



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

ÉDER RISSI TORRES

**A INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA QUÍMICA DE SURFACTANTES CATIÔNICOS E
COSSOLUTOS AROMÁTICOS NA FORMAÇÃO E COMPORTAMENTO
REOLÓGICO DE MICELAS GIGANTES**

**CAMPINAS
2017**

ÉDER RISSI TORRES

**A INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA QUÍMICA DE SURFACTANTES CATIÔNICOS E
COSSOLUTOS AROMÁTICOS NA FORMAÇÃO E COMPORTAMENTO
REOLÓGICO DE MICELAS GIGANTES**

**Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química
da Universidade Estadual de Campinas como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em
Química na área de Físico-Química.**

Orientador: Prof. Dr. Edvaldo Sabadini

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELO ALUNO ÉDER RISSI TORRES, E ORIENTADA PELO PROF.
DR. EDVALDO SABADINI.**

**CAMPINAS
2017**

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): Não se aplica.

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Camila Barleta Fullin - CRB 8462

T636i Torres, Éder Rissi, 1986-
A influência da estrutura química de surfactantes catiônicos e cossolutos aromáticos na formação e comportamento reológico de micelas gigantes / Éder Rissi Torres. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Edvaldo Sabadini.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Micelas gigantes. 2. Reologia. 3. Surfactantes. I. Sabadini, Edvaldo, 1962-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: The influence of the chemical structure of cationic surfactants and aromatic co-solutes on the formation and rheological behavior of worm-like micelles

Palavras-chave em inglês:

Giant micelles

Rheology

Surfactants

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora:

Edvaldo Sabadini [Orientador]

Kelly Roberta Francisco Muruci de Paula

Watson Loh

Data de defesa: 30-08-2017

Programa de Pós-Graduação: Química

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Edvaldo Sabadini (Orientador)

Profa. Dra. Kelly Roberta Francisco Muruci de Paula (UFSCar-Araras)

Prof. Dr. Watson Loh (IQ-UNICAMP)

A Ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do(a) aluno(a).

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno **ÉDER RISSI TORRES**, aprovada pela Comissão Julgadora em 30 de agosto de 2017.

À Juliana, minha querida esposa e companheira, com amor.

AGRADECIMENTO

Primeiramente agradeço a Deus, por me guiar e presentear com uma vida feliz e repleta de bênçãos.

Agradeço também à minha família, especialmente aos meus pais, Osmar e Maria Aparecida, por todo amor, carinho e por sempre me incentivarem no interesse pela ciência, mesmo na simplicidade de quem não teve a mesma chance de estudo que eu tive.

Agradeço aos meus irmãos, sobrinhos, meu sogro e sogra (que são meus segundos pais), cunhados e amigos, por estarem sempre ao meu lado, mesmo à distância, pela compreensão e pelos momentos de descontração e alegrias. Junto aos meus pais, são responsáveis por uma parte importante do que sou.

Agradeço ao Prof. Edvaldo Sabadini, pela orientação, amizade, incentivo, paciência e por me ajudar a manter os olhos brilhando para as pequenas grandes manifestações da química, mesmo na agitação do dia a dia.

Aos colegas do laboratório, pela amizade, apoio na utilização dos equipamentos e pelas discussões sobre meu projeto.

Ao Instituto de Química da Unicamp, com seus professores e funcionários, por me oferecer formação científica e tecnológica e permitir a realização deste trabalho.

Aos colegas e amigos do meu trabalho na Rhodia – Solvay, por incentivarem a realização deste projeto.

Agradeço ao grande amigo Alessandro, quem me abriu as portas de sua casa em 2006, no início da graduação, mesmo sem me conhecer direito, possibilitando assim minha permanência na cidade de Campinas.

Finalizo agradecendo à pessoa que me acompanha e inspira todos os dias, desde antes de vir à Campinas, quando o sonho de estudar aqui ainda era incerto e improvável, quem me apoia em tudo o que faço e me alegra todos os dias – Juliana.

Muito obrigado!

“O começo de todas as ciências é o espanto de as coisas serem o que são.”
Aristóteles.

RESUMO

Uma importante propriedade dos surfactantes é a tendência de formação de agregados em solução, como micelas esféricas, micelas cilíndricas, lamelas entre outros. Dentre os diferentes tipos de agregados que podem ser formados, há o caso especial de formação de micelas gigantes, que apresentam uma rica e complexa reologia, fazendo delas algo tão interessante para aplicações práticas. A reologia de micelas gigantes formadas pela combinação do surfactante catiônico cloreto de cetilpiridínio (CPyC) e salicilato de sódio foi detalhadamente explicada na década de 1980. A transição de micelas esféricas para alongadas (e a correspondente reologia) é um processo altamente sensível às estruturas moleculares das espécies envolvidas – surfactantes e cossolutos. Neste trabalho, buscou-se contribuir com o entendimento deste processo, estudando a influência das estruturas químicas de cossolutos aromáticos (benzoato de sódio, salicilato de sódio, benzeno sulfonato de sódio e 2-hidróxi benzeno sulfonato de sódio) combinados com surfactantes catiônicos (CTAB - brometo de cetiltrimetil amônio e CPyC - cloreto de cetilpiridínio), em diferentes proporções, na formação e comportamento reológico de micelas gigantes.

Para os cossolutos avaliados, verificou-se que parâmetros como a polarizabilidade, a planaridade molecular e a afinidade do cossoluto pela fase aquosa podem influenciar a formação de micelas gigantes, no entanto, não é possível explicar o comportamento reológico baseando-se em uma única característica do cossoluto aromático. Verificou-se também que os sistemas formados com CTAB apresentaram viscosidades no repouso sempre maiores do que os análogos formados com CPyC.

ABSTRACT

An important property of surfactants is their tendency to form aggregates in solution, such as spherical micelles, rods, lamellae and others. Among the different types of aggregates that can be formed, there is the special case of formation of worm-like micelles, which present a rich and complex rheology, making them interesting for practical applications.

The rheology of worm-like micelles formed by the combination of the cationic surfactant cetylpyridium chloride (CPyC) and sodium salicylate was explained in details in the 1980s. The transition from spherical to elongated micelles (and the corresponding rheology) is a process highly sensitive to the molecular structures of the involved species - surfactants and co-solutes. In this work, we sought to contribute to the understanding of this process by studying the influence of the chemical structures of aromatic co-solutes (sodium benzoate, sodium salicylate, sodium benzene sulfonate and sodium 2-hydroxy benzene sulfonate) combined with cationic surfactants (CTAB - cetyltrimethylammonium bromide and CPyC - cetylpyridinium chloride), in different proportions, to the formation and rheological behavior of worm-like micelles.

For the evaluated co-solutes, we verified that the polarizability, molecular planarity and affinity of the co-solutes for the aqueous phase can influence the formation of worm-like micelles, however, it was not possible to explain the rheological behavior based on a single characteristic of the aromatic co-solute. It has also been found that systems formed with CTAB always displayed larger zero shear viscosities than the analogs formed with CPyC.

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Informações sobre as concentrações de surfactante e cossoluto utilizados nos sistemas estudados	43
Tabela 5.1 Razão molar entre cossolutos e surfactantes para máxima viscosidade no repouso	51
Tabela 5.2 Solubilidade dos cossolutos em água, em pH 6,5, a 25°C	54
Tabela 5.3 Parâmetros obtidos experimentalmente (ω_c e η_0) e calculados (τ_R e G_0), para os sistemas que aparentemente seguem o modelo de Maxwell, na condição de mínima viscosidade local	58

LISTA DE ABREVIATURAS

CMC	Concentração Micelar Crítica
ITC	Titulação Calorimétrica Isotérmica
TTAB	Brometo de tetradeciltrimetilamônio
CPP	Parâmetro Crítico de Empacotamento
CMC _{2c}	Segunda Concentração Micelar Crítica
Cryo-TEM	Microscopia Eletrônica obtida em Temperaturas Criogênicas
CTAB	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
CPyC	Cloreto de hexadecilpiridínio
NaB	Benzoato de sódio
NaSal	Salicilato de sódio
NaBS	Benzeno sulfonato de sódio
NaHBS	2-hidróxi-benzeno sulfonato de sódio

LISTA DE EQUAÇÕES

(Equação 1.1)	$G = N_w \mu_w + N_1 \mu_1 + \sum_{g=2}^{g=\infty} N_g \mu_g$	20
(Equação 1.2)	$\frac{\mu_g}{g} = \mu_1$	20
(Equação 1.3)	$\mu_g = \mu_g^0 + k_B T \ln X_g$	21
(Equação 1.4)	$X_g = X_1^g \exp - \left(\frac{\mu_g^0 - g\mu_1^0}{k_B T} \right) = X_1^g \exp - \left(\frac{g \Delta\mu_g^0}{k_B T} \right)$	21
(Equação 1.5)	$\frac{\mu_g}{g} = f = f_c + f_h + f_s$	21
(Equação 1.6)	$f_0 = \gamma a \left(1 - \frac{a_0}{a} \right)^2$	21
(Equação 1.7)	$CPP = \frac{(v/l)}{a}$	23
(Equação 1.8)	$\mu_g^0 = (g - g_{cap})\mu_{cil}^0 + g_{cap}\mu_{cap}^0$	24
(Equação 1.9)	$\langle g \rangle = 2e^{\delta} \sqrt{\varphi}$	25
(Equação 2.1)	$\sigma = \frac{F}{A}$	31
(Equação 2.2)	$\gamma = \frac{dx}{dy}$	31
(Equação 2.3)	$v = \frac{dx}{dt}$	31
(Equação 2.4)	$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dy} \right) = \frac{dv}{dy}$	31
(Equação 2.5)	$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dy}$; ou $\sigma = \eta \dot{\gamma}$	31
(Equação 2.6)	$\sigma = G\gamma$	32

(Equação 2.7)	$D_e = \frac{\tau}{t}$	32
(Equação 2.8)	$\sigma = G\gamma + \eta\dot{\gamma}$	33
(Equação 2.9)	$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\eta}$	33
(Equação 2.10)	$ G^*(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}$	34
(Equação 2.11)	$\gamma^* = \gamma_0 \exp(i\omega t); \dot{\gamma}^* = i\omega\gamma_0 \exp(i\omega t) = i\omega\gamma^* \dots$	35
(Equação 2.12)	$\sigma^* = \sigma_0 \exp(i(\omega t + \delta));$ $\dot{\sigma}^* = i\omega\sigma_0 \exp(i(\omega t + \delta)) = i\omega\sigma^*$	35
(Equação 2.13)	$\dot{\gamma}^* = \frac{\dot{\sigma}^*}{G} + \frac{\sigma^*}{\eta}$	35
(Equação 2.14)	$i\omega\gamma^* = \frac{i\omega\sigma^*}{G} + \frac{\sigma^*}{\eta}$	35
(Equação 2.15)	$\frac{\gamma^*}{G\sigma^*} = 1 + \frac{G}{i\omega\eta}$	35
(Equação 2.16)	$\sigma(t) = \sigma(0)\exp\left(\frac{-t}{\tau_R}\right)$	35
(Equação 2.17)	$\tau_R = \frac{\eta}{G}$	35
(Equação 2.18)	$\frac{G}{G^*(\omega)} = 1 + \frac{1}{i\omega\tau_R}$	35
(Equação 2.19)	$G^*(\omega) = G \left(\frac{i\omega\tau_R}{1+i\omega\tau_R} \right)$	36
(Equação 2.20)	$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) =$ $G \frac{(\omega\tau_R)^2}{1+(\omega\tau_R)^2} + iG \frac{\omega\tau_R}{1+(\omega\tau_R)^2}$	36

(Equação 2.21)	$G'(\omega) = G_0 \frac{(\omega\tau_R)^2}{1+(\omega\tau_R)^2}$	36
(Equação 2.22)	$G''(\omega) = G_0 \frac{(\omega\tau_R)}{1+(\omega\tau_R)^2}$	36
(Equação 2.23)	$\tau_R = \sqrt{\tau_{rep}\tau_b}$	38
(Equação 2.24)	$\xi_M = \left(\frac{k_B T}{G_0}\right)^3$	40
(Equação 2.25)	$G' = G'' \rightarrow \frac{\omega c^2 \tau R^2}{1 + \omega c^2 \tau R^2} G_0 = \frac{\omega c \tau R}{1 + \omega c^2 \tau R^2} G_0 \rightarrow$ $\omega c^2 \tau R^2 = \omega c \tau R \rightarrow \omega c \tau R = 1 \rightarrow \tau R = \frac{1}{\omega c}$	40
(Equação 5.1)	$nS + mC = S_n C_m$	51
(Equação 5.2)	$\eta_0 = G_0 \tau R$	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação de um agregado micelar esférico. Reproduzido de <i>Israelachvili</i>	19
Figura 1.2 – (A) Dados de ITC para adição de uma solução a 50 mmol L ⁻¹ de TTAB (brometo de tetradeciltrimetilamônio) em água pura. (B) Variação de entalpia obtida a partir da integração dos picos apresentados em (A). Reproduzido de <i>Sabadini</i>	22
Figura 1.3 – Diferentes morfologias de agregados formados em função do CPP. Adaptado de <i>Lindman et al.</i> e <i>Wennerström et al.</i>	23
Figura 1.4 – Parâmetro Crítico de Empacotamento relaciona o volume V da cadeia hidrofóbica com o comprimento da cadeia, l , e a área da cabeça hidrofílica, a . Adaptado de <i>Israelachvili</i>	24
Figura 1.5 – Crescimento de micelas obtido por um modelo otimizado, através de simulação, para região do <i>endcap</i> para números de agregação crescentes. (A) $\langle g \rangle = 113$; (B) $\langle g \rangle = 121$; (C) $\langle g \rangle = 146$. Reproduzido de <i>May et al.</i>	25
Figura 1.6 – Modelo otimizado para uma micela gigante, obtido por simulação, para região do <i>endcap</i> e corpo cilíndrico de um agregado com elevado número de agregação. Reproduzido de <i>May et al.</i>	26
Figura 1.7 – Microscopia eletrônica obtida em temperaturas criogênicas de micelas gigantes formadas por solução equimolar de CTAB e salicilato de sódio. Reproduzido de <i>Destefani</i>	27
Figura 1.8 – Representação de uma micela gigante formada por surfactante catiônico e íons salicilato posicionados na interface micelar. Adaptado de <i>Zana et al.</i>	27
Figura 1.9 – Variação de entalpia na transição de micelas esféricas para alongadas, como função da razão da concentração de surfactante CTAB e cossoluto 2-hidróxibenzoato de sódio: (1) formação de micelas mistas; (2) crescimento parcial das micelas; (3) formação de micela gigante e (4) encurtamento das micelas gigantes com o aumento da concentração de surfactante. Reproduzido de <i>Sabadini et al.</i>	28
Figura 1.10 – Solução contendo 5% de CTAB e 5% de salicilato de sódio, antes e após inversão do frasco. A barra magnética está no interior do frasco para facilitar a visualização da viscoelasticidade da solução.	29
Figura 1.11- Frascos 200 mmol L ⁻¹ de CTAB e 200 mmol·L ⁻¹ de cinamato (esquerda) e 3-fenilpropanato (direita) fotografados após a inversão dos mesmos. Reproduzido de <i>Ito et al.</i>	29
Figura 1.12 – Estruturas dos surfactantes e cossolutos estudados	30
Figura 2.1 – Representação de dois planos paralelos, ambos com área A , separados por uma distância d , localizados acima e abaixo do fluido cisalhado. Com a aplicação de uma força F no plano superior, este se move percebendo uma viscosidade η e cria-se um perfil de velocidades no fluído cisalhado, representado por setas com diferentes tamanhos, proporcionais à velocidade local no fluído. Adaptado de <i>Holmberg et al.</i> 31	

