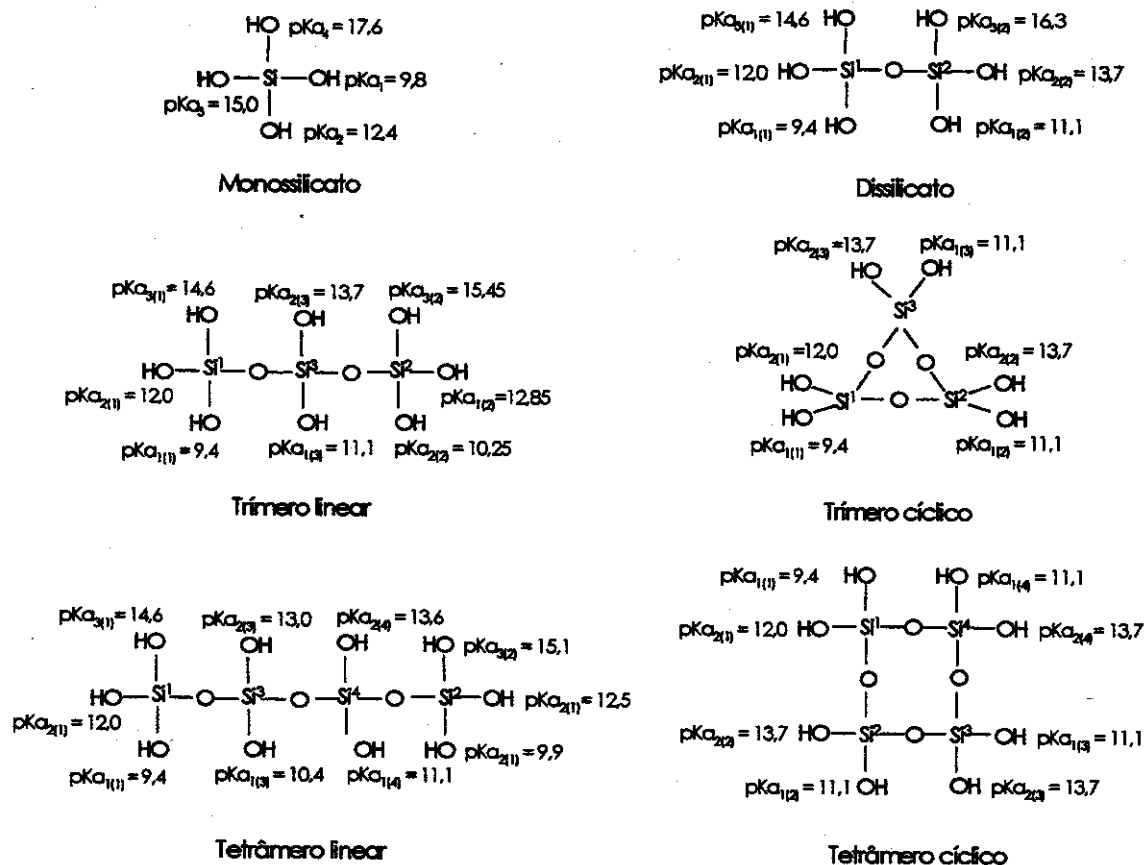


Figura II.1.6. Valores de pK_a s, estimados pelo modelo de Caullet e Guth,¹⁶ para as espécies de silicato presentes em soluções de TMASi a $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ em silício. Na notação $pK_{a_{n(t)}}$, n refere-se à enésima ionização (primeira, segunda e terceira) dos grupos silanol do tetraedro de silício t (primeiro, segundo, terceiro, etc.) da espécie em questão.

- Construção dos diagramas das formas ionizadas das espécies de silicato

Na Figura III.1.4, é ilustrada a faixa de pH e a composição dos sistemas CTAB/TMASi/água para as quais foi feita a determinação das frações ionizadas de cada uma das espécies de silicato, supostamente presentes nos mesmos (ver subseção III.1.1). Os grupos silanol dos hexâmeros prismáticos (Q^3_6) foram considerados completamente ionizados na faixa de pH de trabalho (10,2 a 11,0), ou seja, foi assumida existência de espécies Q^3_6 apenas na forma $\text{Si}_6\text{O}_{14}^{6-}$.⁷

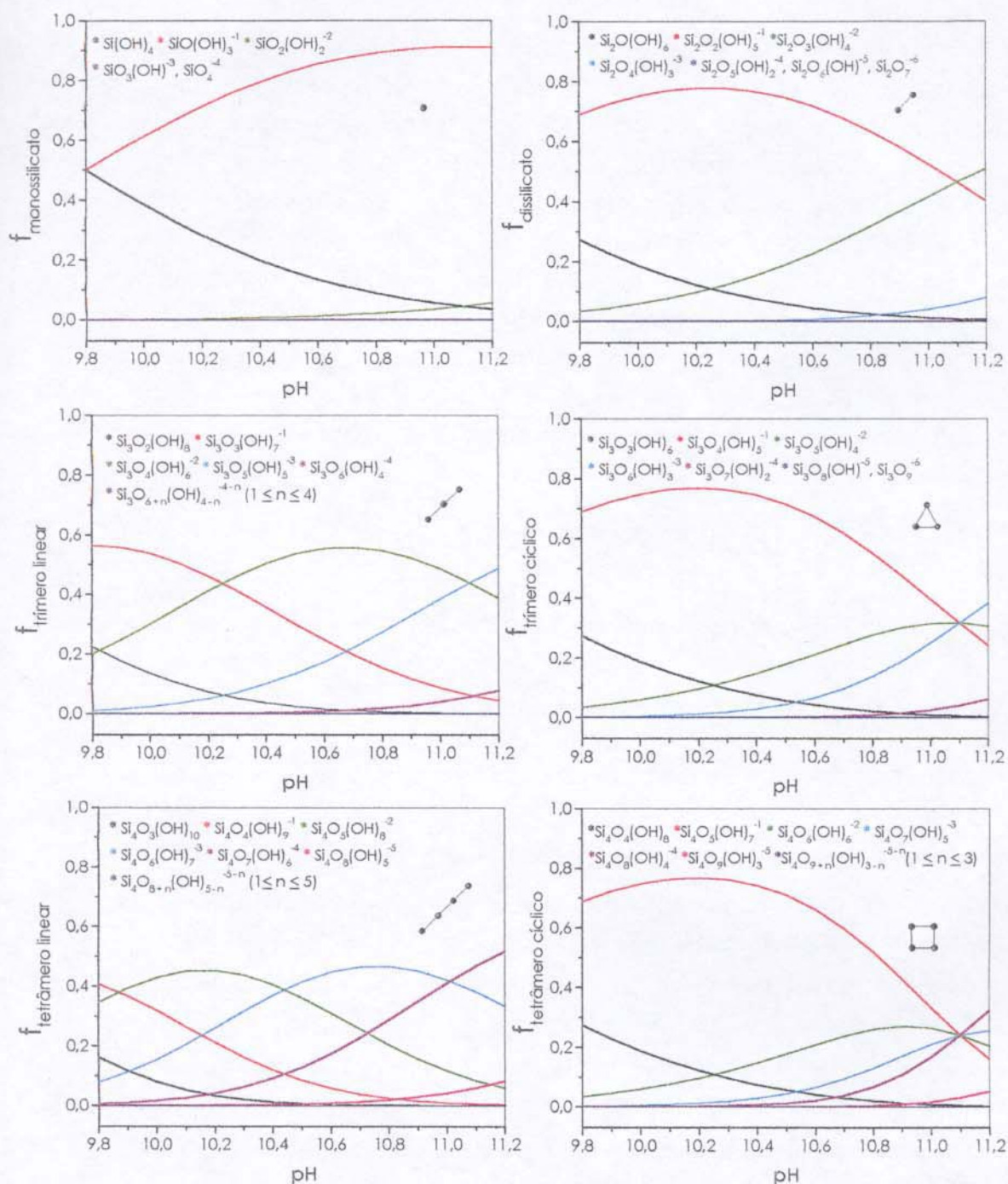


Figura III.1.7. Diagramas de formas ionizadas das espécies monossilicato, dissilicato, trímeros linear e cíclicos e tetrameros linear e cíclico, obtidos a partir de estudos de equilíbrio químico e de constantes de ionização estimadas por intermédio do modelo de Caullet e Guth.¹⁶

Considerando equilíbrios químicos semelhantes aos descritos para o ácido monossilícico (ver Apêndice 1) e os valores de pK_a s estimados, foram construídos diagramas de distribuição das formas ionizadas do ácido dissilícico, dos trímeros linear e cíclico e dos tetrâmeros linear e cíclico, os quais são apresentados na Figura III.1.7. A partir destes diagramas, desde que conhecido o pH do meio e a concentração de silício, é possível ter uma idéia da concentração das diversas formas ionizadas de uma dada espécie de silicato, presentes numa solução contendo TMASi. Por exemplo, numa solução aquosa de TMASi a $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em silício, com pH de 10,5, 73 mol % do silício (ou $5,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) encontra-se como monossilicato (ver Tabela III.1.1). Deste teor de espécies $\text{SiO}_n(\text{OH})_{(4-n)-n}$, uma fração $f_0 = 0,17$ (ou $9,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) encontra-se sob a forma de $\text{Si}(\text{OH})_4$ ($n = 0$), enquanto que uma fração $f_1 = 0,83$ (ou $4,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, sob a forma ionizada $\text{SiO}(\text{OH})_3^{-1}$ ($n = 1$).

III.1.3- Referências e notas

- [1] Hoebbel, D.; Wierk, W. Die Konstitution des Tetramethylammoniumsilicats der Zusammensetzung $1,0\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH} \cdot 1,0\text{SiO}_2 \cdot 8,0-8,3\text{H}_2\text{O}$. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **384**, 43, 1971.
- [2] Wiebcke, M.; Grube, M.; Koller, H.; Engelhardt, G.; Felsche, J. Structural links between zeolite-type and clathrate hydrate-type materials: redetermination of the crystal structure of $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_8[\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot 65\text{H}_2\text{O}$ by single-crystal X-ray diffraction and variable-temperature MAS NMR spectroscopy. *Microporous Mater.*, **2**, 55, 1993.
- [3] Iler, R. K. *The chemistry of silica*. New York: John Wiley & Sons, 1979. Cap.2, p. 116-171.
- [4] Haris, R. H.; Knight, C. T. Silicon-29 NMR studies of aqueous silicate solutions. Part II. Isotopic enrichment. *J. Mol. Struct.*, **69**, 95, 1980.
- [5] Kinrade, S. D.; Swaddle, T. W. Silicon-29 NMR studies of aqueous silicate solutions. 1. Chemical shifts and equilibria. *Inorg. Chem.*, **27**, 4253, 1988.
- [6] Kinrade, S. D.; Knight, C. T. G.; Pole, D. L.; Syvitski, R. T. Silicon-29 NMR Studies of Tetraalkylammonium Silicate Solutions. 1. Equilibria, ^{29}Si Chemical Shifts and ^{29}Si Relaxation. *Inorg.Chem.*, **37**, 4272, 1998.
- [7] Svenson, I. L.; Öhman, L.-O. Polysilicate equilibria in concentrated sodium silicate solutions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 3635, 1986.
- [8] McCormic, A. V.; Bell, A. T.; Radke, C. J. Evidence from alkali-metal NMR spectroscopy for ion pairing in alkaline silicate solutions. *J. Phys. Chem.*, **93**, 1733, 1989.
- [9] Haris, R. H.; Knight, C. T. Silicon-29 NMR studies of aqueous silicate solutions. Part IV. Tetraalkylammonium hydroxide solutions. *J. Mol. Struct.*, **78**, 273, 1982.

- [10] Hendricks, W. M.; Bell, A. T.; Radke, C. J. Effects of organic and alkali metal cations on the distribution of silicate anions in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, **25**, 9513, 1991.
- [11] 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. *Microporous Mesoporous Mater.*, **32**, 211, 1999.
- [12] Monier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D. I.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, B. F.; Chmelka, B. F. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. *Science*, **261**, 1299, 1993.
- [13] Firouzi, A.; Atef, F.; Oertli, A. G.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F. Alkaline lyotropic silicate-surfactant liquid crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3596, 1997.
- [14] Lagerström, G. Equilibrium studies of polyanions. III. Silicate ions in NaClO₄ medium. *Acta Chem. Scand.*, **13**, 722, 1954.
- [15] Sjöberg, S.; Öhman, L-O; Ingri, N. Equilibrium and structural studies of silicon (IV) and aluminium (III) in aqueous solution. 11. Polysilicate formation in alkaline aqueous solution. A combined potentiometric and ²⁹Si NMR study. *Acta Chem. Scand.*, **39**, 93, 1985.
- [16] Caullet, P.; Guth, J. L. Observed and calculated silicate and aluminosilicate oligomer concentrations in alkaline aqueous solutions. Occelli, M. L.; Robson, H. E. In *Zeolite synthesis*. ACS Symp. Ser. 1989, **398**, p. 83-97.
- [17] Freund, E. Étude par spectroscopie Raman-laser des solutions aqueuses de silicates de sodium. I. Resultats expérimentaux. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2238, 1973.
- [18] Freund, E. Étude par spectroscopie Raman-laser des solutions aqueuses de silicates de sodium. I. Interprétation des spectres. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2244, 1973.
- [19] Baccan, N.; De Andrade, J. C.; Godinho, O. E. S.; Barone, J. S., *Química analítica quantitativa elementar*. São Paulo: Edgard Blücher/Campinas: Editora da UNICAMP, 1979. p. 236.
- [20] Schindler, von P.; Kamber, H. R. Die acidität von silanolgruppen. *Helv. Chim. Acta.*, **51**, 1781, 1968.

III.2- Efeito dos ânions silicato na formação de micelas de CTAB

Na introdução, foi mencionada a escassez de informações sobre a físico química relativa ao efeito de ânions silicato no comportamento dos compostos anfífilos envolvidos na síntese das peneiras moleculares mesoporosas M41S. Por exemplo, não há na literatura, até onde temos conhecimento, nenhum estudo sobre a influência de ânions silicato no processo de formação de micelas de surfactantes catiônicos, apesar da grande quantidade de grupos de pesquisa dedicada à determinação das estruturas intermediárias geradas durante os diferentes processos de obtenção das M41S.^{1,2,3,4,5,6}

Os experimentos aqui mostrados são inéditos e, em que pese a simplicidade dos mesmos, foram grandes as dificuldades na interpretação dos resultados, dada a multiplicidade de contraíons presentes nos sistemas investigados (silicatos, hidróxido, brometo). Ainda assim, forneceram algumas informações interessantes sobre a formação das peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 em condições de baixíssima concentração de espécies anfífilas.

A condutivimetria foi escolhida na determinação da concentração a partir da qual monômeros de CTAB formam micelas, cmc_1 , em ausência e presença de TMA⁺Si, por ser uma técnica de fácil acesso, capaz de fornecer resultados reproduzíveis, na maioria dos casos. Adicionalmente, permite estimar outro parâmetro micelar importante, o grau de ionização micelar, α .

Esta seção foi dividida em duas subseções: na primeira, são abordados aspectos gerais da formação de micelas e sua influência na condutividade específica de soluções de surfactantes; na segunda, os resultados obtidos são apresentados e discutidos.

III.2.1- A formação das micelas e a condutividade específica de soluções de surfactantes

Em baixas concentrações, surfactantes formam soluções aquosas ditas "verdadeiras", apesar de haver adsorção de algumas moléculas nas paredes do recipiente que contém a solução, bem como na interface líquido/ar, uma vez que, deste modo, as duas porções antagônicas, hidrofílica e hidrofóbica, encontram um ambiente energeticamente mais favorável. O aumento da concentração de surfactante leva à formação de uma monocamada na interface líquido/ar, a qual remete à expansão da interface e, conseqüentemente, ao abaixamento da tensão superficial.⁷

Formada a monocamada, a dissolução de uma quantidade adicional de surfactante pode conduzir à agregação dos monômeros, que dão origem às micelas. A

micelização é um processo dinâmico, assim como a formação da monocamada na interface líquido/ar, cooperativo, e conduz à diminuição da energia interfacial de uma solução aquosa contendo moléculas com uma porção hidrofóbica.⁷

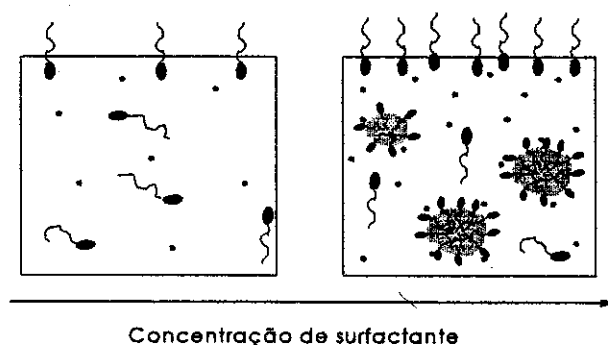


Figura III.2.1. Representação esquemática da formação de agregados micelares de um surfactante iônico em solução aquosa.

Mudanças relativamente bruscas em várias propriedades físicas, de transporte ou de equilíbrio, das soluções anfifílicas são verificadas quando a formação de micelas torna-se apreciável, o que ocorre numa faixa de concentração razoavelmente bem definida, conforme ilustra a Figura III.2.2.⁸ O termo concentração micelar crítica, cmc_1 , bem como os valores atribuídos a ele, caracterizam esta faixa de concentração.⁹

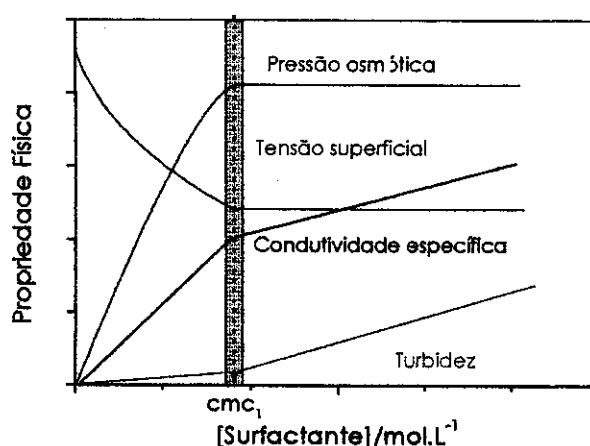


Figura III.2.2. Representação da variação das propriedades físicas de uma solução de surfactante, em decorrência da micelização.

Na cmc₁, as micelas cujo tamanho lhes confere maior estabilidade estão em equilíbrio com pequenos agregados, de vários tamanhos e formas, não importando o quão baixa seja a concentração destes últimos, segundo a Lei da Ação das Massas.⁹

As medidas de condutividade de soluções aquosas são realizadas empregando celas de condutância e um circuito elétrico. Quando uma corrente elétrica alternada é aplicada (para evitar a polarização dos eletrodos), a cela de condutância obedece à Lei de Ohm, ou seja, a corrente que flui através da cela é proporcional à voltagem entre os eletrodos da mesma. Portanto, é possível atribuir uma resistência de alguns ohms à esta cela, da mesma maneira que se atribui uma resistência a um condutor metálico. No caso de soluções de eletrólitos, é mais conveniente, contudo, fixar a atenção na condutância do que na resistência.¹⁰

A resistência, R , e a condutância, L , são propriedades inversamente proporcionais, sendo relacionadas como segue:

$$L = 1/R \quad (\text{III.2.1})$$

onde L tem por unidade o ohm inverso (Ω^{-1}) ou siemens, $S = \Omega^{-1}$. Assim como no caso dos condutores metálicos, a resistência e, conseqüentemente, a condutância, dependem da da área transversal A e do comprimento ℓ da região entre os eletrodos:

$$L = KA/\ell \quad (\text{III.2.2})$$

onde K , a condutividade específica ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ ou $S \cdot m^{-1}$, no SI), pode ser considerada como a condutância hipotética de um cubo de solução com aresta unitária. A razão ℓ/A , denominada constante da cela, ou coeficiente geométrico da cela, costuma ser obtida a partir de uma solução de eletrólito com condutividade específica conhecida. Dispondo do valor da constante da cela é possível determinar K para qualquer solução.

Portanto, a condutividade específica é uma medida da facilidade com a qual a corrente flui, através de um cubo de solução com aresta unitária.

A condutividade específica depende da mobilidade ω dos transportadores de carga, ou seja, de sua velocidade na direção de um campo elétrico de intensidade unitária (as dimensões de ω são $m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$, no SI), bem como da concentração de tais transportadores, sendo dada, para soluções diluídas, por:

$$K = F \sum C_i z_i \omega_i \quad (\text{III.2.3})$$

onde C_i é a concentração molar e z_i , a carga dos transportadores do tipo i ; F é a constante de Faraday (96478 C.mol^{-1}). A mobilidade de um transportador de carga com raio hidrodinâmico (ou raio de Stokes)¹¹ R_{Si} e carga z_i , em um solvente com viscosidade η_0 , em ausência de interações interiônicas, é dada pela expressão:

$$\omega_i = z_i e / 6\pi\eta_0 R_{Si} \quad (\text{III.2.4})$$

Abaixo da cmc_1 , 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 CTA^+ migram em direção ao cátodo, enquanto que os contraíons Br^- , migram para o ânodo.⁹ Neste caso, a condutividade específica da solução é dada, para soluções diluídas, por:¹²

$$K = F(z_{\text{CTA}^+} \omega_{\text{CTA}^+} + z_{\text{Br}^-} \omega_{\text{Br}^-}) [\text{CTAB}] = (\lambda_{\text{CTA}^+} + \lambda_{\text{Br}^-}) [\text{CTAB}] \quad (\text{III.2.5})$$

onde $\lambda_i = Fz_i \omega_i$ são as condutividades molares dos íons e $[\text{CTAB}]$, a concentração molar do surfactante.

Quando micelas iônicas são formadas, muitos dos contraíons passam a migrar em direção ao cátodo.⁹ Tal observação tem como justificativa o fato de que uma quantidade considerável de contraíons é adsorvida à superfície das micelas, passando a fazer parte integrante das mesmas. Todavia, a adsorção dos contraíons é insuficiente para inverter o sinal positivo da carga do agregado. Assim, para a formação de micelas monodispersas, o seguinte equilíbrio pode ser verificado:¹³



onde n é o número de monômeros que compõem a micela e $(n-m)$, carga da micela, onde m é o número de contraíons Br^- associados à micela. A fração de Br^- não associados, ou seja, o grau de ionização α das micelas é dado por:

$$\alpha = (n-m)/n \quad (\text{III.2.6})$$

Desta forma, quando as micelas de CTAB são formadas, há uma redução no transportadores de corrente elétrica. Neste caso, a condutividade específica do sistema é dada por:¹²

$$K = (\lambda_{\text{CTA}^+} + \lambda_{\text{Br}^-}) \text{cmc}_1 + [(n^{-1} \lambda_{\text{mic}}) + n^{-1} (n-m) \lambda_{\text{Br}^-}] ([\text{CTAB}] - \text{cmc}_1) \quad (\text{III.2.7})$$

onde λ_{mic} é a condutividade molar de uma micela formada por n monômeros.

As equações III.2.6 e III.2.8, mostram como varia a condutividade específica em função da concentração de surfactante antes e após a micelização, desconsiderando interações interiônicas. Em gráficos de K versus $[CTAB]$, semelhante à representação mostrada na Figura III.2.3, podem ser distinguidos dois comportamentos:¹⁴

(1) antes da cmc_1 , a taxa de aumento de K com o aumento de $[CTAB]$ é dada, de acordo com a equação III.3.6, por:

$$S_1 = \lambda_{CTA^+} + \lambda_{Br^-} \quad (III.3.8)$$

(2) depois da cmc_1 , onde a taxa de aumento de K com o aumento de $[CTAB]$ é dada, de acordo com a equação III.3.8, por:

$$S_2 = n^{-1} \lambda_{mic} + n^{-1}(n-m) \lambda_{Br^-} \quad (III.3.9)$$

A obtenção de curvas de K versus $[CTAB]$ possibilita as estimativas da cmc_1 , através da determinação do ponto de inflexão aparente das curvas, bem como do grau de ionização, α , por intermédio de S_2 , desde que n , λ_{Br^-} e λ_{mic} sejam conhecidos. Por outro lado, se for assumido que a condutividade molar λ_{mic} das micelas equivale à condutividade molar de $(n-m)$ monômeros CTA^+ , $\lambda_{mic} = (n-m) \lambda_{CTA^+}$, o grau de ionização aparente pode ser estimado a partir da razão S_2/S_1 .

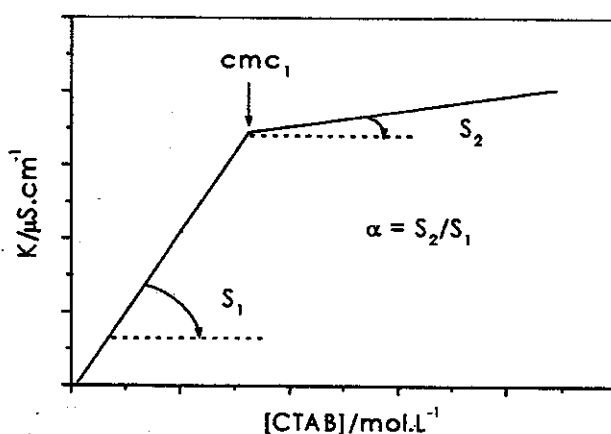


Figura III.2.3. Representação esquemática de uma curva de condutividade específica, K , em função da concentração molar de CTAB.

II.2.2- A formação de micelas de CTAB em presença de ânions silicato

Mudanças na condutividade específica, K , de soluções de CTAB, em ausência e presença de TMA Si, são apresentadas na Figura III.2.4. As curvas de K versus $[CTAB]$, típicas de soluções aquosas de surfactantes iônicos, apresentam duas porções onde K aumenta linearmente com o aumento da concentração de CTAB, conectadas por uma região de transição, a qual está relacionada à formação dos agregados micelares. As porções lineares que sucedem a agregação apresentam inclinações menores do que as que a antecedem, o que se deve, principalmente, ao fato de uma quantidade considerável de íons de carga oposta à das micelas tornar-se, cineticamente, parte integrante das mesmas. Assim, há uma redução no número de espécies disponíveis para o transporte de corrente elétrica, bem como na carga líquida dos agregados micelares.

A Figura III.2.4 mostra o deslocamento da cmc_1 para valores progressivamente menores, com o aumento da concentração de silício. A cmc_1 do CTAB, em ausência e presença de TMA Si, foi estimada pela determinação do ponto de inflexão aparente, dado pela intersecção entre as duas porções lineares das curvas de K versus $[CTAB]$. Em ausência de silicato, o valor de $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ obtido para a cmc_1 do CTAB, encontra-se, como mencionado no capítulo II, dentro da faixa de valores ($0,90 - 1,15 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, a 25°C) relatada na literatura.

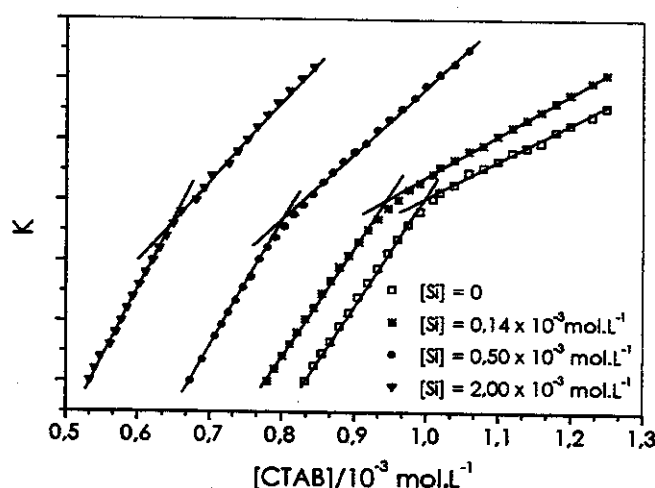


Figura III.2.4. Condutividades específicas normalizadas, K , de soluções aquosas de CTAB, em ausência e presença de TMA Si, obtidas em função da concentração do surfactante, a $27,00^\circ\text{C}$.

Na Tabela III.2.1, são apresentados os valores de cmc_1 em função da concentração de TMA Si, expressa em termos do teor de silício.

Tabela III.2.1. Efeito do TMA Si na micelização do CTAB

$[Si]/10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$cmc_1/10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
0	$1,01 \pm 0,01$
0,27	$0,94 \pm 0,04$
0,50	$0,85 \pm 0,03$
1,00	$0,81 \pm 0,04$
1,50	$0,70 \pm 0,05$
2,0	$0,65 \pm 0,02$
3,0	$0,63 \pm 0,05$

Os valores de cmc_1 são médias de replicatas de experimentos, com suas respectivas estimativas de desvios padrão.

O perfil de queda da cmc_1 com o aumento da concentração de silicato é apresentado na Figura III.2.5.

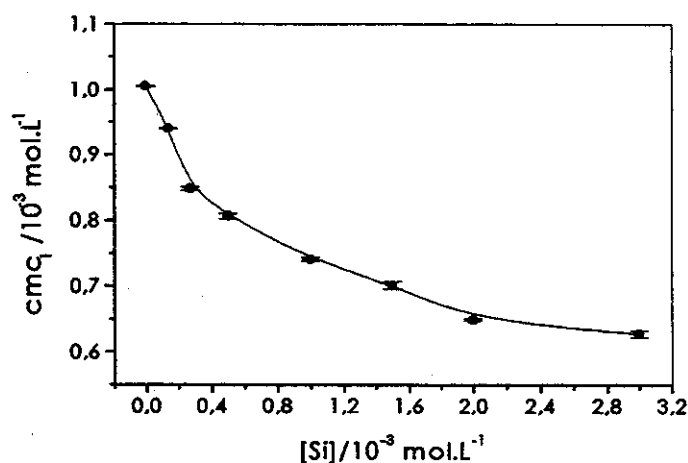


Figura III.2.5. Efeito da presença de ânions silicato na micelização do CTAB. As cmc_1 foram estimadas a 27,00 °C, por medidas de condutividade específica. Os pontos são médias de replicatas de experimentos, com suas respectivas estimativas de desvios padrão.

A taxa de queda é pronunciada em baixas concentrações, decrescendo à medida em que a concentração de silício aumenta. A adição de TMA Si a $3,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em silício, promove uma redução de 38% na cmc_1 do CTAB. O decréscimo da cmc_1 de

surfactantes iônicos em presença de eletrólitos é típico, uma vez que estes eletrólitos atuam na minimização das forças repulsivas entre as cabeças polares, favorecendo a formação dos agregados micelares.¹⁵

Não foi possível avaliar o comportamento de agregação de monômeros de CTAB em presença de concentrações de silício superiores a $3,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, uma vez que foi observado o turvamento dos sistemas contendo teores de CTAB maiores ou iguais a $6,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ($0,023 \text{ g.dL}^{-1}$), e teores de silício superiores ao referido valor. O material responsável pelo turvamento foi separado e caracterizado por difração de raios X, conforme mostra a Figura III.2.6.

O padrão de difração apresenta 4 picos na região de 2θ entre 1 e 5°, atribuídos às reflexões (100), (110), (200) e (210), baseadas numa cela unitária hexagonal, cujo parâmetro foi estimado em 44,7 Å. Compósitos sílica-surfactante com estrutura hexagonal similar são observados para peneiras moleculares mesoporosas MCM-4.¹⁶ É interessante notar que a concentração de surfactante a partir da qual o precipitado foi obtido é 1,6 vezes menor que a cmc_1 do mesmo, em ausência de eletrólito! Até onde se tem conhecimento, ainda não foi relatada a obtenção de MCM-41 empregando uma concentração tão baixa de surfactante. A precipitação da MCM-41 poderia ser encarada, em princípio como um indicativo da afinidade entre ânions silicato e a superfície das micelas.

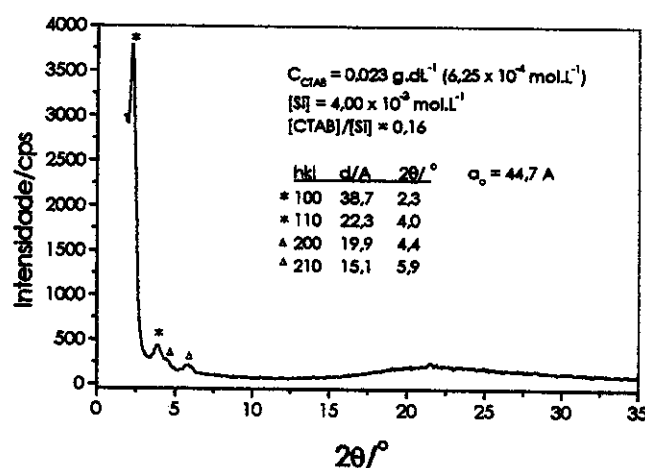


Figura III.2.6. Difratograma de raios-X do material responsável pelo turvamento de uma solução contendo CTAB a $6,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ($0,023 \text{ g.dL}^{-1}$) e TMA Si a $3,94 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em silício.

Voltando à Figura III.2.4, é notável o fato das inclinações das porções lineares que sucedem a micelização aumentarem com o aumento do teor de silício. Uma vez que a concentração de silício é mantida constante durante a obtenção das curvas, o aumento da inclinação indica que os ânions silicato afetam, de alguma maneira, o comportamento de micelização do CTAB. A atenuação da curvatura ao redor do ponto de inflexão aparente, observada com o aumento da concentração de TMA Si, sugere que, nesta região, o tamanho dos agregados micelares é, ainda, indefinido.¹⁴

Segundo Bunton e colaboradores, micelas de surfactantes CTAX, cujo contraíon X^- é um ânion hidrofílico, como OH^- ou F^- , são polidispersas e, em soluções cuja concentração de surfactante é baixa, são pequenas.¹⁷ Os autores garantem, no entanto, que o aumento da concentração de surfactante ou contraíon, possibilita o crescimento das micelas, até que as mesmas possam adquirir um tamanho normal.