Figura 2.2 – Representação do comportamento reológico por análogos mecânicos. Comportamentos ideais: (a) Sólido perfeitamente Hookeano; (b) Líquido Newtoniano; Modelos viscoelásticos: (c) Modelo de Maxwell; (d) Modelo de Kelvin-Voigt.	33
Figura 2.3 – Representação da tensão oscilante aplicada e a resposta através de deformação para um material viscoelástico, evidenciando o ângulo de fase δ . Adaptado de <i>Hughes, et al.</i>	34
Figura 2.4 - Representação de uma micela gigante com algumas dimensões importantes. Adaptado de <i>Dreiss</i>	37
Figura 2.5 - Viscosidade na região de taxa de cisalhamento tendendo para zero em função da concentração de salicilato de sódio. Reproduzido de <i>Zana et al.</i>	38
Figura 2.6 – Representação dos agregados formados nas regiões II, III e IV e suas respectivas cargas superficiais, descritas por <i>Rehage e Hoffmann</i> , adaptado de <i>Zana et al</i>	39
Figura 4.1 – Representação da geometria placa-placa, onde aplica-se uma frequência oscilatória ω ou uma tensão σ fixa sobre uma amostra com espessura de 1 mm.....	43
Figura 5.1 – Curvas de fluxo de algumas das soluções investigadas, mantendo-se fixa a concentração de surfactante em 100 mmol L ⁻¹ e variando-se a concentração de cossoluto. (A) Sistema formado por CTAB/NaSal, com as curvas de todas as proporções estudadas; (B) Sistema formado por CTAB/NaSal com algumas curvas estudadas; (C) Sistema formado por CTAB/NaB com algumas curvas estudadas; (D) Sistema formado por CPyC/NaSal com algumas curvas estudadas.....	46
Figura 5.2 – Curvas de fluxo de algumas das soluções investigadas, mantendo-se fixa a concentração de surfactante em 100 mmol L ⁻¹ e variando-se a concentração de cossoluto. (A) Sistema formado por CTAB/NaHBS com algumas curvas estudadas; (B) Sistema formado por CTAB/NaBS com algumas curvas estudadas; (C) Sistema formado por CPyC/NaHBS com algumas curvas estudadas; (D) Sistema formado por CPyC/NaBS com algumas curvas estudadas.....	47
Figura 5.3 – Viscosidade no repouso a 25°C para concentração fixa de surfactante (100 mmol L ⁻¹) e diferentes proporções molares entre cossolutos NaSal e NaB e surfactantes CTAB e CPyC.....	48
Figura 5.4 – Viscosidade no repouso a 25°C para concentração fixa de surfactante CTAB (100 mmol L ⁻¹) e diferentes proporções molares entre cossoluto NaB	48
Figura 4.5 – Viscosidade no repouso a 25°C para concentração fixa de surfactante (100 mmol L ⁻¹) e diferentes proporções molares entre cossolutos NaBS e NaHBS e surfactantes CTAB e CPyC	49
Figura 5.6 – Ilustração da inserção do cossoluto NaSal e sua orientação entre as cadeias de surfactante catiônicos, induzida pela planaridade molecular, resultado da ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxil na posição <i>orto</i> e carbonil.....	52
Figura 5.7 – Viscosidade no repouso a 25°C para concentração fixa de CTAB (100 mmol L ⁻¹) e diferentes proporções molares entre cossolutos NaBS e NaB	53
Figura 5.8 – Reologia oscilatória do sistema CTAB / NaSal em concentrações equimolares a 100 mmol L ⁻¹	56

Figura 5.9 – Reologia oscilatória do sistema CPyC / NaSal em concentrações equimolares a 100 mmol L ⁻¹	57
Figura 5.10 – Módulos dinâmicos em função da frequência de oscilação do sistema CTAB/NaSal, equimolares a 100 mmol L ⁻¹ , a 25°C. Os pontos representam os valores experimentais e as linhas representam o ajuste pelo modelo de Maxwell.....	59
Figura 5.11 – Módulos dinâmicos em função da frequência de oscilação do sistema CPyC/NaSal, equimolares a 100 mmol L ⁻¹ , a 25°C. Os pontos representam os valores experimentais e as linhas representam o ajuste pelo modelo de Maxwell.....	59
Figura 5.12 – Módulos dinâmicos em função da frequência de oscilação do sistema CTAB/NaB, equimolares a 100 mmol L ⁻¹ , a 25°C. Os pontos representam os valores experimentais e as linhas representam o ajuste pelo modelo de Maxwell.....	60
Figura 5.13 – Módulos dinâmicos em função da frequência de oscilação do sistema CTAB/NaBS, equimolares a 100 mmol L ⁻¹ , a 25°C. Os pontos representam os valores experimentais e as linhas representam o ajuste pelo modelo de Maxwell.....	60
Figura 5.14 – Módulos dinâmicos em função da frequência de oscilação, equimolares a 100 mmol L ⁻¹ , a 25°C. (a) CTAB/NaHBS; (b) CPyC/NaHBS; (c) CPyC/NaBS.....	61

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
1.1 Surfactante em solução e agregação.....	19
1.2 Micelas gigantes.....	23
2. REOLOGIA.....	30
2.1 Fundamentos.....	30
2.2 Reologia de micelas gigantes.....	37
3. OBJETIVOS.....	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1 Materiais.....	42
4.2 Métodos – Reologia.....	43
5. RESULTADOS.....	45
6. CONCLUSÕES.....	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

1. INTRODUÇÃO

1.1 Surfactante em solução e agregação

Surfactantes são substâncias anfífilas, sendo classificados como iônicos (aniônicos, catiônicos ou zwitteriônicos) ou não-iônicos, dependendo da presença ou não de cargas em sua estrutura e apresentam ao menos duas partes distintas, sendo que uma delas apresenta grande afinidade pelo solvente (parte liofílica) e a outra parte apresenta pouca afinidade pelo solvente (parte liofóbica). Devido a essa característica, orientam-se preferencialmente nas interfaces e superfícies, de maneira a interagir da melhor maneira possível com as fases de um sistema; por exemplo, na interface água/ar, as moléculas de surfactante se orientam de modo que sua região liofílica, neste caso hidrofílica, interaja com a água, enquanto que a parte hidrofóbica ficará exposta ao ar.^{1,2}

As moléculas de solvente localizadas nas superfícies apresentam energia potencial maior do que moléculas similares localizadas no interior do líquido, devido ao fato de que a densidade de interações entre as moléculas na superfície é menor do que no interior da fase líquida. Assim, do ponto de vista termodinâmico, é menos favorável a presença de moléculas nestas interfaces e a presença de moléculas de surfactante nestas regiões, substituindo moléculas de água, leva a redução da tensão superficial ou interfacial, sendo esta uma das propriedades mais estudadas de surfactantes em solução e um dos fenômenos de interface mais fundamentais.³

Uma outra importante propriedade dos surfactantes é a tendência de formação de agregados, como micelas, em solução. A formação de micelas, ou micelização, assim como a tendência de adsorver nas superfícies e interfaces, pode ser entendida como um mecanismo para a diminuição do contato entre os grupos hidrofóbicos presentes no surfactante e a água, diminuindo assim a energia livre do sistema, sendo este mecanismo de natureza entrópica chamado de efeito hidrofóbico.¹

A concentração a partir da qual se inicia a formação de micelas é chamada de Concentração Micelar Crítica, CMC. Quando são formadas em solventes polares, como a água, as cadeias apolares (região hidrofóbica) do surfactante se orientam majoritariamente para o interior do agregado formado e as cabeças polares (região hidrofílica) ficam expostas ao solvente. Como apresentado na Figura 1.1, as cadeias apolares do surfactante se arranjam dinamicamente em configurações de máxima entropia, não permanecendo esticadas no interior da micela.

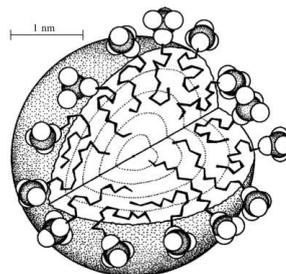


Figura 1.1 – Representação de um agregado micelar esférico. Reproduzido de *Israelachvili*⁴

Quando a concentração de surfactantes na solução atinge a CMC, formam-se agregados aproximadamente esféricos, chamados micelas.

A formação de micelas é geralmente discutida em termos do Modelo de Separação de Fases, no qual considera-se este fenômeno como uma aparente separação de fases, com as micelas sendo uma pseudo-fase separada e a CMC a concentração de saturação de surfactantes como unímeros, isto é, concentração de saturação de surfactante não-agregado. A adição de surfactante acima da CMC afeta apenas o número de micelas formadas, sem alterar a concentração de unímeros no meio. Abaixo da CMC, há presença apenas de unímeros. ¹

Outros modelos também explicam a formação de micelas, como Modelo da Lei de Ação de Massas e Modelo de Múltiplos Equilíbrios. ^{1,2}

Com a formação de agregados, a energia livre de Gibbs do sistema é diminuída, uma vez que para as moléculas de surfactantes estarem livres em solução, há um incremento da energia livre relativa à diminuição do número de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água nas proximidades das cadeias apolares do surfactante. Essa diminuição é proporcional à área superficial em torno das cadeias. Quando várias cadeias estão presentes num único agregado, como numa micela, a área superficial para a interação cadeia apolar-água é menor do que a soma das áreas individuais das cadeias quando estas estão livres em solução, desta forma, apesar da perda entrópica ocorrida devido à formação de um agregado organizado, o ganho devido à liberação das moléculas de água para o interior da solução resulta no aumento global da entropia do sistema. Adicionalmente, há um ganho entálpico proveniente das interações atrativas de van der Waals entre as cadeias que se aproximam no interior da micela, levando assim a uma condição de menor energia livre de Gibbs no agregado formado.⁵

Para compreender o fenômeno de agregação e formação de micelas em solução, considera-se uma solução aquosa de surfactante. Nesta solução, as moléculas de surfactante irão se agregar, formando N_g agregados, de todas as formas possíveis para o número de agregação g , com g variando de 2 até o infinito, isto é, serão produzidos todos os agregados possíveis para a combinação de g moléculas de surfactante. Além das moléculas de surfactante, existem N_w moléculas de água e N_1 moléculas de surfactante dispersos em água, isto é, não-agregados. Para esta solução, a energia livre de Gibbs, G , é a soma dos potenciais químicos, μ_i , das várias espécies i presentes, como descrito na Equação 1.1:⁶

$$(Equação 1.1) \quad G = N_w \mu_w + N_1 \mu_1 + \sum_{g=2}^{g=\infty} N_g \mu_g$$

A condição de equilíbrio de mínima energia livre leva a Equação 1.2:

$$(Equação 1.2) \quad \frac{\mu_g}{g} = \mu_1$$

A Equação 1.2 demonstra que o potencial químico de moléculas de surfactante dispersos em água é igual ao potencial químico das moléculas de surfactantes em qualquer agregado. Assim, para uma solução diluída de surfactante, o potencial químico pode ser descrito pela Equação 1.3, para todos os valores de g .⁶

$$(Equação 1.3) \quad \mu_g = \mu_g^0 + k_B T \ln X_g$$

Onde μ_g^0 é o potencial químico no estado padrão da espécie g , X_g é sua fração molar na solução, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

O estado padrão do solvente (água) é definido como solvente puro, enquanto que o estado padrão dos demais componentes é considerado como condição de diluição infinita. Combinando as Equações 1.2 e 1.3 é obtida a distribuição de tamanho de agregados, conforme Equação 1.4:⁶

$$(Equação 1.4) \quad X_g = X_1^g \exp - \left(\frac{\mu_g^0 - g\mu_1^0}{k_B T} \right) = X_1^g \exp - \left(\frac{g \Delta\mu_g^0}{k_B T} \right)$$

Onde $\Delta\mu_g^0$ é a diferença entre o potencial químico padrão de uma molécula de surfactante presente num agregado de tamanho g e uma molécula de surfactante dispersa em água, sendo esta diferença decomposta em um número de contribuições, como efeito hidrofóbico (associado à adoção de conformação específica das moléculas de água na vizinhança das moléculas de surfactante dispersas em água); restrições de empacotamento das cadeias do surfactante no interior do agregado, dependendo da geometria do agregado; repulsão das cabeças polares dos surfactantes na superfície do agregado formado e a impossibilidade de as cabeças polares dos surfactantes blindarem totalmente as interações entre as cadeias apolares dos surfactantes e as moléculas de água. Assim, para um agregado específico de tamanho g , a energia livre por molécula é dada por:⁶⁻⁸

$$(Equação 1.5) \quad \frac{\mu_g}{g} = f = f_c + f_h + f_s$$

Sendo f_c , f_h e f_s associados a contribuição das cadeias hidrofóbica, repulsão das cabeças e tensão superficial, respectivamente.

Se apenas a repulsão das cabeças das moléculas de surfactantes e a tensão superficial forem consideradas, isto é, $f_0 = f_h + f_s$, obtém-se a Equação 1.6:⁸

$$(Equação 1.6) \quad f_0 = \gamma a \left(1 - \frac{a_0}{a} \right)^2$$

Sendo γ a tensão interfacial (entre a região hidrofóbica no interior do agregado e a água), a é a área da cabeça iônica da molécula de surfactante e a_0 é a área ótima ocupada pela cabeça de uma molécula de surfactante quando organizado em um determinado tipo de agregado. No limite, para minimizar a energia livre (f_0), de acordo com a Equação 1.6, $a = a_0$, dessa forma, há uma tendência à agregação em solução.

A titulação calorimétrica isotérmica (do inglês, *Isothermal Titration Calorimetry*, ITC) permite estudar aspectos termodinâmicos relacionados à formação micelar. Ela se fundamenta na utilização de uma solução concentrada de surfactante como titulante, a qual é adicionada de maneira controlada a uma célula reacional que contém água pura (ou uma solução) à temperatura constante. Conforme apresentado na Figura 1.2, as primeiras adições de surfactantes podem levar a concentrações abaixo da CMC na cela, assim, estas adições levarão à desagregação micelar e a energia correspondente relacionada a este processo será detectada. A partir de determinada injeção, a concentração de surfactante na cela alcançará a CMC e será iniciado o processo de agregação. Após este estágio, outras injeções implicam na adição de micelas à uma solução que já contém micelas formadas. Integrando os picos da titulação obtém-se um valor de energia que, quando normalizado pelo número de mols de titulante injetado, leva à determinação da variação de entalpia, como apresentado na Figura 1.2.⁷

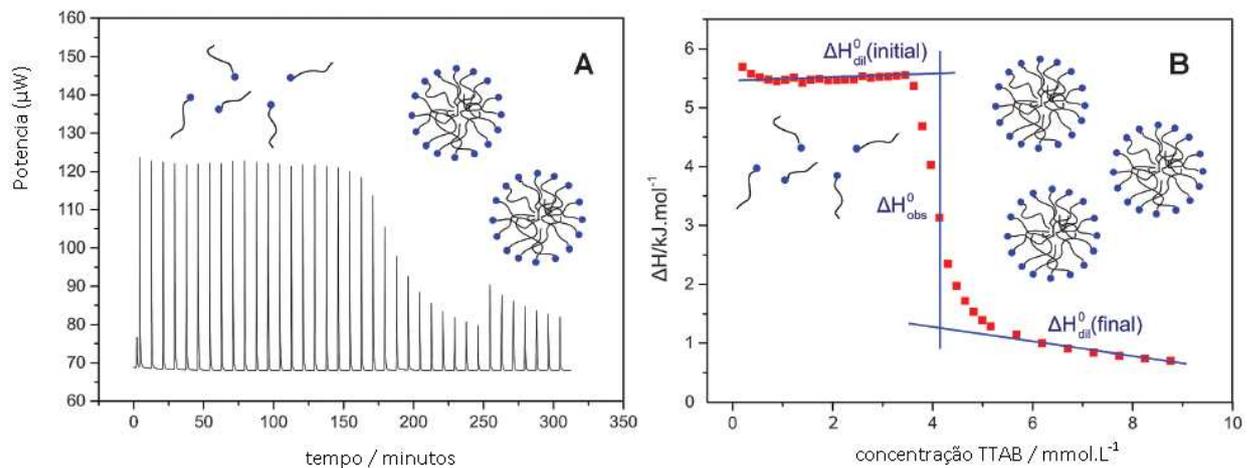


Figura 1.2 – (A) Dados de ITC para adição de uma solução a 50 mmol L⁻¹ de TTAB (brometo de tetradeciltrimetilamônio) em água pura. (B) Variação de entalpia obtida a partir da integração dos picos apresentados em (A). Reproduzido de *Sabadini et al.*⁷

Como apresentado, o entalpograma permite determinar a CMC e também a variação de entalpia relacionada ao processo de micelização, obtida através da relação $\Delta H_{mic}^0 = \Delta H_{dil}^0 (final) - \Delta H_{dil}^0 (inicial)$.

No caso do exemplo da Figura 1.2, os valores de CMC e da entalpia de micelização do TTAB foram 4 mmol L⁻¹ e -4,3 kJ mol⁻¹, respectivamente.

1.2 Micelas gigantes

Agregados com diferentes morfologias podem ser formados em solução, como bastão, lamela e outras (Figura 1.3), dependendo da estrutura química e concentração do surfactante utilizado, das características do solvente, pressão, temperatura e presença de aditivos, como sais.¹ Essas características que levam à formação de diferentes estruturas podem ser racionalizadas pelo Parâmetro Crítico de Empacotamento (do inglês, *Critical Packing Parameter*, CPP), definido na Equação 1.7, indicado nas Figuras 1.3 e 1.4.

(Equação 1.7)
$$CPP = \frac{(V/l)}{a}$$

Sendo V - volume da cadeia apolar (região hidrofóbica); l - comprimento efetivo da cadeia e a - área da cabeça hidrofílica.

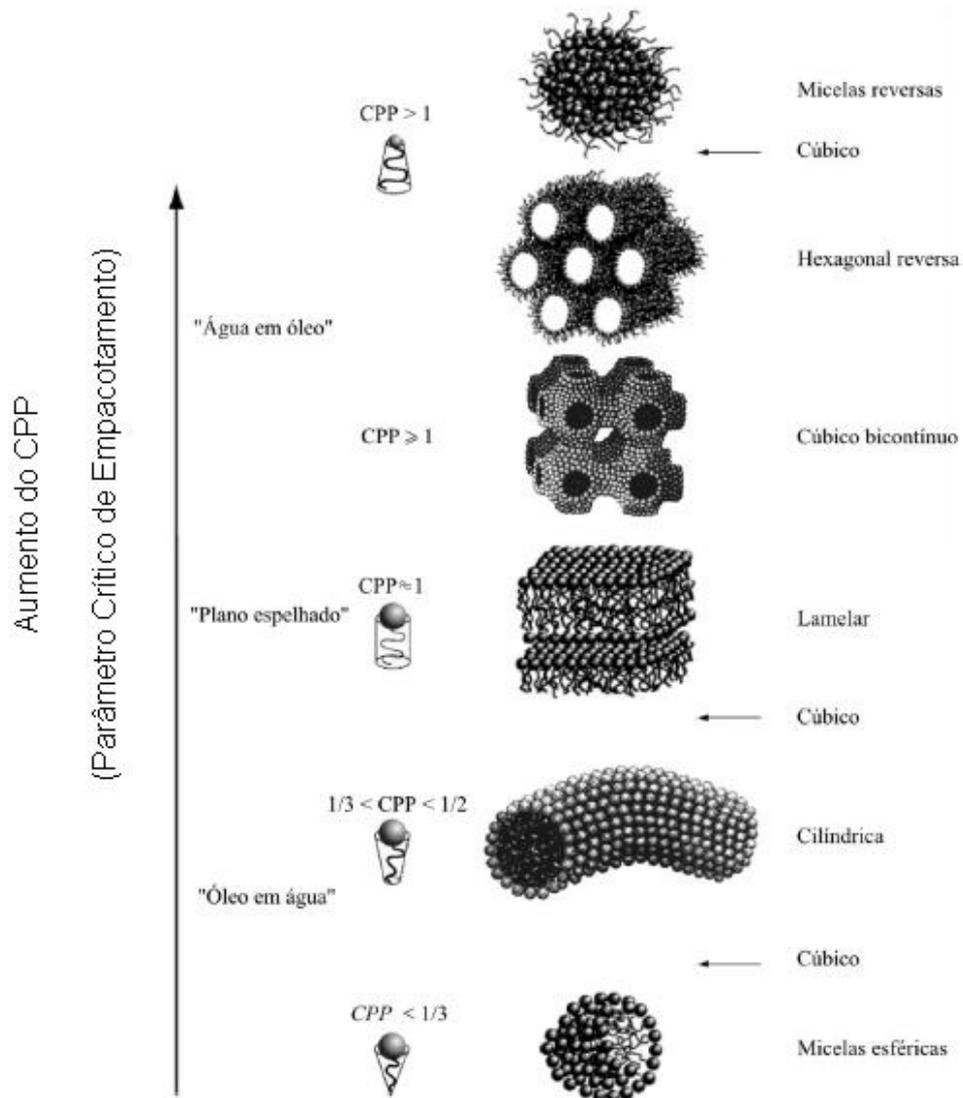


Figura 1.3 – Diferentes morfologias de agregados formados em função do CPP. Adaptado de Lindman *et al.*¹ e Wennerström *et al.*²

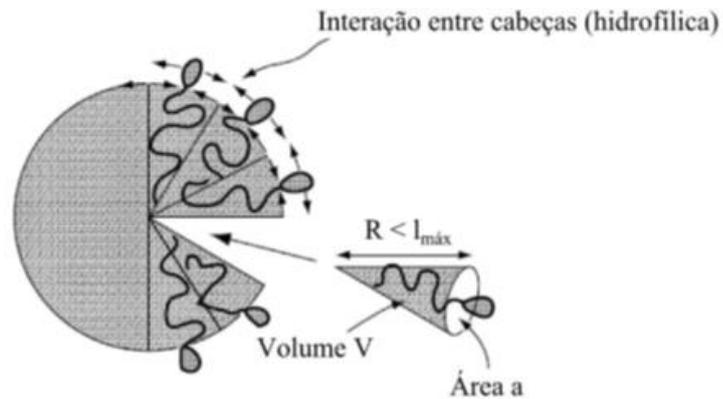


Figura 1.4 – Parâmetro Crítico de Empacotamento relaciona o volume V da cadeia hidrofóbica com o comprimento da cadeia, l , e a área da cabeça hidrofílica, a . Adaptado de *Israelachvili*.⁴

Dentre os diferentes tipos de agregado, há o caso especial de formação de bastões alongados, com CPP entre 1/3 e 1/2, isso é, com alta razão de aspecto, que quando são longos o suficiente para apresentarem flexibilidade, são chamados micelas gigantes. A inclusão de alguns tipos de cossolutos entre as cabeças iônicas de surfactantes catiônicos pode alterar o CPP¹, favorecendo a formação de micelas gigantes.

A formação de micelas gigantes ocorre pela diminuição da repulsão eletrostática entre as cargas das cabeças polares dos surfactantes, facilitando assim a aproximação entre elas e induzindo o crescimento do agregado dirigido em uma direção. A diminuição da repulsão ocorre através da modificação da força iônica do meio ou pela adição de cossolutos.⁹

Micelas do tipo bastão possuem um corpo cilíndrico com duas semi-esferas, chamadas *endcaps*, nas extremidades. Assim, em uma micela que tenha a forma de um bastão (gigante), as moléculas de surfactante podem estar nas duas regiões micelares e o potencial químico padrão dessa micela de tamanho g , com g_{cap} moléculas nos dois *endcaps* e $(g - g_{cap})$ moléculas no corpo cilíndrico pode ser escrito pela Equação 1.8:⁶

$$(Equação 1.8) \quad \mu_g^0 = (g - g_{cap})\mu_{cil}^0 + g_{cap}\mu_{cap}^0$$

Onde μ_{cil}^0 e μ_{cap}^0 são potenciais químicos padrões das moléculas nas duas regiões do agregado, corpo cilíndrico e *endcap*, respectivamente.

O crescimento de uma micela do tipo bastão, levando à formação de uma micela gigante, ocorre quando a contribuição de $g_{cap}\mu_{cap}^0$ excede a energia térmica $k_B T$. O excesso de energia do *endcap* favorece o crescimento micelar, isto é, devido à repulsão eletrostática das pontas, há uma tendência ao afastamento dos *endcaps*,

enquanto que a contribuição repulsiva devido às cargas ao longo da cadeia micelar favorece sua quebra. Valores altos de excesso energético de *endcap* levam à minimização da quantidade de pontas, assim, quanto maior for este excesso, maior a tendência de alongamento para as micelas formadas.^{7,10}

Quando se considera o caso de uma solução contendo apenas surfactante, em que a concentração do mesmo seja progressivamente aumentada, a transição de micelas esféricas para alongadas é descontínua, isto é, uma segunda CMC, chamada CMC_{2c} , necessita ser alcançada para iniciar o processo de transição esfera-cilindro. Na região de concentração de surfactantes entre a CMC e CMC_{2c} , isto é, estando a concentração de surfactante acima da CMC, porém, abaixo da CMC_{2c} , quando se aumenta a concentração de surfactante, novas micelas esféricas são formadas, porém não ocorre a alteração de forma destas micelas esféricas. A presença de duas populações distintas de micelas (esféricas e gigantes) sugere que as propriedades de micelas do tipo bastão (cilíndricas curtas) sejam energeticamente desfavoráveis, assim, há uma rápida supressão das micelas do tipo bastão durante o crescimento de micelas esféricas à gigantes.⁶

A Equação 1.9 descreve o crescimento das micelas para uma concentração de surfactantes acima da CMC_{2c} :⁸

$$(Equação 1.9) \quad \langle g \rangle = 2e^{\delta} \sqrt{\varphi}$$

Onde $\langle g \rangle$ é o número de agregação médio, φ é a fração molar de surfactante no meio e δ é o excesso energético de *endcap*.

A Equação 1.9 considera um crescimento linear da micela gigante em função de φ , não considerando o empacotamento das cadeias hidrofóbicas no interior do agregado e outras contribuições eletrostáticas, que também são importantes para descrever este comportamento.¹⁰

*May et al.*¹¹ fizeram simulações para o crescimento de micelas gigantes para diferentes números de agregação $\langle g \rangle$, avaliando o empacotamento das cadeias de micelas cilíndricas, de tamanho crescente, sem cargas, minimizando a energia livre por molécula, f . Alguns resultados desse estudo estão apresentados na Figura 1.5.

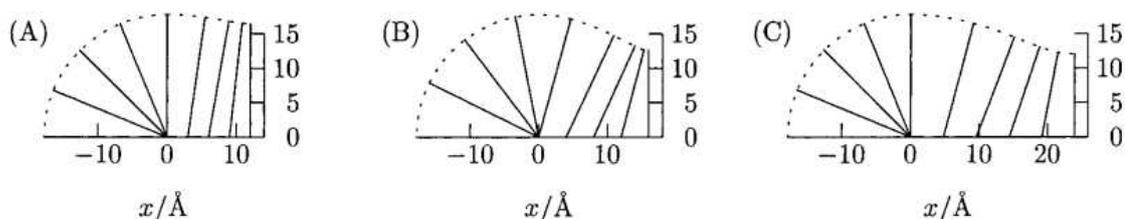


Figura 1.5 – Crescimento de micelas obtido por um modelo otimizado, através de simulação, para região do *endcap* para números de agregação crescentes.

(A) $\langle g \rangle = 113$; (B) $\langle g \rangle = 121$; (C) $\langle g \rangle = 146$. Reproduzido de *May et al.*¹¹

A medida que o $\langle g \rangle$ aumenta, a energia de empacotamento diminui, assim, dentre os três agregados apresentados, a estrutura da Figura 1.5 (C) é a que apresenta menor energia de empacotamento.

A estrutura da Figura 1.5 (A) apresenta a maior energia de empacotamento, uma vez que, por estarem muitos próximos os *endcaps* um do outro, é exigido grande estiramento das cadeias hidrofóbicas dos surfactantes. Além disso, nesta estrutura as cabeças polares dos surfactantes estão altamente compactadas. Com o aumento do comprimento do corpo cilíndrico, ocorre distanciamento dos *endcaps* e estes deixam de influenciar no empacotamento das cadeias no corpo do cilindro, como representado na Figura 1.6:¹¹

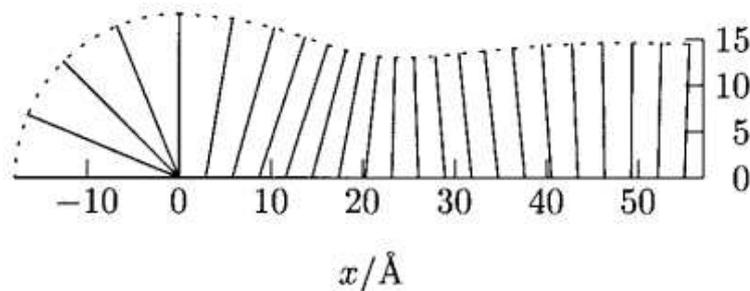


Figura 1.6 – Modelo otimizado para uma micela gigante, obtido por simulação, para região do *endcap* e corpo cilíndrico de um agregado com elevado número de agregação. Reproduzido de *May et al.* ¹¹

Os modelos utilizados para estas simulações consideram um sistema sem cargas elétricas, assim, não levam em conta as contribuições eletrostáticas que, além de influenciarem na área ótima ocupada por cada molécula de surfactante, influenciam também nas características estruturais da micela formada, como comprimento de persistência e conseqüentemente nas propriedades reológicas.

Uma maneira de influenciar a transição de micelas esféricas para gigantes é a através da utilização de cossolutos aromáticos que, diferente dos sais inorgânicos que causam modificação do CPP apenas pelo aumento da força iônica do meio, por possuírem uma região apolar própria, se acomodam entre as moléculas de surfactantes na superfície da micela, assim, preenchem os espaços entre as cadeias de surfactante, diminuindo a energia de empacotamento, além de blindarem as cargas das cabeças polares dos surfactantes. ^{10,12}

Dessa forma, a inclusão de cossolutos aromáticos a uma solução de surfactante que contém micelas esféricas pode resultar na formação de micelas gigantes, aumentando a viscosidade do sistema. Estudos de espalhamento de nêutrons a baixo ângulo confirmam que o aumento da viscosidade é resultado do alongamento axial de micelas inicialmente esféricas.¹³ Ainda mais diretamente, microscopia eletrônica obtida em temperaturas criogênicas (*Cryo-TEM*), permite observar diretamente as longas micelas gigantes formadas, como apresentado na Figura 1.7.¹⁴

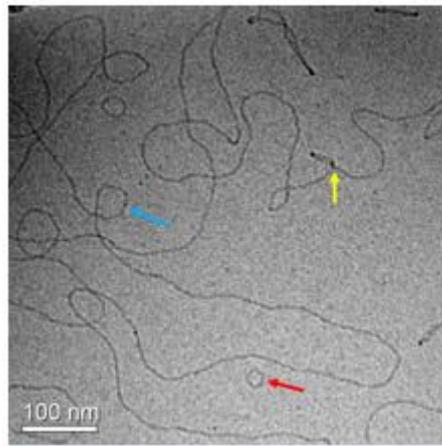


Figura 1.7 – Microscopia eletrônica obtida em temperaturas criogênicas de micelas gigantes formadas por solução equimolar de CTAB e salicilato de sódio. Reproduzido de *Destefani*.¹⁴

O salicilato de sódio, cossoluto aromático, tem sua inserção no ambiente micelar favorecida por algumas características de sua estrutura molecular, como a presença de carga elétrica de sinal contrário à do surfactante, o efeito hidrofóbico (sobre o anel aromático), a interação do sistema cátion- π e a planaridade molecular, conforme ilustrado na Figura 1.8.