A formação de micelas "normais", ou seja, com um número de agregação razoável (maior que 10, por exemplo) é, como já dito anteriormente, um fenômeno cooperativo, no qual as interações repulsivas entre as cabeças polares do surfactante são contrabalançadas pelas atrações hidrofóbicas entre as cadeias apolares, e pela atração existente entre as cabeças polares e os contraíons. Quando os contraíons não são muito hidrofílicos, como no caso do Br^- , a micelização ocorre numa faixa de concentrações relativamente estreita, como ilustra a curva obtida em ausência de silicato (Figura III.2.4, quadrados vazios). Se os contraíons são hidrofílicos, as interações atrativas entre os mesmos e as cabeças polares serão mais fracas, o que favorece a formação de agregados menores e com maior grau de ionização.¹⁸ Neste caso, a maior quantidade de contraíons livres para transportar corrente elétrica explicaria a maior taxa de aumento de K com a concentração de surfactante, após a micelização.

Na Figura III.2.7, valores de α , obtidos a partir da razão entre as inclinações das regiões lineares pós (S_2) e pré (S_1) micelares das curvas K versus $[CTAB]$, apresentadas na Figura III.2.4, são mostrados em função do teor de silício. Inicialmente, α 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 α obtido para o CTAB foi de 0,34, mais elevado que aos valores relatados na literatura, situados entre 0,13 e 0,24, a 25 °C.^{18,19,20,21} É importante salientar que os valores de α são dependentes do método empregado em suas estimativas. O "método das inclinações", S_2/S_1 , reconhecidamente, costuma superestimar o valor do referido parâmetro, uma vez que a contribuição das micelas para a condutividade total é considerada igual à

contribuição fornecida pelos n monômeros que as formam, conforme mencionado na seção III.2.1.

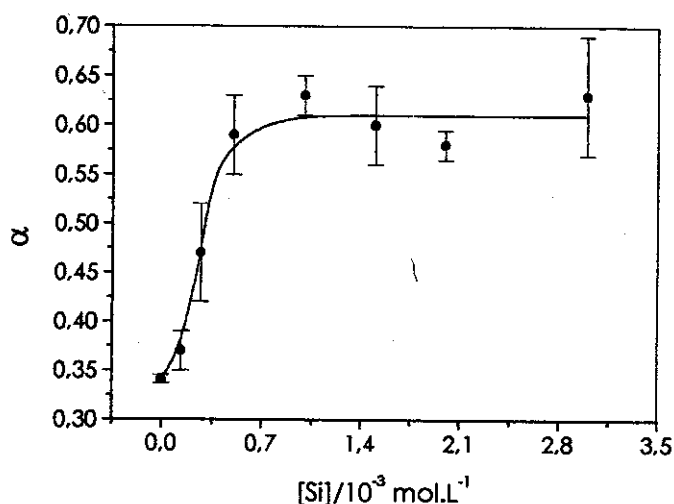


Figura III.2.7. Variação do grau de ionização, α , de micelas de CTAB em função da concentração de silício. Os valores de α foram calculados a partir da razão entre as inclinações das regiões lineares pós (S_2) e pré (S_1) micelares das curvas K versus $[CTAB]$, apresentadas na Figura III.2.4. As barras de erro são estimativas de desvios padrão de médias de replicatas de experimentos.

Independentemente dos valores obtidos para α serem ou não superestimados, o que importa é que mostram, sem sombra de dúvidas, que as espécies presentes nas soluções de TMA Si alteram o comportamento de micelização do CTAB, favorecendo a existência de agregados com maior grau de ionização, numa faixa de concentração de surfactante imediatamente posterior à cmc_1 .

O próximo passo foi tentar estimar o tamanho dos agregados micelares, em ausência e presença de TMA Si, a fim de testar a hipótese de que, em presença de silicato, agregados menores, ou seja, com menores números de agregação médios, N_{ag} , são favorecidos, quando a concentração de surfactante é baixa (proximidades da cmc_1). Para tanto, foram realizados experimentos estáticos de supressão da fluorescência do pireno (Py) pela benzofenona (Bp), como descrito na seção II.2.5. Este par sonda-supressor foi testado por Vasilescu e Angelescu,²² que observaram boa concordância entre os valores de N_{ag} obtidos para o CTAB com este par, e os valores estimados a partir de

experimentos, resolvidos no tempo, de supressão da fluorescência do pireno pelo cloreto de cetilpiridínio.

A concentração de pireno empregada nos experimentos (determinada por espectroscopia no UV-vis) foi de cerca de $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, a qual é bastante próxima de sua solubilidade em água (cerca de $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$).²² No entanto, empregando um teor 3 vezes superior a este, foi observada a formação de exímeros (banda pouco estruturada, observada na região de comprimentos de onda mais longos, relativa à emissão de dímeros de pireno no estado excitado), como mostra a Figura III.2.8. A formação de exímeros a partir de uma concentração relativamente baixa de pireno, embora indesejável do ponto de vista da metodologia empregada nas estimativas de N_{ag} , forneceu um indicativo de que, provavelmente, o pireno adicionado encontra-se em ambiente micelar, uma vez que, numa situação onde há poucas micelas ($[\text{CTAB}]_{\text{total}} = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{cmc}_1 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), a probabilidade de que mais de uma molécula de pireno ocupe um dado agregado aumenta e, conseqüentemente, aumentam também as chances de formação de exímeros.

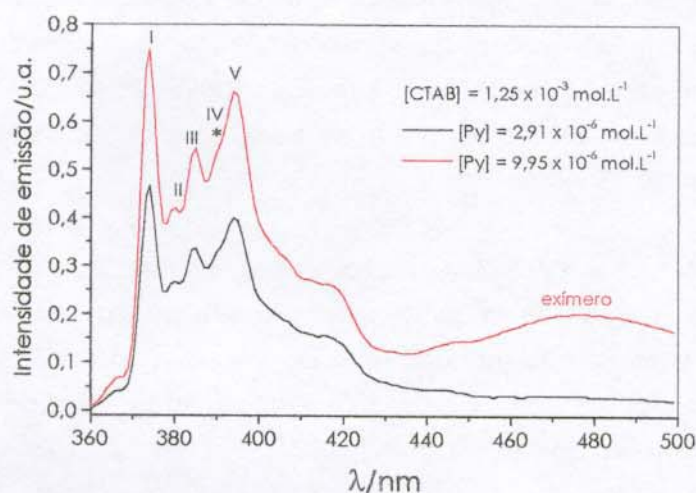


Figura III.2.8. Espectros de emissão do pireno, em soluções aquosas de CTAB a $1,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, obtidos a $27,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Em algarismos romanos estão marcados os 5 picos vibrônicos principais de emissão do pireno.^{23,24,25,26,27}

Nos espectros de pireno, a razão entre as intensidades do primeiro e terceiro picos vibrônicos principais, (I_I/I_{III}) , é frequentemente utilizada como uma medida da polaridade do ambiente no qual a sonda se encontra. Quanto maior a razão entre as intensidades

destes dois picos, maior a polaridade do meio. A razão (I_I/I_{III}) determinada para o espectro preto da Figura III.2.8 remete a um valor de 1,39, o qual é inferior ao valor de 1,60 obtido para o pireno em água,²⁷ e comparável com os valores de (I_I/I_{III}) relatados para o pireno em ambiente micelares de alquiltrimetilamônios.^{27,28,29,30} Desta forma, foi obtido mais um indicativo da incorporação do pireno nos agregados.

A Figura III.2.9. apresenta os espectros de emissão do pireno (Py) em soluções de CTAB a $1,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, contendo TMA Si a $1,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em silício, em presença de teores crescentes do supressor benzofenona (BP).

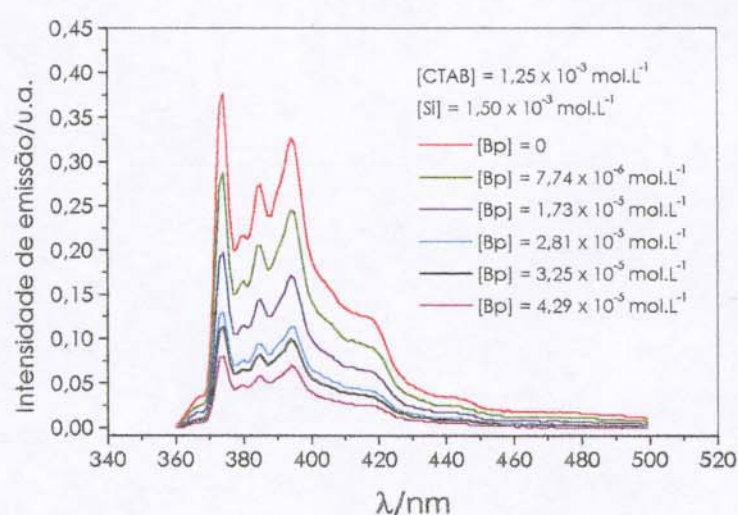


Figura III.2.9. Espectros de emissão do pireno (Py) em soluções de CTAB a $1,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, contendo ou não TMA Si a $1,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, em presença de teores crescentes do supressor benzofenona (BP).

A partir de espectros como os apresentados na Figura III.2.9, foram construídas curvas do logaritmo da razão entre as intensidades em ausência, I^0 , e presença de benzofenona, I , em função da concentração do supressor, $[Bp]$, mostradas na Figura III.2.10.

A linearidade das curvas indica que a equação II.6 (ver p. 42) pode ser empregada na estimativa do número de agregação das micelas. É nítido o fato de que o aumento da concentração de CTAB provoca uma diminuição progressiva na inclinação das curvas,

que é refletido no aumento do número de agregação, a ser discutido adiante. A presença de TMA Si praticamente não promove alterações nas inclinações das curvas.

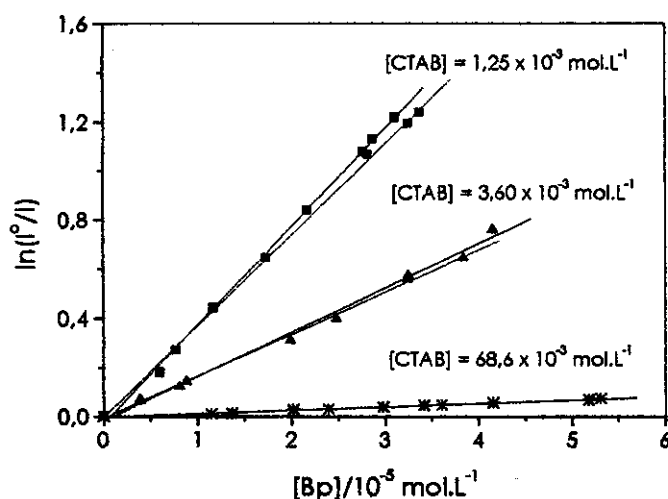


Figura III.2.10. Curvas de $\ln(I^0/I)$ versus $[Bp]$, onde (I^0/I) é razão entre as intensidades de fluorescência do pireno em ausência, I^0 , e presença, I , de benzofenona, Bp. Os símbolos pretos referem-se aos resultados obtidos em ausência de TMA Si, e os em vermelho, em presença de TMA Si a $1,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em silício, para as concentrações de CTAB marcadas.

Lembrando que a proposta inicial destes experimentos foi testar a hipótese de que, em presença de TMA Si, as micelas formadas, imediatamente após a cmc_1 , teriam um número de agregação menor que em ausência de silicato, os próximos parágrafos são dedicados à discussão dos resultados obtidos sob estas condições (concentrações de surfactante discretamente maiores que a cmc_1).

O número de agregação médio estimado para o CTAB a $1,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, em ausência de TMA Si, remeteu a um valor extremamente baixo ($N_{ag} = 9 \pm 1$), incompatível com a massa molar média obtida, por espalhamento de luz estático, para este surfactante (31250 g.mol^{-1}) na cmc_1 ,³¹ a partir da qual é possível estimar, mediante cálculos simples, um N_{ag} igual a 92, assumindo um grau de ionização igual a 0,3 para as micelas. A curva de condutividade específica obtida para o CTAB, em ausência de TMA Si, também dá indícios de que o número de agregação seja maior que o valor estimado (a transição é

relativamente abrupta). Portanto, aparentemente, o método utilizado na estimativa do N_{ag} é inadequado às determinações de número de agregação, sob condições de baixa concentração de micelas (a concentração de monômeros sob a forma de micelas é igual a $0,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). De fato, considerando que a probabilidade de uma molécula de benzofenona ocupar uma micela contendo o pireno deva aumentar significativamente com a diminuição do número de micelas, é possível justificar o valor subestimado para o N_{ag} do CTAB.

Para o sistema formado por CTAB, $1,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, e TMASt, $1,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em silício, o número de agregação estimado foi de 20 ± 2 . Neste caso, como a quantidade de micelas presentes no sistema é maior (cmc_1 do CTAB, em presença de $1,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em silício, é igual a $7,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), talvez o valor de N_{ag} obtido seja mais confiável. Lianos e Zana estimaram um número de agregação próximo a este ($N_{ag} = 21$) para micelas de CTAB em presença de $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ de 1-butanol, a partir de soluções com concentrações discretamente superiores à cmc_1 , empregando medidas estáticas de supressão da fluorescência do pireno pela N,N-dimetilanilina.²⁴ Os referidos autores confrontaram o valor estimado pelas medidas estáticas com o obtido por meio da análise estatística do perfil de decaimento da fluorescência do pireno, o qual remeteu a um valor de N_{ag} igual a 15.

Considerando que os valores de N_{ag} obtidos a $1,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, em presença e ausência de TMASt, refletem a realidade, o que é pouco provável, a hipótese de que a presença de silicato conduza à formação de agregados micelares com menores números de agregação torna-se desprovida de sentido. Por outro lado, volta a ser plausível se for admitido que: (i) o método utilizado para estimar N_{ag} é inadequado para baixas concentrações de micelas com um número de agregação grande, isto é, que um valor de N_{ag} igual a 9 é absurdo para micelas de CTAB; (ii) as micelas de CTAB, em ausência de TMASt, possuem N_{ag} igual a cerca de 80-90; (iii) o valor de N_{ag} igual a 20, obtido pelo método, em presença de silicato, é razoável.

A Tabela III.2.2 apresenta valores de N_{ag} estimados a partir das curvas de $\ln(I_0/I)$ versus $[Bp]$ mostradas na Figura III.2.9, obtidas para diferentes concentrações de CTAB, em presença e ausência de TMASt a $1,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Também são apresentados dados de literatura. As curvas mostradas na Figura III.2.11 foram construídas empregando os dados desta Tabela.

Tabela III.2.2. Números de agregação de micelas de CTAB, estimados a partir de distintas concentrações do surfactante, em ausência e presença de TMA Si

$[\text{CTAB}]/10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	N_{ag} Ausência de TMA Si	N_{ag} $[\text{Si}] = 1,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	N_{ag} Literatura
1,25	9 ± 1	20 ± 2	—
3,60	47 ± 4	48 ± 4	44^{29}
11,0	—	—	55^{29}
21,0	—	—	75
27,4	84 ± 2	86 ± 4	84^{22}
54,8	—	—	88^{22}
68,6	96 ± 4	93 ± 2	—
100	—	—	88^{30}

Os dados da tabela são médias de replicatas de experimentos, com suas respectivas estimativas de desvios padrão.

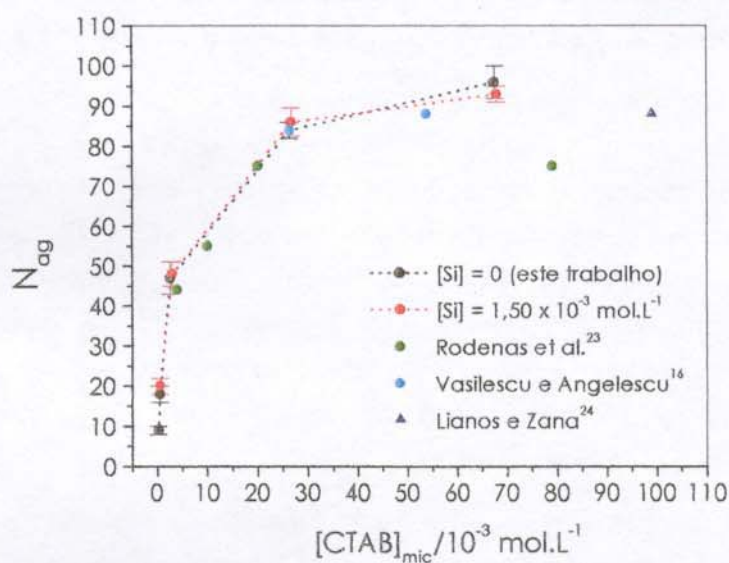


Figura III.2.11. Variação do número de agregação médio de micelas de CTAB, em ausência e presença de TMA Si, em função da concentração do surfactante micelizado. As barras de erro são estimativas de desvios padrão de médias de replicatas de experimentos.

Uma dependência entre o número de agregação estimado e o teor de surfactante empregado em sua obtenção é verificada, sob condições de baixas concentrações de

CTAB. A presença do silicato, como mencionado anteriormente, não promove alterações significativas no número de agregação das micelas.

Rodenas *et al.*,²⁹ por intermédio de experimentos estáticos de supressão da fluorescência do pireno pelo cloreto de cetilpiridínio, também observaram um aumento de N_{ag} com o aumento do teor de CTAB, até que, a partir de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, um valor médio de 90 ± 15 é atingido, independentemente da concentração de surfactante. As autoras não fazem, no entanto, referência a valores N_{ag} de tão baixos quanto 9. Em concentrações de CTAB mais elevadas, os valores de N_{ag} estimados apresentam boa concordância com os relatados na literatura.

Descartando o valor de N_{ag} estimado para o CTAB nas proximidades da cmc_1 , e tomando como corretos os demais valores, é esperado que, ao serem prolongadas, as inclinações das porções posteriores ao ponto de inflexão aparente das curvas da Figura III.2.4, em presença de TMA Si, tornem-se semelhantes à verificada em ausência de silicato, a partir de algum valor, ou faixa de valores, de concentração do surfactante.

A Figura III.2.12 confirma o sugerido acima, mostrando que, para um sistema constituído de CTAB e um teor fixo de TMA Si ($1,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em sílicio), à semelhança com o que ocorre com misturas de polímeros (polióxido de etileno, PEO, polióxido de propileno, PPO, e polietileno glicol, PEG)^{19,32,33} ou polieletrólitos (polietileno imina, PEI, e polivinilamina, PVAm)³⁴ e surfactantes iônicos, são observadas duas transições:

(i) a primeira (denominada cmc_1), em concentrações mais baixas, reflete a formação de agregados micelares menores e com maior grau de ionização, ditada pela presença, em maior quantidade, dos ânions hidrofílicos silicato e hidróxido;

(ii) a segunda, observada em concentrações mais elevadas de CTAB, corresponde a uma situação na qual há um "excesso" de CTAB, que possibilita a formação de agregados, ditada agora pelos íons brometo, cujo tamanho e grau de ionização são próximos aos estimados, usualmente, para micelas de CTAB; a quantidade destes agregados "normais", que coexistem com os agregados menores, aumenta com o aumento do teor de surfactante.

Concordando com os valores de N_{ag} , que não diferem significativamente em ausência e presença de TMA Si, a faixa de concentração na qual há prevalência dos agregados pequenos é relativamente estreita.

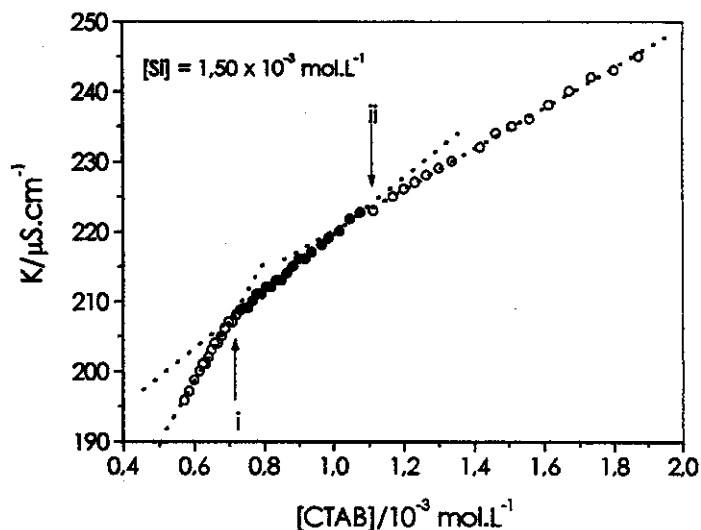


Figura III.2.12. Curva de condutividade específica, K , versus concentração de CTAB, obtida em presença de TMA Si a $1,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em silício. A curva foi obtida a $27,00^\circ\text{C}$.

Na tentativa de avaliar a contribuição dos ânions silicato no comportamento relatado anteriormente, visto que os sistemas investigados são constituídos por diferentes tipos de contraíons (ânions Br^- , os menos hidrofílicos; diversos tipos de ânions silicato, que apresentam uma hidrofílicidade razoável, visto que suas cargas negativas situam-se em átomos de oxigênio, e ânions OH^-), foram realizadas medidas de condutividade de soluções de CTAB em presença de um teor fixo de TMAOH, o qual corresponde, aproximadamente, ao pH do sistema constituído de CTAB e TMA Si a $1,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em silício. Estas medidas são apresentadas na Figura III.2.13, que também mostra, a título de comparação, curvas obtidas em ausência e presença do referido teor de silicato.

Em presença de TMAOH, a cmc_1 do CTAB também é deslocada para uma concentração mais baixa de surfactante ($0,89 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), a qual é, todavia, superior à obtida em presença de TMA Si ($0,70 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Empregando um raciocínio simplista, a contribuição dos OH^- para o deslocamento da cmc_1 do CTAB, em presença de TMA Si, seria de cerca de 33%. O TMAOH também parece alterar a micelização do CTAB, uma vez que a região de transição apresenta uma curvatura mais atenuada, com respeito à curvatura verificada em ausência de qualquer aditivo. Ademais, a porção linear posterior à cmc_1 é mais inclinada em presença do TMAOH que em ausência do mesmo, indicando,

possivelmente, a prevalência de agregados menores e com maior grau de ionização. Na faixa de concentração de surfactante avaliada, não foram detectadas, como no caso do TMA Si, as duas transições. Em princípio, tal fato sugere que a faixa de concentração de CTAB na qual há prevalência das micelas menores, cuja formação seria ditada pelos ânions OH^- , é mais ampla que a observada em presença de silicato. A análise das curvas indica que, em parte, a formação de agregados menores e com maior grau de ionização, verificada em presença de TMA Si, seja devida à influência exercida pelos ânions hidróxido.

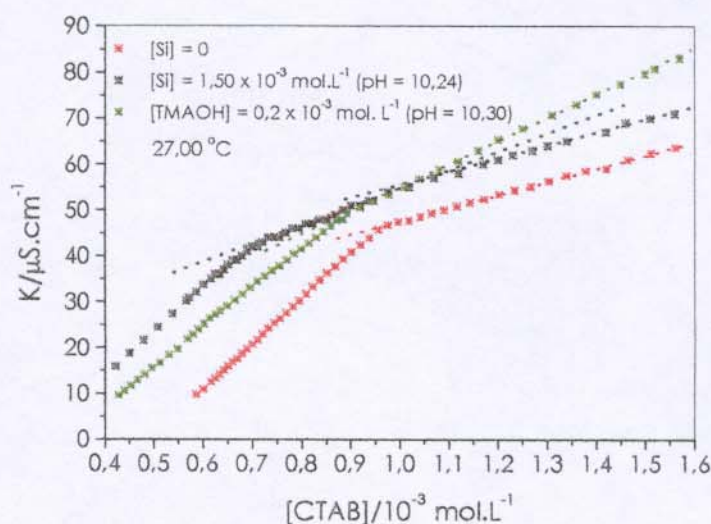


Figura III.2.13. Curvas de condutividade específica, K , versus concentração de CTAB, obtidas em ausência (símbolos vermelhos) e presença de TMA Si a $1,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em silício (pH = 10,24), TMAOH a $0,20 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (pH = 10,30). As curvas foram normalizadas.

Quina, Nome e colaboradores,³⁵ obtiveram curvas de condutividade específica para os surfactantes fluoreto (CTAF) e hidróxido (CTAOH) de cetiltrimetilamônio, cujo perfil assemelha-se ao perfil das curvas de CTAB em presença de TMA Si (em baixas concentrações de surfactante, Figura III.2.4) e TMAOH, especialmente em casos onde a concentração deste último é elevada (ver Figura III.2.14). Os referidos autores mostraram que o perfil suave, apresentado pelas curvas de condutividade específica, na região de transição decorre da inconstância do grau de ionização dos agregados micelares formadas pelo CTAF e CTAOH. Seguindo este raciocínio, os graus de ionização aparente, α ,

das micelas de CTAB, em ausência e presença de TMAOH, foram calculados em função da concentração do surfactante, empregando a metodologia descrita adiante.

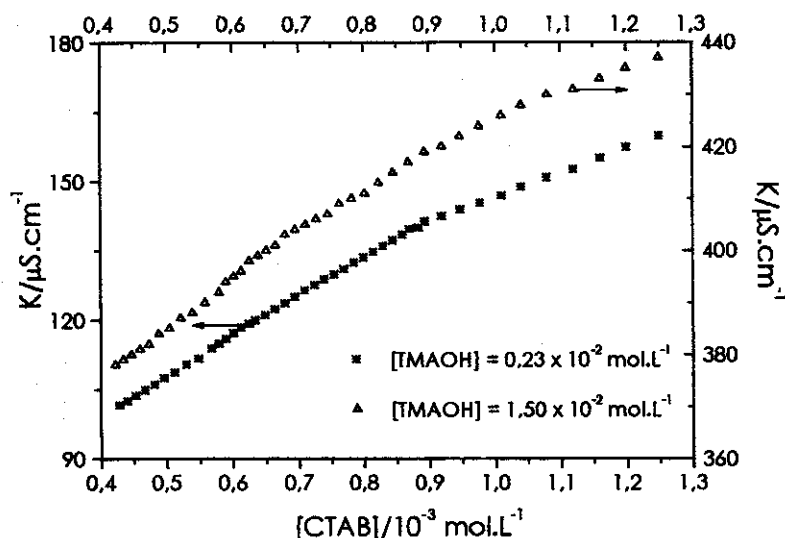


Figura III.2.14. Curvas de condutividade específica, K , versus concentração de CTAB, obtidas em presença de TMAOH a $0,23$ e $1,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. As curvas foram obtidas a $27,00^\circ\text{C}$.

No caso do CTAB em ausência de eletrólito, os valores de α foram calculados a partir da razão entre os valores de S_2 , obtidos da derivada primeira, tomada ponto a ponto, para cada valor de concentração, da porção da curva de K versus $[\text{CTAB}]$ posterior à micelização, e S_1 , referente à inclinação da porção anterior à micelização. Para os sistemas CTAB/TMAOH e CTAB/TMAOH, os valores de S_2 foram determinados a partir da derivada primeira de funções polinomiais de terceiro grau, empregadas na descrição do perfil das curvas de K versus $[\text{CTAB}]$. Os resultados são apresentados na Figura III.2.15.

Os valores de α para o CTAB puro sofrem uma redução abrupta, como consequência da micelização, adquirindo um valor aproximadamente constante de $0,27$, a partir de uma concentração de surfactante de cerca de $1,10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Em presença de TMAOH, a redução em α é menos abrupta, tanto no caso do sistema a $1,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{cmc}_1 = 0,70 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) quanto a $3,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em silício ($\text{cmc}_1 = 0,63 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Ainda assim, os valores de α dos referidos sistemas adquirem valores constantes de $0,36$ e

0,58, respectivamente. No caso do TMAOH, os valores de α decrescem mais suavemente com o aumento da concentração de surfactante, não sendo observada uma tendência clara à constância, dentro da faixa de concentração de CTAB avaliada. Aparentemente, os ânions OH^- exercem um efeito mais pronunciado que o exercido pelo TMA Si^+ (em concentrações inferiores a $3,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em silício) no comportamento de micelização do CTAB, ou seja, uma concentração maior de surfactante e, conseqüentemente, de ânions Br^- , é necessária para que o teor de micelas "normais" de CTAB passe a prevalecer nestes sistemas.

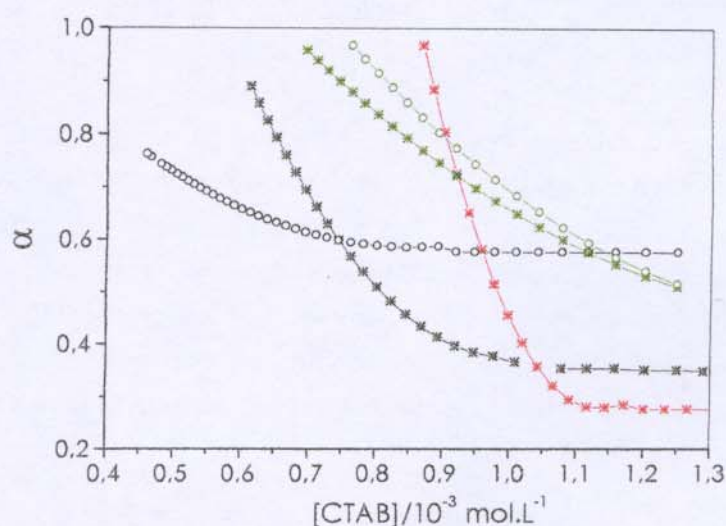


Figura III.2.15. Graus de ionização aparente, α , de micelas de CTAB, em ausência (*) e presença de TMA Si^+ (*: $1,5 \times 10^{-3}$; $\circ$: $3,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em silício) ou TMAOH (*: $0,23 \times 10^{-3}$; $\circ$: $1,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) em função da concentração do surfactante, obtidos a partir de curvas de condutividade específica.

No intuito de tentar classificar a atuação dos ânions silicato no comportamento de micelização do CTAB, foram obtidas curvas de condutividade específica em função da concentração do surfactante, em presença de vários contraíons de eletrólitos de TMA $^+$ ou Na $^+$ (nos casos de não disponibilidade do sal de TMA $^+$ do ânion desejado), a $1,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em TMA $^+$ ou Na $^+$, das quais foram extraídos os valores de cmc_i e α , apresentados na Tabela III. 2.3.

Tabela III.2.3. Efeito dos ânions de eletrólitos de TMA⁺ e Na⁺, a $1,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em TMA⁺ ou Na⁺, na micelização do CTAB

Eletrólito	$cmc_1 / 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	α
TMAOH	?	0,52 ^a
NAF	0,88	0,30
TMA Si	0,70	0,34
NaCl	0,69	0,32
TMABr	0,56	0,27
NaNO ₃	0,46	0,29
Na ₂ SO ₄	0,37	0,28

^a α obtido quando $[\text{CTAB}] = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Sepúlveda e colaboradores,^{18,36,37,38} numa série de trabalhos, determinaram os valores de cmc_1 e α , para surfactantes $(\text{CTA})_y\text{X}$, onde $\text{X} = \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{F}^-, \text{OH}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$, entre outros. Também estimaram constantes de troca iônica, $K^{\text{Br}/\text{X}}$, dos ânions brometo pelos ânions X, na superfície de micelas de CTA^+ , com base em constantes de troca, $K^{\text{BS}/\text{X}}$, do benzeno sulfonato pelos ânions X, na superfície de micelas de CTAB, determinadas por espectroscopia no UV.³⁶ A partir destas constantes, estimaram a variação da energia livre padrão de transferência dos ânions X do *bulk* para a superfície micelar, $\Delta\mu_x$. Estes dados estão listados na Tabela III.2.4.

Tabela III.2.4. Valores de cmc_1 e α obtidos para surfactantes $(\text{CTA})_y\text{X}$, bem como constantes de troca do brometo por íons X, $K^{\text{Br}/\text{X}}$, e variações de energia livre padrão de transferência de ânions X do *bulk* para a superfície de micelas de $(\text{CTA}^+)_y$, $\Delta\mu_x$, determinados por Sepúlveda e colaboradores.^{18,30,31,532}

X	$cmc_1(\text{CTA})_y / 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	α	$K^{\text{Br}/\text{X}}$	$\Delta\mu_x / \text{kcal.mol}^{-1}$
F ⁻	1,95	0,60	0,044	-2,29
OH ⁻	1,8	0,52	0,048	-2,34
Cl ⁻	1,32	0,37	0,20	-3,17
Br ⁻	0,90	0,22	1	-4,1
NO ₃ ⁻	0,80	0,30	1,1	-4,14
SO ₄ ²⁻	0,6	0,26	0,62	-3,84

A análise das tabelas III.2.3 e III.2.4 permite concluir que a seqüência de contraíons X, em termos de promoção do decréscimo na cmc_1 para os sistemas CTAB/TMA(Na)_yX, é quase igual à obtida para os surfactantes (CTA)_yX, ou seja: $F^- < OH^- < Cl^- < Br^- < NO_3^- < SO_4^{2-}$, exceto pela inversão discreta das posições do Br^- e do NO_3^- . À exceção do SO_4^{2-} , as séries relativas aos sistemas CTAB/TMA(Na)_yX e aos surfactantes (CTA)_yX refletem, diretamente, a afinidade relativa dos ânions X pelas cabeças polares CTA⁺. A partir dos dados das Tabelas III.2.3 e III.2.4 foram construídas as curvas apresentadas na Figura III.2.16, onde os valores de $\Delta\mu_X$, determinados por Sepúlveda e colaboradores, são expressos em função das cmc_1 obtidas para os sistemas CTAB/TMA(Na)_yX, e para os surfactantes (CTA)_yX.