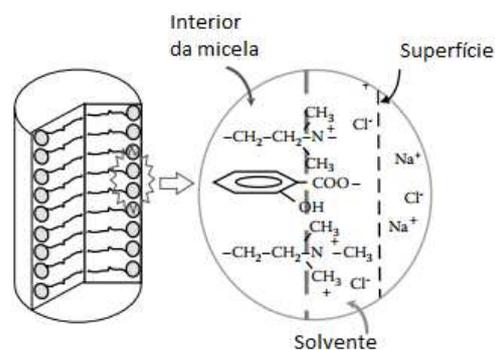


Figura 1.8 – Representação de uma micela gigante formada por surfactante catiônico e íons salicilato posicionados na interface micelar. Adaptado de *Zana et al.*⁶

A transição de micelas esféricas para alongadas é altamente sensível à estrutura molecular do cossoluto utilizado no sistema. Por exemplo, micelas gigantes são prontamente formadas quando salicilato (2-hidróxi-benzoato) é adicionado a uma solução de surfactantes catiônicos, no entanto, não se observa a formação de micelas gigantes nos sistemas formados pela combinação de surfactantes catiônicos e os isômeros (3 ou 4-hidróxi-benzoato).¹²

Assim como no estudo de formação de micelas esféricas, a técnica de ITC, também pode ser utilizada para o estudo da variação de entalpia no processo de transição de micelas esféricas para alongadas, como apresentado na Figura 1.9.⁷

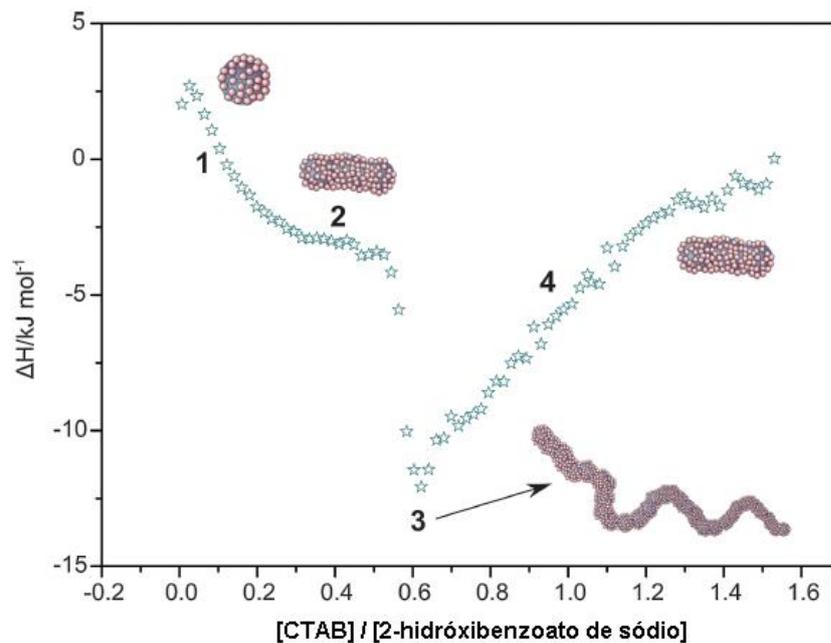


Figura 1.9 – Variação de entalpia na transição de micelas esféricas para alongadas, como função da razão da concentração de surfactante CTAB e cossoluto 2-hidróxibenzoato de sódio: (1) formação de micelas mistas; (2) crescimento parcial das micelas; (3) formação de micela gigante e (4) encurtamento das micelas gigantes com o aumento da concentração de surfactante. Reproduzido de *Sabadini et al.*⁷

A natureza exotérmica do processo de transição de micelas esféricas para gigantes está associada com a incorporação de cossoluto e, ao mesmo tempo, com o desaparecimento de *endcaps* com a rápida junção de agregados do tipo bastão (pré-micelas gigantes).⁷

Ao repetir a titulação representada na Figura 1.9, nas mesmas condições, no entanto, utilizando o cossoluto 3-hidróxibenzoato de sódio ou 4-hidróxibenzoato de sódio, não se observa o sinal calorimétrico característico relacionado com a formação de micelas gigantes, revelando a especificidade relacionada com o processo de incorporação do cossoluto na paliçada micelar.¹⁵

Sem dúvida, uma das manifestações mais diretas associada com a formação das micelas gigantes se relaciona com a viscosidade. A partir de determinadas concentrações as cadeias micelares podem sofrer entrelaçamentos, resultando em soluções altamente viscoelásticas, como apresentado na Figura 1.10

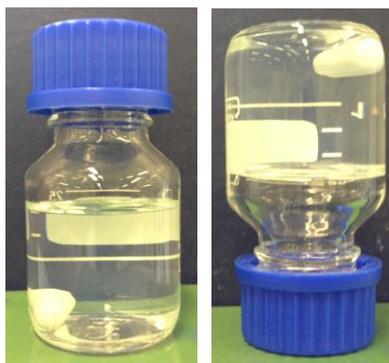


Figura 1.10 – Solução contendo 5% de CTAB e 5% de salicilato de sódio, antes e após inversão do frasco. A barra magnética está no interior do frasco para facilitar a visualização da viscoelasticidade da solução.

A reologia é, portanto, uma poderosa ferramenta nas investigações envolvendo estes sistemas e será descrita na seção 2, inclusive com aplicação para micelas gigantes. As micelas gigantes, apesar de possuírem viscoelasticidade, como soluções poliméricas, são formadas por interações não-covalentes, sendo agregados transientes. Neste caso, apresentam comportamento reológico muito especial, que pode ser explicado pelos modelos de Maxwell e mais especificamente de Cates.

Ainda em relação à especificidade das moléculas de cossolutos pelo ambiente micelar de surfactantes catiônicos, um grande conjunto de sistemas tem sido investigado.¹⁶ Um dos casos mais emblemáticos se refere à combinação de CTAB com cinamato de sódio e seu correspondente derivado que não apresenta a ligação dupla entre o anel aromático e o grupo carboxílico. Como mostrado na Figura 1.11, esta pequena diferença estrutural pode resultar na formação de um gel supramolecular ou na solução líquida.

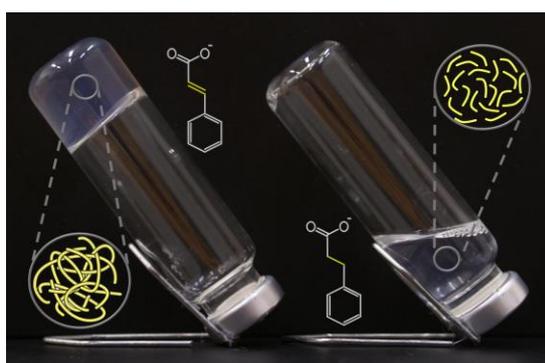


Figura 1.11 – Frascos 200 mmol L^{-1} de CTAB e $200 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cinamato (esquerda) e 3-fenilpropanato (direita) fotografados após a inversão dos mesmos. Reproduzido de *Ito et al.*¹⁶

Outro aspecto reológico muito importante envolve a descrição do comportamento reológico das micelas gigantes quando a concentração do surfactante é mantida fixa (por exemplo em 100 mmol L^{-1}) e a concentração do cossoluto é progressivamente aumentada. *Rehage e Hoffmann*¹⁷ observaram um comportamento

bastante peculiar nas características reológicas, o qual será descrito na seção 2, que permite correlacionar a incorporação das moléculas do cossoluto nas micelas e variações estruturais das mesmas. Esta linha de estudo seguida por *Hoffmann* e colaboradores é central neste trabalho, em que se busca correlações entre o comportamento reológico das micelas gigantes com as estruturas moleculares dos surfactantes e cossolutos, que estão indicadas na Figura 1.12.

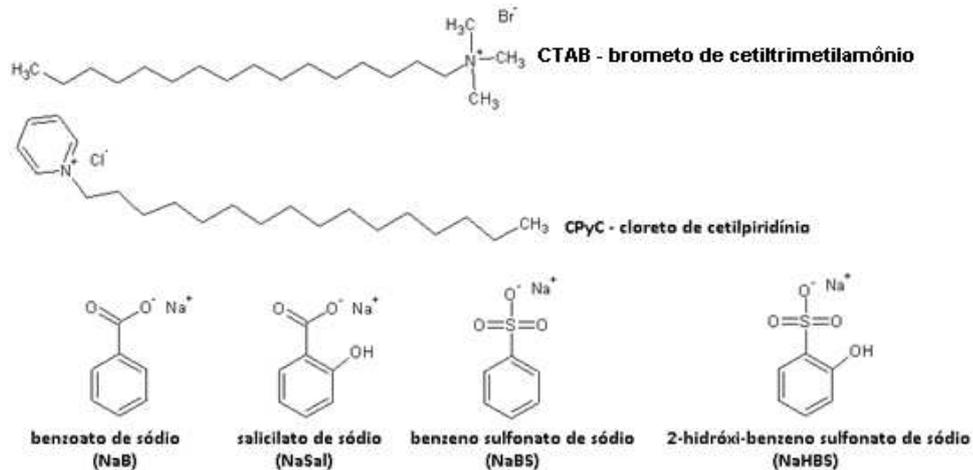


Figura 1.12 – Estruturas dos surfactantes e cossolutos estudados.

2. REOLOGIA

2.1 Fundamentos

A reologia é o estudo da deformação sofrida por um material, resultante da aplicação de uma força sobre ele. O tipo de deformação, isto é, o tipo de resposta reológica à força aplicada, depende do estado da matéria, assim, gases e líquidos Newtonianos fluem quando uma força é aplicada enquanto que sólidos Hookeanos se deformam elasticamente com a aplicação da força, retornando à forma original quando a força é retirada.¹⁸

A aplicação de uma força cisalhante sobre um material cria um perfil de velocidades, conforme apresentado na Figura 2.1, e a resposta reológica do material depende da velocidade, força e magnitude de aplicação de força, podendo o material se comportar elasticamente, fluir, manter-se intermediário entre elástico e fluido ou se fraturar.¹

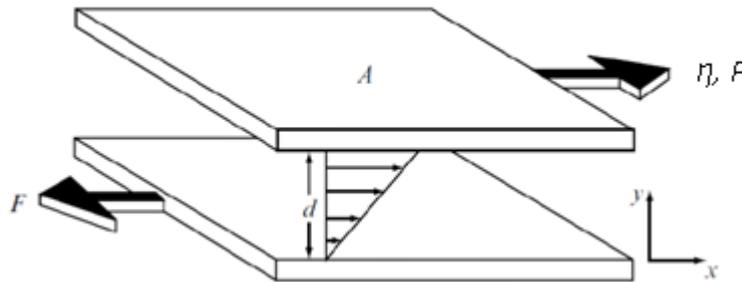


Figura 2.1 – Representação de dois planos paralelos, ambos com área A , separados por uma distância d , localizados acima e abaixo do fluido cisalhado. Com a aplicação de uma força F no plano superior, este se move percebendo uma viscosidade η e cria-se um perfil de velocidades no fluido cisalhado, representado por setas com diferentes tamanhos, proporcionais à velocidade local no fluido. Adaptado de *Holmberg et al.*¹

A Figura 2.1 pode ser relacionada com as seguintes Equações:

(Equação 2.1) $\sigma = \frac{F}{A}$ tensão de cisalhamento (Pa)

(Equação 2.2) $\gamma = \frac{dx}{dy}$ deformação

(Equação 2.3) $v = \frac{dx}{dt}$ velocidade de cisalhamento

(Equação 2.4) $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dy} \right) = \frac{dv}{dy}$ taxa de cisalhamento (s^{-1})

Sendo σ a tensão de cisalhamento; F a força de cisalhamento; A a área da superfície cisalhada; γ a deformação (variação do tamanho do material na direção do eixo-x pela deformação na direção do eixo-y); v a velocidade de cisalhamento e $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento.

Se o material que preenche o espaço entre os planos A for um líquido Newtoniano, toda a energia aplicada sobre ele será dissipada, pois o material escoará irreversivelmente. Neste caso, a tensão de cisalhamento aplicada é proporcional à taxa de cisalhamento, sendo a viscosidade, η , a constante de proporcionalidade entre estas grandezas, conforme apresentado na Equação 2.5.¹

(Equação 2.5) $\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dy}$; ou $\sigma = \eta \dot{\gamma}$

Por outro lado, se a força fosse aplicada em um sólido Hookeano, toda a energia aplicada sobre ele seria armazenada, assim, quando a tensão fosse removida, o material retornaria à sua forma inicial, sem dissipar energia através de escoamento (como seria observado no caso do fluido). Neste caso, a tensão de cisalhamento aplicada é proporcional à deformação sofrida pelo material, sendo o módulo elástico,

G , a constante de proporcionalidade entre estas grandezas, conforme apresentado na Equação 2.6.¹⁸

$$(Equação 2.6) \quad \sigma = G\gamma$$

Maxwell introduziu a ideia de fluxo viscoso como manifestação do decaimento da energia mecânica armazenada no fluido. Seguindo este conceito, tem-se a percepção de viscosidade e elasticidade de um fluido depende do tempo de aplicação da tensão, t , e o tempo de relaxação da tensão, τ , intrínseco do material, levando ao número adimensional de Deborah, D_e , definido na Equação 2.7¹⁸:

$$(Equação 2.7) \quad D_e = \frac{\tau}{t}$$

Quando $D_e \gg 1$, isto é, quando o tempo de relaxação característico do material é muito maior do que o tempo de aplicação da tensão, o material é visto como um sólido que armazena energia. Por outro lado, quando $D_e \ll 1$ (quando o tempo de relaxação característico do material é muito menor do que o tempo de aplicação da tensão), o material é visto como um líquido que escoar. Quando D_e é aproximadamente igual a 1, isto é, quando os tempos de relaxação do material e de aplicação da tensão são próximos, o material é visto como viscoelástico, com características elásticas e viscosas.¹⁸

Para o regime linear, quando a deformação produzida é proporcional à tensão aplicada, as Equações 2.5 e 2.6 descrevem muito bem os comportamentos reológicos para líquidos Newtonianos e sólidos perfeitamente Hookeanos, respectivamente. No entanto, muitos materiais, particularmente os de natureza coloidal, exibem comportamento reológico viscoelástico, intermediário entre estes dois extremos.^{18,19} Para estes casos, pode-se considerar um modelo que combina os comportamentos puramente viscoso e puramente elástico, com seus análogos mecânicos, sendo os arranjos mais simples descritos pelo Modelo de Maxwell, que considera os análogos mecânicos em série, ou pelo Modelo de Kelvin-Voigt, que considera os análogos mecânicos em paralelo, como apresentado na Figura 2.2

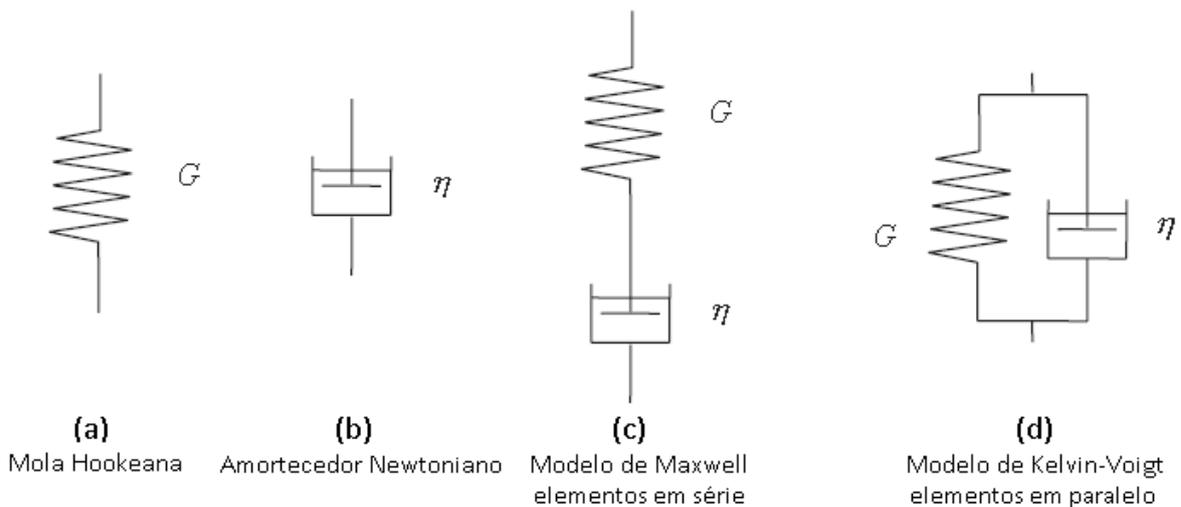


Figura 2.2 – Representação do comportamento reológico por análogos mecânicos. Comportamentos ideais: (a) Sólido perfeitamente Hookeano; (b) Líquido Newtoniano; Modelos viscoelásticos: (c) Modelo de Maxwell; (d) Modelo de Kelvin-Voigt.

Quando aplica-se uma tensão aos elementos em paralelo do Modelo de Kelvin-Voigt, ambos os elementos respondem simultaneamente, assim, uma adição linear de tensão descreve a equação constitutiva, descrita na Equação 2.8:¹⁸

$$\text{(Equação 2.8)} \quad \sigma = G\gamma + \eta\dot{\gamma}$$

Para o Modelo de Maxwell, as taxas de deformação se adicionam linearmente, como apresentado na Equação 2.9:¹⁸

$$\text{(Equação 2.9)} \quad \dot{\gamma} = \frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\eta}$$

Ambos os modelos apresentam as contribuições da viscosidade e elasticidade combinadas, assim, descrevem o comportamento de materiais viscoelásticos.

A viscoelasticidade pode ser estudada através de experimentos oscilatórios sinusoidais. Para um material elástico (sólido Hookeano), a tensão de cisalhamento será máxima na máxima deformação do material, enquanto que será zero quando a deformação for zero, ou seja, a tensão de cisalhamento varia em fase com a deformação, assim, essas grandezas estarão em fase, com ângulo de fase igual a zero, $\delta = 0$. Para um fluido viscoso (líquido Newtoniano), a tensão de cisalhamento é máxima na máxima taxa de cisalhamento, portanto, sem deformação. Quando a deformação for máxima, tanto a taxa de cisalhamento quanto tensão de cisalhamento são zero (mínimos). Neste caso, a tensão de cisalhamento está fora de fase com relação à deformação, com ângulo de fase $\delta=90^\circ$.¹

Para um fluido viscoelástico o ângulo de fase apresenta valores intermediários ($0^\circ < \delta < 90^\circ$)¹, como representado na Figura 2.3.

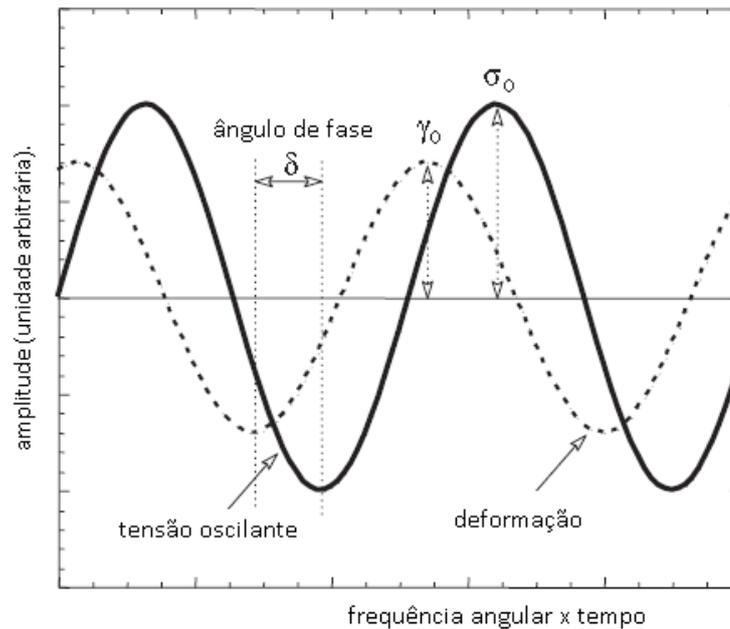


Figura 2.3 – Representação da tensão oscilante aplicada e a resposta através de deformação para um material viscoelástico, evidenciando o ângulo de fase δ . Adaptado de *Hughes, et al.*¹⁸

Através da correlação entre as tensões aplicadas e as medidas dos ângulos de defasagem, são obtidas as contribuições elástica e viscosa do material, caracterizados pelos módulos elástico ou de armazenamento (G') e viscoso ou de perda (G''). Neste processo, duas características-chave, que são constantes no tempo para qualquer frequência, são utilizadas. A primeira característica-chave é que a razão da máxima tensão (σ_0) pela máxima deformação (γ_0) é constante para uma dada frequência ω , sendo esta razão chamada de módulo complexo, G^* , como apresentado na Equação 2.10:¹⁸

$$(Equação 2.10) \quad |G^*(\omega)| = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}$$

A outra característica-chave que é constante em qualquer frequência é a diferença de fase, δ , em radianos, entre os picos de tensão e deformação. Estes dois valores, G^* e δ são característicos do material estudado.

Para descrever as propriedades do material como função da frequência de oscilação para um corpo que se comporta de acordo com o Modelo de Maxwell, é necessário a utilização da equação constitutiva, apresentada na Equação 2.9, que descreve a relação entre tensão e deformação. É mais conveniente expressar a onda

sinusoidal aplicada na forma de notação exponencial de números complexos, como apresentado na Equação 2.11:¹⁸

$$(Equação 2.11) \quad \gamma^* = \gamma_0 \exp(i\omega t); \quad \dot{\gamma}^* = i\omega\gamma_0 \exp(i\omega t) = i\omega\gamma^*$$

A resposta à tensão aplicada sofre um atraso, descrito pelo ângulo de fase δ :

$$(Equação 2.12) \quad \begin{aligned} \sigma^* &= \sigma_0 \exp(i(\omega t + \delta)); \\ \dot{\sigma}^* &= i\omega\sigma_0 \exp(i(\omega t + \delta)) = i\omega\sigma^* \end{aligned}$$

Substituindo a tensão e deformação complexas na equação constitutiva para um fluido com comportamento descrito pelo Modelo de Maxwell, a relação resultante é descrita na Equação 2.13:¹⁸

$$(Equação 2.13) \quad \dot{\gamma}^* = \frac{\dot{\sigma}^*}{G} + \frac{\sigma^*}{\eta}$$

Utilizando as Equações 2.11 e 2.12, tem-se a Equação 2.14:

$$(Equação 2.14) \quad i\omega\gamma^* = \frac{i\omega\sigma^*}{G} + \frac{\sigma^*}{\eta}$$

A Equação 2.14 pode ser rearranjada, levando a Equação 2.15:

$$(Equação 2.15) \quad \frac{\gamma^*}{G\sigma^*} = 1 + \frac{G}{i\omega\eta}$$

Pelo Modelo de Maxwell, o decaimento da tensão aplicada a um corpo com o tempo, quando uma rápida deformação é aplicada, é descrito pela Equação 2.16:¹⁸

$$(Equação 2.16) \quad \sigma(t) = \sigma(0)\exp\left(\frac{-t}{\tau_R}\right)$$

O tempo de relaxação característico do material, τ_R , é dado pela razão de viscosidade e pelo módulo de cisalhamento, G , apresentado na Equação 2.17:¹⁸

$$(Equação 2.17) \quad \tau_R = \frac{\eta}{G}$$

Rearranjando as Equações 2.10 e 2.17, tem-se a Equação 2.18:¹⁸

$$(Equação 2.18) \quad \frac{G}{G^*(\omega)} = 1 + \frac{1}{i\omega\tau_R}$$

A Equação 2.18 pode ser rearranjada, levando à expressão em termos de G^* , como apresentado na Equação 2.19:^{18,20}

$$(Equação 2.19) \quad G^*(\omega) = G \left(\frac{i\omega\tau_R}{1+i\omega\tau_R} \right)$$

A Equação 2.19 descreve a variação do módulo complexo, G^* , com a frequência, para o Modelo de Maxwell. É possível separar a parte real da imaginária, multiplicando por $(1 - i\omega\tau_R)$, como apresentado na Equação 2.20:¹⁸

$$(Equação 2.20) \quad G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) = G \frac{(\omega\tau_R)^2}{1+(\omega\tau_R)^2} + iG \frac{\omega\tau_R}{1+(\omega\tau_R)^2}$$

Sendo $G'(\omega)$ o módulo de armazenamento (elástico) e $G''(\omega)$ o módulo de perda (viscoso), apresentados separadamente nas Equações 2.21 e 2.22, respectivamente:^{20,21}

$$(Equação 2.21) \quad G'(\omega) = G_0 \frac{(\omega\tau_R)^2}{1+(\omega\tau_R)^2}$$

$$(Equação 2.22) \quad G''(\omega) = G_0 \frac{(\omega\tau_R)}{1+(\omega\tau_R)^2}$$

Sendo G_0 o módulo de platô (alta frequência).

Assim, os módulos G' e G_0 expressam a componente elástica do sistema, enquanto que a constante τ_R e o módulo G'' expressam a componente viscosa.

Pelo princípio de sobreposição de Boltzmann, o comportamento reológico de uma solução polimérica acima da concentração de emaranhamento (concentração a partir da qual as cadeias começam a se tocar e a se emaranhar), φ^* , pode ser completamente descrito por combinações de molas e pistões, representando os modos de relaxação elástico e viscoso, como descreve o Modelo de Maxwell.

Para sistemas de micelas gigantes, como será apresentado adiante, um único tempo de relaxação pode descrever muito bem o comportamento reológico.^{9,18,21}

2.2 Reologia de micelas gigantes

Micelas gigantes apresentam comportamento reológico bastante complexo, sendo apresentadas as primeiras descrições quantitativas deste comportamento no final da década de 1980 e início da década de 1990, por *Shikata e Hirata*, *Cates e Candau* e *Rehage e Hoffmann*, com estudos independentes.^{17,20,22} No entanto, apesar dessa complexidade, o comportamento viscoelástico pode ser facilmente identificado, uma vez que se um frasco contendo uma solução de micelas gigantes for agitado com movimento circular, criando bolhas no interior da solução, quando a rotação é interrompida, observa-se claramente que as bolhas também param o movimento circular e, em seguida, iniciam um movimento circular no sentido contrário ao inicialmente imposto.

A rica e complexa reologia das soluções de micelas gigantes é o que faz delas algo tão interessante para aplicações práticas, com similaridades aos polímeros, com potencial aplicação no ajuste de viscosidade e características viscoelásticas de sistemas em geral.⁶

Para compreender o comportamento reológico das micelas gigantes, é importante definir os parâmetros geométricos desses agregados, assim, a Figura 2.4 apresenta a ilustração da estrutura de uma micela gigante e algumas dimensões a ela relacionadas, como comprimento de contorno (L – comprimento total da cadeia), comprimento de persistência (l_p – comprimento de parte da cadeia, considerada rígida), raio de giro (R_g) e o diâmetro da seção transversal (R_{cs}).

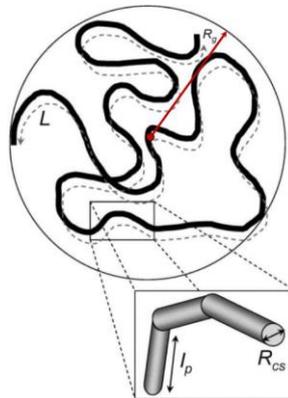


Figura 2.4 - Representação de uma micela gigante com algumas dimensões importantes. Adaptado de *Dreiss*.⁹

As micelas gigantes podem estar em três regimes de concentração, sendo eles diluído, semidiluído ou concentrado. No regime diluído, as micelas gigantes estão livres em solução. Quando a concentração é aumentada e as micelas começam a se tocar e emaranhar, na concentração de emaranhamento φ^* , há passagem do regime diluído para o semidiluído. Com o aumento de concentração, passa-se para o regime concentrado, com φ^{**} .¹³

Em determinados regimes as micelas gigantes entrelaçadas seguem perfeitamente o Modelo de Maxwell, isto é, um único tempo de relaxação da tensão

mecânica aplicada é suficiente para descrever o comportamento reológico do sistema, com apenas uma combinação em série de um único pistão e uma única mola. Isto ocorre, pois, as micelas gigantes, por serem sistemas dinâmicos, estão se formando e quebrando em uma escala finita de tempo, assim, os processos de deslizamento das cadeias, chamados de reptação, são ponderados pelo processo de quebra (processo cinético). Se o processo de quebra é predominante sobre o de reptação, então ele determina o mecanismo de dissipação da tensão.

Cates e Candau demonstraram que se as micelas gigantes se encontram em um regime tal que o tempo de quebra e recombinação (τ_b) seja muito mais curto do que o de reptação das cadeias (τ_{rep}), então o tempo de relaxação total (τ_R) é descrito pela Equação 2.23:²⁰

$$(Equação 2.23) \quad \tau_R = \sqrt{\tau_{rep}\tau_b}$$

Em 1988, *Rehage e Hoffmann*¹⁷ demonstraram a curiosa existência de dois máximos da viscosidade no platô Newtoniano (viscosidade determinada na região de taxa de cisalhamento tendendo para zero, *zero shear viscosity*) para soluções de micelas gigantes preparadas com concentração fixa de surfactante catiônico, cloreto de cetilpiridínio (CPyC), combinadas com concentrações crescentes de salicilato de sódio (NaSal), conforme apresentado na Figura 2.5.

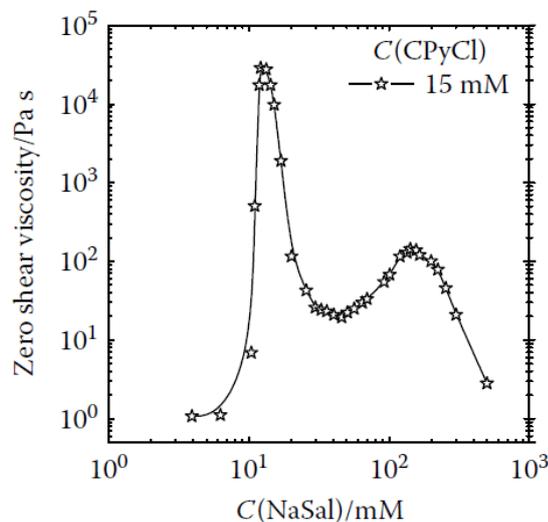


Figura 2.5 - Viscosidade na região de taxa de cisalhamento tendendo para zero em função da concentração de salicilato de sódio. Reproduzido de *Zana et al.*⁶

O primeiro máximo da Figura 2.5 pode ser explicado pela formação das micelas gigantes, como resultado do aumento no CPP devido à adição de cossoluto no meio. O segundo máximo observado é atribuído à reversão do sinal da carga das micelas gigantes formadas (de positiva para negativa), consequência do incremento da concentração do cossoluto salicilato de sódio (aniônico), isto é, a carga superficial da micela gigante muda de positiva para negativa, passando por uma condição de eletroneutralidade, quando a viscosidade apresenta uma região de mínimo.¹⁷

*Rehage e Hoffmann*¹⁷ descrevem cinco regiões características para esse tipo de sistema, sendo a região I relativa à condição em que a concentração de cossoluto é baixa, sendo esperadas apenas micelas globulares, não gigantes, o que confere ao sistema uma certa viscosidade, mas ainda muito abaixo da observada para os sistemas que apresentam micelas gigantes. Aumentando a concentração do cossoluto, tem-se a região II, onde a viscosidade é aumentada de maneira muito pronunciada devido à formação das micelas gigantes, que atuam de maneira similar aos polímeros em solução. A região III se caracteriza quando se observa a diminuição da viscosidade até o mínimo local, quando as micelas apresentam eletroneutralidade de carga superficial, isso é, a razão molar entre cossoluto e surfactante é próxima de 1. Aumentando a concentração do cossoluto, a viscosidade novamente é aumentada, devido ao excesso de carga negativa, associada à incorporação de mais cossoluto aniônico (região IV). Finalmente, novamente observa-se o declínio da viscosidade, caracterizando a região V.