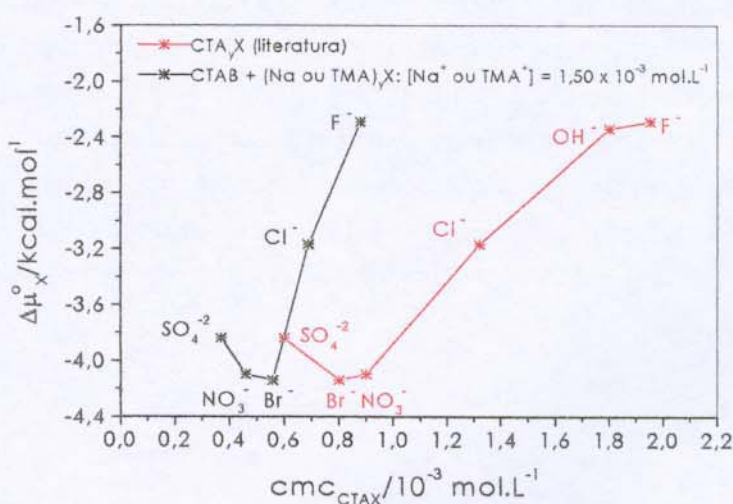


Figura III.2.16. Variação das energias livres padrão de transferência de ânions X da solução para a superfície de micelas de CTA, $\Delta\mu_X$ determinados por Sepúlveda e colaboradores,^{18,36,31,32} em função das cmc_1 para sistemas CTAB/TMA(Na)_yX (este trabalho), e para surfactantes (CTA)_yX (Sepúlveda e colaboradores)^{12,30, 31,32}. As linhas cheias são guias para os olhos.

Zana e colaboradores,³⁹ por meio de medidas, resolvidas no tempo, da supressão da fluorescência do pireno por ânions brometo, verificaram que os ânions silicato e OH^- , proveniente de soluções de silicato de sódio a $0,68 \text{ mol.L}^{-1}$ em silício (predominantemente constituídas de mono e dissilicatos⁴⁰ que, em pH 13 apresentam elevadas porcentagens de espécies com 2 e 3 cargas negativas), são capazes de deslocar menos de um sexto (16%) dos brometos adsorvidos na superfície de micelas presentes em soluções de CTAB a $0,10$

mol.L^{-1} e $\text{pH} = 13$. Segundo os referidos autores, o Cl^- é muito mais eficiente no deslocamento dos brometos adsorvidos às micelas de CTAB (consegue deslocar 38% dos mesmos). Considerando esta informação, a cmc_1 do CTAB em presença de TMA Si a $1,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em TMA^+ , e a relação existente entre os valores de $\Delta\mu_X$ e as constantes de troca $K^{\text{Br/X}}$, é razoável supor que $\Delta\mu_X$ para a transferência das espécies presentes em soluções de TMA Si (os vários ânions silicato e os OH^-) do *bulk* para superfície das micelas de CTAB esteja situada entre os valores estimados para os ânions OH^- e Cl^- , se o silicato não representar, como os ânions sulfato, uma exceção à relação de decréscimo na cmc_1 com o decréscimo de $\Delta\mu_X$.

A sequência de contraíons X, em termos de promoção do decréscimo de α para os sistemas CTAB/TMA(Na) $_y\text{X}$, é quase igual à obtida para os surfactantes (CTA) $_y\text{X}$, isto é: $\text{F}^- < \text{OH}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$, exceção feita ao fluoreto. Neste trabalho, foi estimado um valor relativamente baixo para o α (0,30) das micelas de CTAB em presença de F^- . Em vista desta coincidência, foram construídas as curvas apresentadas na Figura III.2.17, onde os valores de $\Delta\mu_X$, determinados por Sepúlveda e colaboradores, são expressos em função dos valores de α obtidos para os sistemas CTAB/TMA(Na) $_y\text{X}$, e para os surfactantes (CTA) $_y\text{X}$. O ponto relativo ao F^- , para os sistemas CTAB/TMA(Na) $_y\text{X}$, foi excluído da representação.

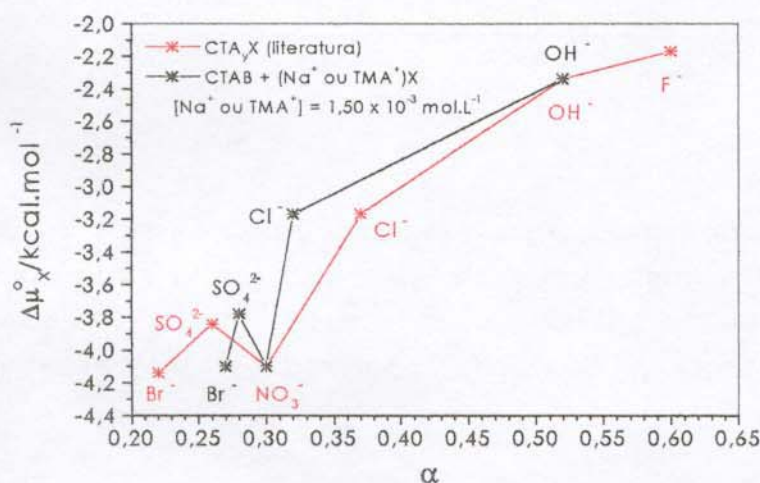


Figura III.2.17. Variação das energias livres padrão de transferência de ânions X da solução para a superfície de micelas de CTA, $\Delta\mu_X$ determinados por Sepúlveda e colaboradores,^{18,30,31,32} em função dos valores de α obtidos para os sistemas CTAB/TMA(Na) $_y\text{X}$ (este trabalho), e para surfactantes (CTA) $_y\text{X}$ (Sepúlveda e colaboradores). As linhas cheias são guias para os olhos.

Admitindo que o silicato não represente uma exceção, como os ânions F^- , ao coincidente perfil das curvas apresentadas na Figura III.2.17, as quais referem-se aos sistemas CTAB/TMA(Na)_yX e aos surfactantes (CTA)_yX, também é razoável supor, com base no grau de ionização obtido para as micelas de CTAB em presença de TMA Si a $1,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em silício ($\alpha = 0,34$), que o $\Delta\mu_x$ das espécies contidas em soluções de TMA Si situe-se entre os valores estimados para os ânions OH^- e Cl^- .

Finalizando a seção, os resultados obtidos indicam que os ânions silicato alteram o comportamento de micelização do CTAB, promovendo um abaixamento da concentração de surfactante requerida para a micelização, o que pode ser atribuído ao aumento da força iônica do meio, visto que, como os ânions silicato são relativamente hidrofílicos, não devem apresentar grande afinidade pelas cabeças polares do surfactante.

Os agregados micelares prevalentes, em presença de TMA Si e sob condições de baixa concentração de CTAB, apresentam um maior grau de ionização e, provavelmente, um menor número de agregação médio, que o apresentado pelas micelas de CTAB formadas em ausência do eletrólito. Há fortes indícios de que os ânions hidróxido, presentes em soluções de TMA Si, contribuam para a formação dos mesmos. A predominância dos pequenos agregados abrange uma faixa relativamente estreita de concentração de CTAB, se o teor de TMA Si é baixo ($1,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em silício). O aumento do teor de surfactante além desta faixa favorece a formação de agregados maiores e com menores graus de ionização, que passam a prevalecer sobre os menores. Se o teor de TMA Si é elevado ($3,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em silício), agregados com grau de ionização elevado (0,58) estarão presentes em toda a faixa de concentração de CTAB, posterior à micelização, avaliada, a qual antecede a precipitação de peneiras moleculares MCM-41.

É possível conciliar a afinidade pouco pronunciada dos ânions silicato pelas cabeças polares das micelas e a precipitação da MCM-41, se a atuação dos agregados micelares na formação da peneiras for vinculada à capacidade de pré concentrar os referidos ânions na região intermicelar, o que facilitaria a condensação dos mesmos nesta região. Como já aventado na seção III.1.1, espécies de silicato com maior grau de polimerização, geradas pela condensação dos mono e dissilicatos na região intermicelar, apresentam maior acidez e, provavelmente, uma afinidade maior pela superfície dos agregados micelares.

III.2.3- Referências e notas

- [1] Göltner, C. G.; Antonietti, M. Mesoporous materials by templating of liquid crystalline phases. *Adv. Mater.*, **9**, 431, 1997.
- [2] Chen, C-Y; Burkett, S.; Li, H-X; Davis, M. E. Studies on mesoporous materials. II. Synthesis mechanism of MCM-41. *Microporous Mater.*, **21**, 17, 1993.
- [3] Frouzi, 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*, **267**, 1138, 1995.
- [4] Galameau, 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 Interface Sci.*, **201**, 105, 1998.
- [5] Regev, O. Nucleation events during the synthesis of mesoporous materials using liquid crystalline templating. *Langmuir*, **12**, 4940, 1996.
- [6] Liu, J.; Kim, A. Y.; Virden, J. W.; Bunker, B. C. Effect of colloidal particles on the formation of ordered mesoporous materials. *Langmuir*, **11**, 689, 1995.
- [7] Hunter, R. J. *Introduction to modern colloid science*. Oxford: Oxford University Press, 1992, p. 12-15.
- [8] Shaw, D. J. *Introduction to colloid & surface chemistry*. Great Britain: Butterworth Heinemann, 4. ed., 1991, p. 84.
- [9] Vold, M. J.; Vold, R. D. *Colloid chemistry. The Science of large molecules, small particles and surfaces*. New York: Chapman & Hall/London: Reinhold Publishing, 1964, p.62-81.
- [10] (a) Atkins, P. W. *Physical chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 6. ed., 1998, p.737-754. (b) Barrow, G. M. *Química física*. Barcelona: Editorial Reverté, 6. Ed., 1975/1976, p. 643-681.
- [11] O raio de Stokes de um íon (R_{Stokes}) é raio o efetivo em solução, considerando sua esfera de hidratação. $R_{\text{Stokes}} = 0,82 |z| / \lambda_0 \eta_0$, onde $|z|$ é a carga, em módulo, λ_0 , a condutividade molar do íon à diluição infinita, e η_0 , a viscosidade do meio.
- [12] Xu, R.; Smart, G. Electrophoretic mobility study of dodecyltrimethylammonium bromide in aqueous solution and adsorption on microspheres. *Langmuir*, **12**, 4125, 1996.
- [13] Moroi, Y. *Micelles. Theoretical and applied aspects*. New York: Plenum, 1992, Cap. 4.
- [14] Evans, H. C. Alkyl sulfates. Part I. Critical micelle concentrations of sodium salts. *J. Chem. Soc.*, 579, 1956.

- [15] Hiemenz, P. C.; Rajagopalan, R. *Principles of colloid and surface chemistry*. New York: Marcel Dekker, 3rd ed, 1997, p. 145-189.
- [16] Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D. I.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Frouzi, A.; Janicke, B. F.; Chmelka, B. F. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. *Science*, **261**, 1299, 1993.
- [17] Bunton, C.; Gan, L-H.; Moffatt, J.; Romsted, L. S.; Savelli, G. Reactions in micelles of cetyltrimethylammonium hydroxide. Test of pseudophase model for kinetics. *J. Phys. Chem.*, **85**, 4118, 1981.
- [18] Sepúlveda, L.; Cortés, J. Ionization degrees and critical micelle concentrations of hexadecyltrimethylammonium and tetradecyltrimethylammonium micelles with different counterions. *J. Phys. Chem.*, **89**, 5322, 1985.
- [19] Witte, F. M.; Engberts, J. B. F. N. Perturbation of SDS and CTAB micelles by complexation with poly(ethylene oxide) and poly(propylene oxide). *J. Org. Chem.*, **52**, 4767, 1987.
- [20] Gaillon, L.; Lelièvre, J.; Gaboriaud, R. Counterion effects in aqueous solutions of cationic surfactants: Electromotive force measurements and thermodynamic model. *J. Colloid Interface Sci.*, **213**, 287, 1999.
- [21] Gerakis, A. M.; Koupparis, M. A. Physicochemical studies of cetyltrimethylammonium bromide micellar system using a bromide selective electrode. *Talanta*, **41**, 765, 1994.
- [22] Vasilescu, M.; Angelescu, D. Interactions of globular proteins with surfactants studied with fluorescence probe methods *Langmuir*, **15**, 2635, 1999.
- [23] Infelta, P. P.; Grätzel, M. Statistics of solubilized distribution and its application to the pyrene fluorescence in micellar systems. A concise kinetic model. *J. Chem. Phys.*, **70**, 179, 1979.
- [24] Lianos, P.; Zana, R. Surfactant-alcohol mixed-micelle formation. Cetyltrimethylammonium bromide- 1-butanol system. *Chem. Phys. Lett.*, **72**, 171, 1980.
- [25] Thomas, J. K. Radiation-induced reactions in organized assemblies. *Chem. Rev.*, **80**, 283, 1980.
- [26] Zana, R. Luminescence probing methods In: Zana, R. *Surfactant solution. New methods of investigation*. New York: Marcel Dekker, 1987, p. 241-294. (Surfactant science series, v.22).
- [27] Kalyanasundaram, K.; Thomas, J. K. Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2039, 1977.

- [28] Alargova, R. G.; Kochijashky, I. I.; Zana, R. Fluorescence study of the aggregation behavior of different surfactants in aqueous solutions in the presence and in the absence of gas. *Langmuir*, **14**, 1575, 1998.
- [29] Rodenas, E.; Dolcet, C.; Valiente, M.; Valeron, E. Physical properties of dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) micelles in aqueous solutions and their behaviour as the reaction medium. *Langmuir*, **10**, 2088, 1994.
- [30] Lianos, P.; Zana, R. Fluorescence probe studies of the effect of concentration on the state of aggregation of surfactants in aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.*, **84**, 100, 1981.
- [31] Guveli, D. E.; Kayes, J. B.; Davis, S. S. Hydrodynamic studies of micellar systems of alkyltrimethylammonium bromides and the effect of added 1-alkanols. *Colloids Surf.*, **72**, 131, 1979.
- [32] Zanette, D.; Frescura, V. L. A.; Ideal mixing of polymer-surfactant complexes of polyethylene oxide and sodium dodecyl sulfate plus sodium dodecanoate. *J. Colloid Interface Sci.*, **213**, 287, 1999.
- [33] Minatti, E.; Zanette, D. Salt effect on the interaction of poly(ethylene oxide) and sodium dodecyl sulfate measured by conductivity. *Colloids Surf. A*, **113**, 237, 1996.
- [34] Bystryak, S. M.; Winnik, M. A., Unusual conductivity changes for sodium dodecyl sulfate solutions in the presence of polyethyleneimine and polyvinylamine. *Langmuir*, **15**, 3748, 1999.
- [35] Neves, M. F. S.; Zanette, D.; Quina, F.; Moretti, M. T.; Nome, F. Origin of the apparent breakdown of the pseudophase ion-exchange model for micellar catalysis with reactive counterion surfactants. *J. Phys. Chem.*, **82**, 1502, 1989.
- [36] Gamboa, C.; Sepúlveda, L.; Soto, R. Free energies to transfer of anions from water to cationic micelles from ionic exchange measurements. *J. Phys. Chem.*, **83**, 1429, 1981.
- [37] Bartet, D.; Gamboa, C.; Sepúlveda, L. Association of anions to cationic micelles. *J. Phys. Chem.*, **84**, 272, 1980.
- [38] Gamboa, C.; Ríos, H.; Sepúlveda, L. Effect of the nature of counterions on the sphere-to-rod transition in cetyltrimethylammonium micelles. *J. Phys. Chem.*, **93**, 5540, 1989.
- [39] Zana, R.; Frasch, J.; Soulard, M.; Lebeau, B.; Patarin, J. Fluorescence probing investigations of the mechanism of formation of organized mesoporous silica. *Langmuir*, **15**, 2603, 1999.
- [40] Haris, R. H.; Knight, C. T. Silicon-29 NMR studies of aqueous silicate solutions. Part II. Isotopic enrichment. *J. Mol. Struct.*, **62**, 95, 1980.

III.3- Efeito dos ânions silicato na transição morfológica de micelas de CTAB

A necessidade de investigar a influência de ânions silicato na transição morfológica de agregados micelares de CTAB adveio do fato de peneiras moleculares mesoporosas M41S, especialmente as MCM-41 (arranjo hexagonal de poros), poderem ser obtidas a partir de concentrações de surfactante tão baixas quanto a verificada neste trabalho ($0,023 \text{ g.dL}^{-1}$ ou $6,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$).

Baseada neste fato, a hipótese inicial deste projeto era a de que os ânions silicato fossem capazes de exercer efeito similar ao exercido por certos ânions, como Br^- , NO_3^- , tosilato, salicilato, ou outros aditivos (álcoois, hidrocarbonetos, aminas, polímeros, etc.), que favorecem o alongamento de agregados esféricos ou pouco excêntricos de cátions anfífilos CTA^+ , presentes em soluções razoavelmente diluídas, dando origem à micelas com formato de bastonete,^{1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13} as quais seriam ascendentes dos arranjos líquido cristalinos hexagonais.

O efeito dos ânions silicato na transição morfológica de micelas de CTAB foi avaliado por viscosimetria, uma vez que, como será visto na sequência, o comportamento reológico de suspensões coloidais pode ser significativamente alterado por modificações no formato das partículas. Apesar de não fornecer informações diretas sobre a forma das partículas, a viscosidade é uma das propriedades físicas mais fáceis de ser medida. Não obstante, a interpretação dos resultados envolve considerável complexidade.

Tendo em vista a melhor compreensão dos resultados obtidos, esta seção foi dividida em duas subseções: na primeira, é feita uma abordagem resumida do comportamento reológico de sistemas coloidais e micelares; na segunda, os resultados relativos a esta parte do trabalho são apresentados e discutidos. É importante mencionar que os experimentos apresentados nesta seção foram realizados antes dos experimentos sobre a influência do silicato na agregação dos monômeros de CTAB, apresentados na seção anterior.

III.3.1- Reologia de suspensões coloidais e soluções micelares

A descrição da reologia de suspensões coloidais é bastante complexa, sendo ditada por uma série de interações que atuam simultaneamente. Esta série inclui interações hidrodinâmicas, existentes entre o meio de dispersão e as partículas coloidais, interações atrativas ou repulsivas entre as partículas e, no caso de suspensões concentradas, o contato direto entre as partículas.¹⁴

O comportamento reológico de sistemas constituídos de partículas esféricas, monodispersas e eletricamente neutras, é razoavelmente bem descrito pelo modelo teórico proposto por Einstein (1906),¹⁵ que relaciona a viscosidade relativa, η_{rel} , à fração de volume ocupada pelas partículas, ϕ , por meio de uma equação simples:

$$\eta_{rel} = \eta/\eta_s = 1 + s\phi \quad (III.3.1)$$

onde η e η_s são, respectivamente, as viscosidades da suspensão e do solvente e s , uma constante que depende da forma da partícula, sendo igual a 2,5 para partículas esféricas. É interessante notar que a viscosidade relativa, como descrita pelo modelo de Einstein, independe do tamanho das esferas, sendo função tão somente do volume total ocupado pelas mesmas por unidade de volume de suspensão. No caso de sistemas micelares, monômeros livres do surfactante contribuem para a viscosidade do solvente. Desta forma, na equação III.3.1, o termo η/η_s deve ser substituído por η/η_{cmc1} , onde η_{cmc1} é a viscosidade da solução micelar cuja concentração é igual à concentração micelar crítica, cmc_1 .

A fração de volume da suspensão ocupada pelas partículas é dada por:

$$\phi = V_{sp} C/100 \quad (III.3.2)$$

onde V_{sp} é o volume ocupado por 1 grama de partículas, ou o volume parcial específico, e C , a concentração em massa de partículas presentes em 1 dL (100 mL) de suspensão. Em sistemas micelares, a fração de volume diz respeito à micela hidrodinâmica, isto é, à micela e a camada de solvente aderida à ela.

Em termos do incremento na viscosidade relativa, η_i , a equação III.3.1 é expressa como:

$$\eta_i = \eta_{rel} - 1 = s\phi \quad \text{ou} \quad [\eta] = \eta_i/\phi = s \quad \text{ou} \quad [\eta] = \eta_i/C = sV_{sp}/100 \quad (III.3.3)$$

onde $[\eta]$, um parâmetro adimensional, assim como η_{rel} e η_i , é denominado viscosidade intrínseca, sendo dado pelo limite de η_i/ϕ quando $\phi \rightarrow 0$. Uma vez que ϕ é proporcional à concentração C de partículas, é possível substituir os valores de ϕ nas equações III.3.1 e III.3.3 por valores de C , normalmente dados em função da massa, em gramas, de partículas contida em 1 dL de suspensão. Neste caso, $[\eta]$ passa a ser um parâmetro cujas dimensões são o inverso da concentração. A existência da camada de solvatação ao redor da micela pode resultar num afastamento considerável do valor de $[\eta]$ do produto $2,5V_{sp}$ esperado para partículas esféricas não solvatadas.

A equação de Einstein é válida somente para suspensões diluídas, onde as únicas interações verificadas são aquelas entre as partículas isoladas e o fluido que as circunda. Qualitativamente, o efeito do acréscimo na viscosidade do fluido, decorrente da presença de uma partícula esférica, pode ser entendido com o auxílio da Figura III.3.1.

O centro de massa de uma partícula esférica, com raio R , movimenta-se com velocidade v , igual à velocidade de fluxo na linha em que se encontra. Em ausência da partícula, o fluido situado numa linha de fluxo acima do centro de massa da partícula deve mover-se com uma velocidade $v + R (dv/dz)$ ou $v + RD$, visto que a taxa de cisalhamento dv/dz é designada por D . Numa linha de fluxo inferior ao centro de massa, a velocidade do fluido é dada por $v - RD$ (Figura III.3.1.a).

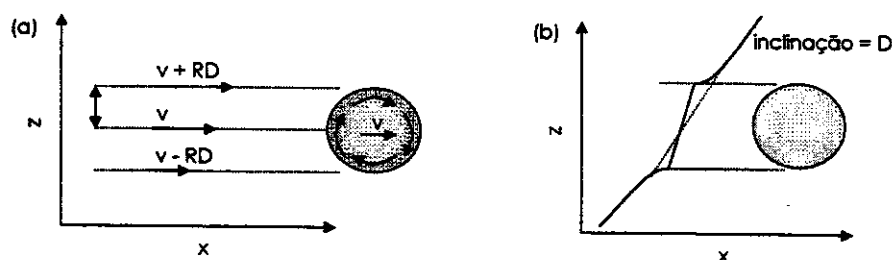


Figura III.3.1. (a) Movimento rotacional de uma esfera, induzido por um campo de cisalhamento. (b) Distorção do campo de fluxo devido à presença da partícula esférica: as linhas pontilhadas representam o campo de fluxo em ausência da partícula; as linhas cheias ilustram o efeito produzido pela presença da esfera, que desacelera e acelera, respectivamente, o fluxo nas imediações dos hemisférios superior e inferior.

Em presença da partícula, desde que não haja deslizamento na interface sólido/líquido, as forças que atuam nos hemisférios superior e inferior farão com que a partícula gire. Haverá, no entanto, uma resistência à rotação, devido às forças viscosas que atuam na superfície da partícula. Consequentemente, as velocidades do líquido em contato com os hemisférios superior e inferior da partícula irão, respectivamente, diminuir e aumentar, causando uma distorção no perfil de velocidade do fluido ao redor da partícula (Figura III.3.1.b). Se o fluxo como um todo for mantido constante, a viscosidade deverá aumentar em presença da partícula. Este aumento na viscosidade da suspensão será proporcional à concentração e ao volume total ocupado pelas partículas, como descrito na equação III.3.1.

No caso de suspensões mais concentradas, se a distância entre as linhas de fluxo nas quais as partículas se encontram for inferior ao diâmetro das mesmas, a trajetória das partículas será distorcida (Figura III.3.2) e a viscosidade relativa da suspensão será maior que a prevista pela equação de Einstein. Dado que a probabilidade de encontro entre duas partículas é proporcional a ϕ^2 , um termo de correção proporcional a ϕ^2 deve ser acrescentado à equação III.3.1. Em suspensões ainda mais concentradas, a influência da proximidade entre três ou mais partículas deve ser considerada. É esperado, portanto, que a equação III.3.1 represente apenas o primeiro termo de uma série de potências em ϕ :

$$\eta_{rel} = 1 + 2,5\phi + k_1\phi^2 + O\phi^3 + \dots \quad (III.3.4)$$

Várias tentativas teóricas, que partem do modelo de Einstein e consideram as forças hidrodinâmicas devidas à proximidade das trajetórias de duas partículas, bem como a influência do movimento Browniano das mesmas, foram feitas para a obtenção de k_1 . Valores de k_1 da ordem de 10 (14,1, 12,6, 7,35 e 6,2) foram estimados por meio de diferentes modelos.¹⁴ Deve ficar claro, no entanto, que a adição, à equação de Einstein, de termos de ordem mais elevada em ϕ , apesar de tornar possível uma melhor descrição do comportamento de suspensões coloidais um pouco mais concentradas, não elimina a restrição de que a suspensão deva ser diluída, ou seja, de que somente as interações hidrodinâmicas devam ser consideradas.

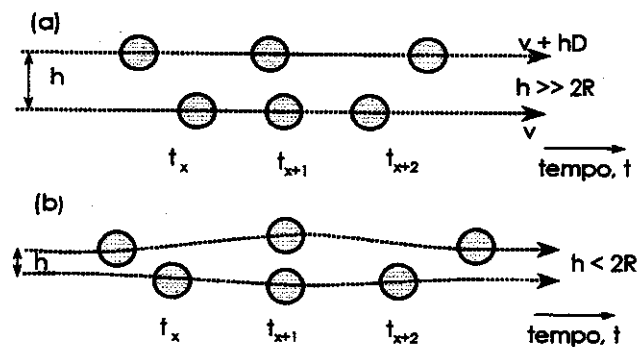


Figura III.3.2. Movimento relativo de duas partículas situadas em linhas de fluxo diferentes, mostrado em intervalos de tempo sucessivos. As trajetórias das partículas são separadas por uma distância (a) consideravelmente maior ($h \gg 2R$) e (b) menor ($h < 2R$) que o diâmetro de colisão, o que leva à distorção em suas trajetórias. O movimento Browniano é negligenciado na representação.

Em ausência de interações, duas partículas situadas em linhas de fluxo separadas por uma distância maior que o diâmetro de colisão, $2R$, irão passar uma pela outra paralelamente (Figura III.3.2.a).

Todavia, se há atração entre as mesmas, suas trajetórias serão modificadas, como ilustra a Figura III.3.3.a. Tal modificação resultará numa contribuição adicional à energia de dissipação do fluxo viscoso e, conseqüentemente, num aumento da viscosidade do sistema. Este efeito torna-se tão mais pronunciado quanto maior a magnitude das interações atrativas entre as partículas. Se estas interações forem fortes o bastante, um dublete pode ser formado, estando sujeito a um movimento rotacional. A formação do dublete representa outro modo de dissipação de energia que contribui para o aumento da viscosidade. No caso do dublete ser reversível, as forças que induzem sua formação não deverão afetar a viscosidade intrínseca.

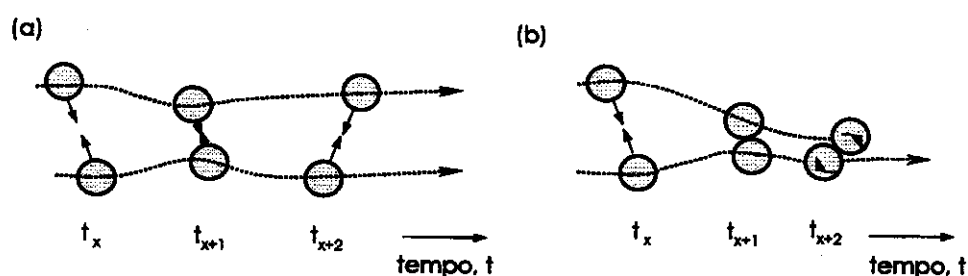


Figura III.3.3. Trajetórias num campo de cisalhamento, em intervalos de tempo sucessivos, de duas partículas submetidas a interações atrativas (a) moderadas e (b) fortes, as quais levam a formação de um dublete. O movimento Browniano é negligenciado na representação.

Quando suspensões contendo partículas eletricamente carregadas são submetidas a um campo de cisalhamento, será observada uma dissipação extra de energia e, portanto, um acréscimo na viscosidade, devido à manifestação de efeitos eletroviscosos. Estes efeitos são relacionados à distorções, sob fluxo, nas atmosferas iônicas das partículas (refletidas no valor de $[\eta]$) e à repulsão eletrostática existente quando da superposição de tais atmosferas (refletida nos termos de ordem mais alta em ϕ). Soluções micelares formadas por surfactantes iônicos estão sujeitas aos efeitos eletroviscosos. Os efeitos eletroviscosos serão abordados com mais detalhes na seção seguinte.

Em muitos sistemas micelares, como já mencionado anteriormente, agregados esféricos, ou pouco excêntricos, são suscetíveis a um crescimento, transformando-se em bastonetes. Esta transição morfológica ocorre numa faixa de concentração de surfactante razoavelmente bem definida, freqüentemente designada como *segunda cmc*, ou cmc_2 . A viscosidade de soluções micelares contendo agregados excêntricos pode exceder,

consideravelmente, os valores preditos pela equação de Einstein. Ademais, tais soluções, a depender da taxa de cisalhamento e do grau de excentricidade, apresentam comportamento não-Newtoniano.

Partículas excêntricas ou anisométricas estão sujeitas aos movimentos Brownianos (térmicos) translacional e rotacional. Quando tais partículas são submetidas a um campo de cisalhamento, seu movimento rotacional é magnificado pelo fluxo. A manutenção deste movimento tem como consequência a dissipação de uma quantidade adicional de energia e um aumento na viscosidade. A viscosidade intrínseca de sistemas constituídos por partículas desta natureza supera o valor de 2,50, característico de partículas esféricas.

A Figura III.3.4 ilustra o comportamento de uma partícula anisométrica submetida a um campo de cisalhamento. A velocidade angular da partícula é máxima ou mínima quando a mesma se encontra com seu eixo maior em posição perpendicular ou paralela, respectivamente, às linhas de fluxo. O aumento da razão axial faz com que a variação na velocidade angular, em função da orientação com respeito às linhas de fluxo, aumente significativamente. A depender da taxa de cisalhamento (que tende a impor uma orientação preferencial às partículas) e do movimento térmico (que tende a tornar aleatória a orientação das partículas), as partículas excêntricas estarão mais ou menos orientadas com respeito às linhas de fluxo.

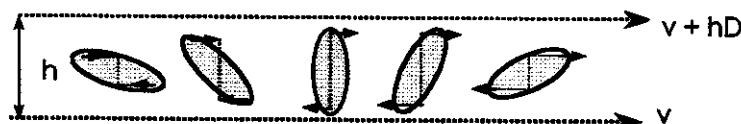


Figura III.3.4. Rotação de uma partícula excêntrica induzida por um campo de cisalhamento, mostrada em intervalos de tempo sucessivos. A velocidade angular da partícula varia em função da orientação de seu eixo maior com respeito às linhas de fluxo.

Em campos onde as taxas de cisalhamento são baixas o suficiente, há predomínio do movimento Browniano rotacional, e a suspensão comporta-se como um fluido Newtoniano, ou seja, sua viscosidade é constante e independe da taxa de cisalhamento. Quando as taxas de cisalhamento são elevadas, as partículas tendem a passar a maior parte do tempo com seus eixos maiores alinhados paralelamente às linhas de fluxo. Se este é o caso, a resistência ao fluxo viscoso deverá diminuir com o aumento da taxa de cisalhamento até que, em gradientes de velocidade muito altos, todas as partículas

estejam com seus eixos maiores orientados paralelamente às linhas de fluxo, e o sistema passe a comportar-se, novamente, como um fluido Newtoniano.

III.3.2- O comportamento reológico do CTAB em presença e ausência de TMASt

A Figura III.3.5 ilustra o comportamento viscoso de soluções micelares de CTAB em função da concentração do surfactante. Em baixas concentrações (entre 0 e 9,00 g.dL⁻¹ ou 0 a 0,25 mol.L⁻¹), a viscosidade relativa é baixa e aumenta linearmente com o aumento da concentração de surfactante. Este comportamento é típico de partículas cujo tamanho e forma permanecem aproximadamente constantes,^{14(a)} sendo razoavelmente descrito pela equação III.3.1, se empregado um valor de $[\eta] = 0,097 \text{ dL.g}^{-1}$ (linha pontilhada, Figura III.3.5.a). Segue, então, uma região de transição entre 9,00 e 11,00 g.dL⁻¹ (0,25 a 0,30 mol.L⁻¹) de CTAB, na qual é observado um desvio da dependência linear de η_{rel} com respeito à concentração do surfactante. Em concentrações mais elevadas, é verificado um aumento praticamente exponencial de η_{rel} com o aumento da concentração de CTAB (Figura III.3.5.b).