Quando a superfície da micela gigante apresenta carga (região II, com carga positiva e região IV, com carga negativa), os pontos de contato entre as cadeias são evitados, devido à repulsão coulombiana, no entanto, na região III, onde ocorre a eletroneutralidade de cargas, o baixo potencial zeta leva a um aumento dos pontos de contato, permitindo a formação de micelas ramificadas.²³

A Figura 2.6 apresenta uma ilustração dos tipos de agregados formados nas regiões II, III e IV:

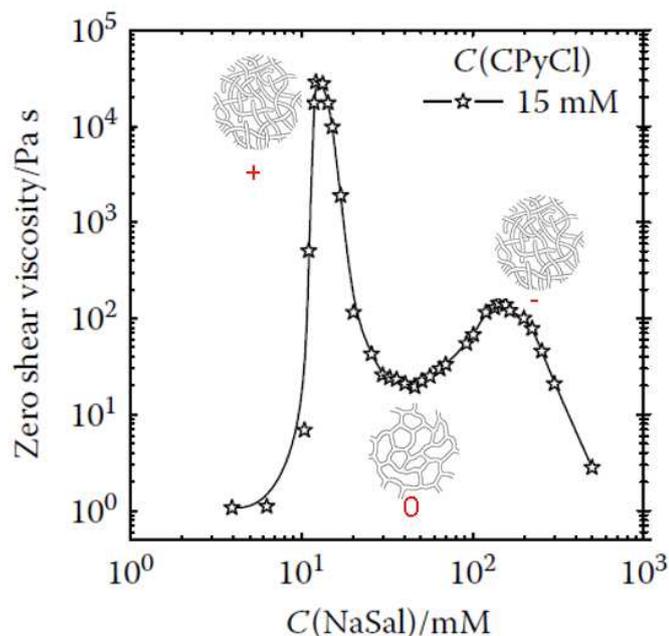


Figura 2.6 – Representação dos agregados formados nas regiões II, III e IV e suas respectivas cargas superficiais, descritas por *Rehage e Hoffmann*¹⁷, adaptado de *Zana et al.*⁶

As micelas gigantes com essa nova morfologia (ramificadas, quando na região de eletroneutralidade de cargas) apresentam predominância dos processos de quebra e recombinação. Este processo passa a ser dominante em relação ao processo de reptação (no qual as cadeias deslizam umas sobre as outras). Ao se romperem, as micelas dissipam a energia mecânica absorvida pelo estímulo mecânico imposto pelo reômetro, sendo então observados menores valores de viscosidade no repouso para esta região, III. Nas regiões II e IV, nas quais a presença de cargas leva à formação de micelas gigantes não ramificadas, a reptação é o principal mecanismo de relaxação.²⁴

A região III, que apresenta micelas gigantes ramificadas, é particularmente especial porque o tempo de quebra e recombinação (denominado τ_b) da micela gigante é muito menor (o processo ocorre mais rapidamente) do que o tempo de reptação (τ_{rep}), assim, seu comportamento reológico pode ser descrito por um único termo de G' e G'' , e o Modelo de Maxwell com um único G_0 e um único tempo de relaxação, τ_R , descreve muito bem o sistema, com os módulos G' e G'' descritos nas Equações 2.21 e 2.22, respectivamente. O tempo de relaxação é o tempo necessário para que toda tensão aplicada seja dissipada, descrito na Equação 2.23 e o módulo G_0 está relacionado com o grau de entrelaçamento ξ_M das cadeias, descrito na Equação 2.24.²⁰

$$(Equação 2.24) \quad \xi_M = \left(\frac{k_B T}{G_0} \right)^3$$

No experimento reológico oscilatório, a frequência (ω) com que o estímulo mecânico é aplicado ao sistema pode ser controlada. Assim, quando a frequência de perturbação oscilante é muito baixa, em princípio, as cadeias têm tempo para deslizarem umas sobre as outras (reptar). Neste caso, o módulo viscoso é maior do que o módulo elástico ($G'' > G'$). Se a frequência da perturbação é grande, então as cadeias não têm tempo para reptar e armazenam a energia elasticamente ($G' > G''$). Poderá haver assim, uma região de frequência em que os dois módulos se cruzam. A frequência na qual os módulos elástico e viscoso se igualam ($G' = G''$), chamada frequência de cruzamento (ω_c), pode ser utilizada para determinar o tempo de relaxação característico (τ_R) das micelas gigantes, conforme apresentado na Equação 2.25:

$$(Equação 2.25) \quad G' = G'' \rightarrow \frac{\omega c^2 \tau R^2}{1 + \omega c^2 \tau R^2} G_0 = \frac{\omega c \tau R}{1 + \omega c^2 \tau R^2} G_0 \rightarrow \\ \rightarrow \omega c^2 \tau R^2 = \omega c \tau R \rightarrow \omega c \tau R = 1 \rightarrow \tau R = \frac{1}{\omega c}$$

A descrição do comportamento reológico de micelas formadas por surfactantes catiônicos e ânions aromáticos feita por *Rehage e Hoffmann* é bastante apropriada para descrever a afinidade dos dois componentes da micela gigante. Assim, o mesmo procedimento foi usado neste trabalho para investigar o comportamento reológico dos surfactantes CTAB e CPyC frente aos ânions aromáticos salicilato de sódio, benzoato de sódio, benzeno sulfonato de sódio, 2-hidróxi-benzeno sulfonato de sódio.

3 Objetivos

O objetivo geral desse trabalho foi estudar a influência das estruturas químicas de surfactantes catiônicos e cossolutos aromáticos aniônicos no comportamento reológico de micelas gigantes.

Os objetivos específicos foram:

- i. Estudar o efeito das estruturas dos cossolutos (presença ou não de hidroxila na posição orto em íons aromáticos, bem como a influência do grupo aniônico ligado ao anel aromático, comparando, neste caso, carboxilatos e sulfonatos) na formação de micelas gigantes de CTAB (brometo de cetiltrimetil amônio) e CPyC (cloreto de cetilpiridínio).
- ii. Estudar o comportamento reológico descrito por *Rehage e Hoffmann*¹⁷ para micelas gigantes formadas com a combinação de surfactantes catiônicos (CTAB e CPyC) em concentração fixa e diferentes proporções de cossolutos aniônicos.
- iii. Observar o comportamento viscoelástico no regime de viscosidade linear das micelas formadas, verificando se este se ajusta ao modelo de Maxwell.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

- CTAB – brometo de cetiltrimetil amônio, Sigma, lote 050M0171V;
- CPyC – cloreto de cetilpiridínio, Sigma, lote MKBQ9593V;
- NaSal – salicilato de sódio, Sigma, lote WXBB6356V;
- NaB – benzoato de sódio, Synth, lote 31080;
- NaBS – benzeno sulfonato de sódio, Sigma, lote BCBC9941V;
- NaHBS – 2-hidróxi-benzeno sulfonato de sódio, preparado em laboratório, a partir do ácido 2-hidróxi-benzeno sulfônico, Sigma, lote SPBB2422V;
- Solvente – água ultrapura, com resistividade de 18 M Ω cm.

Os reagentes empregados neste trabalho foram utilizados tal como recebidos, com exceção do NaHBS, o qual foi preparado em laboratório, através da neutralização do ácido 2-hidróxi-benzeno sulfônico com hidróxido de sódio. As amostras de soluções de micelas gigantes foram preparadas fixando-se a concentração de surfactante em 100 mmol L⁻¹ e variando a concentração de cossoluto, entre 30 e 500 mmol L⁻¹. Foi utilizada água ultrapura, com resistividade de 18 M Ω cm, como solvente. As amostras foram preparadas a partir de soluções estoque concentradas, a 0,4 mol L⁻¹ de surfactante (CTAB ou CPyC) e 0,7 mol L⁻¹ de cossoluto (NaSal, NaB, NaBS ou NaHBS), utilizando balança analítica com precisão de $\pm 0,0001$ g.

Depois de preparadas, as amostras foram aquecidas até 80°C, sendo mantidas nesta temperatura por 1 hora. Após este período, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente, entre 20 e 30°C. Este tratamento térmico foi aplicado para evitar possíveis *traps* cinéticos, desmanchando possíveis agregados diferentes dos termodinamicamente mais estáveis, que podem se formar durante o processo de preparação das amostras.

A Tabela 4.1 apresenta as concentrações de surfactante e cossoluto em cada sistema utilizado, junto às respectivas razões molares entre esses os componentes.

Tabela 4.1 Informações sobre as concentrações de surfactante e cossoluto utilizados nos sistemas estudados

[surfactante] / mmolL ⁻¹	[cossoluto] / mmolL ⁻¹	razão molar
100	30	0,30
100	35	0,35
100	41	0,41
100	48	0,48
100	56	0,56
100	66	0,66
100	77	0,77
100	90	0,90
100	105	1,05
100	122	1,22
100	143	1,43
100	167	1,67
100	196	1,96
100	229	2,29
100	268	2,68
100	313	3,13
100	366	3,66
100	428	4,28
100	500	5,00

4.2 Métodos – Reologia

Os experimentos reológicos foram realizados à temperatura de 25°C, utilizando-se os reômetros HAAKE RheoStress R1 e HAAKE Mars, ambos da Thermo Scientific, equipados com a geometria do tipo placa-placa (35 mm de diâmetro e 1 mm de gap). O software utilizado para a obtenção dos resultados foi o RheoWin 4.

A Figura 4.1 apresenta a representação da geometria utilizada neste trabalho.

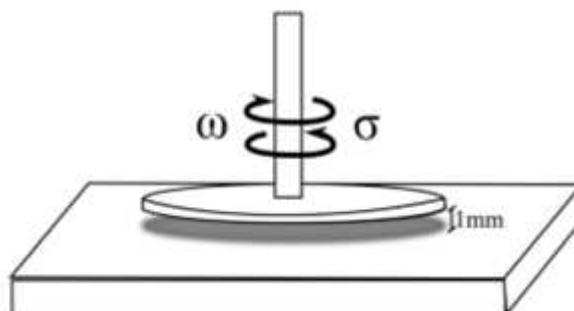


Figura 4.1 – Representação da geometria placa-placa, onde aplica-se uma frequência oscilatória ω ou uma tensão σ fixa sobre uma amostra com espessura de 1 mm.¹⁸

O reômetro consegue variar a tensão aplicada a uma frequência constante ou medir a tensão aplicando uma frequência constante. No ensaio de amplitude, varia-se a tensão aplicada no gel para verificar qual a região apresenta linearidade, ou seja, qual região apresenta os módulos G' e G'' constantes. Os experimentos oscilatórios foram realizados na região de viscoelasticidade linear. Após determinar a tensão de trabalho, geralmente entre 1 e 2 Pa, faz-se uma varredura de frequência, verificando a variação dos módulos G' e G'' e a região de cruzamento destes.

Além dos módulos, a viscosidade no repouso (*zero shear viscosity*) também foi obtida através do platô Newtoniano das curvas de fluxo.

5. RESULTADOS

Muitos surfactantes iônicos formam micelas aproximadamente esféricas na concentração micelar crítica, quando estão em meio aquoso. Em alguns casos as micelas se mantêm esféricas mesmo que a concentração de surfactante seja aumentada, enquanto que em outros há formação de agregados maiores. Para alguns sistemas micelares é possível induzir a formação de agregados maiores, mesmo quando a concentração de surfactante no meio é baixa.²⁵

*Rehage e Hoffmann*¹⁷ demonstraram que mantendo-se fixa a concentração de surfactante, no caso, cloreto de cetilpiridínio, e variando-se a concentração do cossoluto, no caso, salicilato de sódio, as mudanças nas superfícies das micelas formadas afetam significativamente suas propriedades reológicas, sendo observados dois pontos de máxima viscosidade no repouso. A carga na superfície da micela gigante formada muda de positiva para negativa em função da proporção dos componentes utilizados, sendo que entre os dois pontos de máxima viscosidade, há a região de mínimo, com micelas formadas apresentando eletroneutralidade de carga superficial. Assim, a carga superficial da micela depende fundamentalmente da razão molar entre o cossoluto (aniônico) e o surfactante (catiônico) utilizados.

A mesma estratégia que foi utilizada por *Rehage e Hoffmann*¹⁷ foi utilizada neste trabalho, sendo observadas as formações de micelas gigantes com as combinações de surfactantes CTAB e CPyC com cossolutos NaSal, NaB, NaHBS e NaBS, separadamente, mantendo fixa a concentração de surfactante em 100 mmol L^{-1} , variando a concentração do cossoluto entre 30 e 500 mmol L^{-1} . Desta forma, pretendeu-se seguir o procedimento e a interpretação bem estabelecida pelos dois autores, para avaliar os efeitos estruturais das moléculas de surfactante e cossolutos no comportamento reológico das micelas gigantes formadas.

Para racionalizar as comparações entre os cossolutos estudados, os experimentos foram organizados em dois blocos: (Benzoato de Sódio (NaB) x Salicilato de sódio (NaSal)) e (Benzeno sulfonato de sódio (NaBS) x 2-hidróxi-benzeno sulfonato de sódio (NaHBS)).

Os experimentos foram planejados de modo a permitir a avaliação do efeito da presença de hidroxila na posição *orto*, bem como do efeito do grupo aniônico (carboxilato ou sulfonato) ligado ao anel aromático do cossoluto. Ambos os blocos foram construídos com ambos os surfactantes estudados, CTAB e CPyC, possibilitando também a avaliação do efeito da cabeça do surfactante.

Na Figura 5.1 estão apresentadas as curvas de fluxo de algumas das soluções investigadas, em que a concentração do surfactante foi mantida em 100 mmol L^{-1} e a concentração do cossoluto (NaB e NaSal) foi variada. As Figuras 5.1 A, B, C e D correspondem respectivamente aos sistemas CTAB/NaSal com todas as proporções de cossoluto/surfactante avaliadas, CTAB/NaSal, CTAB/NaB e CPyC/NaSal com algumas proporções de cossoluto/surfactante avaliadas.

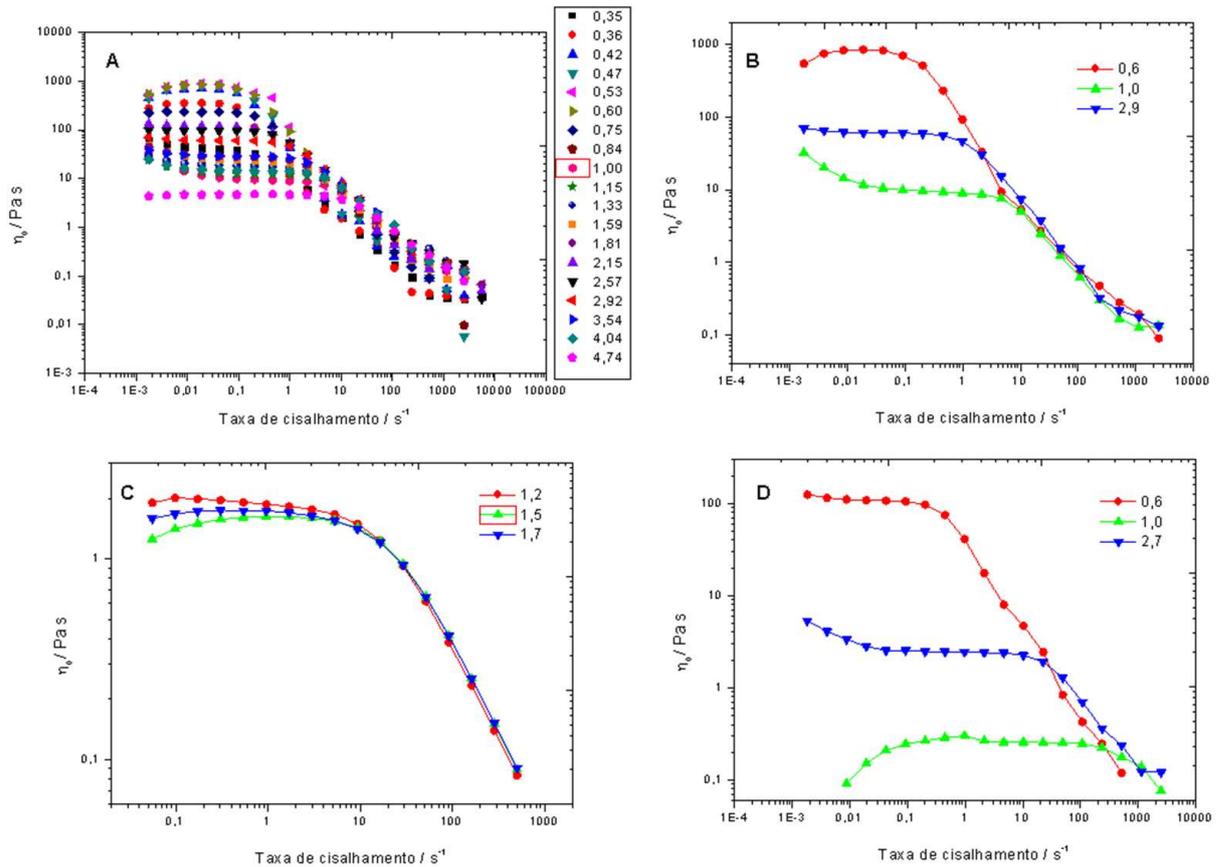


Figura 5.1 – Curvas de fluxo de algumas das soluções investigadas, mantendo-se fixa a concentração de surfactante em 100 mmol L^{-1} e variando-se a concentração de cossoluto. (A) Sistema formado por CTAB/NaSal, com as curvas de todas as proporções estudadas; (B) Sistema formado por CTAB/NaSal com algumas curvas estudadas; (C) Sistema formado por CTAB/NaB com algumas curvas estudadas; (D) Sistema formado por CPyC/NaSal com algumas curvas estudadas.

Na Figura 5.2 estão apresentadas as curvas de fluxo de algumas das soluções investigadas, em que a concentração do surfactante foi mantida em 100 mmol L^{-1} e a concentração do cossoluto (NaBS e NaHBS) foi variada. As Figuras 5.2 A, B, C e D correspondem respectivamente aos sistemas CTAB/NaHBS, CTAB/NaBS, CPyC/NaHBS e CPyC/NaBS.

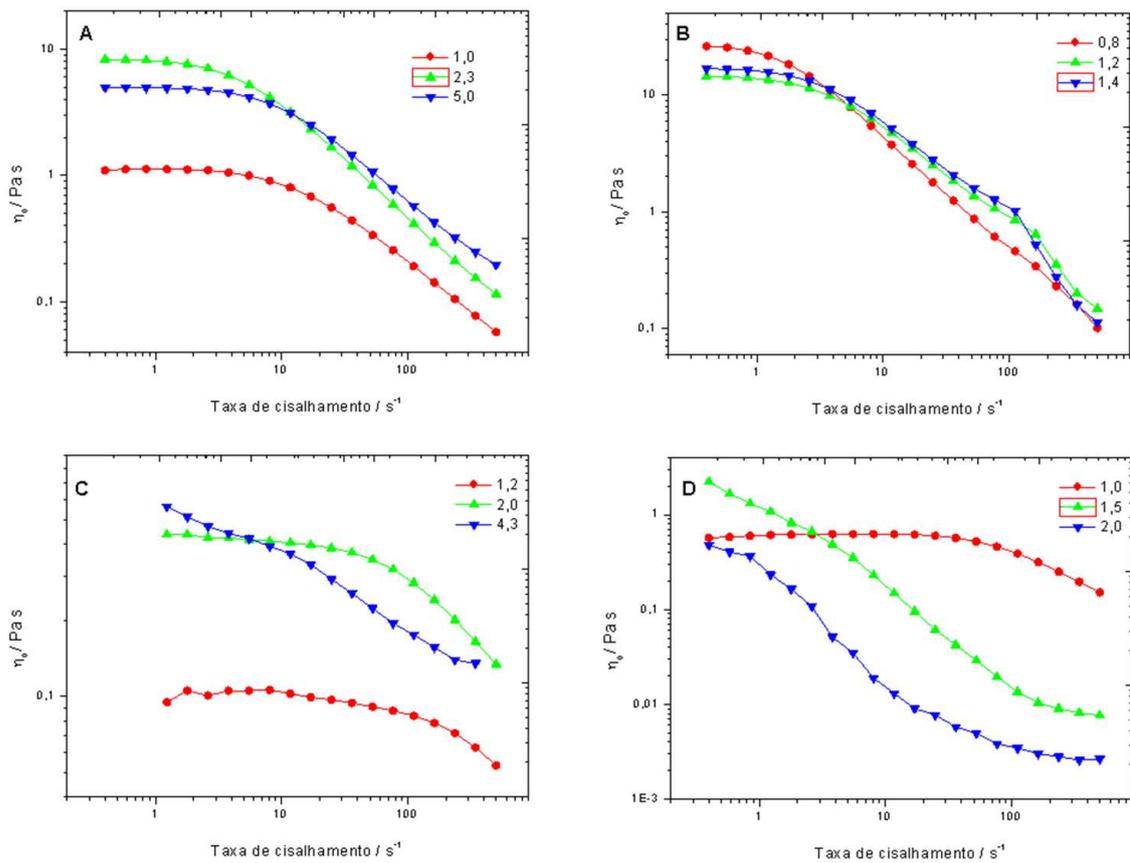


Figura 5.2 – Curvas de fluxo de algumas das soluções investigadas, mantendo-se fixa a concentração de surfactante em 100 mmol L^{-1} e variando-se a concentração de cossoluto. (A) Sistema formado por CTAB/NaHBS com algumas curvas estudadas; (B) Sistema formado por CTAB/NaBS com algumas curvas estudadas; (C) Sistema formado por CPyC/NaHBS com algumas curvas estudadas; (D) Sistema formado por CPyC/NaBS com algumas curvas estudadas.

A partir dos resultados obtidos das curvas de fluxo, foram determinadas as viscosidades no repouso (no platô Newtoniano) para cada sistema e os correspondentes valores foram graficados, seguindo o modelo proposto por *Rehage e Hoffmann*¹⁷. As Figuras 5.3 e 5.5 apresentam as viscosidades no repouso para cada razão molar entre cossoluto e surfactante para os blocos estudados. Para o sistema NaB/CPyC não foi observada a formação de um meio com viscoelasticidade, não sendo realizadas as medidas reológicas.

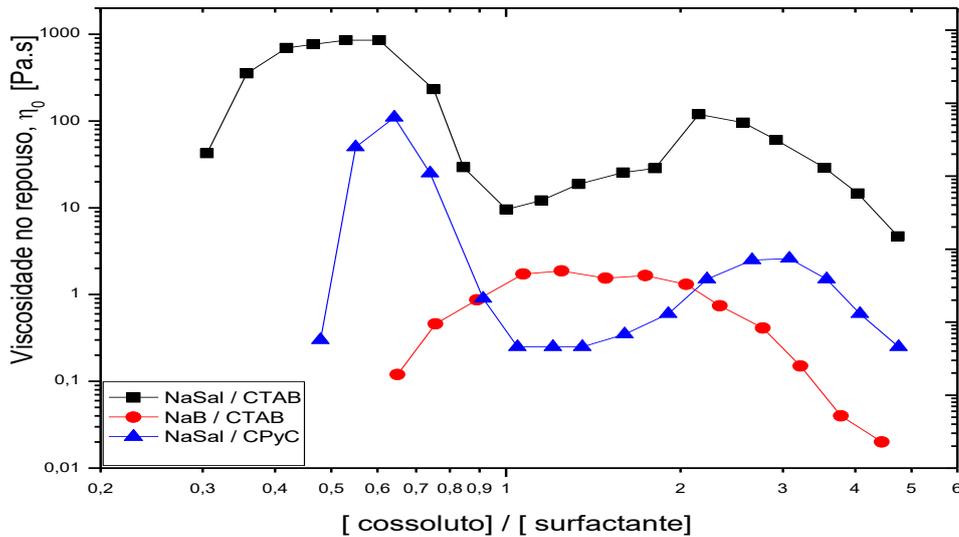


Figura 5.3 – Viscosidade no repouso a 25°C para concentração fixa de surfactante (100 mmol L^{-1}) e diferentes proporções molares entre cossolutos NaSal e NaB e surfactantes CTAB e CPyC.

Observando-se a Figura 5.3, para ambos os surfactantes, quando se utiliza o NaSal como cossoluto, são observados os picos característicos de máxima viscosidade, e quando as concentrações de cossoluto e surfactante se igualam, isto é, quando a razão molar de cossoluto/surfactante é aproximadamente igual a 1 no eixo x, encontra-se o mínimo local de viscosidade no repouso, como predito por *Rehage e Hoffmann*¹⁷, devido à neutralidade de cargas na superfície da micela. No caso do sistema CTAB/NaB os dois picos apresentam intensidades relativas próximas (e pequenas em relação ao NaSal) de forma que o mínimo é sutil, como pode ser visto na Figura 5.4, em que o gráfico foi ampliado.

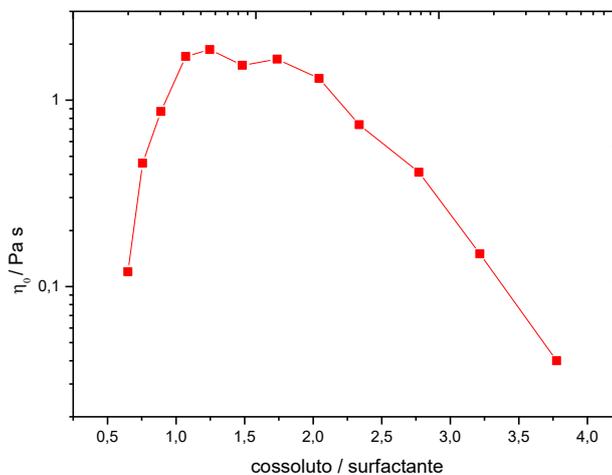


Figura 5.4 – Viscosidade no repouso a 25°C para concentração fixa de surfactante CTAB (100 mmol L^{-1}) e diferentes proporções molares entre cossoluto NaB

A Figura 5.5 apresenta as curvas com os dois surfactantes (CTAB e CPyC) combinados com os cossolutos sulfonados, NaBS e NaHBS.

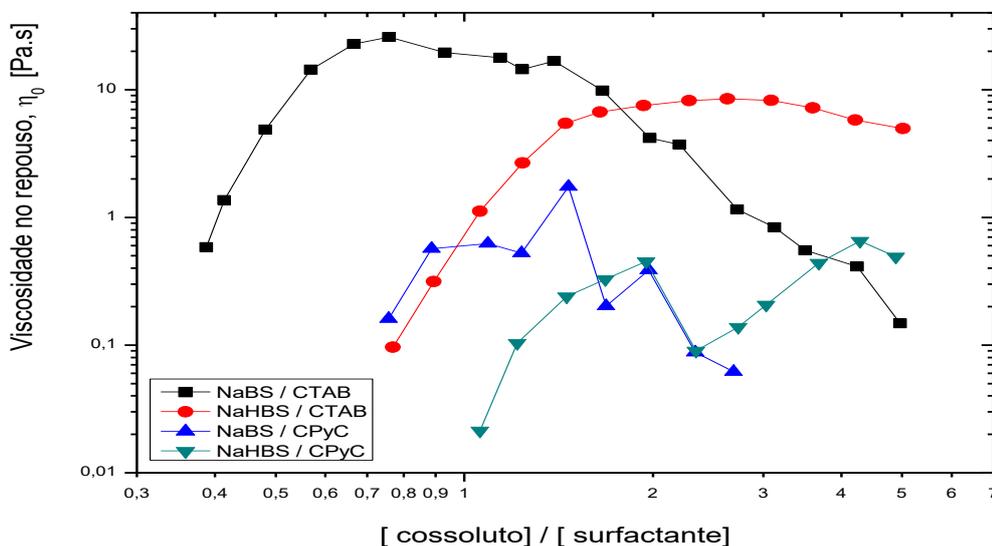


Figura 5.5 – Viscosidade no repouso a 25°C para concentração fixa de surfactante (100 mmol L⁻¹) e diferentes proporções molares entre cossolutos NaBS e NaHBS e surfactantes CTAB e CPyC

Como pode ser observado na Figura 5.5, o comportamento descrito por *Rehage e Hoffmann*¹⁷ é também percebido para o sistema CTAB/NaBS, no entanto, para as outras combinações, os resultados obtidos não seguem este comportamento. É possível que nos casos que se utilizam o surfactante CPyC ou o cossoluto NaHBS, o segundo máximo possa estar em uma concentração de cossoluto maior do que as estudadas neste trabalho. Nota-se também, avaliando as Figuras 5.3 e 5.5 que os géis formados por CTAB e NaBS são mais viscoelásticos que o correspondente NaB, apresentando viscosidades máximas no repouso na ordem de 20 e 2 Pa s, respectivamente. Assim, poderia ser esperado que a introdução da hidroxila na posição *orto* do anel aromático do derivado sulfonado (NaHBS), resultasse em géis mais viscoelásticos que os formados com o derivado carboxilado, NaSal.

Avaliando a influência do surfactante empregado, de forma geral, observa-se que, para os cossolutos estudados, o uso do surfactante CTAB leva à formação de sistemas mais viscoelásticos em comparação ao CPyC. Assim, se for considerado que um dos fatores que resultam na maior viscoelasticidade é o tamanho médio das micelas gigantes formadas, então, sob este ponto de vista, tem-se que a constante de formação das micelas gigantes com o CTAB é maior do que com o CPyC.

Dessa forma, se para determinadas concentrações de surfactante e cossoluto, a afinidade e acomodação de um determinado cossoluto no ambiente micelar (interface micelar) for maior do que em outro sistema, então pode-se esperar maior

crescimento micelar, maior entrelaçamento entre as cadeias das micelas gigantes e, portanto, maior viscosidade no repouso.

Assim, a menor viscosidade observada para os sistemas que utilizam CPyC como surfactante, em comparação aos sistemas que utilizam CTAB, pode estar relacionada com a planaridade da cabeça catiônica do CPyC, o que proporciona maior impedimento estérico e dificuldade de acomodação do cossoluto na interface micelar do que no caso do CTAB.

De acordo com *Lutz-Bueno et al.*²⁶, diferenças na estrutura dos grupos hidrofílicos (cabeças polares) dos surfactantes influenciam a hidratação da camada polar com a adição de sais, neste caso, os cossolutos. O parâmetro de empacotamento das moléculas de surfactante aumenta enquanto que a repulsão das cabeças polares reduz pela neutralização das cargas. A quantidade de cossoluto necessária para a formação de micelas gigantes depende do grau de dissociação do contra-íon, da flexibilidade da cabeça do surfactante além da sua área superficial.

Observando-se a Figura 1.12, que apresenta as estruturas dos surfactantes utilizados e cossolutos estudados, verifica-se que a cabeça polar do surfactante CPyC apresenta um grupo piridínio ligado à cauda apolar de 16 átomos de carbono, enquanto que o surfactante CTAB apresenta cabeça polar composta um nitrogênio quaternário ligado a três metilas, ligado à cauda apolar também de 16 átomos de carbono. Ambos os surfactantes apresentam caudas apolares iguais, estando a única diferença entre eles associada às cabeças polares. A cabeça polar CPy⁺ apresenta flexibilidade muito baixa, pois o nitrogênio quaternário N⁺ é parte do anel aromático, o que restringe sua conformação na interface micelar, enquanto que grupos flexíveis, como CTA⁺, podem se conformar em muitas outras orientações. Por apresentar menor flexibilidade, espera-se que seja necessária uma quantidade maior de cossoluto para ocorrer a transição de micelas globulares para micelas gigantes no sistema que emprega o surfactante CPyC.

Ainda de acordo com *Lutz-Bueno et al.*²⁶, a área efetiva e o tamanho físico da cabeça polar do surfactante apresentam um importante papel na transição de micelas esféricas para gigantes. Foi demonstrado no seu estudo que a viscosidade no repouso para sistema formado com CTAB/NaSal é maior do que no sistema análogo formado com CPyB/NaSal, sendo esta diferença também atribuída ao tamanho da cabeça polar do surfactante, indicando que a viscosidade no repouso é inversamente proporcional ao tamanho das cabeças polares dos surfactantes.²⁶

Isso se confirma quando se observam todos os sistemas estudados, nas Figuras 5.3 e 5.5, nas quais os sistemas formados por CTAB/cossoluto sempre apresentam máxima viscosidade no repouso, η_0 , (região II) quando a razão molar entre cossoluto e surfactante é menor do que nos sistemas formados por CPyC/cossoluto. Na Figura 5.3, temos que a máxima viscosidade do sistema

CTAB/NaSal inicia-se na razão molar de 0,4, enquanto que o sistema formado por CPyC/NaSal apresenta η_0 (região II) quando a razão molar entre cossoluto e surfactante é de aproximadamente 0,7. A Tabela 5.1 apresenta as razões molares entre cossolutos e surfactantes para máxima viscosidade no repouso na região II para cada sistema estudado.

Tabela 5.1 Razão molar entre cossolutos e surfactantes para máxima viscosidade no repouso

	Sistema	Razão [cossoluto] / [surfactante]
NaSal	CTAB	0,4
	CPyC	0,7
NaB	CTAB	1,0
	CPyC	-
NaBS	CTAB	0,6
	CPyC	1,5
NaHBS	CTAB	1,5
	CPyC	2,0

Os dados da Tabela 5.1 demonstram que para todos os sistemas estudados, exceto para o NaB, o qual não levou à formação de micelas gigantes quando combinado com CPyC, a razão molar cossoluto / surfactante para máxima viscosidade no repouso é menor quando se utiliza CTAB como surfactante do que quando se utiliza CPyC, para um mesmo cossoluto, confirmando a hipótese de que é necessária uma quantidade maior de cossoluto para que ocorra a transição de micelas globulares para micelas gigantes quando se utiliza o surfactante CPyC, em comparação com CTAB.