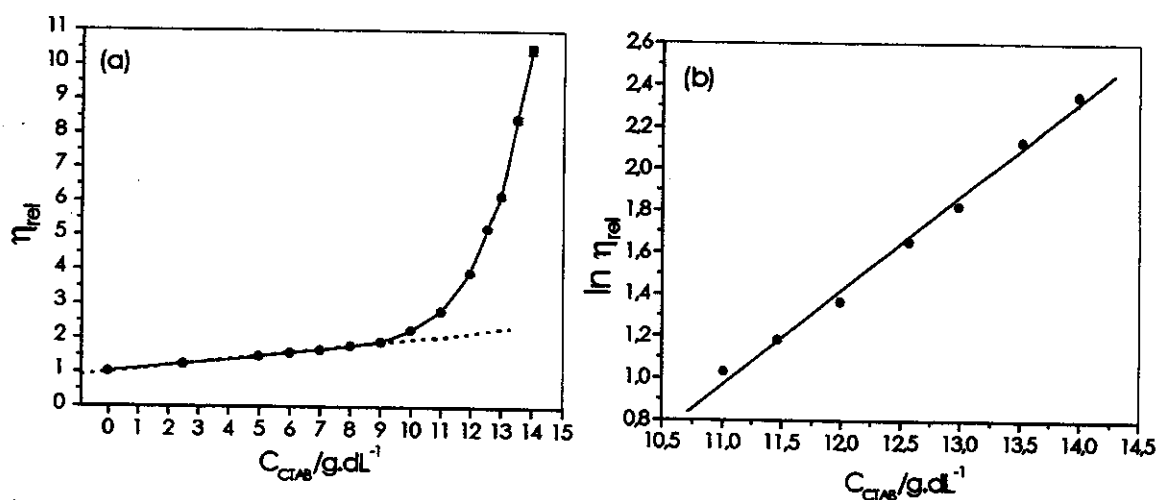


Figura III.3.5. Viscosidade relativa de soluções aquosas de CTAB em função da concentração do surfactante, obtida a 27,00 °C. Em (a) a linha pontilhada resulta da aplicação da equação III.3.1, reescrita em termos de C_{CTAB} (em g.dL⁻¹), adotando $[\eta] = 0,097 \text{ dL.g}^{-1}$. Em (b), a linha cheia foi obtida pela regressão linear de $\ln \eta_{rel}$ versus C_{CTAB} , na região de concentração entre 11,00 e 14,00 dL.g⁻¹. Os pontos são médias de triplicatas de experimentos, com suas respectivas estimativas de desvios padrão.

O valor estimado para $[\eta]$, a partir do ajuste da equação III.3.1 aos pontos experimentais em baixas concentrações de CTAB, é semelhante ao obtido por Guveli *et al.* ($0,096 \text{ dL.g}^{-1}$) e Ekwall *et al.* ($0,105 \text{ dL.g}^{-1}$)¹⁶ para o CTAB a 25°C ,¹⁷ sendo significativamente superior ao previsto por Einstein para partículas esféricas. Tal fato poderia ser atribuído a um desvio da esfericidade, bem como à existência de uma camada de hidratação e de uma dupla camada elétrica relativamente extensas.

A explicação mais aceita para a elevada taxa de aumento na viscosidade de soluções concentradas de CTAB está relacionada à mudança de forma dos agregados micelares, que transitam de uma forma pouco excêntrica, para a forma de bastonete, em conjunção com a ocorrência de interações hidrodinâmicas, que não podem ser negligenciadas nesta faixa de concentração. De fato, observações indiretas, feitas por espalhamento de raios X em ângulos pequenos,¹⁸ medidas de viscosidade e espalhamento de luz,¹⁶ RMN,^{19,20,21,22} e anisotropia na condutividade elétrica,²³ sugerem fortemente que as micelas de CTAB adotem a morfologia de bastonetes com o aumento da concentração do surfactante.

O alongamento de micelas iônicas em soluções diluídas o suficiente para que interações intermicelares possam ser negligenciadas, é induzido pela adição de eletrólitos cuidadosamente escolhidos, cujos contraíons são capazes de interagir especificamente com as cabeças polares iônicas (como Br^- , NO_3^- e íons aromáticos, no caso do CTA^+),^{3,6} promovendo uma diminuição da repulsão intramicelar. A minimização da repulsão favorece agregados com menores raios de curvatura, uma vez que o parâmetro crítico de empacotamento, $\mathcal{P} = V_{\text{HC}}/a_0l_c$ (ver equação I.2.1, p.19), aumenta com a diminuição da área a_0 ocupada pelas cabeças polares, em decorrência da diminuição da espessura da dupla camada elétrica que as circunda. Efeito similar pode ser observado aumentando a força iônica do meio, pela adição de uma quantidade suficientemente alta (em geral, superior a 1 mol.L^{-1}) de um eletrólito cujo contraíon não possua elevada afinidade pela porção polar iônica do surfactante (como o NaCl em relação ao CTA^+).^{3,6}

Micelas de CTAB são, no entanto, suscetíveis à mudança de forma mesmo em condições onde a população de íons pequenos é reduzida (ausência de eletrólito). Tal mudança ocorre em concentrações elevadas (Figura III.3.5), sob condições de não idealidade, onde a distância entre micelas vizinhas não é suficientemente grande para que interações as repulsivas possam ser desprezadas. Desta forma, é razoável atribuir a alteração morfológica a dois efeitos concomitantes: (i) a diminuição do grau de dissociação dos íons brometo com o aumento da concentração de CTAB,¹⁹ que favoreceria, do ponto de vista intramicelar, a formação de agregados com menores raios

de curvatura; (ii) a formação de agregados unidimensionais longos, a partir da coalescência das micelas pouco excêntricas, poderia minimizar parcialmente as interações repulsivas intermicelares, uma vez que as superfícies dos agregados longos estariam mais afastadas umas das outras que as superfícies de esferas, para uma mesma concentração de surfactante.^{24,25} Todavia, a ocorrência da transição morfológica, em ausência de eletrólito, está intimamente associada à afinidade entre as cabeças polares do surfactante e os contraíons. O cloreto de cetiltrimetilamônio, por exemplo, forma apenas agregados pouco excêntricos, mesmo sob condições onde a concentração é consideravelmente elevada (acima de 30% em massa), pois a minimização da repulsão intra e intermicelar não é suficiente para favorecer a formação de agregados maiores.

A Figura III.3.6 mostra o efeito da presença de ânions silicato no comportamento viscoso de soluções de CTAB. A faixa de concentração de CTAB na qual a linearidade de η_{rel} é verificada torna-se cada vez mais restrita, à medida em o teor de silicato é aumentado. Este efeito é melhor observado na Figura III.3.6.b, onde a viscosidade relativa de soluções de CTAB é avaliada em presença de teores mais elevados de silicato. A Figura III.3.b também mostra, com mais clareza, que a região de transição morfológica das micelas parece iniciar-se em concentrações de CTAB progressivamente mais baixas, com o aumento da concentração de silício no sistema.

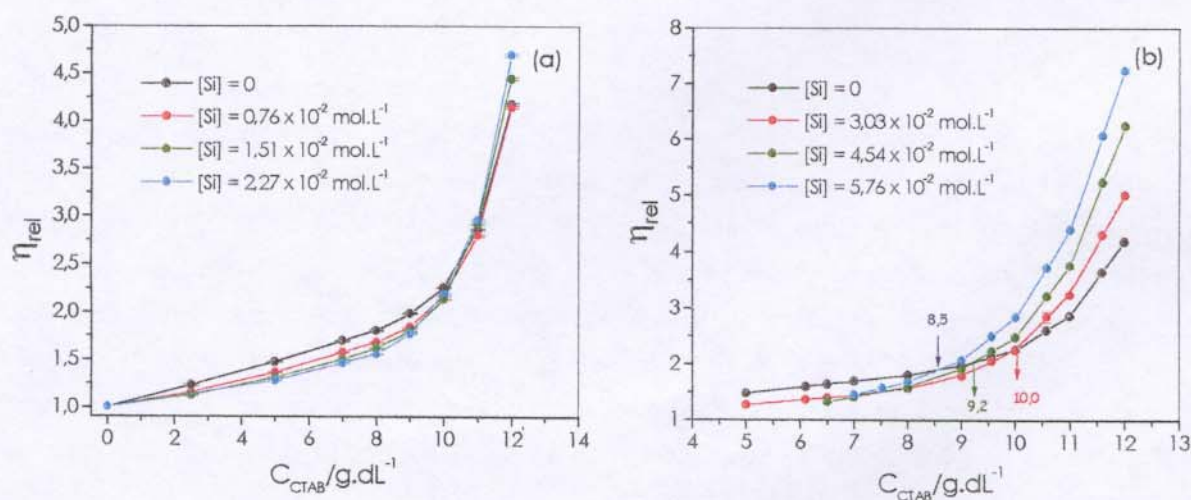


Figura III.3.6. Viscosidades relativas de soluções micelares de CTAB em função de C_{CTAB} , obtidas em ausência e em presença de concentrações fixas de silício (a) mais baixas e (b) mais altas, respectivamente, a 27,00 °C. Os pontos são médias de triplicatas de experimentos, com suas respectivas estimativas de desvios padrão.

A influência do silicato no deslocamento da região de transição para concentrações de surfactante mais baixas é, no entanto, pouco pronunciada, contrariando a hipótese inicial do trabalho, bem como muitos dos artigos publicados na literatura, que sugerem que os estágios iniciais da formação das peneiras moleculares MCM-41 estejam atrelados à ocorrência de fortes interações entre os ânions silicato e os cátions CTA⁺.

Outros eletrólitos, como por exemplo o NaBr e o NaNO₃, quando presentes em concentrações da ordem de 10⁻¹ mol.L⁻¹, são capazes de promover a transição morfológica a partir de concentrações de CTAB inferiores a 2 g.dL⁻¹.⁶ Mais dramático ainda é o efeito promovido pelos eletrólitos aromáticos benzoato, tosilato e salicilato de sódio que, em concentrações da ordem de 10⁻² mol.L⁻¹ (como as de silício empregadas neste trabalho), além de promoverem a transição a partir de concentrações de CTAB bem inferiores a 0,5 g.dL⁻¹, dão origem a agregados consideravelmente longos.^{3,6} Como mencionado anteriormente, tais eletrólitos são fonte de contraíons que podem interagir especificamente com os cátions CTA⁺.

Assim sendo, com base na comparação acima, a discreta atuação do TMA Si na transição de forma das micelas de CTAB poderia ser mais um reflexo da baixa afinidade dos ânions silicato (predominantemente mono e dissilicatos com uma ou duas cargas negativas), em relação aos ânions inorgânicos Br⁻, NO₃⁻, e aos referidos ânions aromáticos, pelos cátions CTA⁺ que formam as micelas.

De fato, Zana e colaboradores,²⁶ por meio de medidas, resolvidas no tempo, da supressão da fluorescência do pireno pôr ânions brometo, verificaram que ânions silicato e OH⁻, proveniente de soluções de silicato de sódio a 0,68 mol.L⁻¹ em silício (predominantemente constituídas de mono e dissilicatos²⁷ que, em pH 13 apresentam elevadas porcentagens de espécies com 2 e 3 cargas negativas), são capazes de deslocar menos de um sexto dos brometos adsorvidos na superfície de micelas presentes em soluções de CTAB a 0,10 mol.L⁻¹ (3,65 g.dL⁻¹), além de promover um aumento de apenas 10% no número de agregação das micelas (N_{ag} = 145 e 161, em ausência e presença de NaSi + NaOH, respectivamente), que apresenta um valor que caracteriza agregados apenas levemente alongados.

Se realmente os ânions silicato não interagem especificamente com os cátions CTA⁺, os efeitos observados poderiam ser atribuídos, em princípio, ao aumento da força iônica do meio, produzido pela adição de TMA Si, na faixa de concentração de silício de 0 a 5,67 x 10⁻² mol.L⁻¹. O valor de força iônica máximo (correspondente a 5,67 x 10⁻² mol.L⁻¹ em

silício) é, seguramente, inferior ao necessário para que o NaCl promova uma transição morfológica a partir de soluções com concentrações tão baixas quanto 1 g.dL^{-1} de CTAB, a qual requer $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ do sal.³ O NaCl foi escolhido como exemplo comparativo por se fonte de um contraíon que, reconhecidamente, não possui afinidade tão elevada quanto a de ânions I^- , NO_3^- , Br^- pelas cabeças cátionicas de surfactantes alquiltrimetilamônio.^{3,6,10,28} Ainda assim, o NaCl não representa o eletrólito ideal para ser comparado ao silicato, uma vez que, segundo Zana e colaboradores,²⁶ o Cl^- é muito mais eficiente no deslocamento de íons brometo adsorvidos às micelas de CTAB (consegue deslocar 38% dos mesmos), bem como no aumento do número de agregação das micelas, que as diversas espécies de ânions silicato e os ânions OH^- , que constituem uma solução de NaSi. Talvez, o ideal teria sido obter curvas similares às apresentadas na Figura III.3.6, em presença de ânions acetato, hidróxido ou fluoreto, os quais, por serem mais hidrofílicos e menos polarizáveis, apresentam afinidades mais baixas pelo CTA^+ que os íons cloreto.^{10,29,30} Neste caso, a hipótese de que os efeitos do TMA Si no comportamento viscoso do CTAB são apenas um resultado do aumento da força iônica do meio poderia ser melhor testada.

A avaliação de uma faixa de concentração de silício mais ampla não foi possível, uma vez que concentrações de silício maiores que $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ resultaram na precipitação de um material branco e pouco denso, posteriormente caracterizado como MCM-41, quando em presença de soluções de CTAB com concentrações inferiores a $7,00 \text{ g.dL}^{-1}$. A precipitação, como mencionado nas seções anteriores (III.1 e III.2), poderia estar sugerindo a ocorrência de interações específicas entre os ânions silicato e o CTA^+ , o que contradiz o que foi dito no parágrafo, bem como os resultados de Zana e colaboradores.²⁶

A conciliação entre a baixa afinidade de ânions silicato por cátions CTA^+ e a observação da precipitação das peneiras moleculares MCM-41, conduz à hipótese, já aventada nas seções III.1 e III.2, de que as micelas de CTAB atuem como pré-concentradores de mono e dissilicatos, os quais, pela proximidade, condensam-se formando polissilicatos, possuidores de grupos silanol mais ácidos, que terminam por originar os primeiros núcleos da peneira molecular MCM-41.

Da Figura III.3.6.a resulta a observação de que, em baixas concentrações de CTAB, a presença de silicato promove uma diminuição progressiva da inclinação das porções lineares das curvas de η_{rel} , versus C_{CTAB} obtidas em presença de teores crescentes de silicato, na faixa de 0 a $2,27 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ em silício. A partir de certos valores de concentração de CTAB, a taxa de aumento em η_{rel} com o aumento do teor de surfactante vai tomando-se gradativamente mais elevada, à medida que a concentração de silicato

é aumentada. Tais valores de concentração de CTAB diminuem com o aumento do teor de silício.

A explicação para o efeito da diminuição progressiva da inclinação das porções lineares, promovido pelo aumento da concentração de silicato, pode ser facilitada pela expressão dos resultados em termos de curvas de η_i/ϕ_{CTAB} versus ϕ_{CTAB} . O cálculo de ϕ_{CTAB} foi feito com base no volume parcial específico estima do por Tanford e colaboradores,³¹ $V_{sp} = 0,995 \text{ mL.g}^{-1}$ (25 °C), para soluções aquosas de CTAB acima da cmc_1 .

Curvas de η_i/ϕ_{CTAB} versus ϕ_{CTAB} , obtidas em ausência e presença de TMA Si são apresentadas Figura III.3.7. Concordando com os resultados obtidos por Ekwali,¹⁶ a viscosidade reduzida (η_i/ϕ_{CTAB}) de soluções de CTAB, em ausência de silicato, permanece praticamente constante entre 2,5 e 9,0 g.dL⁻¹ ($0,025 < \phi_{CTAB} < 0,09$), apesar de um aumento de cerca de 4 vezes na concentração. Tal fato sugere que a estrutura micelar sofre poucas alterações nesta faixa de concentração. Ademais, a extrapolação grosseira a $\phi_{CTAB} \rightarrow cmc_1$ fornece um valor cerca de 10 para o parâmetro $s = [\eta]/V_{sp}$ (equação III.3.3), o qual é significativamente superior ao previsto por Einstein para partículas esféricas ($s = 2,5$).

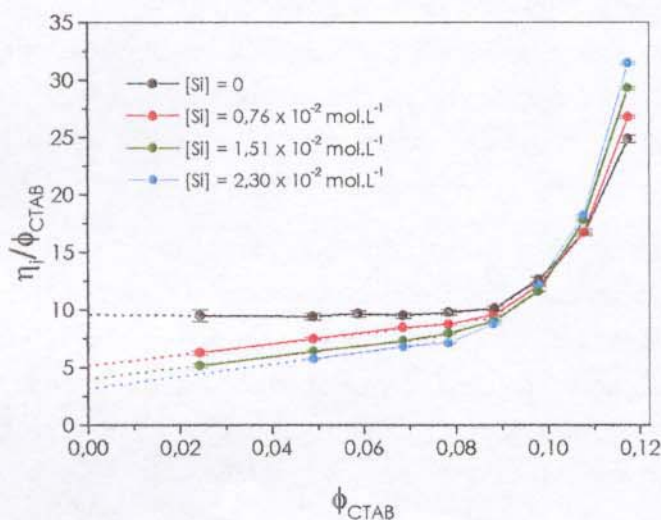


Figura III.3.7. Curvas de viscosidade reduzida, η_i/ϕ_{CTAB} , de soluções de CTAB em função da fração de volume, obtidas em ausência e presença de silicato, a 27,00 °C. Os pontos são médias de triplicatas de experimentos, com suas respectivas estimativas de desvios padrão.

Resultados similares a este ($s \approx 10$) foram obtidos para o CTACl e para o cloreto e brometo de cetilpiridínio (CPCl e CPB), em ausência de qualquer eletrólito.²⁴ Em princípio, o fato de $[\eta]$ ser superior a 2,5 poderia estar associado à excentricidade das micelas de CTAB. No entanto, outros fatores conduzem a desvios de $[\eta]$ para valores superiores a 2,5, tais como: (i) a possibilidade da fração de volume da micela hidrodinâmica (micela + camada de hidratação) ser superior à fração de volume utilizada na obtenção das curvas; (ii) a ocorrência do efeito eletroviscoso primário, relacionado à distorção, sob fluxo, da dupla camada elétrica da micela.

Em presença de silicato, entre 2,50 e 8,00 g.dL⁻¹ ($0,025 < \phi_{CTAB} < 0,090$), há um aumento de η/ϕ_{CTAB} com aumento de ϕ_{CTAB} , o qual é, aparentemente, linear. Tal comportamento pode estar associado ao fato dos ânions silicato magnificarem os efeitos promovidos por interações hidrodinâmicas, como as descritas pela Figura III.3.2. Ademais, extrapolações grosseiras a $\phi_{CTAB} \rightarrow 0$, indicam que a presença de teores crescentes de silicato, com concomitante aumento da força iônica do meio, reduz progressivamente os valores de $s = [\eta]$, de modo que, para a concentração de silício igual a $2,27 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹, o valor estimado para s ($\approx 3,3$), é próximo ao previsto por Einstein para partículas esféricas. Este resultado sugere, portanto, que o desvio da esfericidade das micelas em ausência de silicato não deva ser muito pronunciado e que, provavelmente, o elevado valor obtido para s nestas condições ($\approx 9,8$), deva-se à manifestação do efeito eletroviscoso primário, o qual é reduzido pelo aumento da força iônica do meio. A possibilidade da diminuição da espessura da camada de hidratação em presença do silicato não pode, no entanto, ser descartada.

A Figura III.3.8, extraída dos dados apresentados na Figura III.3.6.b, mostra que, na faixa de concentração de CTAB entre 10,00 e 12,00 g.dL⁻¹ ($0,27$ a $0,33$ mol.L⁻¹), $\ln \eta_{rel}$ aumenta linearmente com o aumento da concentração de CTAB, sendo que inclinação das retas aumenta com o aumento do teor de silício. Igual comportamento é verificado com os dados da Figura III.3.6.a, relativo à concentrações menores de silício.

Supondo a existência de micelas em forma de bastonete, e assumindo que as interações repulsivas entre os agregados não seja por demais pronunciada, é possível interpretar os resultados mostrados nesta figura em termos de suas viscosidades intrínsecas, $[\eta]$, as quais, como já mencionado, relacionam-se à forma das partículas. Gelbart e colaboradores³² concluíram, a partir de cálculos mecânico estatísticos, que as interações repulsivas podem ser negligenciadas para soluções de surfactante cuja concentração total seja até duas ordens de grandeza maior que a cmc_1 , em ausência de eletrólito. Desta forma, a suposição de que as interações intermicelares não sejam tão efetivas,

especialmente em presença de TMA Si, parece razoável, visto que a faixa de concentração avaliada encontra-se dentro deste limite ($cmc_1 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

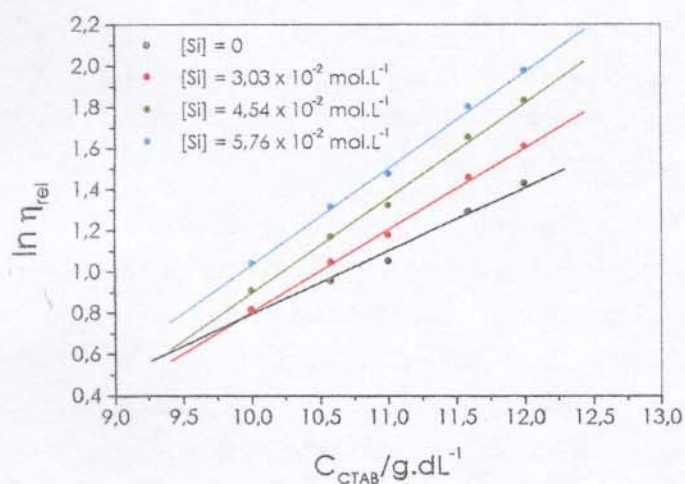


Figura III.3.8. Logaritmos das viscosidades relativas de soluções de CTAB, na faixa de C_{CTAB} de 10,00 a 12,00 g.dL⁻¹, em ausência e presença de teores fixos de silício.

Do ponto de vista geométrico, uma micela tipo bastonete é constituída de uma porção cilíndrica central e extremidades mais ou menos hemisféricas, podendo ser razoavelmente descrita por um elipsóide de revolução alongado nos pólos (elipsóide prolato), cuja razão axial é dada por b/a , conforme mostra a Figura III.3.9.

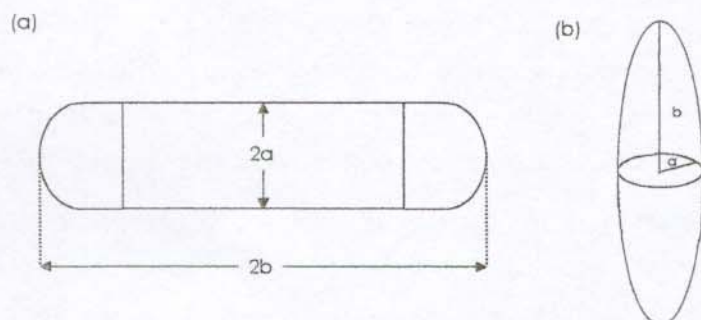


Figura III.3.9. Representação esquemática de (a) uma micela tipo bastonete, com comprimento $2b$ e diâmetro $2a$; (b) Um elipsóide de revolução alongado nos pólos (prolato), cuja razão axial é dada por b/a .

Em 1939, Simha³³ obteve uma expressão para o parâmetro s de soluções ideais, sujeitas apenas aos movimentos Brownianos translacional e rotacional, de partículas elipsóide prolato com elevada razão axial ($b/a > 10$):

$$s = 1,6 + \frac{(b/a)^2}{15} \left(\frac{1}{\ln[2(b/a) - 1,5]} + \frac{3}{\ln[2(b/a) - 0,5]} \right) \quad (\text{III.3.5})$$

Posteriormente, Kohler e Strnad³⁴ desenvolveram uma expressão aproximada para s , mais simples e abrangente que a de Simha, a qual foi utilizada, neste trabalho, para estimar o comprimento médio $L = 2b$ das micelas tipo bastonete, em ausência e presença de silicato:

$$s = 0,25 \frac{\langle (b/a)^2 \rangle_v}{\ln(0,63 \langle (b/a)^3 \rangle_v / \langle (b/a)^2 \rangle_v)} \quad \langle (b/a)^2 \rangle_v^{0,5} > 6 \text{ ou } s > 4 \quad (\text{III.3.6})$$

onde $\langle (b/a)^2 \rangle_v$ é a média quadrática volumétrica da razão axial, o qual, assumindo a incompressibilidade dos agregados, torna-se igual ao valor da média quadrática ponderal. A viscosidade intrínseca $[\eta]$ para partículas prolato, é dada por:⁶

$$[\eta] = \frac{\ln \eta_{rel}}{\lim_{C_B \rightarrow 0} C_B} \quad (\text{III.3.7})$$

onde C_B é a concentração de micelas em forma de bastonete. Uma vez que $\ln \eta_{rel}$ versus C_{CTAB} é linear, dentro faixa de concentração de CTAB apresentada na Figura III.3.8, a extrapolação à concentração nula de bastonetes não é necessária, podendo $[\eta]$ ser tomado como a inclinação das curvas, já que independe do teor de CTAB. A constância de $[\eta]$, na faixa de concentração de CTAB estudada, sugere que o aumento no teor de surfactante resulte num aumento do número de micelas bastonete com, aproximadamente, o mesmo tamanho médio e a mesma forma. A inserção de $[\eta]$ (obtido a partir dos dados experimentais) na equação III.3.3, permitiu a determinação de s , o qual, por sua vez, pôde ser empregado no cômputo de (b/a) , empregando a equação III.3.7. Assumindo que o eixo semimenor, a , equivale ao raio de uma micela esférica de CTAB, estimado em 26 Å,³⁵ foi possível determinar o comprimento dos bastonetes de CTAB, $L = 2b$, em ausência e presença de silicato, conforme mostra a Tabela III.3.1.

Tabela III.3.1. Viscosidades intrínsecas $[\eta]$, fator forma s , razão axial (b/a) e comprimento $L = 2b$ das micelas tipo bastonete, presentes nos sistemas CTAB/TMASi/água, onde as concentrações de surfactante variaram entre 10,0 e 12,0 g.dL⁻¹

[Si]/mol.L ⁻¹	$[\eta]$ /dL.g ⁻¹	s	b/a	$L = 2b/\text{Å}$
0	0,31	31	17,2	894
$0,76 \times 10^{-2}$	0,32	32	17,5	916
$1,51 \times 10^{-2}$	0,37	37	19,2	996
$2,27 \times 10^{-2}$	0,38	38	19,5	1014
$3,03 \times 10^{-2}$	0,40	40	20,2	1056
$4,54 \times 10^{-2}$	0,46	46	22,0	1144
$5,67 \times 10^{-2}$	0,47	47	22,3	1156

A constância de $[\eta]$ com a concentração de surfactante, observada neste trabalho, não está de acordo com o modelo de viscosidade sugerido por Nagarajan,³⁶ que propõe que $[\eta]$ aumente linearmente com o aumento da raiz quadrada da concentração de surfactante. De fato, é esperado que as dimensões de agregados tipo bastonete aumente com o aumento do teor total de substância anfifílica.^{14(h),37} No entanto, concorda com o comportamento observado por Gamboa e Sepúlveda,⁶ para soluções diluídas de CTAB em presença de vários eletrólitos, tanto inorgânicos quanto aromáticos. Talvez a discrepância de comportamento seja fruto da polidispersidade inerente às soluções micelares contendo agregados excêntricos,^{24,38,39} bem como da não rigidez dos mesmos (os bastonetes longos são flexíveis, assemelhando-se à “minhocas”).^{8,5,21}

Em ausência de silicato, o comprimento médio das micelas tipo bastonete é 2,2 vezes menor que o determinado por Götz e Heckmann (2000 Å)²³, a partir de medidas de anisotropia da condutividade elétrica, para soluções de CTAB a 15 g.dL⁻¹ (0,41 mol.L⁻¹). Portanto, o valor estimado para L parece razoável. Todavia, segundo os referidos autores, o comprimento dos bastonetes obtido pela técnica de anisotropia da condutividade é superior ao comprimento real, em situações onde há interações interagregados. Ulmius e Wenneström⁴⁰ estimaram, por intermédio de medidas de RMN, comprimentos médios na faixa de 160 a 1000 Å, para os bastonetes contidos em soluções entre 0,30 e 0,45 mol.L⁻¹, respectivamente. Se comparado a estes valores, o valor calculado passa a constituir uma superestimativa do comprimento real. Na verdade, tanto a expressão de Simha (eq. III.3.5) quanto a de Kohler e Strnad (eq. III.3.6) foram desenvolvidas para o tratamento de soluções ideais de partículas elipsóide prolato, tendo sido aqui usadas, no entanto, para

estimar o fator s de soluções micelares relativamente concentradas. Finalmente, é importante ressaltar que os trabalhos de Götz e Heckmann e Ulmius e Wenneström são um dos poucos a fazer referência ao comprimento de agregados tipo bastonete presentes em soluções micelares não ideais.

O valor de $1156 \text{ \AA}$, estimado para L em presença de TMA Si a $5,76 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ em silício, é comparável ao obtido por Gamboa e Sepúlveda ($1200 \text{ \AA}$)⁶ para soluções de CTAB a $3,6 \text{ g.dL}^{-1}$, em presença de NaBr a $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$. Tal comparação corrobora a observação de que os ânions silicato não são tão eficientes quanto o brometo, tanto na promoção da transição esfera-bastonete, quanto do crescimento das micelas. Ainda assim, o referido teor de silício produz bastonetes cujo comprimento é 23% maior do que o dos bastonetes existentes em ausência de silicato. A variação de L em função do teor de silício é apresentada na Figura III.3.9.

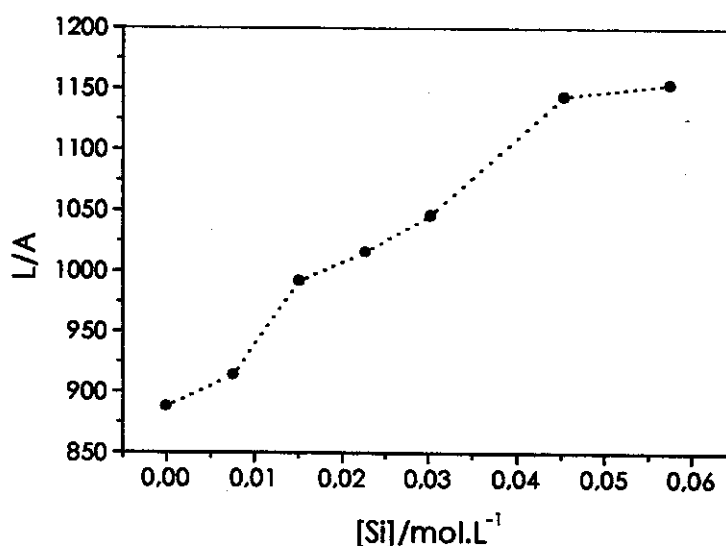


Figura III.3.9. Variação do comprimento L dos bastonetes de CTAB, na faixa entre $10,00$ e $12,00 \text{ g.dL}^{-1}$ do surfactante, em função do teor de silício presente no sistema. A linha cheia serve de guia para os olhos.

Voltando à Figura III.3.6, é notável que a transição glóbulo-bastonete, monitorada por medidas viscosimétricas, não é abrupta. Daí a dificuldade na determinação de um valor crítico de concentração, cmc_2 , para a transição estrutural. No entanto, se a transição morfológica é caracterizada por um aumento de viscosidade, é razoável considerar os valores de concentração a partir dos quais a viscosidade relativa das soluções

CTAB/TMASi/água torna-se superior à das soluções CTAB/água como representantes das cmc_2 . A Figura III.3.10 mostra que a cmc_2 , como acima definida, diminui linearmente com o aumento da concentração de silício no sistema.

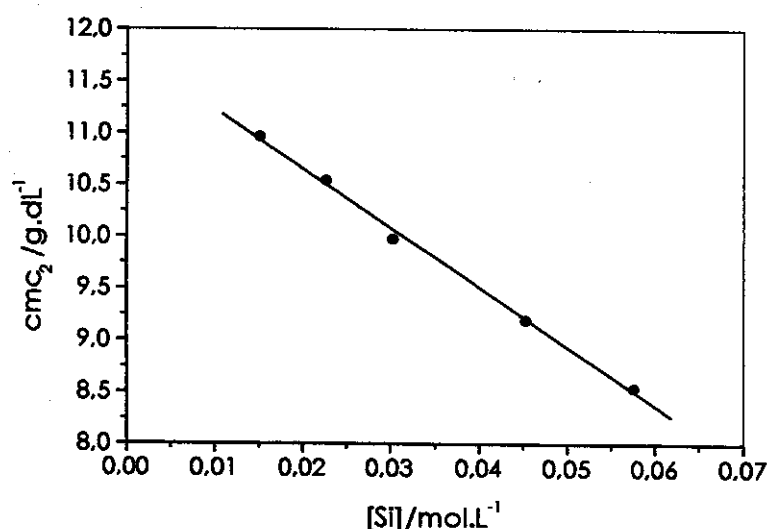


Figura III.3.10. Efeito de ânions silicato na concentração crítica de transição morfológica glóbulo-bastonete, cmc_2 , de micelas de CTAB.

A Figura III.3.11 mostra o efeito da presença de silicato em sistemas nos quais a concentração de CTAB é mantida constante. A presença de teores crescentes de silicato, nas soluções de CTAB com concentrações fixas entre 7,00 e 10,00 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, $[Si]_{limite}$, decresce linearmente com o aumento da concentração do surfactante, conforme ilustra a Figura III.3.12. A partir desse limite, a adição de silicato conduz a um aumento na viscosidade relativa do sistema.

A adição de quantidades crescentes de silicato em soluções de CTAB com concentrações fixas em 2,50 e 5,00 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. A caracterização das MCM-41 será mostrada na última seção deste capítulo.

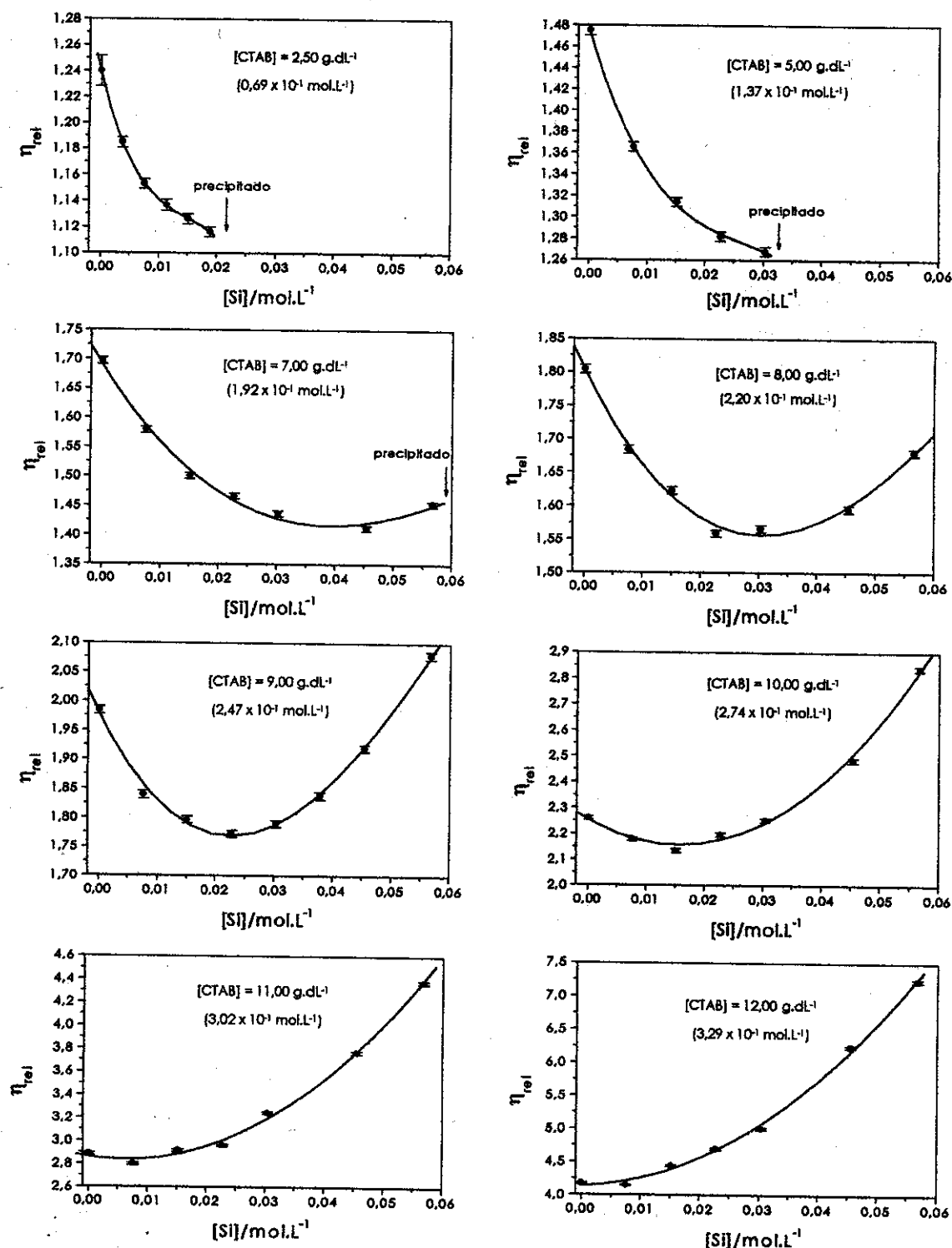


Figura III.3.11. Viscosidades relativas de soluções de CTAB, com concentrações fixas, em função da concentração de sílico. As medidas foram realizadas a 27,00 °C.

A diminuição da viscosidade relativa em função do aumento da concentração de TMA Si, para concentrações de surfactante entre 2,50 e 10,00 g.dL⁻¹, pode ser atribuída à minimização dos efeitos eletroviscosos primário, promovido pela distorção da dupla camada elétrica existente ao redor das micelas pouco excêntricas de CTAB, e secundário, referente à minimização das interações repulsivas entre tais agregados. A adição crescente de silicato conduz a um aumento da força iônica do meio, o qual resulta na diminuição da espessura da dupla camada elétrica e da repulsão entre as micelas. Consequentemente, a viscosidade do sistema diminui. A partir de uma certa concentração limite de silicato, a viscosidade volta a aumentar, o que pode ser entendido em termos da formação de agregados maiores, resultantes da coalescência de micelas menores, os quais são os precursores das peneiras moleculares MCM-41.

Quando da adição de silicato à soluções de CTAB com concentrações fixas em 11,00 e 12,00 g.dL⁻¹, não mais é verificado o decréscimo de η_{rel} a um valor mínimo. Nesse caso, a viscosidade relativa sofre um aumento quase que exponencial com o aumento na concentração de silicato. Como foi visto anteriormente, soluções de CTAB com esta concentração já apresentam agregados consideravelmente excêntricos, em equilíbrio com as micelas menos excêntricas, os quais devem estar crescendo com o aumento do teor de silicato, de acordo com o estimado na Figura III.3.9.

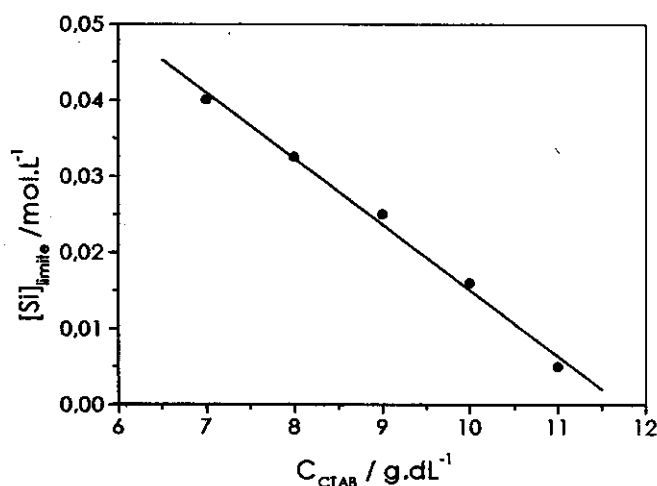


Figura III.3.12. Concentração de silício limite, $[Si]_{limite}$, na qual a viscosidade relativa de soluções de CTAB, com concentrações fixas entre 7,00 e 11,00 g. dL⁻¹, atinge um valor mínimo, em função da concentração do surfactante (ver Figura III.3.11).

Na Figura III.3.13, são comparados os efeitos produzidos pelo aumento crescente do teor de ânions silicato, provenientes do TMA⁺Si e do NaSi, com os produzidos por outros ânions, no comportamento viscoso de soluções de CTAB a 2,50 e 7,00 g.dL⁻¹. As concentrações dos sais são expressas em termos do teor dos contraíons TMA⁺ ou Na⁺.

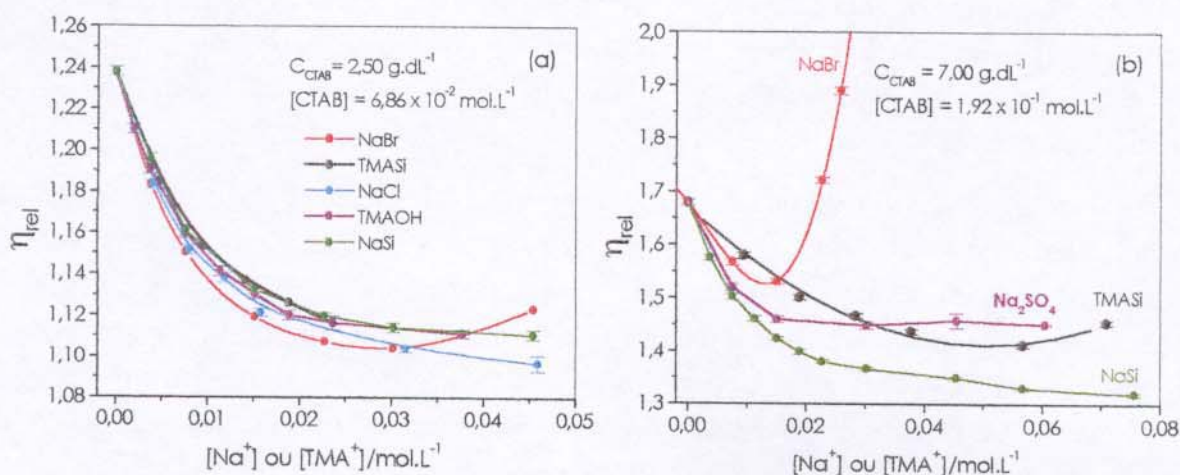


Figura III.3.13. Efeitos produzidos por ânions silicato e outros ânions no comportamento viscoso de soluções de CTAB a (a) 2,50 e (b) 7,00 g.dL⁻¹. As curvas foram obtidas a 27,00 °C.

Em soluções de CTAB a 2,50 g.dL⁻¹, os sais TMA⁺Si, NaSi, NaCl e a base TMAOH, na região de concentrações mais baixas, parecem produzir similar redução nas viscosidades e, portanto, nos efeitos eletroviscosos. O NaBr, mostra-se um pouco mais eficiente nesta tarefa, o que deve estar relacionado à maior capacidade do brometo em interagir especificamente com as cabeças polares do CTA⁺. A partir de uma concentração de cerca de 0,03 mol.L⁻¹ em NaBr, a viscosidade da solução começa a aumentar. A presença de NaBr a 0,08 mol.L⁻¹ faz com que a viscosidade relativa do sistema CTAB/NaBr/água, a 2,50 g.dL⁻¹ em CTAB, seja comparável à de soluções de CTAB a 11 g.dL⁻¹, em ausência de eletrólito. O mesmo ocorre quando o NaCl encontra-se presente numa concentração de 1,5 mol.L⁻¹.

É interessante mencionar a ausência de qualquer sinal de precipitação no sistema contendo NaSi, na faixa de concentração avaliada para este sal (0 a 0,04 mol.L⁻¹ em Na⁺). Tal faixa é mais abrangente que a de TMA⁺Si (0 a 0,025 mol.L⁻¹ em TMA⁺) e, no caso deste último, a precipitação de material é observada em valores de concentração superiores a

0,0025 mol.L⁻¹ em TMA⁺. De fato, em nosso grupo de pesquisa, foi observado que a precipitação de peneiras moleculares M41S requer, necessariamente, o abaixamento do pH do meio pela adição de ácido, quando o NaSi é empregado como fonte de sílica. O mesmo não é requerido no caso do TMA⁺Si.

A superioridade dos ânions brometo na promoção da transição glóbulo-bastonete é melhor evidenciada no sistema contendo CTAB a 7,00 g.dL⁻¹, onde os agregados começam a crescer a partir de concentrações de NaBr inferiores a 0,03 mol.L⁻¹. A influência dos demais sais na transição morfológica, inclusive a do Na₂SO₄, cujo ânion é divalente, é pouco significativa.

Alguns estudos têm mostrado que, realmente, os ânions sulfato são pouco hábeis na indução da transição morfológica de micelas de CTA⁺.^{41,42} As justificativas para tal inabilidade, em detrimento da divalência, são associadas à maior hidrofiliabilidade e à menor polarizabilidade do sulfato em relação ao brometo. Ambos fatores fazem com que as interações atrativas de curto alcance entre o CTA⁺ e o SO₄²⁻ sejam menos efetivas que entre o CTA⁺ e o Br⁻, um ânion mais polarizável e hidrofóbico. Seguindo este raciocínio, a atuação discreta dos ânions silicato na determinação da estrutura de micelas de CTAB poderia ser atribuída à hidrofiliabilidade e à baixa polarizabilidade destes ânions, nos quais as cargas negativas encontram-se em átomos de oxigênio.

Há também a sugestão de que a menor afinidade do sulfato pela superfície da micela esteja vinculada à uma redução na atração eletrostática existente entre estes íons, promovida pelo efeito carga-imagem, que diz respeito à aversão de íons multivalentes por meios com baixa constante dielétrica, como os que caracterizam o interior das micelas.⁴¹ Este efeito seria decisivo caso a aproximação entre o sulfato e a superfície micelar se desse justamente pela rota entre as cabeças polares do agregado, a qual é energeticamente desfavorável.

O Na₂SO₄ e o NaSi são mais eficientes que o TMA⁺Si na redução das viscosidades das soluções de CTAB a 7,00 g.dL⁻¹, verificada em baixas concentrações de sal, o que indica uma maior eficiência dos primeiros, em relação ao último, na diminuição da espessura da dupla camada elétrica das micelas. Aparentemente, no entanto, o TMA⁺Si é mais eficiente que o NaSi na promoção do crescimento dos agregados nestas soluções de CTAB.

Finalizando esta discussão, tudo indica que, no processo de transição morfológica e crescimento das micelas, mais decisiva que a carga efetiva do ânion, é sua capacidade de interagir especificamente com as cabeças polares do CTA⁺, e que os ânions silicato não são tão hábeis quanto os brometos nesta tarefa. Provavelmente, a maior ou menor

habilidade dos ânions na interação com as cabeças polares do CTA⁺ esteja vinculada à solvatação dos mesmos e a efeitos entrápicos a ela relacionada.

III.3.3-Referências e notas

- [1] Debye, P.; Anacker, E. W. Micelle shape from dissymmetry measurements. *J. Phys. Chem.*, **55**, 644, 1951.
- [2] Bernier, P.; Mirallas, P.; Brun, B. Viscosity and NMR measurements on aqueous solutions of CTAI: salt effects with a common counterion. *J. Chim. Phys.*, **77**, 1067, 1980.
- [3] Nagarajan, R.; Shah, K. M.; Hammond, S. Viscosimetric detection of sphere to cylinder transition and polydispersity in aqueous micellar solutions. *Colloids Surf.*, **4**, 147, 1982.
- [4] Rehage, H.; Hoffmann, H. Viscoelastic detergent solutions. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **76**, 363.
- [5] Imae, T.; Kamiya, R.; Ikeda, S. Formation of spherical and rod-like micelles from cetyltrimethylammonium bromide in aqueous NaBr solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, **108**, 215, 1985.
- [6] Gamboa, C.; Sepúlveda, L. High viscosities of cationic and anionic micellar solutions in the presence of added salts. *J. Colloid Interface Sci.*, **113**, 566, 1986.
- [7] 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*, **5**, 1225, 1989.
- [8] Ness, J. N.; Moth, D. K. Direct electron microscopical observation of rod-like micelles of cetyltrimethylammonium bromide in aqueous sodium bromide solution. *J. Colloid Interface Sci.*, **123**, 546, 1988.
- [9] Shikata, T.; Hirata, H.; Kotaka, T. Micelle formation of detergent molecules in aqueous media. 2. Role of free salicylate ions on viscoelastic properties of aqueous cetyltrimethylammonium bromide-sodium salicylate solutions. *Langmuir*, **4**, 354, 1988.
- [10] Gamboa, C.; Ríos, H.; Sepúlveda, L. Effect of the nature of counterions on the shape-to-rod transition in cetyltrimethylammonium micelles. *J. Phys. Chem.*, **93**, 5540, 1989.
- [11] Heindl, A.; Strnad, J.; Kohler, H.-H. Effect of aromatic solubilisates on the shape of CTAB micelles. *J. Phys. Chem.*, **97**, 742, 1993.
- [12] Miyagishi, S.; Kurimoto, H.; Asakawa, T. Microviscosity and micellar phase diagrams determined with fluorescence probes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 135, 1995.
- [13] Din, K.; Bansal, D.; Kumar, S. Synergistic effect of salt and organic additives on the micellar association of cetylpyridinium chloride. *Langmuir*, **13**, 5071, 1997.

[14] Sobre reologia aplicada a suspensões coloidais e a sistemas micelares podem ser consultadas as seguintes referências:

(a) Van Wazer, J. R.; Lyons, J. W.; Kim, K. Y.; Colwell, R. E. *Viscosity and flow measurements: a laboratory handbook of rheology*. New York: Interscience Publishers, 1961, p. 271.

(b) Barnes, H. A.; Hutton, J. F.; Walters, K. *An introduction to rheology*. Amsterdam: Elsevier, 1989.

(c) Everett, D. H. *Basic principles of colloid science*. London: Royal Society of Chemistry Paperbacks, 1988, p. 110-126.

(d) Hiemenz, P. C.; Rajagopalan, R. *Principles of colloid and surface chemistry*. New York: Marcel Dekker, 3rd ed, 1997, p. 145-189.

(e) Dickinson, E. *An introduction to food colloids*. Oxford: Oxford Science Press, 1992, p. 51-78.

(f) Shaw, D. J. *Introduction to colloid & surface chemistry*. Great Britain: Butterworth Heinemann, 4th ed., 1991, p. 249-251.

(g) Hunter, R. J. *Introduction to modern colloid science*. Oxford: Oxford Science Press, 1994, p. 97-130.

(h) Anacker, E. W. Micelle formation of cationic surfactants in aqueous media. In: Jungermann, E. *Cationic surfactants*. New York: Marcel Dekker, 1970, p. 253-262. (Surfactant science series, v.4)

(i) Hoffmann, H. Rehage, H. Rheology of surfactant solutions. In: Zana, R. *Surfactant solutions: New methods of investigation*. New York: Marcel Dekker, 1987, p. 209-239. (Surfactant science series, v.22)

[15] Einstein, A. *Investigation on the theory of the Brownian movement*. New York: Dover, 1956.

[16] Ekwall, P.; Mandell, L.; Solyom, P. The aqueous cetyl trimethylammonium bromide solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 519, 1971.

[17] Guveli, D. E.; Kayes, J. B.; Davis, S. S. Hydrodynamic studies of micellar systems of alkyltrimethylammonium bromides and the effect of added 1-alkanols. *Colloids Surf.*, **72**, 131, 1979.

[18] Reiss-Husson, F.; Luzzati, V. The structure of the micellar solutions of some amphiphilic compounds in pure water as determined by absolute small-angle X-ray scattering techniques. *J. Phys. Chem.*, **68**, 3504, 1964.

[19] Lindblom, G.; Lindman, B.; Mandell, L. Effect of micellar shape and solubilization on counter-ion binding studies by ⁸¹Br NMR. *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 400, 1973.

[20] Ulmius, J.; Lindman, B.; Lindblom, G.; Drakenberg, T. ¹H, ¹³C, ⁸¹Br NMR of aqueous hexadecyltrimethylammonium salt solutions: Solubilization, viscoelasticity and counterion specificity. *J. Colloid Interface Sci.*, **65**, 88, 1978.

- [21] Henriksson, U.; Ödberg, L.; Eriksson, J. C.; Westman, L. Nitrogen-14 nuclear magnetic relaxation in aqueous micellar solutions of n-hexadecyltrimethylammonium bromide and chloride. *J. Phys. Chem.*, **81**, 76, 1977.
- [22] Fabre, H.; Kamenka, N.; Khan, A.; Lindblom, G.; Lindman, B.; Tiddy, J. T. Self diffusion and NMR studies of chloride and bromide ion binding in aqueous hexadecyltrimethylammonium salt solutions. *J. Phys. Chem.*, **84**, 3428, 1980.
- [23] Götz, K. G.; Heckmann, K. The shape of the soap micelles and other polyions as obtained from anisotropy of electrical conductivity. *J. Colloid Sci.*, **13**, 266, 1958.
- [24] Porter, G.; Poggi, Y.; Appell, J.; Maret, G. Large micelles in concentrated solutions. The second critical micellar concentration. *J. Phys. Chem.*, **88**, 5713, 1984.
- [25] Israelachvili, J. N. *Intermolecular and surface forces*. London: Academic Press, 1989.
- [26] Zana, R.; Frasc, J.; Soulard, M.; Lebeau, B.; Patarin, J. Fluorescence probing investigations of the mechanism of formation of organized mesoporous silica. *Langmuir*, **15**, 2603, 1999.
- [27] Haris, R. H.; Knight, C. T. Silicon-29 NMR studies of aqueous silicate solutions. Part II. Isotopic enrichment. *J. Mol. Struct.*, **69**, 95, 1980.
- [28] Anacker, E. W.; Ghose, H. M. Counterions and micelle size I. Light scattering by solutions of dodecyltrimethylammonium salts. *J. Phys. Chem.*, **67**, 1713, 1963.
- [29] Ferreira, L. C. M.; Zucco, C.; Zanette, D.; Nome, F. Pseudophase ion-exchange model applied to kinetics in aqueous micellar under extreme conditions: A simple modification. *J. Phys. Chem.*, **67**, 1713, 1963.
- [30] Ranganathan, R.; Okano, L. T.; Yihwa; Quina, F. Growth of cetyltrimethylammonium chloride and acetate micelles with counterion concentration. *J. Colloid Interface Sci.*, **241**, 238, 1999.
- [31] Tanford, C.; Nozaki, Y.; Reynolds, Makino, S. Molecular characterization of proteins in detergent solutions. *Biochemistry*, **13**, 2374, 1974.
- [32] Gelbart, W. M.; Bem-Shaul, A.; McMullen, W. E.; Masters, A. Micellar growth due interaggregate interactions. *J. Phys. Chem.*, **88**, 861, 1984.
- [33] Simha, R. The influence of Brownian movement on the viscosity of solutions. *J. Phys. Chem.*, **44**, 25, 1940.
- [34] Kohler, H.-H.; Štrnad, J. Evaluation of viscosity of dilute solutions of ionic surfactants forming rod-shaped micelles. *J. Phys. Chem.*, **94**, 7628, 1990.
- [35] O raio das micelas de CTAB foi estimado mediante o cálculo do raio máximo do core hidrofóbico, segundo o modelo de Tanford,^a considerando o último grupo metilênico da cadeia

apolar, aquele ligado à cabeça polar, hidratado; a este raio máximo, foram adicionados o diâmetro de Stokes do cátion $(\text{CH}_3)_3\text{NH}_3^+$ e o raio de Stokes do íon brometo. Desta forma, o comprimento crítico da cadeia é dado por $l_c = (1,5 + 1,265n_c) = 20,5 \text{ \AA}$, onde $n_c = 16 - 1 = 15$, é o número de carbonos da cadeia não hidratados; o diâmetro de Stokes do cátion $(\text{CH}_3)_3\text{NH}_3^+$, igual a $4,10 \text{ \AA}$, e o raio de Stokes do íon Br^- , igual a $1,20 \text{ \AA}$, foram calculados a partir da expressão $R_{\text{Stokes}} = 0,82 |z| / \lambda_o \eta_o$,^b onde $|z|$ é a carga, em módulo, λ_o ,^b a condutividade molar à diluição infinita do íon, e η_o , a viscosidade do meio; λ_o e η_o foram computados a 27°C .

(a) Tanford, C. Theory of micelle formation in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, **78**, 2469, 1974.

(b) Robinson, R. A.; Stokes, R. H.. *Electrolyte Solutions*. London: Butterworths Scientific Publications, 1955, p. 120.

[36] Nagarajan, R. Are large micelles rigid or flexible? A reinterpretation of viscosity data for micellar solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, **90**, 472, 1982.

[37] Rehage, H.; Hoffmann, H. Viscoelastic detergent solutions. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **76**, 363, 1983.

[38] Israelachvili, J.; Mitchel, J.; Ninham, B. W. Theory of self-assembly of hidrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **72**, 1525, 1976.

[39] Heindl, A.; Kohler, H-H. Rod formation of ionic surfactants: a thermodynamic model. *Langmuir*, **12**, 2464, 1996.

[40] Ulmius, J.; Wenneström, H. Proton NMR band shapes for large aggregates-micellar solutions of hexadecyltrimethylammonium bromide. *J. Magn. Resonance*, **28**, 309, 1977.

[41] Wenneström, H.; Khan, A.; Lindman, B. Ionic surfactants with divalent counterions. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **34**, 433, 1991.

[42] Subramanian, V.; Ducker, W. Counterion effects on adsorbed micellar shape: Experimental study of the role of polarizability and charge. *Langmuir*, **16**, 4447, 2000.

III.4- O efeito dos ânions silicato nas interações entre micelas pouco excêntricas de CTAB

No decorrer do trabalho, foram obtidos indícios de que as interações entre os ânions silicato, ao menos os presentes nas soluções de TMA⁺Si empregadas neste trabalho, e a superfície dos agregados micelares pouco excêntricos de CTAB não são tão efetivas a ponto de provocar uma transição de forma glóbulo-bastonete, sob condições de baixa concentração de surfactante, como as observadas no caso de ânions como brometo, nitrato e salicilato.

Se os ânions silicato não são capazes de promover a transição morfológica das micelas pouco excêntricas de CTAB, como explicar a precipitação das MCM-41, cuja estrutura hexagonal final, sem sombra dúvidas, não é gerada pela simetria esférica dos agregados presentes em soluções tão diluídas do surfactante? A resposta para esta questão poderia estar, em vez de associada à alterações promovidas pelo silicato nas interações intramicelares (intimamente atreladas à afinidade de um dado contraíon pelas cabeças polares dos agregados micelares), relacionada à interações intermicelares.

Nesta seção é apresentada uma avaliação sobre o efeito dos ânions silicato nas interações intermicelares em soluções de CTAB a $2,50 \text{ g.dL}^{-1}$ (ou $6,86 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), nas quais as micelas são pouco excêntricas. O objetivo de tal avaliação foi o de averiguar a viabilidade da hipótese dos primeiros núcleos das MCM-41 estarem relacionados à coalescência das micelas de CTAB.

A primeira subseção é dedicada à quantificação do efeito eletroviscoso primário e ao estudo da atuação do TMA⁺Si na minimização do mesmo. A segunda está relacionada à influência dos ânions silicato na minimização das interações repulsivas intermicelares, investigada por intermédio de experimentos de espalhamento de luz dinâmico. A terceira apresenta uma análise qualitativa do perfil de interação entre duas micelas de CTAB, em ausência e presença de TMA⁺Si, a qual foi feita com o auxílio da teoria DLVO^{1,2} da estabilidade de sós coloidais.

III.4.1- Os efeitos eletroviscosos em micelas pouco excêntricas de CTAB

Nesta subseção, será feita uma breve descrição dos efeitos eletroviscosos primário e secundário. Na sequência, será mostrado como o potencial zeta de micelas de CTAB pode ser estimado, pela quantificação do efeito eletroviscoso primário, determinado a partir de simples medidas de viscosidade. Simultaneamente, será avaliada a atuação dos ânions

silicato na minimização do referido efeito, bem como na redução do potencial zeta das micelas de CTAB.

- Os efeitos eletroviscosos³

Micelas formadas por surfactantes iônicos são eletricamente carregadas, sendo rodeadas, portanto, por uma dupla camada elétrica, com ilustra a Figura I.2.4. Como mencionado anteriormente, é útil pensar na dupla camada difusa como uma atmosfera iônica ao redor da micela cinética, a qual pode ser afetada por qualquer movimento desta última.

Em suspensões coloidais, a presença de uma dupla camada elétrica ao redor das partículas pode afetar consideravelmente o comportamento hidrodinâmico do sistema. Quando a suspensão é submetida a um gradiente de cisalhamento, ocorre uma distorção da dupla camada elétrica e, conseqüentemente, a suspensão apresenta uma viscosidade mais alta do que apresentaria no caso de ser constituída por partículas neutras. Este fenômeno eletrocinético é denominado efeito eletroviscoso primário. O efeito eletroviscoso primário pode ser detectado como um incremento no parâmetro $[\eta]$, a viscosidade intrínseca, como segue:

$$[\eta]_{PEP} = [\eta]_{AEP}(1 + E) \quad (III.4.1)$$

onde $[\eta]_{PEP}$ é a viscosidade intrínseca da solução em presença do efeito eletroviscoso primário, $[\eta]_{AEP}$, a viscosidade intrínseca em ausência do efeito eletroviscoso primário ($[\eta]_{AEP} = sV_{sp} = 2,5V_{sp}$, para partículas esféricas), e E , a contribuição à $[\eta]_{AEP}$, devida à ocorrência de tal efeito. Em termos da viscosidade relativa, η_{rel} , a equação III.4.1 resulta em:

$$\eta_{rel} = 1 + [\eta]_{AEP} (1 + E)\phi \quad (III.4.2)$$

A equação III.4.2 mostra que o efeito eletroviscoso, em curvas de η_{rel} versus ϕ é detectado por um aumento na inclinação das mesmas. Na Figura III.4.1 é apresentada a origem do efeito eletroviscoso primário em micelas iônicas.

A influência do efeito eletroviscoso primário no comportamento viscoso de partículas carregadas deve, portanto, depender da espessura da atmosfera iônica que a rodeia, a qual por sua vez, depende do potencial elétrico no plano de cisalhamento, ou potencial ζ , e da força iônica do meio, I .

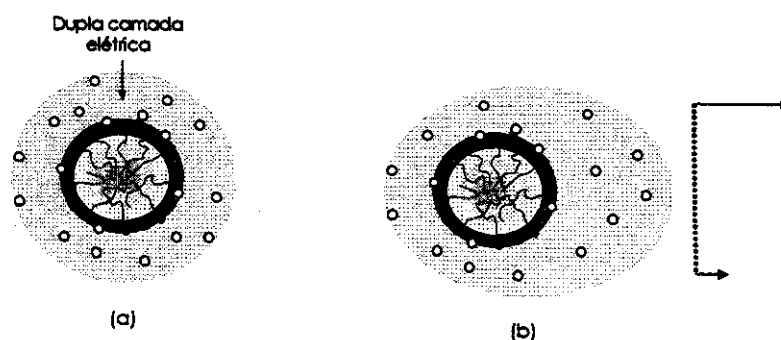


Figura III.4.1. Representação esquemática da dupla camada elétrica de uma micela iônica (a) em repouso e (b) submetida a um gradiente de cisalhamento, o qual provoca a distorção da mesma, dando origem ao efeito eletroviscoso primário.

O efeito eletroviscoso secundário também têm como origem a existência da dupla camada elétrica ao redor de partículas carregadas. Este efeito é freqüentemente interpretado em termos de um aumento no "diâmetro efetivo de colisão" das partículas, decorrente das forças eletrostáticas repulsivas. Isto é, uma partícula "sente" a presença da outra, mesmo que a separação entre as mesmas seja grande, justamente pela sobreposição de suas duplas camadas elétricas. O efeito eletroviscoso secundário tem como consequência o aumento da viscosidade da suspensão, uma vez que o volume excluído das partículas carregadas é maior do que seria se as mesmas fossem neutras. Visto que a freqüência das interações repulsivas entre duas partículas é proporcional ao quadrado da fração de volume das mesmas, o efeito eletroviscoso secundário pode ser detectado como um incremento no parâmetro k_1 da equação III.3.4 (ver p. 94). A Figura III.4.2 mostra as trajetórias de duas partículas submetidas às interações repulsivas, decorrentes da superposição de suas duplas camadas elétricas.

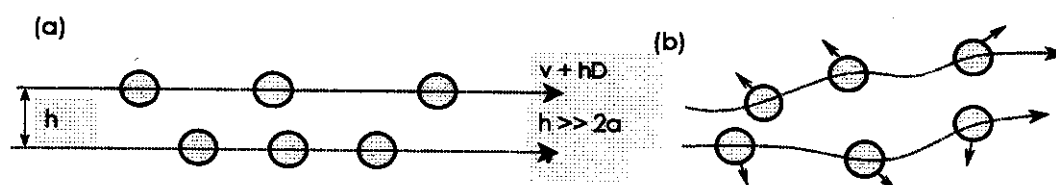


Figura III.4.2. Distorção nas trajetórias de duas partículas submetidas às interações repulsivas, decorrentes da superposição de suas duplas camadas elétricas, a qual origina o efeito eletroviscoso secundário.

O efeito eletroviscoso secundário é muito mais pronunciado que o primário, mesmo no caso de suspensões diluídas ($\phi < 0,03$). De fato, o efeito eletroviscoso primário só é relevante se a espessura da dupla camada elétrica e o tamanho das partículas são da mesma ordem de grandeza. Para que haja prevalência do efeito eletroviscoso primário, em relação ao secundário, as partículas devem ser muito pequenas, como no caso de micelas pouco excêntricas, presentes em soluções diluídas.

Importantes trabalhos sobre propriedades eletrocinéticas, bem como sobre o efeito eletroviscoso primário em sistemas micelares e outros colóides de associação foram desenvolvidos por Sigter,^{4,5} e Parker e Wasik.⁶

Enquanto há uma considerável quantidade de artigos dedicados ao efeito eletroviscoso primário,⁷ há poucos relativos ao efeito eletroviscoso secundário,⁸ principalmente os que dizem respeito à quantificação do mesmo, a qual constitui uma tarefa árdua. Não obstante, podem ser destacadas as contribuições de Overbeek e colaboradores,⁹ Chan *et al.*¹⁰ e Russel.¹¹ Neste trabalho, apenas o efeito eletroviscoso primário será abordado.

A primeira descrição matemática do efeito eletroviscoso primário foi feita por Smoluchowski que, em 1916, publicou, sem qualquer prova mais contundente, a seguinte expressão:³

$$E_{\text{Smoluchowski}} = \frac{1}{\lambda \eta_0 R^2} \left(\frac{\zeta \epsilon}{2\pi} \right)^2 \quad (\text{III.4.3})$$

onde λ , η_0 e ϵ são, respectivamente, a condutividade específica, a viscosidade e a permissividade da fase contínua (*bulk*); ζ , o potencial zeta e R , o raio da partícula esférica. A equação de Smoluchowski mostra-se válida somente nos casos onde o efeito eletroviscoso primário é pouco pronunciado, isto é, nos casos em que a dupla camada elétrica é pouco espessa ($\kappa R > 10$, onde κ , o parâmetro de Debye, é o inverso da espessura da dupla camada):

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi e^2}{\epsilon k_B T}} \quad (\text{III.4.4})$$

e k_B , T e e são, respectivamente, a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), a temperatura (em Kelvin) e a força iônica do meio.

Em 1936, Krasny-Ergen apresentou uma derivação da equação de Smoluchowski, a qual difere da mesma (equação III.4.2) apenas por um fator multiplicativo de 3/2. A

equação de Krasny-Ergen, assim como a de Smoluchowski, vale apenas nos casos onde $\kappa R > 10$.³

$$E_{\text{Krasny-Ergen}} = \frac{3}{2\lambda\eta_0 R^2} \left(\frac{\zeta_8}{2\pi} \right)^2 \quad (\text{III.4.5})$$

Uma descrição matemática mais rigorosa foi feita por Booth, em 1950.¹² Booth propôs uma expressão teórica para descrever o efeito eletroviscoso primário, a qual é válida para qualquer valor de κR .

$$E_{\text{Booth}} = q^* \left(\frac{e\zeta}{k_B T} \right)^2 Z(\kappa R) (1 + \kappa R)^2 \quad (\text{III.4.6})$$

onde

$$q^* = \frac{\epsilon k_B T \sum_{i=1}^s n_i z_i^2 \omega_i^{-1}}{4\pi\eta_0 e^2 \sum_{i=1}^s n_i z_i^2}$$

e $Z(\kappa R)$, uma função complexa,¹³ denominada função de Booth, dada como uma série de potências em κR ; n_i , z_i e ω_i são, respectivamente, a concentração numérica, a carga e a mobilidade de um íon do tipo i ; e é a carga do elétron ($1,602 \times 10^{-19}$ C). Assumindo que todas as espécies iônicas apresentam, aproximadamente, a mesma mobilidade, a equação III.4.6 pode ser reescrita como segue:

$$E_{\text{Booth}} = \frac{(e\zeta)^2 (\kappa R)^2 (1 + \kappa R)^2 Z(\kappa R)}{4\pi\lambda\eta_0 R^2} \quad (\text{III.4.7})$$

Os valores limite de $Z(\kappa R)$ são dados por:

$$Z(\kappa R) \approx \left(\frac{1}{200\pi\kappa R} \right) + \left(\frac{1}{3200\pi} \right) \quad \text{para } \kappa R \ll 1 \quad (\text{III.4.8})$$

e

$$Z(\kappa R) \approx \frac{3}{2\pi(\kappa R)^4} \quad \text{para } \kappa R \text{ grandes} \quad (\text{III.4.9})$$

- Evidências da ocorrência do efeito eletroviscoso primário no sistema CTAB/TMASi/água

A Figura III.4.3 mostra como a inclinação das curvas de η_{rel} versus ϕ_{CTAB} , obtidas em baixas frações de volume, diminui com o aumento da concentração de silicato, indicando que a presença do mesmo minimiza o efeito eletroviscoso primário.

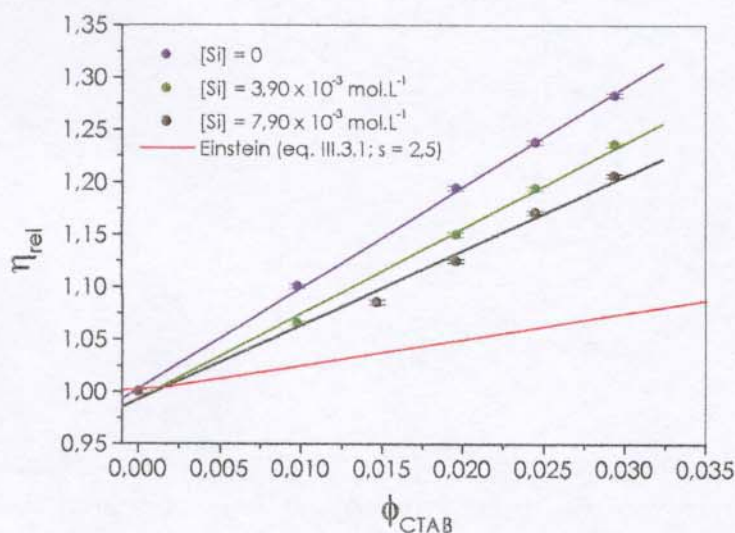


Figura III.4.3. Curvas de viscosidade relativa em função da fração de volume de CTAB, ϕ_{CTAB} , para soluções diluídas do surfactante. As curvas foram obtidas a 27,00 °C. As frações de volume de CTAB foram calculadas multiplicando a concentração de CTAB por seu volume parcial específico, $V_{sp} = 0,995 \text{ mL.g}^{-1}$ (25 °C).¹⁴ Os pontos experimentais são médias de triplicatas de experimentos, com suas respectivas estimativas de desvios padrão.

-A estimativa da força iônica, I , do meio

Uma análise mais rigorosa do efeito do TMASi no comportamento viscoso de uma solução de CTAB a $2,50 \text{ g.dL}^{-1}$ ($6,86 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) requereu que a força iônica do meio fosse estimada. Este tópico relata como tal estimativa foi feita, uma vez que soluções aquosas contendo espécies de silicato são bastante complexas.

A estimativa da força iônica do meio de soluções constituídas de $6,86 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de CTAB e TMA Si, cujos teores variaram de 0,39 a $1,97 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ em sílicio, foi feita com base na composição determinada para a solução de TMA Si com $[\text{Si}] = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$, e no estudo dos equilíbrios de ionização dos grupos silanol de cada uma das espécies de silicato, levando em consideração o pH das soluções, conforme descrito na seção III.1.

A força iônica foi calculada considerando a contribuição de todas as espécies iônicas presentes em solução, incluindo monômeros do surfactante, contraíons Br^- e ânions OH^- . A contribuição das micelas foi excluída, por ser comparativamente desprezível frente à contribuição das demais espécies.^{15,16,17} A expressão empregada nos cálculos (lembrando que $I \approx \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$) foi:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_{\text{SiSi}} z^2 + \frac{1}{2} [\text{TMA}^+] + \text{cmc}_1 + \frac{1}{2} \alpha ([\text{CTAB}] - \text{cmc}_1) + \frac{1}{2} [\text{OH}^-] + \frac{1}{2} [\text{Br}^-]_{\text{deslocados}} \quad (\text{III.4.10})$$

onde o termo $\frac{1}{2} \sum C_{\text{SiSi}} z^2$ representa a soma das contribuições de cada uma das espécies aniônicas de silicato presentes, excetuando a contribuição dos hexâmeros prismáticos, que estariam adsorvidos especificamente na superfície das micelas;¹⁸ o termo cmc_1 representa a contribuição dos monômeros e dos contraíons em equilíbrio com as micelas; $\frac{1}{2} \alpha ([\text{CTAB}] - \text{cmc}_1)$ é relativo à contribuição dos ânions brometo dissociados das micelas; o termo $\frac{1}{2} [\text{OH}^-]$, determinado através de medidas de pH das soluções, considera a contribuição dos ânions hidróxido; o termo $[\text{Br}^-]_{\text{deslocados}}$ é referente aos brometos deslocados da superfície das micelas, em decorrência da adsorção específica dos hexâmeros prismáticos. Foi suposto que cada hexâmero prismático desloca, quando adsorvido, 6 ânions brometo (ver seção III.1).

Em presença de silicato, o valor de cmc_1 foi considerado desprezível frente a contribuição dos demais termos. O grau de ionização, α , adotado nos cálculos foi o de 0,34, em presença de TMA Si, e 0,27, em ausência do mesmo. Foram feitos cálculos de força iônica considerando a não adsorção específica dos hexâmeros prismáticos. Os valores estimados não diferiram significativamente dos obtidos através da equação III.4.10, visto que, como mostrado na Tabela III.1.1, o teor destas espécies é muito baixo.

No Apêndice 3 é mostrada a variação da força iônica do meio, calculada como descrito acima, em função do teor de sílicio, para soluções de CTAB a $6,86 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ($2,50 \text{ g.dL}^{-1}$).

- Estimativa do potencial zeta das micelas de CTAB, em ausência e presença de TMA Si, por medidas de viscosidade

A Figura III.4.3 mostra, para uma solução de CTAB com concentração fixa de 2,50 g.dL⁻¹, como η_{rel} diminui com o aumento da concentração de silicato. Este comportamento, como já sugerido anteriormente, pode ser atribuído à minimização do efeito eletroviscoso primário. Além disto, apresenta o comportamento, para esta solução, previsto pelos modelos de Einstein (eq. III.3.1), Booth (eq. III.4.7), e Einstein-Booth, o qual utiliza a equação de Booth e o valor de 2,5, determinado por Einstein, para $[\eta]$. As curvas teóricas foram obtidas assumindo, para as micelas de CTAB, um raio de 2,6 nm (ver ref. 35, seção III.3).

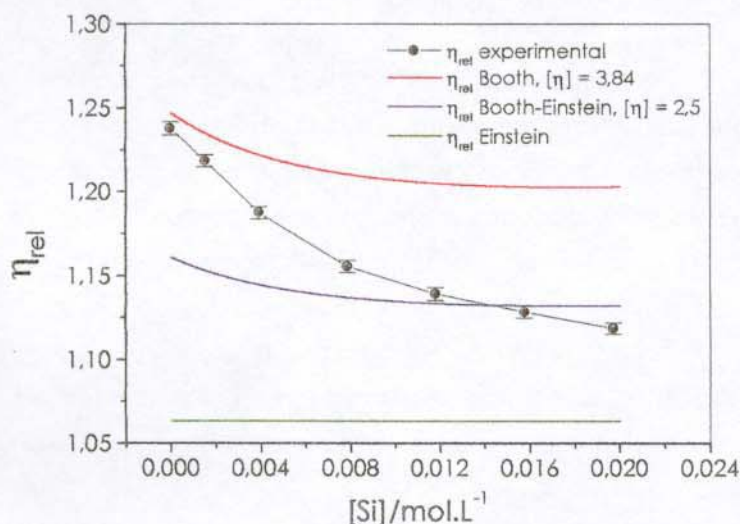


Figura III.4.4. Efeito da presença de ânions silicato na viscosidade de uma solução de CTAB com concentração de 2,50 g.dL⁻¹. Nos cálculos teóricos de η_{rel} empregando a equação de Booth (III.4.7) e Booth-Einstein, foi assumido que: ζ independe de $[Si]$, possuindo um valor de 141 mV;¹⁹ $R = 26 \text{ \AA}$. A curva experimental foi obtida a 27,00 °C.

A explicação de como foram obtidas as curvas apresentadas na Figura III.4.4 é dada a seguir:

(i) A determinação de valores de $[\eta]$, para cada um dos teores de TMA Si adicionados ao sistema, não foi possível a partir do método tradicional, que consiste na obtenção de curvas de η/ϕ_{CTAB} versus ϕ_{CTAB} , seguida da extrapolação a um valor de $\eta/\phi_{CTAB} = [\eta]$ quando ϕ_{CTAB} tende à cmc_1 , uma vez que tais curvas não apresentam perfil definido. A

indefinição do perfil de curvas de $\eta/\phi_{micelas}$ versus $\phi_{micelas}$ também foi observada por Mukerjee, para soluções micelares de cloreto de dodeciltrimetilamônio e de dodecilsulfato de sódio.²⁰ Assim sendo, os valores de $[\eta]$ foram estimados empregando o método de um único ponto, proposto por Solomon-Ciuta (equação III.4.11),²¹ visto que, como mostra a Figura III.4.3, as viscosidades relativas são baixas (regime diluído) e variam linearmente com a fração de volume das micelas. Este método tem sido aplicado a sistemas micelares.²²

$$[\eta]_{\text{Solomon-Ciuta}} = \frac{2\sqrt{(\eta_i - \ln \eta_{rel})}}{\phi_{CTAB} - \phi_{cmc_1}} \quad (\text{III.4.11})$$

A Figura III.4.5 apresenta as viscosidades intrínsecas, $[\eta]_{\text{Solomon-Ciuta}}$, calculadas pelo método de Solomon-Ciuta, de soluções de CTAB a 2,50 g.dL⁻¹ ($\phi_{CTAB} = 0,0249$ ou $6,86 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹) em função da concentração de TMASt.

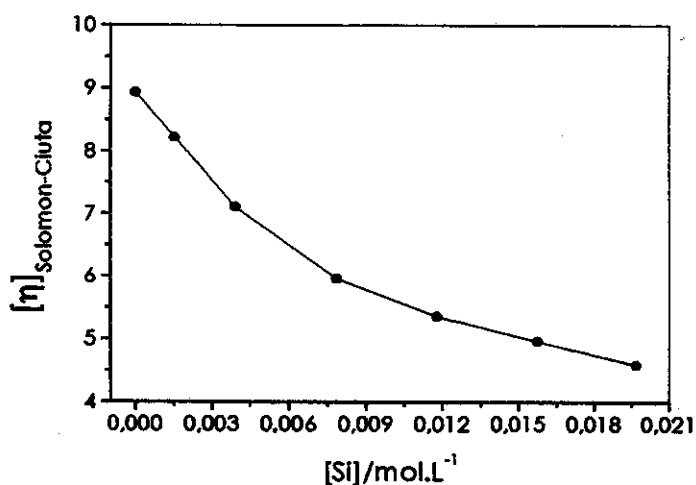


Figura III.4.5. Viscosidades intrínsecas, calculadas pelo método de Solomon-Ciuta, de soluções de CTAB a 2,50 g.dL⁻¹ ($\phi_{CTAB} = 0,0249$ ou $6,86 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹) em função da concentração de TMASt.

Queda semelhante da viscosidade intrínseca de soluções aquosas de micelas iônicas, em decorrência da adição de teores relativamente baixos de eletrólito, foi observada para os surfactantes dodecilsulfato de sódio, cloreto de dodecilamônio e cloreto de dodeciltrimetilamônio. Em princípio, o comportamento foi atribuído à diminuição da espessura da camada de hidratação das micelas. No entanto, medidas de

espalhamento de luz estático indicavam o aumento da massa molar dos agregados com o aumento da concentração de eletrólito. Desta forma, a melhor hipótese era a de que a diminuição da viscosidade intrínseca pela adição de pequenas quantidades de eletrólito fosse devida à minimização do efeito eletroviscoso primário.²³

(ii) O valor de viscosidade intrínseca em ausência de efeito eletroviscoso primário, $[\eta]_{AEP} = 3,84$, empregado nos cálculos que utilizaram a equação de Booth, foi obtido a partir da extrapolação, a um valor de espessura de dupla camada, κ^{-1} , igual a 1 nm (um valor mínimo, dotado de significado físico), de curvas de viscosidade intrínseca, $[\eta]$, em função de κ^{-1} , como ilustra a Figura III.4.5.

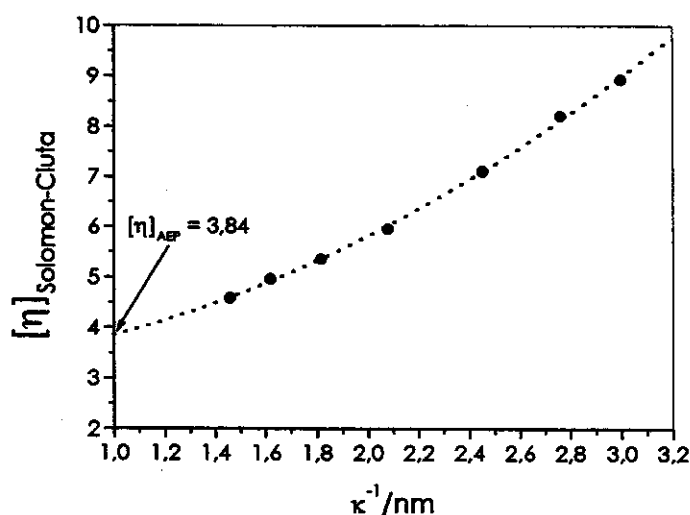


Figura III.4.5. Viscosidades intrínsecas de soluções de CTAB a $2,50 \text{ g.dL}^{-1}$ ($\phi_{\text{CTAB}} = 0,0249$ ou $6,86 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) em função da espessura da dupla camada elétrica, κ^{-1} .

(iii) O valor de potencial zeta foi considerado constante e igual ao potencial superficial, ψ_0 , de 141 mV, determinado por Drummond *et al.*¹⁹ para micelas de CTAB em ausência de qualquer eletrólito, empregando um método espectroscópico baseado no solvatocromismo apresentado por um indicador ácido-base.

(iv) Os demais parâmetros foram estimados através de dados experimentais.

Voltando à Figura III.4.4, é notável que o perfil da curva calculada mediante o uso da expressão de Booth guarda semelhança com a descrita pelos pontos experimentais. No entanto, a expressão teórica prevê uma queda menos acentuada em η_{rel} , com o aumento da concentração de silício, que a verificada experimentalmente. Provavelmente a

suposição de que o potencial zeta das micelas independa do teor de silício seja uma das principais responsáveis pela inadequação da expressão de Booth ao ajuste dos resultados experimentais.

A adequação perfeita da expressão de Booth aos resultados experimentais permitiu uma estimativa de valores de potencial zeta para as micelas de CTAB, em ausência e presença de TMA Si, como segue:

(i) A contribuição do efeito eletroviscoso primário à viscosidade intrínseca das soluções, E_{exp} , foi calculada através da expressão:

$$E_{exp} = \left(\frac{[\eta]_{PEP}}{[\eta]_{AEP}} \right) - 1 \quad (III.4.12)$$

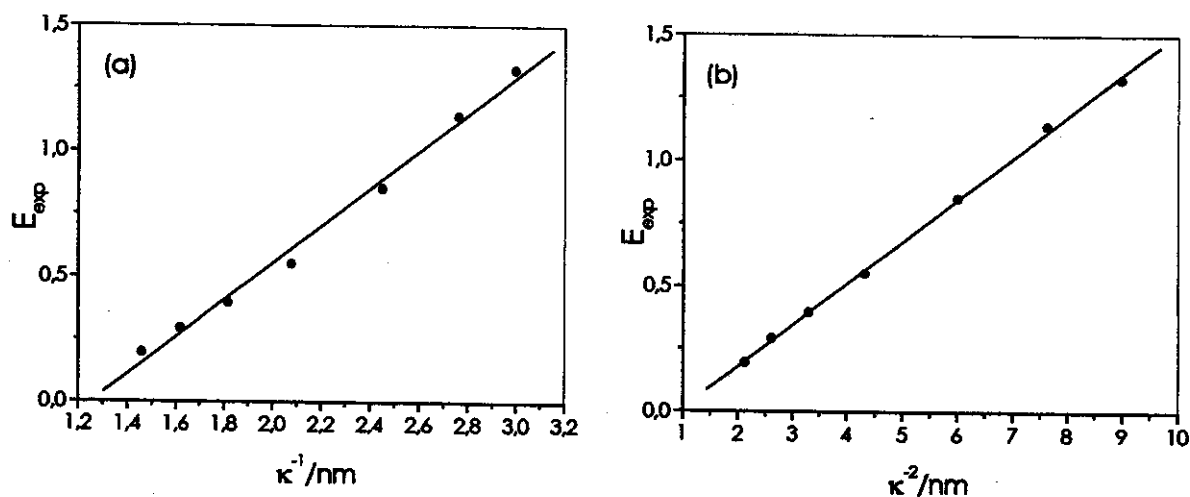


Figura III.4.6. Efeito eletroviscoso obtido experimentalmente, E_{exp} , (a) em função de κ^{-1} e (b) κ^{-2} .

(ii) Foi verificado que a relação de proporcionalidade entre E_{exp} e κ^{-2} é melhor que a existente entre E_{exp} e κ^{-1} (Figura III.4.6). Isto indica que a expressão para o valor limite de $Z(\kappa R)$ dada pela equação III.4.9 pode ser empregada, sem grandes prejuízos, no ajuste da expressão de Booth (equação III.4.7) aos resultados experimentais.

(iii) Finalmente, os potenciais zeta, ζ , das micelas de CTAB foram calculados através da equação:

$$\zeta^2 = E_{\text{exp}} \left(\frac{4\pi\eta_0 R^2}{\varepsilon^2} \right) \left[\frac{\lambda}{(\kappa R)^2 (1 + \kappa R)^2 Z(\kappa R)} \right] \quad (\text{III.4.13})$$

A Figura III.4.7 apresenta os potenciais zeta de micelas de CTAB, em ausência e presença de TMA Si. Tais potenciais são expressos em função do teor de silício e da espessura da dupla camada elétrica. Em ausência de TMA Si, o potencial ζ estimado para as micelas de CTAB, presentes numa solução a $6,86 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, foi de 129 mV. De acordo com o esperado, o potencial aumenta com o aumento da espessura da dupla camada elétrica e diminui com o aumento da força iônica do meio (aumento do teor de silicato).

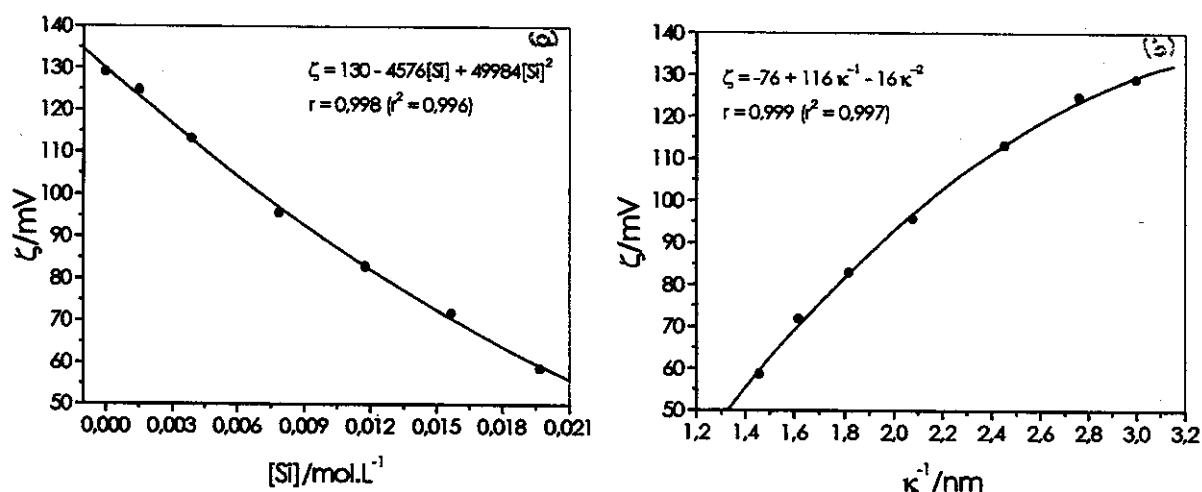


Figura III.4.7. Potenciais zeta de micelas de CTAB ($6,86 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), em ausência e presença de TMA Si, expressos em função (a) do teor em silício e (b) da espessura da dupla camada elétrica das micelas. Os potenciais zeta foram obtidos a partir de medidas de viscosidade e da expressão de Booth para quantificar o efeito eletroviscoso primário (equação III.4.7), considerando micelas com raio igual a 2,6 nm.

Drummond *et al.*¹⁹ determinaram potenciais superficiais, Ψ_0 , de micelas do referido surfactante, presentes numa solução a $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ iguais a 141 mV, empregando como indicador ácido-base o fenóxido de 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio), Et(30), e 139 mV, utilizando a 4-heptadecil-7-hidróxido cumarina, HHC. Estas duas sondas apresentam uma porção apolar, e um grupo ácido, hidrofílico, o qual deve situar-se entre as cabeças polares das micelas de CTAB. Logo, é esperado que os valores de potencial determinados

por intermédio das mesmas seja superior ao determinado pela quantificação do efeito eletroviscoso, uma vez que este último diz respeito ao potencial electrocinético, ou seja, o potencial no plano de cisalhamento (ver Figura I.2.4, seção I.2).

Em outro trabalho, Drummond *et al.*²⁴, determinaram, por intermédio de medidas de mobilidade eletroforética, um potencial ζ de 115 mV para micelas de CTAB presentes numa solução aquosa a $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, em ausência de eletrólito. Considerando todas as aproximações feitas na estimativa de ζ pela quantificação do efeito eletroviscoso primário (raio das micelas, parâmetro de Booth, $Z(\kappa R)$, em seu limite superior, força iônica do meio, etc.), um valor de ζ igual a 129 mV parece bastante razoável.

É importantíssimo mencionar que a estimativa do potencial ζ pela quantificação do efeito eletroviscoso primário, é extremamente sensível ao raio, R , das micelas. A Figura III.4.8 apresenta curvas de potenciais zeta em função da espessura da dupla camada elétrica, as quais foram obtidas considerando micelas de CTAB com raios de 2,2, 2,6 e 3,0 nm.

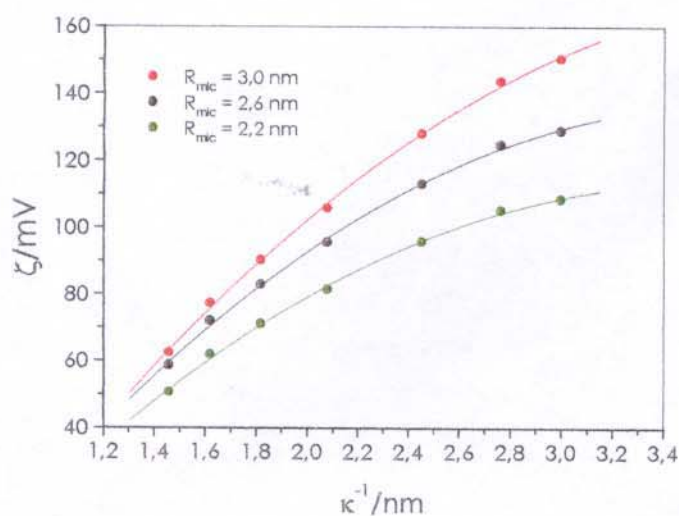


Figura III.4.8. Efeito do raio das micelas nas estimativas de potenciais zeta de micelas de CTAB ($6,86 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), em ausência e presença de TMA Si, obtidas a partir de medidas de viscosidade e da expressão de Booth para quantificar o efeito eletroviscoso primário (equação III.4.7).

Outra suspeita seria a de que o aumento da concentração de ânions silicato pudesse alterar o tamanho das micelas de CTAB. Pensando nesta possibilidade, foram feitas estimativas do número de agregação médio, N_{ag} , das micelas de CTAB ($6,86 \times 10^{-2}$

mol.L⁻¹), em ausência e presença de TMA Si, por intermédio de experimentos estáticos de supressão da fluorescência do pireno pela benzofenona. Os resultados, registrados na Figura III.4.9, sugerem que os ânions silicato não promovem alterações significativas no N_{ag} das micelas de CTAB, considerando a faixa de concentração de TMA Si avaliada, cujo limite máximo antecede à precipitação das peneiras moleculares MCM-41. Valores de N_{ag} iguais a 90 ± 15 são esperados para agregados pouco excêntricos de CTAB.^{25,26}

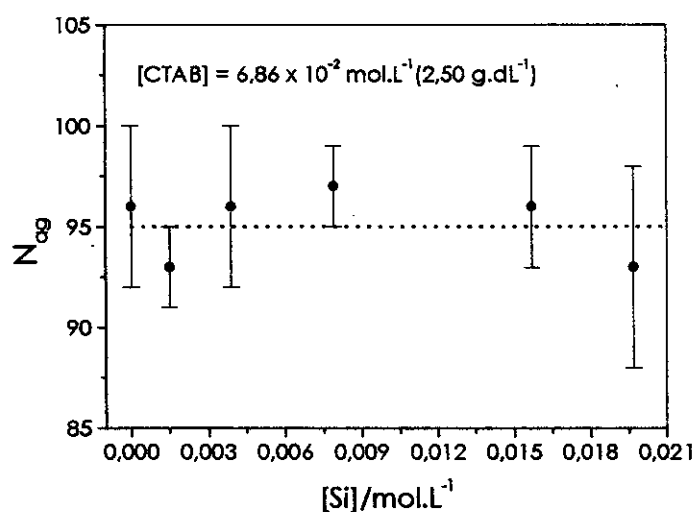


Figura III.4.9. Variação N_{ag} de micelas de CTAB presentes numa solução aquosa a $6,86 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹, em função da concentração de TMA Si. Os valores de N_{ag} foram estimados a 27,0 °C, por intermédio de experimentos estáticos de supressão da fluorescência do pireno pela benzofenona. Os pontos são medias de replicatas de experimentos, com suas respectivas estimativas de desvios padrão.

É sabido que há sérias dificuldades na determinação do potencial de micelas por meio de medidas eletrocinéticas, como a eletroforese, por exemplo. Hoje, é possível estimar a mobilidade eletroforética de micelas por medidas do deslocamento da frequência Doppler, feitas a partir de experimentos de espalhamento de luz (*Electrophoretic Light Scattering*, ELS).²⁷ No entanto, os equipamentos empregados neste tipo de medida são relativamente caros e não se encontram à disposição da grande maioria dos grupos de pesquisa existentes no Brasil. Portanto, a possibilidade de estimar o potencial de micelas por intermédio de simples medidas de viscosidade é deveras interessante.

Visando melhor testar o método, foram realizados experimentos com um sistema modelo, dodecilsulfato de sódio (SDS)/NaCl, para o qual há dados suficientes de potencial zeta e superficial, relatados na literatura. A Figura III.4.10 apresenta curvas de viscosidade relativa de uma solução aquosa de SDS a $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (a), bem como dos potenciais ζ estimados pela quantificação do efeito eletroviscoso primário, juntamente com os determinados por outros métodos (b),^{16,28,29} em função da concentração de NaCl. Nas estimativas realizadas neste trabalho, foram assumidos $R_{SDS} = 2,2 \text{ nm}$;¹⁶ $\alpha = 0,37$;³⁰ as condutividades específicas foram estimados a partir dos dados apresentados por Dunstan e White;²⁸ $[\eta]_{AEP} = 3,6$;²⁰ $V_{sp} = 0,889 \text{ mL.g}^{-1}$.³¹ Os resultados obtidos são bastante razoáveis, tendo em vista o fato de que os parâmetros necessários para a realização das estimativas de ζ foram coletados de diferentes fontes.

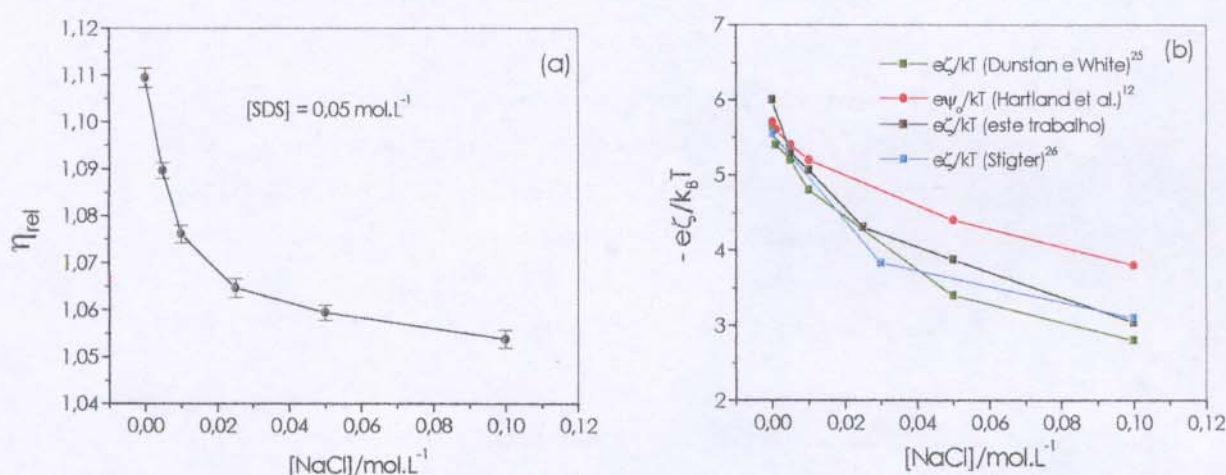


Figura III.4.10. Curvas de (a) viscosidade relativa de soluções aquosas de SDS a $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, obtida a $25,00 \text{ }^{\circ}\text{C}$, e (b) potencial ζ , em função da concentração de NaCl. Os potenciais, negativos, estão apresentados sob a forma $\zeta e/k_B T$.

III.4.2- O efeito dos ânions silicato na difusividade coletiva de micelas de CTAB

Medidas de espalhamento de luz dinâmico (DLS) têm sido muito utilizadas na determinação dos coeficientes de difusão de partículas coloidais, D , a partir dos quais é possível estimar o raio hidrodinâmico, R_h , das mesmas, aplicando a relação de Stokes-Einstein:

$$R_h = k_B T / 6\pi \eta_0 D \quad (\text{III.4.13})$$

onde η_0 é a viscosidade do meio de dispersão. No entanto, os coeficientes de difusão dependem da concentração da suspensão, sendo as interações interpartículas as responsáveis por tal dependência.

Visto que micelas iônicas apresentam potencial superficial elevado, as interações eletrostáticas são de grande importância, especialmente em soluções onde a força iônica é baixa. Nestes casos, forças eletrostáticas repulsivas entre as micelas resultam num aumento da difusividade média das mesmas.

Sendo assim, esta etapa do trabalho teve como objetivo a obtenção, a partir de medidas de espalhamento de luz dinâmico, de alguma informação referente ao efeito dos ânions silicato, nas interações entre as micelas de CTAB, visto que a hipótese de que as MCM-41, obtidas sob condições de baixa concentração de surfactante, sejam fruto da coalescência de agregados micelares pouco excêntricos, com concomitante condensação dos ânions silicato que as circundam, é plausível.

Esta subseção será iniciada por uma descrição teórica do efeito das interações intermicelares e hidrodinâmicas na difusividade de micelas, a qual pode ser estendida à outros tipos de partículas coloidais. Na sequência, serão apresentados os resultados experimentais, bem como discutidas as informações obtidas a partir dos mesmos.

- A influência de interações na difusividade de agregados micelares³²

A generalização da relação de Stokes-Einstein para a descrição do coeficiente de difusão de soluções micelares monodispersas semi-diluídas é dada por:

$$D = \frac{(\partial \Pi / \partial n)_{p,T}}{f(n)} (1 - \phi) \quad (\text{III.4.14})$$

onde Π é a pressão osmótica, n e ϕ são, respectivamente, a concentração numérica e a fração de volume das micelas; $f(n)$ é o fator de fricção, sendo uma função da concentração. O numerador da equação III.4.14, conhecido como termo termodinâmico, devido à relação estreita entre pressão osmótica e potencial químico, pode ser expandido em termos de n ou ϕ , empregando os coeficientes viriais de pressão osmótica. Considerando apenas o termo de primeira ordem em ϕ , D pode ser descrito como segue:

$$D = D_0 [1 + (K_T + K_H) \phi] \quad (\text{III.4.15})$$

onde D_0 é a difusividade à diluição infinita, isto é, em ausência de interações (é este o valor de D a ser usado na relação III.4.13, para calcular R_h). O termo K_T é denominado coeficiente de correção termodinâmico, sendo dado por:

$$K_T = 8 + 24 \int_0^{\infty} (1+x)^2 [1 - e^{-V_T(x)/k_B T}] dx \quad (\text{III.4.16})$$

onde o primeiro termo (+ 8), refere-se à repulsão existente entre esferas rígidas.

K_H , o coeficiente de correção hidrodinâmico, diz respeito à influência exercida pelo gradiente de velocidade do solvente (gerado pelo movimento Browniano de uma dada partícula) na movimentação de partículas vizinhas. K_H pode ser descrito pela expressão:

$$K_H = -6,44 - \int_0^{\infty} F(x) [1 - e^{-V_T(x)/k_B T}] dx \quad (\text{III.4.17})$$

onde $F(x) = 12(1+x) - (15/8)(1+x)^{-2} + (27/64)(1+x)^{-4} + (75/64)(1+x)^{-5}$, e o primeiro termo (- 6,44) é devido às interações entre esferas rígidas.

Nas equações III.4.16 e III.4.17, $V_T(x)$ é a energia potencial total de interação entre duas micelas que, se descrita pela teoria DLVO,^{1,2} decompõe-se num termo repulsivo, resultante da superposição das duplas camadas elétricas das mesmas, e num termo atrativo, oriundo de forças de van der Waals:

$$V_T(x) = V_{\text{Repulsão}}(x) + V_{\text{van der Waals}}(x) \quad (\text{III.4.18})$$

O termo repulsivo é dado por:

$$V_{\text{Repulsão}} = \psi_0^2 \epsilon R [(e^{-2\kappa R x}) / 2(x+1)] \gamma \quad (\text{III.4.19})$$

sendo ψ_0 o potencial superficial das micelas, e $x = (r - 2R) / 2R$, um parâmetro adimensional que reflete a distância de separação entre duas micelas, onde r é a distância entre os centros das duas micelas. a γ , dado por uma função complicata, usualmente, é atribuído o valor unitário.¹⁷

O termo atrativo é dado por:

$$V_{\text{van der Waals}}(x) = -A/12[(x^2 - 2x)^{-1} + (x^2 + 2x + 1)^{-1} + 2 \ln(x^2 + 2x / x^2 + 2x + 1)] \quad (\text{III.4.21})$$

onde A é a constante de Hamaker.

- Os ânions silicato e difusividade de micelas de CTAB

Os coeficientes de difusão coletivos, D_c , de micelas de CTAB, numa solução a $2,50 \text{ g.dL}^{-1}$ ($6,86 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), em ausência e presença de TMA Si, foram determinados a partir das funções de autocorrelação no tempo da intensidade da radiação espalhada, mostradas na Figura III.4.11.

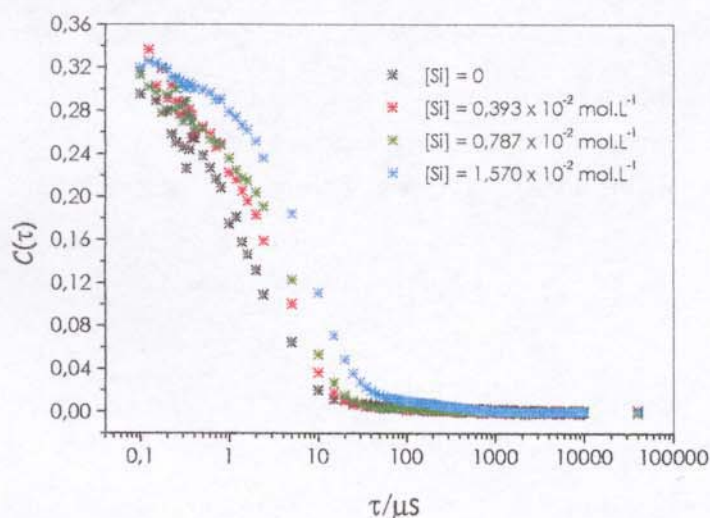


Figura III.4.11. Funções de autocorrelação no tempo da intensidade de luz espalhada, $C(\tau)$, em presença e ausência de silicato, obtidas a 27°C , para soluções de CTAB a $2,50 \text{ g.dL}^{-1}$, por medidas de espalhamento de luz dinâmico a 90° .

Todas as funções de correlação apresentam um único processo de relaxação, referente à uma movimentação relativamente rápida, a qual é atribuída à difusão das micelas de CTAB. No entanto, a função obtida em presença de $1,57 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, apresenta dois decaimentos: um rápido, dominante e de fácil visualização, e um outro mais lento, que aparece num tempo de correlação maior e pode estar associado à agregação das micelas ou à formação dos primeiros núcleos das MCM-41.

O tempo de decaimento médio das funções de autocorrelação aumenta, indicando uma diminuição do coeficiente de difusão coletivo das micelas, D_c , com o aumento da concentração de silício, os quais são apresentados pelos pontos pretos na Figura III.4.12.

Este resultado pode estar relacionado a dois fenômenos: minimização das interações repulsivas entre as duplas camadas elétricas das micelas e/ou crescimento dos

agregados micelares. O primeiro fenômeno é o mais provável, uma vez que as difusividades coletivas são bastante altas e que, aparentemente, a presença de silicato parece não alterar o número de agregação médio das micelas, conforme mostrado na subseção anterior (Figura III.4.9).

A Figura III.4.12 também mostra uma curva vermelha, que foi obtida pela determinação teórica de K_T e K_H (equações III.4.16 e III.4.17, respectivamente), empregando os potenciais ζ estimados pela quantificação do efeito eletroviscoso primário. Para tanto, foi assumido que o raio hidrodinâmico das micelas equivaleria a 2,6 nm, como no caso das estimativas dos potenciais, o que remete a um valor de D_0 de cerca de $1,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. A constante de Hamaker, A , foi considerada igual a $2k_B T$, por analogia com a constante determinada experimentalmente para o hexadecano em água.³³

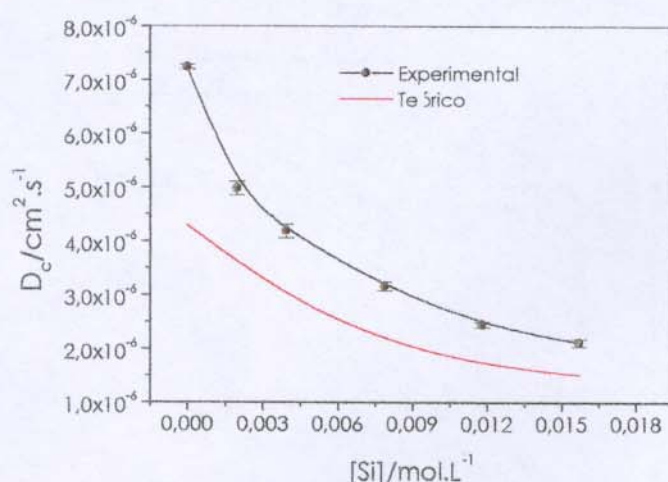


Figura III.4.12. Efeito da presença do TMA Si no coeficiente de difusão coletivo de micelas em soluções de CTAB a $2,50 \text{ g.dL}^{-1}$. Os D_c experimentais foram determinados empregando o programa CONTIN para tratamento das funções de autocorrelação. Os D_c teóricos foram estimados por intermédio do cálculo de K_T e K_H , empregando os potenciais ζ estimados pela quantificação dos efeitos eletroviscosos primários (ver texto).

Exceto pelo perfil de queda, os coeficientes de difusão experimental e teórico diferem consideravelmente, o que pode ser atribuído à inadequação (i) do modelo, apresentado anteriormente, para o cálculo de D_c ; (ii) dos potenciais ζ , os quais teriam sido subestimados; (iii) da análise das funções de correlação.

Uma vez que o perfil das curvas experimental e teórica é semelhante, é muito provável que o modelo teórico para a obtenção de D_c seja aplicável ao sistema aqui investigado.

Em relação aos potenciais ζ , vale à pena mencionar que a obtenção teórica de $D_c = 7,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, equivalente ao determinado experimentalmente para as micelas de CTAB em ausência de silicato, requereu a adoção de um potencial de 206 mV, o qual é elevado, se comparado com os valores relatados na literatura.^{19,24}

Sobre a análise das funções de correlação, é possível que as mesmas tenham sido mal feitas, uma vez que programas computacionais, como o CONTIN, oferecem várias opções de ajuste.

A título de curiosidade, determinações experimentais de D_c para micelas de CTAB, em soluções a $2,50 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}$, foram realizadas em presença de teores crescentes de NaBr, como mostra a Figura III.4.13. O perfil de queda de D_c em função do aumento da concentração de NaBr é mais abrupto que o verificado em presença dos ânions silicato.

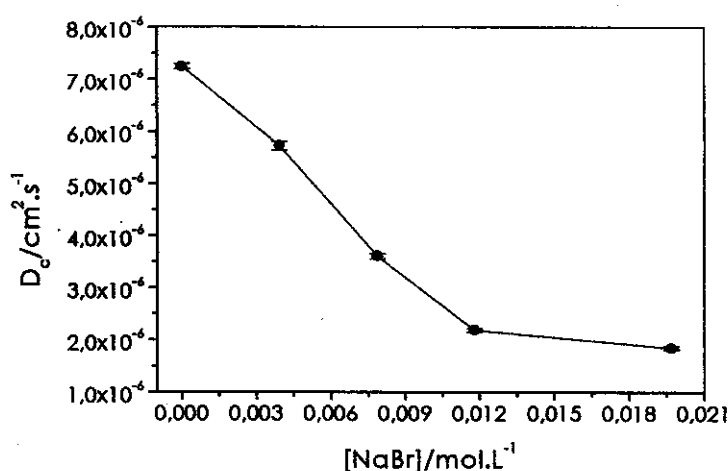


Figura III.4.13. Efeito da presença de do eletrólito NaBr no coeficiente de difusão coletivo de micelas em soluções de CTAB a $2,50 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}$. Os D_c foram determinados empregando o programa CONTIN para tratamento das funções de autocorrelação.

Finalizando, ainda que qualitativos, os resultados apresentados nesta subseção sugerem que os ânions silicato atuam na minimização das interações repulsivas existentes entre as micelas de CTAB.

III.4.3- O perfil de interação entre duas micelas de CTAB em ausência e presença de TMA Si

Nesta subseção é mostrada uma análise qualitativa do perfil de interação entre duas micelas esféricas de CTAB, em presença e ausência de TMA Si. A energia potencial total de interação entre as duas micelas foi calculada via teoria DLVO^{1,2} (equações III.4.18, III.4.19 e III.4.21), empregando os potenciais zeta estimados pela quantificação do efeito eletroviscoso primário, valores de l estimados a partir de dados experimentais, raio das micelas igual a 2,6 nm, e uma constante de Hamaker $A = 2 k_B T$, da ordem da determinada experimentalmente para hexadecano em água,³³ a qual pareceu-nos razoável para a determinação de $V_{\text{van der Waals}}(x)$.

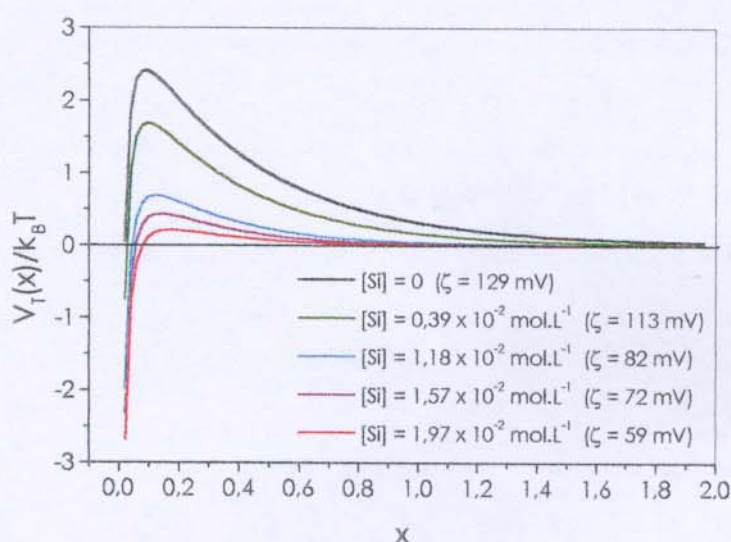


Figura III.4.14. Energia potencial total de interação entre duas micelas de CTAB (raio de 2,6 nm), em ausência e presença de TMA Si, em função da distância adimensional entre elas. Os cálculos foram feitos a 27 °C, utilizando uma constante de Hamaker $A = 2 k_B T$ e os potenciais estimados pela quantificação do efeito eletroviscoso primário.

A Figura III.4.14 mostra que o máximo repulsivo das curvas $V_T(x)$ versus x diminui com o aumento da força iônica do meio (ou o aumento do teor de sílica), até tornar-se, praticamente, insignificante, para o sistema onde a força iônica é mais alta ($[Si] = 1,97 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). A análise qualitativa do perfil de interação entre duas micelas de CTAB sugere que o processo de coagulação das micelas de CTAB em presença de TMA Si é favorecido, uma vez que as barreiras repulsivas são relativamente baixas, inferiores a $1,5 k_B T$, e as micelas possuem energia térmica suficiente para superá-las.

II.4.4- Referências e notas

- [1] Deryagin, B. V.; Landau, L., Theory of stability of strongly charged particles in solution of electrolytes. *Acta Physicochem. URSS*, 14, 633, 1941.
- [2] Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. Th. G. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Amsterdam: Elsevier, 1948.
- [3] Introduções aos efeitos eletroviscosos, podem ser encontradas nas seguintes referências:
- (a) Hunter, R. J. *Zeta potential in colloid science. Principles and applications*. London: Academic Press, 1988, p. 179-218.
- (b) Hiemenz, P. C.; Rajagopalan, R. *Principles of colloid and surface chemistry*. New York: Marcel Dekker, 3rd ed, 1997, p. 171-180.
- [4] Stigter, D. On density, hydration shape, and charge of micelles of sodium dodecyl sulfate and dodecyl ammonium chloride. *J. Colloid Interface Sci.*, 23, 379, 1967.
- [5] Stigter, D. On the adsorption of counterions at the surface of detergent micelles. *J. Phys. Chem.*, 68, 3603, 1964.
- [6] Parker, R. A.; Wasik, S. P. On the electroviscous effect in dilute aqueous solutions of ionic detergents. *J. Phys. Chem.*, 62, 967, 1958.
- [7] Investigações sobre os efeitos eletroviscosos primário e secundário podem ser encontradas nas seguintes referências:
- (a) Harmsen, G. J.; van Schooten, J.; Overbeek, J. Th. Viscosity and electroviscous effect of the AgI sol. I. Influence of the velocity gradient and of aging of the sol. *J. Colloid Sci.*, 8, 64, 1952.
- (b) Stone-Masui, J.; Watillon, A. Electroviscous effects in dispersions of monodisperse polystyrene latices. *J. Colloid Interface Sci.*, 28, 187, 1968.
- (c) Schaller, E. J.; Humphrey, A. E. Electroviscous effects in suspensions of monodisperse spherical particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 22, 573, 1966.
- (d) Ali, S. A.; Sengupta, M. The primary electroviscous effect in polystyrene lattices of small particle size range prepared with the addition of an anionic surfactant as emulsifier. Effect of increasing concentrations of quaternary ammonium counterions of different ionic sizes and stability characteristic of the lattices and latex-electrolyte mixtures. *J. Colloid Interface Sci.*, 204, 219, 1998.
- (e) Adachi, Y.; Nakaishi, K.; Tamaki, M. Viscosity of a dilute suspension of sodium montmorillonite in a electrostatically stable condition. *J. Colloid Interface Sci.*, 198, 100, 1998.

(f) Rubio-Hernández, F. J.; Gómez-Merino, A. I.; Camero-Ruiz, C. The primary electroviscous effect of polystyrene latexes. *Colloids Surf. A*, **140**, 296, 1998.

(g) Honig, E. P.; Pünt, W. F. J.; Offermans, P. H. G. The primary electroviscous effect: Measurements on sílica sols. *J. Colloid Interface Sci.*, **134**, 169, 1990.

(h) Watterson, I. G.; White, L. R. Primary electroviscous effect in suspensions of charged spherical particles. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **77**, 1115, 1981.

(i) Rubio-Hernández, F. J.; Ruiz-Reina, E.; Gómez-Merino, A. I. An experimental study on the influence of a dynamic Stern-layer on the primary electroviscous effect. *Colloids Surf. A*, **159**, 373, 1999.

(j) Zurita, L.; Carrique, F.; Delgado, A. V. The primary electroviscous effect in sílica suspensions. Ionic strength and pH effects. *Colloids Surf. A*, **159**, 373, 1999.

[8] Investigações sobre o efeito eletroviscoso secundário podem ser encontradas nas seguintes referências:

(a) Bonincontro, A.; Cametti, C.; Di Biasio, A. Temperature dependence of the secondary electroviscous effect in polystyrene latices. *Colloids Surf. A*, **5**, 55, 1982.

(b) Menjivar, J. A.; Rha, C. A theory on the electroviscous effect: A method for the estimation of the viscosity of dispersions of charged spherical colloidal particles. *J. Chem. Phys.*, **79**, 953, 1983.

(c) Muller, V. M. Electroviscous effect when charged surfaces approach one another in electrolyte solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, **136**, 61, 1990.

[9] Harmsen, G. J.; van Schooten, J.; Overbeek, J. Th. Viscosity and electroviscous effect of the AgI sol. II. Influence of the concentration of AgI and of electrolyte on the viscosity. *J. Colloid Sci.*, **8**, 72, 1952.

[10] Chan, F. S.; Blachford, J.; Goring, D. A. I. The secondary electroviscous effect in a charged spherical colloid. *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 400, 1966.

[11] Russel, W. B. Low-shear of the secondary electroviscous effect. *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, 590, 1976.

[12] Booth, F. The electroviscous effect for suspensions of solid spherical particles. *Proc. Roy. Soc. A*, **203**, 533, 1950.

[13] A função de Booth é dada por:

$$Z(\kappa R) = 1/[250\pi(1+b^2)]\{-75/4b^2 - (25/4b) - (25/8) + (75b/8) - (2785b^2/336) - (265b^3/168) - (1037b^4/224) + (593b^5/672) - (67b^6/42) - (b^7/14) + (b^7/7) + e^{2b}E_i(2b)[-25b^2 + (25b^5/3) + (10b^7/3) - (2b^9/7)]\} + \{e^b E_i(b)[- (25b/24) + (5b^2/8) - (5b^3/12) + (35b^4/72) + (5b^5/288) - (5b^6/288) - (25/48)e^b E_i(b)b^5[1 - (b/30)]]\}$$

onde $b = \kappa R$ e $E_i(x)$ são integrais exponenciais de ordem i .

- [14] Tanford, C.; Nozaki, Y.; Reynolds, Makino, S. Molecular characterization of proteins in detergent solutions. *Biochemistry*, **13**, 2374, 1974.
- [15] Shanks, P. C.; Franses, E. I. Estimation of micellization parameters of aqueous sodium dodecyl sulfate from conductivity data. *J. Phys. Chem.*, **96**, 1794, 1992.
- [16] Hartland, G. V.; Grieser, F.; White, L.R. Surface potential measurements in pentanol-sodium dodecyl sulphate micelles. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, 591, 1987.
- [17] Dorshow, R.; Briggs, J.; Bunton, C. A.; Nicoli, D. F. Dynamic light scattering from cetyltrimethylammonium bromide micelles: intermicellar interactions at low ionic strengths. *J. Phys. Chem.*, **86**, 2388, 1982.
- [18] Firouzi, A.; Atef, F.; Oertli, A. G.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F. Alkaline lyotropic silicate-surfactant liquid crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3596, 1997.
- [19] Drummond, C. J.; Grieser, F.; Healy, T. W. A single spectroscopic probe for determination of both the interfacial solvent properties and electrostatic surface potential of model lipid membranes. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **81**, 95, 1986.
- [20] Mukerjee, P. The hydration of micelles of association colloidal electrolytes. *J. Colloid Sci.*, **19**, 722, 1964.
- [21] Rabeck, J. F. *Experimental methods in polymer chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- [22] Yu, Z-J; Xu, G. Physicochemical properties of aqueous mixtures of tetrabutylammonium bromide and anionic surfactants. 1. Temperature-induced micellar growth and cloud point. *J. Phys. Chem.*, **93**, 7441, 1989.
- [23] Anacker, E. W. Micelle formation of cationic surfactants in aqueous media. In: Jungermann, E. *Cationic surfactants*. New York: Marcel Dekker, 1970, p. 253-262. (Surfactant science series, v.4).
- [24] Johnson, S. B.; Drummond, C. J.; Scales; Nishimura, S. Comparison of techniques for measuring the electrical double layer properties of surfaces in aqueous solution: hexadecyltrimethylammonium bromide self-assembly structures as a model system. *Langmuir*, **11**, 2367, 1995.
- [25] Rodenas, E.; Dolcet, C.; Valiente, M.; Valeron, E. Physical properties of dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) micelles in aqueous solutions and their behaviour as the reaction medium. *Langmuir*, **10**, 2088, 1994.

- [26] Lianos, P.; Zana, R. Surfactant-alcohol mixed-micelle formation. Cetyltrimethylammonium bromide- 1-butanol system. *Chem. Phys. Lett.*, 72, 171, 1980.
- [27] Sabaté, R.; Gallardo, M.; Estelrich, J. Electrophoretic properties of dodecyltrimethylammonium bromide micelles in KBr solutions. *Electrophoresis*, 21, 481, 2000.
- [28] Dunstan, D. E.; White, L. R. An a electrokinetic study of micellar solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 134, 147, 1990.
- [29] Stigter, D. Kinetic charge of colloidal electrolytes from conductance and electrophoresis. Detergent micelles, poly(methacrylates), and DNA in univalent salt solutions. *J. Phys. Chem.*, 83, 1670, 1979.
- [30] Witte, F. M.; Engberts, J. B. F. N. Perturbation of SDS and CTAB micelles by complexation with poly(ethylene oxide) and poly(propylene oxide). *J. Org. Chem.*, 52, 4767, 1987.
- [31] Mukerjee, P. The partial specific volume and the density of micelles of association colloidal electrolytes. *J. Phys. Chem.*, 66, 1733, 1962.
- [32] Sobre o efeito de interações na difusividade de partículas coloidais, determinada por espalhamento de luz, podem ser consultadas as seguintes referências:
- (a) *Ibidem* referência [16].
- (b) Corti, M.; Degiorgio, V. Quasi-elastic light scattering study of intermicellar interactions in aqueous sodium dodecyl sulfate solutions. *J. Phys. Chem.*, 85, 711, 1981.
- (c) Chatenay, D.; Urbach, W.; Messenger, R.; Langevin, D. Self-diffusion of interacting micelles: FRAPP study of micelles self-diffusion. *J. Chem. Phys.*, 86, 2343, 1987.
- (d) Pusey, P. N.; Tough, R. J. A. Particle interactions. In: Pecora, R. *Dynamic Light scattering: applications of photon correlation spectroscopy*. New York: Plenum Press, 1985, p. 85.
- (e) Mazer, N. A. Laser light scattering in micellar systems. In: Pecora, R. *Dynamic Light scattering: applications of photon correlation spectroscopy*. New York: Plenum Press, 1985, p. 305.
- (f) Athanassakis, V.; Moffatt, J. R.; Bunton, C. A. Fractional ionization of cetyltrimethylammonium hydroxide micelles determined by dynamic light scattering. *Chem. Phys. Lett.*, 115, 467, 1985.
- (g) Stephen, M. Spectrum of light scattering from charged macromolecules in solution. *J. Chem. Phys.*, 55, 3878, 1971.
- (h) Mysels, K. Charge effects in light scattering by association colloidal electrolytes. *J. Colloid Sci.*, 10, 507, 1955.

- (i) Anderson, J. L.; Rauh, F.; Morales, A. Particle diffusion as a function of concentration and ionic strength. *J. Phys. Chem.*, 82, 608, 1978.
- (j) Janick, M.; Lange, J.; Graener, H. Extended light scattering investigations on dihydroxy bile salt micelles in low-salt aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, 102, 608, 1998.
- (k) Doherty, P.; Benedek, G. B. The effect of electric charge on the diffusion of macromolecules. *J. Chem. Phys.*, 61, 5426, 1974.
- (l) Dorshow, R.; Nicoli, D. F. The effect of hydrodynamics on the diffusivity of charged macromolecules: Application to BSA. *J. Chem. Phys.*, 75, 5853, 1981.
- [33]Israelachvili, J. N. *Intermolecular and surface forces*. London: Academic Press, 1989.

III.5- Das micelas de CTAB às peneiras moleculares mesoporosas MCM-41

Os resultados apresentados nas seções anteriores sugerem que os ânions silicato, ao menos os presentes nas soluções diluídas de TMA Si empregadas neste trabalho, não interagem tão fortemente com as cabeças polares de micelas de CTAB como, por exemplo, os ânions brometo. Portanto, a etapa do mecanismo cooperativo (Stuck e colaboradores, p. 8-9),¹ que evoca que, em baixas concentrações de surfactante (menores que 1 g.dL⁻¹), a formação das peneiras moleculares M41S seja ditada por fortes interações entre espécies de silicato multivalentes, capazes de deslocar os contraíons originais da superfície de micelas de surfactantes CTAX (X = Br, Cl e OH) e promover o crescimento dos agregados, via minimização da repulsão eletrostática intramicelar (minimização da área ocupada pelas cabeças polares), não foi comprovado a partir dos experimentos aqui realizados.

De fato, reforçando o que já foi relatado anteriormente, Zana e colaboradores² mostram que somente uma pequena fração dos íons brometo, adsorvidos à superfície de micelas de CTAB são deslocados pelos ânions silicato, provenientes de soluções alcalinas de silicato de sódio (NaSi). Tais ânions também não promovem mudanças significativas no tamanho e na forma dos agregados micelares.

Abaixo de certas concentrações, a atuação do TMA Si é similar à verificada por Zana, com o NaSi, ou seja, discreta tanto nos processos de micelização como nos de transição morfológica dos agregados anfífilos. Não obstante, ao serem adicionados teores um pouco mais elevados de TMA Si (os quais podem ser previstos a depender dos teores de CTAB), há a precipitação repentina dos MCM-41, independentemente da concentração e morfologia dos agregados. Ademais, ocorrem a partir de concentrações de sílica significativamente inferiores às normalmente empregadas nas sínteses (geralmente, da ordem de 1,0 mol.L⁻¹).

Desta forma, embora não tenha sido evidenciada a etapa de deslocamento massivo dos íons brometo adsorvidos às micelas CTAB pelas espécies de silicato aqui avaliadas (fundamentalmente, ácidos monossilícicos monovalentes, SiO(OH)₃⁻¹), os resultados apresentados neste trabalho fornecem indícios suficientes de que haja sinergismo entre as espécies de silicato e as micelas de CTAB na formação dos M41S.

Nesta seção, é mostrado que a obtenção peneiras moleculares mesoporosas com arranjo de poros hexagonal (M41S) não está vinculada à morfologia das micelas de CTAB.

Também é sugerido um mecanismo para a formação dos M41S, com base nos resultados experimentais relatados nas seções anteriores.

III.5.1- Independência entre a precipitação dos MCM-41 e a morfologia de micelas de CTAB

A Figura III.5.1 difratogramas de raios-X, dos precipitados obtidos a partir de misturas de TMA Si e CTAB, onde as razões molares CTAB/Si são iguais ou inferiores a 3,5-4,0 e os teores do surfactante, de 2,50, 7,00 e 12,00 g.dL⁻¹. Nesta Figura também é mostrada a caracterização do precipitado obtido a partir de uma solução de CTAB a 0,023 g.dL⁻¹ (ver p. 71).

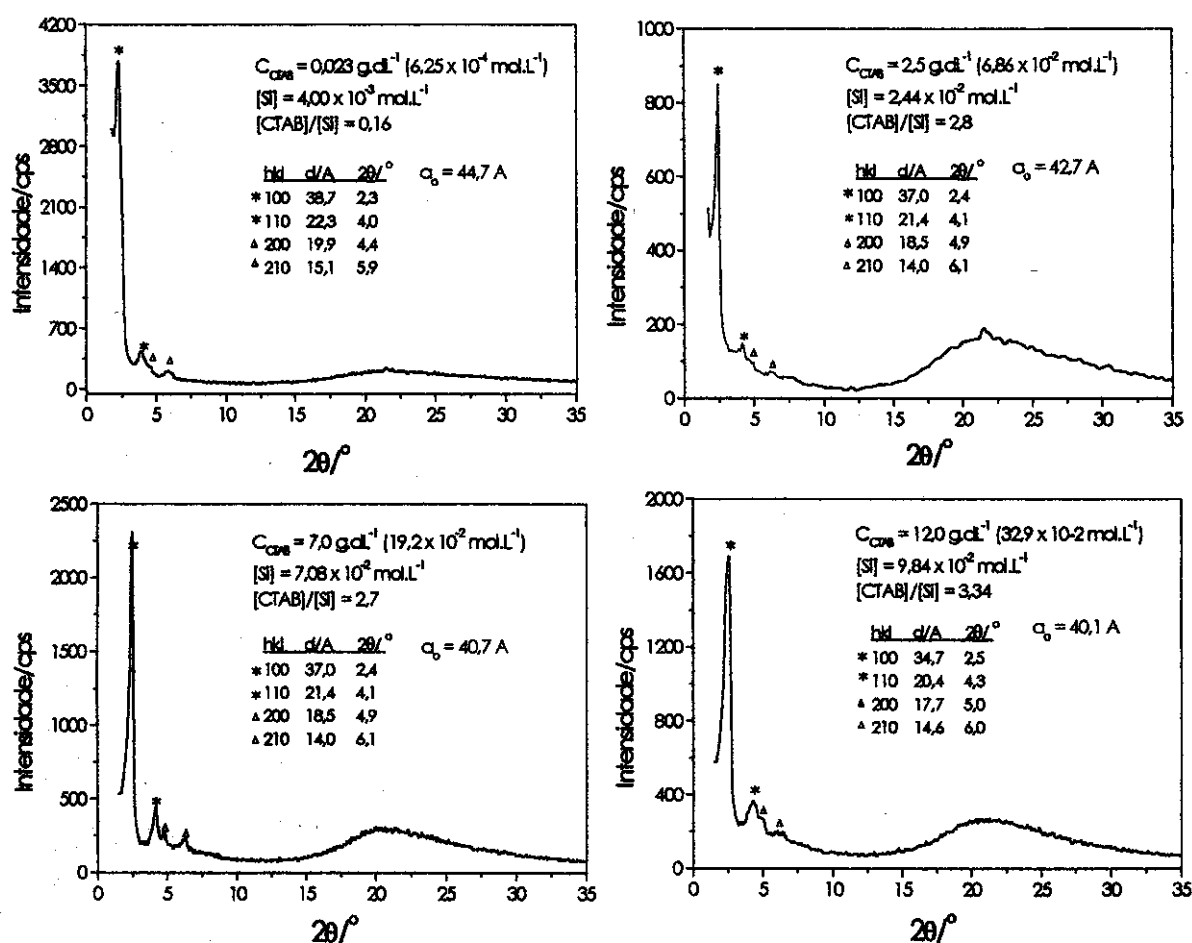


Figura III.5.1. Difratogramas de raios-X dos precipitados brancos e pouco densos, obtidos quando do preparo de soluções contendo CTAB e TMA Si, cujos teores e a razão molar CTAB/Si estão indicados nos próprios difratogramas.

O padrão de difração, em todos os casos, contém 4 picos na região de 2θ entre 1 e 6°, atribuídos às reflexões (100), (110), (200) e (210), baseadas numa cela unitária hexagonal bidimensional $P6m$. Neste tipo de cela, os espaçamentos $d_{(110)}$, $d_{(200)}$ e $d_{(210)}$ obedecem, respectivamente, as seguintes relações: $d_{(100)}/\sqrt{3}$; $d_{(100)}/2$ e $d_{(100)}/\sqrt{7}$. O parâmetro a_0 da cela unitária é dado $2d_{100}/\sqrt{3}$. Compósitos sílica-surfactante com estruturas hexagonais similares a estas são observados para peneiras moleculares mesoporosas MCM-41.³

É interessante notar como os difratogramas mostrados na Figura III.5.1 assemelham-se ao difratograma de uma fase líquido cristalina hexagonal, H_w , obtida a partir de uma mistura de CTAB e água, a 30% em massa do surfactante,³ registrado na Figura III.5.2, apesar das concentrações de CTAB serem consideravelmente inferiores a esta última.

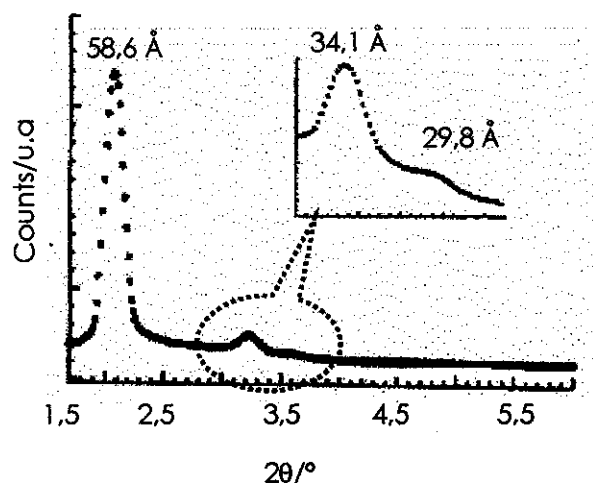


Figura III.5.2. Difratograma de raios-X da fase líquido-cristalina hexagonal, H_w , obtida, a 30 °C, a partir de CTAB e água, a 30% em massa do surfactante.³

Os difratogramas apresentados na Figura III.5.1 são bastante semelhantes. No entanto, foi observada uma relação interessante, que diz respeito ao parâmetro a_0 de suas celas unitárias hexagonais, a qual é apresentada na Figura III.5.3. É nítido que este parâmetro diminui à medida que aumenta o teor de surfactante, a partir do qual as MCM-41 são obtidas. Não há, todavia, relação entre a_0 e a razão molar CTAB/Si.

O parâmetro a_0 representa, grosso modo, a distância, do centro de um cilindro ao centro de outro adjacente, num arranjo hexagonal, como ilustrado na Figura III.5.4. Ou seja, está relacionado ao diâmetro dos agregados micelares cilíndricos que formam as MCM-41, incluindo as espessuras das camadas de hidratação e das paredes de sílica amorfa.

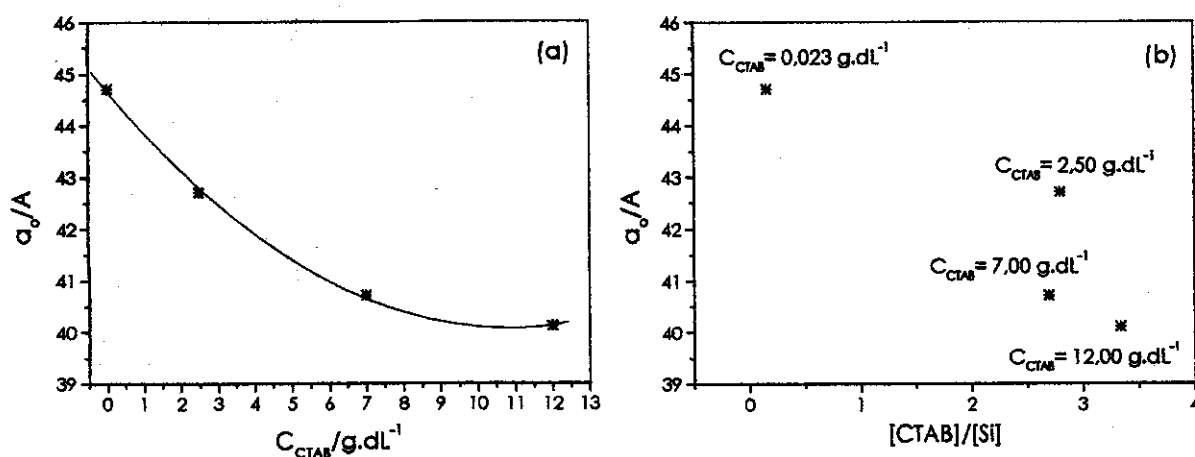


Figura III.5.3. Parâmetro a_0 das células unitárias hexagonais, extraído dos difratogramas mostrados na Figura III.5.1, em função (a) da concentração de surfactante e (b) da razão molar CTAB/Si.

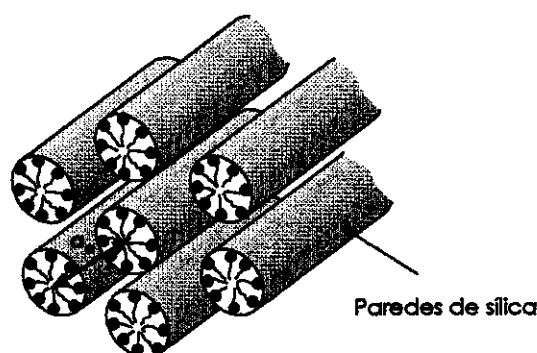


Figura III.5.4. Representação esquemática do significado do parâmetro a_0 nos MCM-41.

Fontell *et al.* observaram que, em mesofases líquido-cristalinas hexagonais de misturas binárias CTAB/água, o parâmetro a_0 diminui, de 74 para 54 Å, com o aumento da porcentagem em massa do surfactante. No entanto, como o diâmetro dos agregados cilíndricos e as áreas ocupadas pelas cabeças polares permanecem constantes, em cerca de 45 Å e 53 Å², respectivamente, os autores atribuem a diminuição de a_0 à diminuição da espessura da camada de hidratação dos agregados, a qual seria decorrente do aumento do teor de CTAB.⁴

Analogamente, a diminuição do parâmetro a_0 das MCM-41 com o aumento do teor de CTAB, pode estar relacionada à diminuição da espessura da camada de água que envolve os agregados micelares. Não obstante, existe a possibilidade de que a polimerização das espécies de silicato seja favorecida nos casos onde há pré-existência de agregados com menores raios de curvatura, ou seja, de agregados mais excêntricos.

O favorecimento da polimerização sobre os agregados mais excêntricos poderia explicar a diminuição de a_0 em termos de uma diminuição do diâmetro dos agregados (diminuição do comprimento das cadeias hidrofóbicas do surfactante), a qual seria resultante da maior compressão provocada pela formação de paredes de sílica mais densas.

III.5.2- Um possível mecanismo para a formação dos MCM-41

Na seção III.4, foram apresentadas evidências experimentais de que interações repulsivas existentes entre micelas de CTAB são minimizadas pela presença de ânions silicato. A análise do perfil de interação entre duas micelas pouco excêntricas deste surfactante sugere que, em presença de TMASt, o processo de coagulação das mesmas é favorecido.

Também foi mostrado que os ânions silicato não interagem fortemente com a superfície dos agregados micelares e que, mesmo assim, ocorre a precipitação dos MCM-41. A conciliação entre a afinidade pouco pronunciada dos ânions silicato pelas cabeças polares das micelas e a precipitação de MCM-41 poderia estar vinculada à capacidade dos agregados micelares em pré concentrar os referidos ânions na região intermicelar, facilitando a condensação dos mesmos nesta região.

Baseado nestas informações, e levando em consideração as condições nas quais os materiais mesoporosos foram obtidos neste trabalho, é sugerido o seguinte mecanismo para a formação dos primeiros núcleos dos MCM-41:

- (i) A adição de ânions silicato às soluções micelares de CTAB promove a diminuição da espessura da dupla camada elétrica das micelas e, conseqüentemente, minimiza a repulsão entre as mesmas. Desta forma, os agregados micelares podem aproximar-se mais uns dos outros, tornando viável tanto a coagulação dos mesmos, seguida de coalescência, quanto a condensação das espécies de silicato.

- (ii) Os dois processos sugeridos acima ocorreriam concomitantemente, dando origem aos primeiros núcleos de um material orgânico/inorgânico, constituído de micelas excêntricas rodeadas por polímeros de sílica.
- (iii) A formação dos MCM-41 propriamente ditos poderia estar vinculada a um processo do tipo envelhecimento de Ostwald, comumente sugerido para explicar a obtenção de sólidos ordenados. De acordo com tipo de processo, o material estável e ordenado seria formado às expensas da dissolução dos primeiros núcleos orgânico/inorgânico, menos estáveis.

A Figura III.5.5 ilustra o mecanismo proposto, enfatizando que o processo de coagulação pode dar-se tanto entre micelas globulares quanto entre micelas globulares e agregados tipo bastonete.

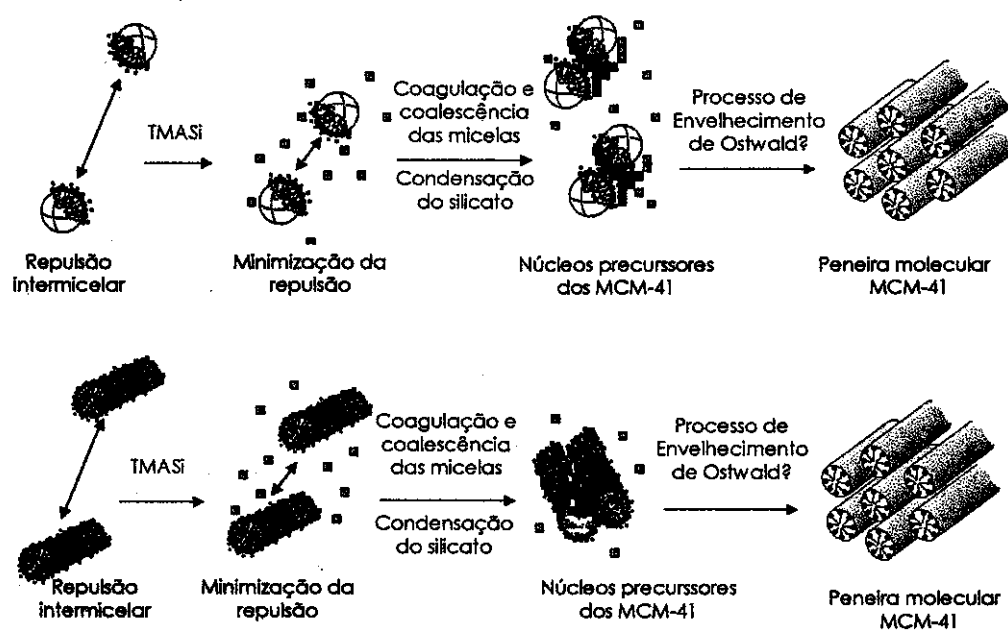


Figura III.5.5. Mecanismo sugerido para a formação das peneiras moleculares MCM-41 obtidas neste trabalho, a partir soluções diluídas de silicato de tetrametilamônio, constituídas essencialmente de espécies de silicato com baixos graus de polimerização e ionização (mono e dissilicatos).

III.5.3- Referências e notas

[1] Sobre o mecanismo cooperativo proposto para a formação das MCM-41, consultar:

(a) Frouzi, 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*, **267**, 1138, 1995.

(b) Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D. I.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Frouzi, A.; Janicke, B. F.; Chmelka, B. F.. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. *Science*, **261**, 1299, 1993.

(c) Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Frouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schüth, F.; Stucky, G. D. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays. *Chem. Mater.*, **6**, 1176, 1994.

[2] (a) Zana, R.; Frisch, J.; Soulard, M.; Lebeau, B.; Patarin, J. Fluorescence probing investigations of the mechanism of formation of organized mesoporous silica. *Langmuir*, **15**, 2603, 1999. (b) Frisch, 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 material. *Langmuir*, **16**, 9049, 2000.

[3] Frouzi, A.; Atef, F.; Oertli, A. G.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F. Alkaline lyotropic silicate-surfactant liquid crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3596, 1997.

[4] Fontell, K.; Lindström, K. A.; Maciejewska, D.; Puang-Ngern, S. Phase equilibria and structures in ternary systems of a cationic surfactant ($C_{16}TABr$ or $(C_{16}TA)_2SO_4$), alcohol, and water. *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 727, 1991.

IV – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Ânions silicato induzem a micelização de monômeros de CTAB em concentrações inferiores às observadas em ausência dos mesmos, o que pode ser entendido em termos da minimização das forças repulsivas entre as porções polares das moléculas do surfactante.

As micelas formadas em presença de silicato possuem, em concentrações micelares imediatamente superiores à concentração micelar crítica (cmc_1), um grau de ionização maior e, provavelmente, um número de agregação médio menor. Tal fato constitui um indicativo de que as interações entre o silicato e os cátions anfífilicos não sejam tão efetivas quanto as existentes entre os ânions brometo e estes últimos. Ainda assim, ocorre a precipitação de peneiras moleculares mesoporosas MCM-41, cujo arranjo de poros é hexagonal, a partir de concentrações de surfactante inferiores à cmc_1 do CTAB em ausência de silicato.

A transição morfológica glóbulo-bastonete das micelas também é facilitada pelo silicato. No entanto, ocorre a partir de concentrações de CTAB relativamente altas, se comparadas com as concentrações nas quais é verificada em presença de ânions como o brometo. Este resultado sugere que, no caso dos ânions silicato, é mais provável que a mudança na estrutura dos agregados decorra da coalescência das micelas menores e menos excêntricas, em lugar de dar-se, como no caso dos ânions brometo. Estes últimos, favoreceriam agregados com menores raios de curvatura por interagirem especificamente com a superfície das micelas, promovendo a minimização da repulsão intramicelar,

Em soluções micelares nas quais há pré-existência de agregados excêntricos, a presença de TMA Si provoca o crescimento dos mesmos, até que, à partir de certas concentrações de silicato, é observada a precipitação das peneiras moleculares MCM-41. Portanto, de acordo com os estudos aqui realizados, a obtenção das MCM-41 é, aparentemente, independente da estrutura prévia dos agregados. Não obstante, a polimerização das espécies de silicato, parece ser favorecida nos casos onde há pré-existência de agregados com menores raios de curvatura, ou seja, de agregados mais excêntricos.

Investigações detalhadas sobre um sistema contendo agregados micelares pouco excêntricos revelaram que o silicato promove a diminuição da viscosidade do mesmo. Tal fato se deve à diminuição da espessura da dupla camada elétrica das micelas e à conseqüente minimização do efeito eletroviscoso primário, relativo à distorção da dupla camada sob fluxo. A quantificação deste efeito possibilitou a estimativa do potencial zeta das micelas, o qual diminui com o aumento da concentração de silicato. Ademais, a presença de silicato remete à diminuição do coeficiente de difusão coletivo dos agregados, sugerindo a diminuição da repulsão eletrostática entre as micelas.

Uma análise qualitativa do perfil de interação entre duas micelas de CTAB, empregando a teoria DLVO, indica que a presença de TMA⁺Si⁻ favorece a coalescência dos agregados micelares, corroborando os resultados acima relatados. Se os ânions silicato encontram-se nas regiões intermicelares, ainda que não adsorvidos à superfície das micelas, é provável que a proximidade e coalescência das mesmas acelere a condensação do silicato, o que originaria, em última instância, os primeiros núcleos da peneiras moleculares MCM-41, a partir de baixas concentrações de surfactante.

Finalmente, a quantificação do efeito eletroviscoso primário, a partir de medidas de viscosidade, constitui uma alternativa simples e economicamente mais viável, se comparada à técnicas eletroacústicas ou à medidas de mobilidade eletroforética por espalhamento de luz, para estimar potenciais zeta de agregados micelares presentes em soluções diluídas de surfactantes iônicos.

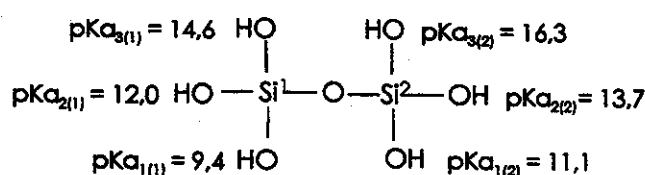
As informações obtidas sobre a físico química envolvida nos sistemas investigados neste trabalho, embora interessantes do ponto de vista de científico, não foram conclusivas quanto à formação dos primeiros núcleos das MCM-41, uma vez que foi focado o efeito do silicato no comportamento de agregação do surfactante. Aparentemente, em vez de ditada pelos agregados micelares, a obtenção das MCM-41 esteja relacionada à polimerização das espécies de silicato, a qual, de alguma maneira, é influenciada pelo surfactante, independentemente da morfologia dos agregados formados pelo mesmo.

Portanto, seria muito interessante a realização de estudos que focalizassem a influência do CTAB na polimerização das espécies de silicato, presentes em soluções diluídas de TMA⁺Si⁻. Tais estudos poderiam ser feitos por intermédio de medidas de RMN ²⁹Si, as quais permitiriam avaliar o efeito do surfactante na composição das soluções de TMA⁺Si⁻ (desde que enriquecidas com silício-29).

APÊNDICE 1

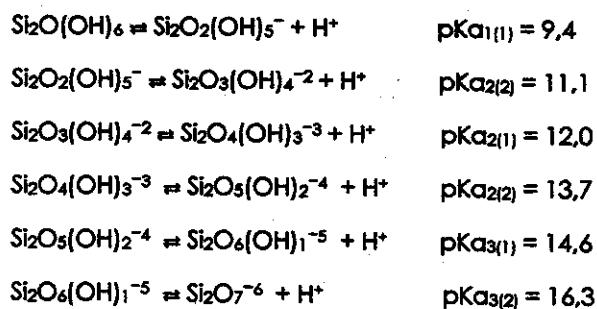
Equilíbrios químicos envolvidos na ionização de espécies de silicato

Neste apêndice, será demonstrada a metodologia de obtenção de curvas de fração de ânions silicato em função do pH da solução, como as apresentadas na Figura III.1.7 (p. 61), empregando como exemplo o ácido dissilícico, $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$.



Esquema A1. Ácido dissilícico. Os valores de pKa para as ionizações dos grupos silanol (subscritos fora do parênteses, relativos ao primeiro, segundo e terceiro grupo silanol a ser ionizado) ligados aos átomos de silício 1 e 2 (subscritos entre parênteses) foram estimados de acordo com o modelo descrito na seção III.2.2.

Considere os seguintes equilíbrios envolvidos na ionização do ácido dissilícico:



A partir dos mesmos, tem-se:

$$K_{a1(1)} = \{[\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-] [\text{H}^+]\} / [\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6] \quad \therefore [\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-] = \{K_{a1(1)} [\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6]\} / [\text{H}^+] \quad (1)$$

$$K_{a1(2)} = \{[\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{-2}] [\text{H}^+]\} / [\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-] \quad \therefore [\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{-2}] = \{K_{a1(2)} [\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-]\} / [\text{H}^+]^2 \quad (2)$$

$$K_{a2(1)} = \{[\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_3^{-3}] [\text{H}^+]\} / [\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{-2}] \quad \therefore [\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_3^{-3}] = \{K_{a2(1)} [\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{-2}]\} / [\text{H}^+]^3 \quad (3)$$

$$K_{a2(2)} = \{[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2^{-4}] [\text{H}^+]\} / [\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_3^{-3}] \quad \therefore [\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2^{-4}] = \{K_{a2(2)} [\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_3^{-3}]\} / [\text{H}^+]^4 \quad (4)$$

$$K_{a3(1)} = \{[\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_1^{-5}] [\text{H}^+]\} / [\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2^{-4}] \quad \therefore [\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_1^{-5}] = \{K_{a3(1)} [\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2^{-4}]\} / [\text{H}^+]^5 \quad (5)$$

$$K_{a3(2)} = \{[\text{Si}_2\text{O}_7^{-6}] [\text{H}^+]\} / [\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_1^{-5}] \quad \therefore [\text{Si}_2\text{O}_7^{-6}] = \{K_{a3(1)} [\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_1^{-5}]\} / [\text{H}^+]^6 \quad (6)$$

Fazendo as devidas substituições, de forma a ter a concentração de cada uma das espécies dada apenas em função das concentrações protônica, $[H^+]$, do ácido dissilícico não protonado, $[Si_2O(OH)_6]$, e das constantes de equilíbrio, chega-se a:

$$[Si_2O_2(OH)_5^-] = \{K_{a1(1)} [Si_2O(OH)_6]\} / [H^+] \quad (7)$$

$$[Si_2O_3(OH)_4^{-2}] = \{K_{a1(1)} K_{a1(2)} [Si_2O(OH)_6]\} / [H^+]^2 \quad (8)$$

$$[Si_2O_4(OH)_3^{-3}] = \{K_{a1(1)} K_{a1(2)} K_{a2(1)} [Si_2O(OH)_6]\} / [H^+]^3 \quad (9)$$

$$[Si_2O_5(OH)_2^{-4}] = \{K_{a1(1)} K_{a1(2)} K_{a2(1)} K_{a2(2)} [Si_2O(OH)_6]\} / [H^+]^4 \quad (10)$$

$$[Si_2O_6(OH)_1^{-5}] = \{K_{a1(1)} K_{a1(2)} K_{a2(1)} K_{a2(2)} K_{a3(1)} [Si_2O(OH)_6]\} / [H^+]^5 \quad (11)$$

$$[Si_2O_7^{-6}] = \{K_{a1(1)} K_{a1(2)} K_{a2(1)} K_{a2(2)} K_{a3(1)} K_{a3(2)} [Si_2O(OH)_6]\} / [H^+]^6 \quad (12)$$

A concentração total de espécies do ácido dissilícico, C_{total} , é dada por:

$$C_{total} = [Si_2O(OH)_6] + [Si_2O_2(OH)_5^-] + [Si_2O_3(OH)_4^{-2}] + [Si_2O_4(OH)_3^{-3}] + [Si_2O_5(OH)_2^{-4}] + [Si_2O_6(OH)_1^{-5}] + [Si_2O_7^{-6}] \quad (13)$$

Substituindo, na equação 13, as equações 7-12, para que C_{total} seja função apenas das concentrações protônica, $[H^+]$, do ácido dissilícico não protonado, $[Si_2O(OH)_6]$, e das constantes de equilíbrio, tem-se:

$$C_{total} = \{[Si_2O(OH)_6] / [H^+]\} \{ [H^+] + K_{a1(1)} + (K_{a1(2)} K_{a2(1)} / [H^+]) + (K_{a1(1)} K_{a1(2)} K_{a2(1)} / [H^+]^2) + (K_{a1(1)} K_{a1(2)} K_{a2(1)} K_{a2(2)} / [H^+]^3) + (K_{a1(1)} K_{a1(2)} K_{a2(1)} K_{a2(2)} K_{a3(1)} / [H^+]^4) + (K_{a1(1)} K_{a1(2)} K_{a2(1)} K_{a2(2)} K_{a3(1)} K_{a3(2)} / [H^+]^5) \} \quad (14)$$

Se

$$x = [H^+]^6 + [H^+]^5 K_{a1(1)} + [H^+]^4 K_{a1(1)} K_{a1(2)} + [H^+]^3 K_{a1(1)} K_{a1(2)} K_{a2(1)} + [H^+]^2 K_{a1(1)} K_{a1(2)} K_{a2(1)} K_{a2(2)} + [H^+] K_{a1(1)} K_{a1(2)} K_{a2(1)} K_{a2(2)} K_{a3(1)} + K_{a1(1)} K_{a1(2)} K_{a2(1)} K_{a2(2)} K_{a3(1)} K_{a3(2)} \quad (15)$$

a equação 14 pode ser reescrita como:

$$C_{total} = \{[Si_2O(OH)_6] / [H^+]\} \{ x / [H^+]^5 \} \quad (16)$$

A fração f de uma espécie de ácido dissilícico, com um dado grau de ionização, é dada pela razão entre a concentração desta espécie e a concentração total, chega-se a:

$$f\{Si_2O(OH)_6\} = [H^+]^6 / x \quad (17)$$

$$f\{Si_2O_2(OH)_5^-\} = (K_{a1(1)} [H^+]^5) / x \quad (18)$$

$$f\{Si_2O_3(OH)_4^{-2}\} = (K_{a1(1)} K_{a1(2)} [H^+]^4) / x \quad (19)$$

$$f\{Si_2O_4(OH)_3^{-3}\} = (K_{a1(1)} K_{a1(2)} K_{a2(1)} [H^+]^3) / x \quad (20)$$

$$f\{Si_2O_5(OH)_2^{-4}\} = (K_{a1(1)} K_{a1(2)} K_{a2(1)} K_{a2(2)} [H^+]^2) / x \quad (21)$$

$$f\{Si_2O_6(OH)_1^{-5}\} = (K_{a1(1)} K_{a1(2)} K_{a2(1)} K_{a2(2)} K_{a3(1)} [H^+]) / x \quad (22)$$

$$f\{\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})^{-6}\} = \{K_{a1(1)}K_{a1(2)}K_{a2(1)}K_{a2(2)}K_{a3(1)}K_{a3(2)}\}/X \quad (23)$$

As equações 17 a 23 fornecem a curva apresentada abaixo, visto que é conhecida a concentração total de espécies de ácido dissilícico, bem como tem-se uma estimativa dos valores de K_a :

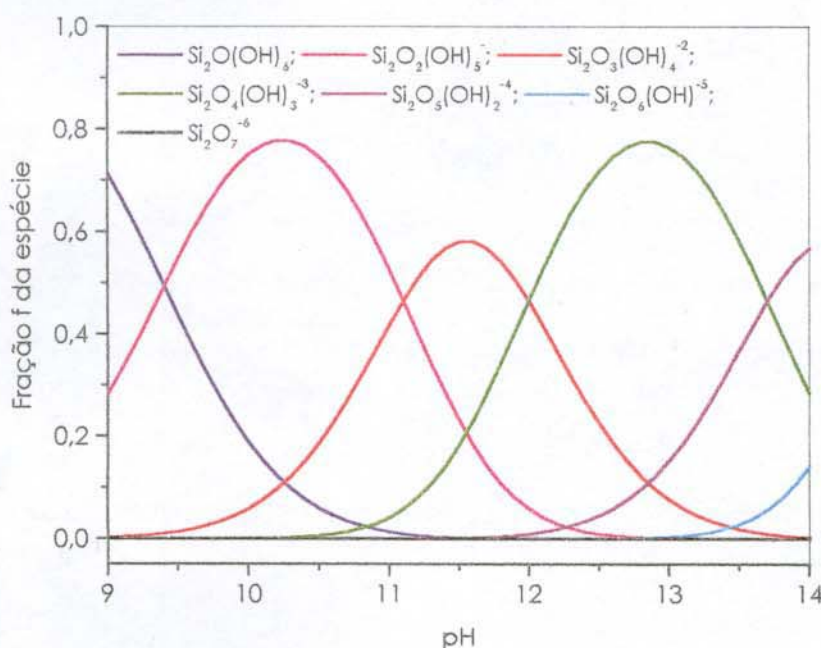


Figura A1. Diagrama de distribuição das formas $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$, $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$, $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_3^{3-}$, $\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2^{4-}$, $\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})^{5-}$ e $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ do ácido dissilícico em função do pH, obtidas a partir dos valores de pK_a assinalados no Esquema A1.

Procedimento igual ao exemplificado para o ácido dissilícico foi empregado na obtenção dos diagramas de distribuição de espécies para os trímeros e tetrâmeros lineares e cíclicos.

Sabendo o teor total de ácidos monossilícicos e dissilícicos, bem como o das demais espécies de silicato, determinado por RMN²⁹Si (seção III.1, p. 52), é possível, a partir de curvas como as apresentadas acima, calcular a concentração de cada um dos ânions silicato presentes numa solução com pH conhecido.

APÊNDICE 2

Variação da força iônica do meio com a concentração de TMA Si

Tabela A.1. Força iônica (I) de um meio constituído de $6,86 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ em CTAB e teores crescentes de TMA Si (expressos em termos da concentração molar de silício), calculada como descrito na seção III.4 (equação III.4.10, p. 123)

$[\text{Si}]/10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$[\text{TMA}^+]/10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (a)	pH	$I/\text{mol.L}^{-1}$ (b)
0	0	6,8	0,0103
0,39	0,49	10,2	0,0144
0,79	0,99	10,4	0,0214
1,18	1,48	10,7	0,0279
1,57	1,96	10,9	0,0358
1,97	2,46	11,0	0,0448

(a) $[\text{TMA}^+] = 1,25 [\text{Si}] \text{ mol.L}^{-1}$ (ver seção II.1, p. 33); (b) No cálculo de I , o termo $\frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$, que representa a soma das contribuições de cada uma das espécies aniônicas de silicato presentes, excetuando a contribuição dos hexâmeros prismáticos, foi obtido por meio de curvas de fração da espécie de silicato versus pH, como a apresentada na Figura A.1 (p. 153), a partir das quais foi calculada a concentração molar de cada um dos ânions silicato presentes no meio.

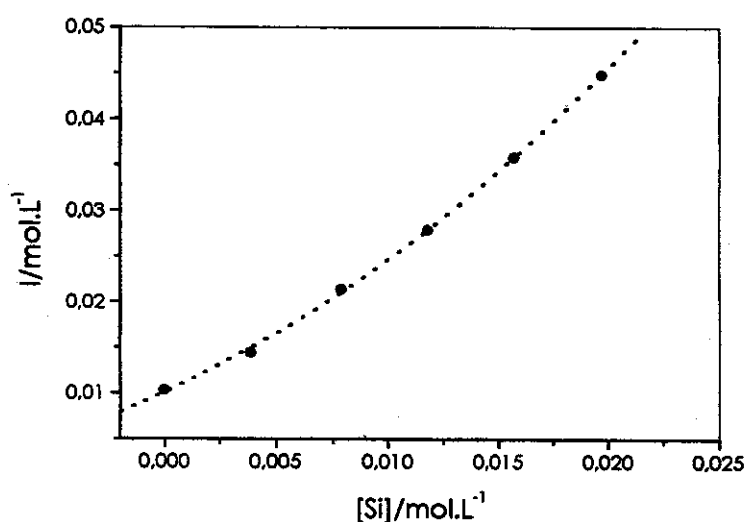


Figura A.2. Perfil da variação da força iônica do meio (I), em função da concentração de TMA Si, expressa em termos do teor molar em silício, de soluções de CTAB a $6,86 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

APÊNDICE 3

Curvas de condutividade específica de soluções de CTAB em presença de vários eletrólitos

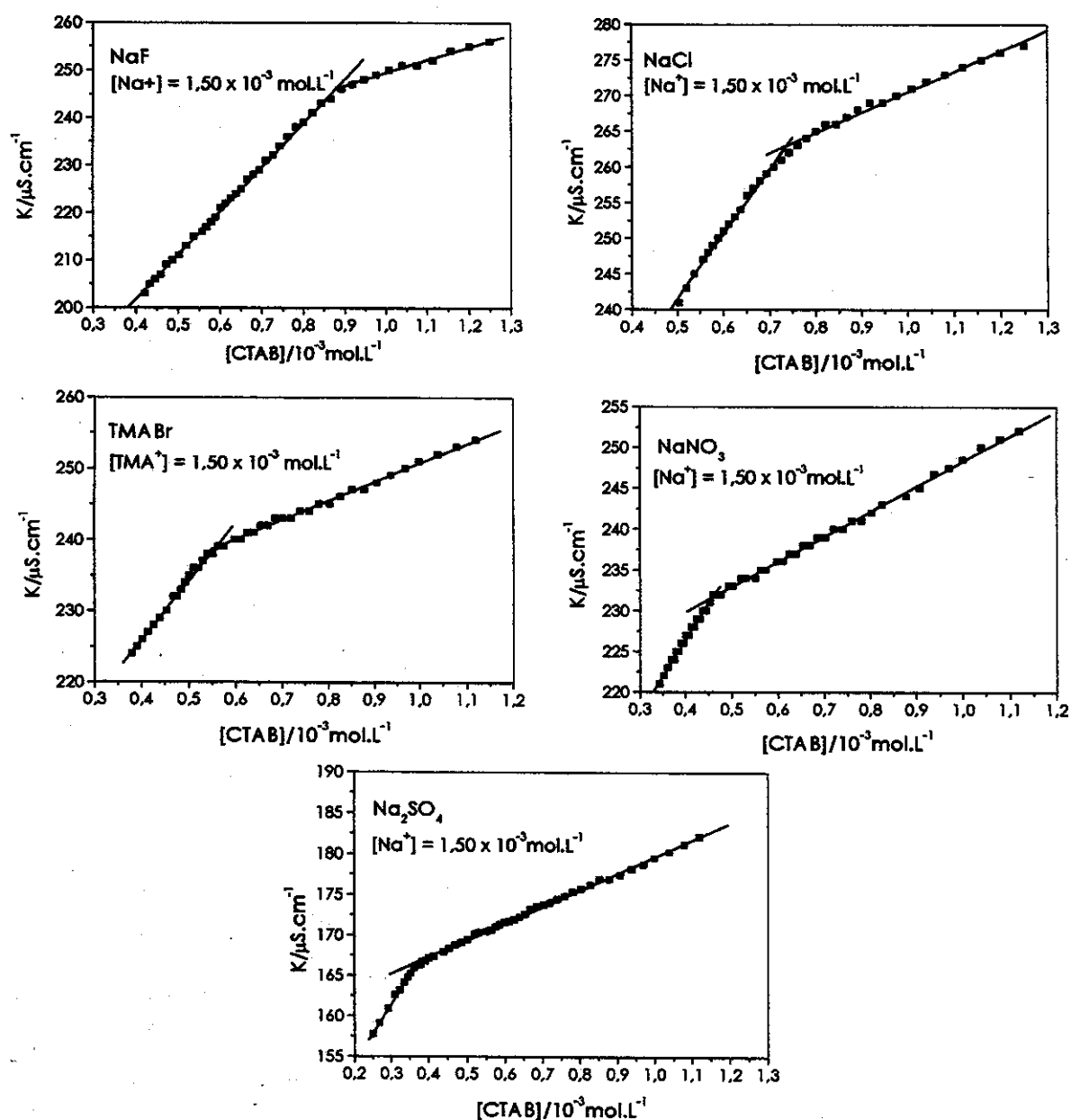


Figura A.3. Curvas de condutividade específica (K), em função da concentração molar de CTAB, obtidas a 27,00 °C, em presença de diversos eletrólitos. Destas curvas foram extraídos os parâmetros cmc_1 e α , apresentados na Tabela III.2.3 (p. 84).