Como mencionado, a diferença dos valores de viscosidade máxima observados, $\eta_{0\ max}$, pode estar relacionada com a diferença nos tamanhos das cadeias de micelas gigantes formadas. Desta forma, para os sistemas formados com CTAB, os quais apresentam maior valor de viscosidade, é esperado que as micelas formadas sejam mais alongadas do que nos sistemas que utilizam CPyC como surfactante. Este resultado pode ser interpretado considerando a formação da micela gigante como uma reação entre o surfactante (S) e o cossoluto (C), como apresentado na Equação 5.1:

$$(Equação 5.1) \quad nS + mC = S_nC_m$$

Assim, poderia se considerar uma constante de formação, K, em que valores mais elevados correspondem a maior associação de S (surfactante) e C (cossoluto) e, portanto, mais micelas gigantes alongadas e emaranhadas, consequentemente soluções mais viscosas. De certa forma, a Equação 5.1 representa a partição do cossoluto entre a fase aquosa (espécie mC) e a pseudo-fase micelar (espécie S_nC_m).

A área efetiva que a cabeça polar ocupa na superfície micelar é definida pelos efeitos estéricos e repulsão eletrostática. O tamanho físico (estrutura) da cabeça polar é o limite mínimo de sua área efetiva, assim, mesmo utilizando o cossoluto para redução da repulsão das cabeças polares, o tamanho físico da cabeça polar do surfactante limita o aumento do parâmetro de empacotamento.²⁶ Isso, junto à questão de flexibilidade da cabeça polar, explica a razão de observarmos que $\eta_{0\ max}$ para os sistemas que utilizam CTAB como surfactante são maiores do que $\eta_{0\ max}$ para os sistemas que utilizam CPyC.

Em relação às estruturas dos cossolutos, de acordo com *Mukhim et al.*²⁷, os íons salicilato e benzoato se ligam aproximadamente da mesma maneira às micelas de CPyC, isso é, apresentam aproximadamente a mesma tendência de se inserirem no ambiente micelar. Assim, tem-se que as diferenças de viscoelasticidade observadas nos sistemas que utilizam NaSal e NaB não dependem da quantidade de cossoluto ligado às micelas formadas, mas sim das suas estruturas químicas e, conseqüentemente, da maneira como estes se acomodam neste ambiente. Nesse caso, a hidroxila vicinal à carboxila, presente no cossoluto NaSal, deve levar à formação de uma ligação de hidrogênio entre a hidroxila e a carboxila, fazendo com que seja mantida a planaridade molecular deste cossoluto, orientando-o assim preferencialmente em uma direção entre as cadeias do surfactante, conforme ilustrado na Figura 5.6.

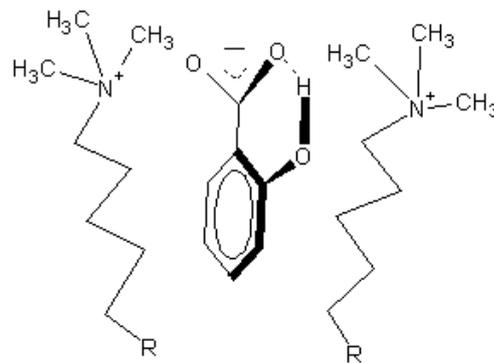


Figura 5.6 – Ilustração da inserção do cossoluto NaSal e sua orientação entre as cadeias de surfactante catiônicos, induzida pela planaridade molecular, resultado da ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxil na posição *orto* e carbonil.

*Ito et al.*¹⁶ demonstraram que a planaridade do cossoluto é central para sua incorporação e acomodação nas interfaces das moléculas de surfactante, no ambiente micelar, levando à formação de micelas gigantes.

No caso dos sistemas formados pelo cossoluto NaB, devido à ausência da hidroxila, não é esperada a manutenção da planaridade molecular e, conseqüentemente, este cossoluto apresenta maior dificuldade para se acomodar

adequadamente entre as cadeias de surfactante, levando à formação de micelas gigantes mais curtas, resultando assim num sistema menos viscoelástico.

Ito¹² apresentou a barreira energética para rotação do grupo carboxilato nos íons de benzoato e salicilato, evidenciando que o derivado que contém a hidroxila é mais impedido de assumir conformações diferentes de planar.

No caso do sistema formado por CPyC e NaB, a ausência do comportamento viscoelástico, característico das micelas gigantes, pode ser entendida como a ocorrência de ambas as situações menos favoráveis para a formação de micelas gigantes discutidas previamente, isto é, uso de surfactante com menor tendência de formar micelas gigantes, devido ao tamanho e flexibilidade da cabeça polar associado ao uso de cossoluto com maior grau de rotação do grupo carboxílico (menos planar). Estes dois fatores influenciam negativamente na formação e aumento da cadeia da micela gigante.

No entanto, a Figura 5.5 demonstra que os valores de máxima viscosidade no repouso para ambos os cossolutos sulfonados (NaBS e NaHBS) são muito próximos para um mesmo surfactante, sendo aproximadamente 10 Pa.s para o sistema formado com CTAB e aproximadamente 1 Pa.s para o sistema formado com CPyC, não sendo possível constatar a influência da hidroxila, como no caso dos cossolutos carboxilados. Porém, observa-se um deslocamento das curvas – como apresentado na Figura 5.5 e explicitado na Tabela 5.1, sendo que o sistema formado por CTAB/NaBS apresenta máxima viscosidade na proporção de cossoluto/surfactante de 0,6, enquanto o sistema CTAB/NaHBS apresenta máxima viscosidade no repouso quando a proporção cossoluto/surfactante é de 1,5.

Pode-se aqui fazer a comparação entre os grupos carboxilato e sulfonato dos cossolutos. Assim, na Figura 5.7 foram sobrepostas as curvas correspondentes ao diagrama de Rehage e Hoffmann para os dois cossolutos com CTAB.

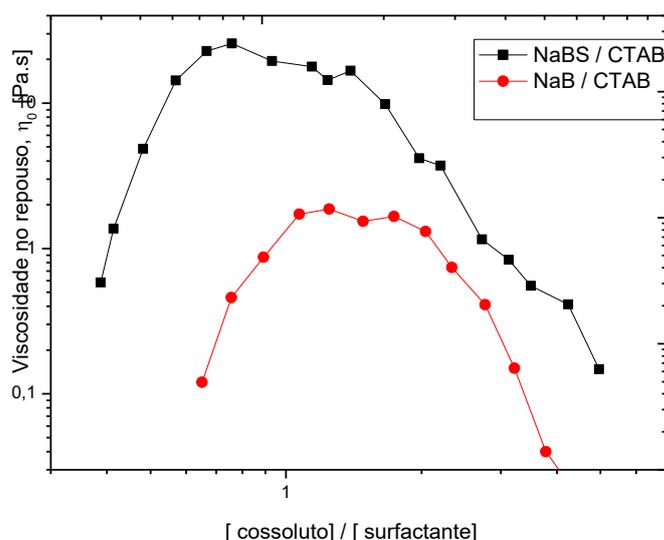


Figura 5.7 – Viscosidade no repouso a 25°C para concentração fixa de CTAB (100 mmol L⁻¹) e diferentes proporções molares entre cossolutos NaBS e NaB

Nota-se que de acordo com o resultado comparativo da Figura 5.7, o NaBS tem mais afinidade pela fase micelar que o NaB. Em princípio, isto poderia ser explicado pela maior polarizabilidade do cossoluto NaBS ($14,95 A^3$)²⁸ em relação ao NaB ($12,65 A^3$)²⁸. Isto pelo fato de que de acordo com *Lutz-Bueno*²⁶, quanto mais polarizável for a molécula de cossoluto, maior será a afinidade pela interface micelar e maior será sua eficiência na alteração do CPP. No entanto, este efeito isoladamente não explica o comportamento reológico comparativo para outros cossolutos, uma vez que o NaSal, apesar de apresentar um valor intermediário de polarizabilidade ($13,30 A^3$)²⁸, é o sistema mais viscoelástico, quando combinado com CTAB.

No caso comparativo do NaBS e NaHBS, também poderia ser esperado que os efeitos produzidos pela ligação de hidrogênio intramolecular formados entre os grupos hidroxila e sulfonato do NaHBS resultassem em sistemas mais viscoelásticos, mas isto não foi observado.

Como discutido previamente, a aparente menor incorporação do NaHBS (no sistema formado com CTAB) em relação ao NaBS, pode ser entendida considerando o processo de partição entre os dois meios (aquoso e pseudofase micelar). Uma possível explicação para o resultado observado pode ser baseada na afinidade relativa do cossoluto pela fase aquosa e pela fase micelar.

A Tabela 5.2 apresenta os valores de solubilidades dos cossolutos em água, em pH 6,5 a 25°C, usando a base de dados de Chemicalize – National Chemical Database Service – Royal Society of Chemistry, disponível em <https://chemicalize.com>,²⁸ que serão usados como forma de aferir a afinidades dos mesmos pela fase aquosa.

Tabela 5.2 Solubilidade dos cossolutos em água, em pH 6,5, a 25°C ²⁸

Cossoluto	log S	Solubilidade em água / mol L ⁻¹
NaB	0,01	1,02
NaSal	0,39	2,45
NaBS	0,36	2,29
NaHBS	0,75	5,62

Como apresentado na Tabela 5.2, o cossoluto NaHBS (em pH 6,5) apresenta elevada solubilidade em água quando comparado aos demais cossolutos estudados, assim, poderá apresentar a tendência de permanecer em solução muito maior do que os demais cossolutos estudados, sendo necessária uma concentração maior desse cossoluto no meio para que, no equilíbrio, haja cossoluto o suficiente no ambiente micelar, levando a formação de micelas gigantes.

Dessa forma, o efeito esperado de aumento de viscosidade pela presença de hidroxila vicinal, como observado nos cossolutos carboxilatos, não se repete nos sistemas formados com cossolutos sulfonatos, possivelmente devido ao efeito

competitivo de aumento pronunciado da solubilidade em água. Com base nestas observações, pode-se identificar os seguintes aspectos que influenciam na eficiência dos cossolutos na formação e crescimento de micelas gigantes:

- Presença de hidroxila: a presença da hidroxila vicinal ao grupo aniônico leva à formação de uma ligação de hidrogênio, fazendo com que seja mantida a planaridade molecular do cossoluto, orientando-o preferencialmente em uma direção entre as cadeias do surfactante, favorecendo a formação e crescimento de micelas gigantes. A presença da hidroxila também aumenta a solubilidade do cossoluto em água;
- afinidade pela fase aquosa: no equilíbrio, parte dos íons de cossolutos estará inserida nas interfaces dos surfactantes (ambiente micelar), contribuindo para a formação e crescimento de micelas gigantes e uma outra parte estará em solução, não formando micelas gigantes. Essas quantidades dependem da partição do cossoluto entre a fase aquosa e a pseudo-fase micelar, podendo ser relacionada com sua afinidade pela fase aquosa (solubilidade em água).

Deve-se destacar que, apesar de ser “tentador” identificar um parâmetro que explique o comportamento observado, como mostrado, os múltiplos efeitos associados não permitem uma simplificação desta ordem.

Baseando-se no comportamento reológico observado, a seguinte sequência NaSal > NaBS ~ NaHBS > NaB pode ser escrita como relacionada com os melhores formadores de micelas gigantes.

Esta sequência foi observada para ambos os surfactantes (CTAB e CPyC), sendo que os sistemas formados com CTAB apresentaram viscosidade no repouso aproximadamente uma ordem de grandeza acima em comparação aos sistemas formados com CPyC.

Além da viscosidade no repouso, as soluções de micelas gigantes foram estudadas com reologia oscilatória, sendo obtidos os módulos elástico (G') e viscoso (G'') como funções da frequência de oscilação. Com essa técnica verificou-se a qualidade do ajuste do Modelo de Maxwell para descrever o comportamento viscoelástico das micelas gigantes formadas. O modelo se aplica muito bem para a região de mínimo das curvas de viscosidade de *Rehage e Hoffmann*¹⁷ – região III, pois devido ao controle cinético, isto é, prevalência do processo de quebra-recombinação sobre o de reptação para dissipação da energia imposta pelo estímulo do reômetro, um único tempo de relaxação descreve o mecanismo de relaxação da tensão.

A dinâmica das cadeias de micelas gigantes pode ser descrita pela combinação dos processos de reptação e quebra-recombinação, sendo caracterizado por dois tempos distintos de relaxação, sendo eles o tempo de quebra e recombinação, denominado τ_b e o tempo de reptação, denominado τ_{rep} . Na região de mínima

viscosidade das curvas de *Rehage-Hoffmann*¹⁷, τ_b de uma micela gigante é muito menor (o processo ocorre mais rapidamente) do que o τ_{rep} , por essa razão as micelas gigantes formadas seguem o modelo de Maxwell nesta região, apresentando apenas um tempo de relaxação (τ_R) característico, descrito pela Equação 2.23.

Com a informação da frequência de cruzamento, isto é, frequência na qual os módulos elástico e viscoso se igualam ($G' = G''$), através da Equação 2.25 é possível se calcular o tempo de relaxação do sistema (τ_R).

As Figuras 5.8 e 5.9 apresentam os módulos G' e G'' obtidos em função da frequência de oscilação para os sistemas micelares formados por CTAB/NaSal e CPyC/NaSal, respectivamente, quando na região III descrita por *Rehage e Hoffmann*¹⁷, isto é, quando há equimolaridade entre surfactante e cossoluto, região em que se observa o mínimo local de viscosidade no repouso.

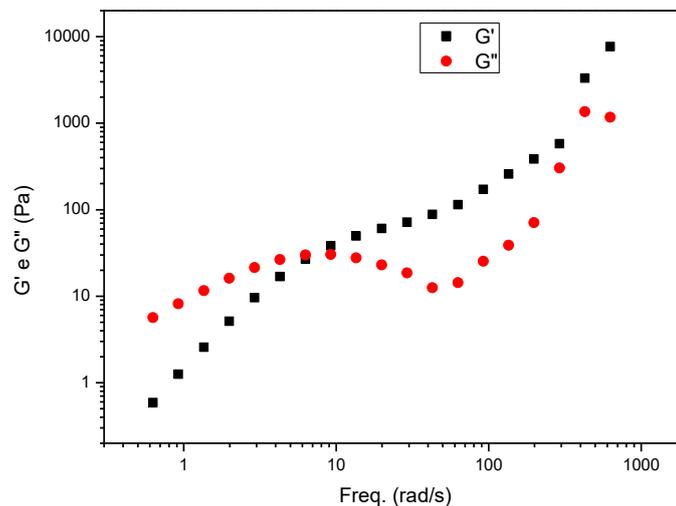


Figura 5.8 – Reologia oscilatória do sistema CTAB / NaSal em concentrações equimolares a 100 mmol L^{-1} .

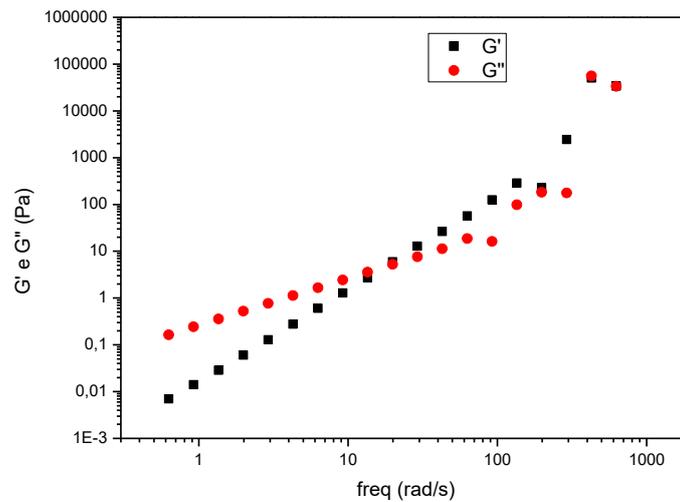


Figura 5.9 – Reologia oscilatória do sistema CPyC / NaSal em concentrações equimolares a 100 mmol L⁻¹.

Como descrito previamente, com o aumento da frequência de oscilação, o tempo disponível não é suficiente para o sistema relaxar, assim, o módulo G' (elástico), relacionado ao armazenamento de energia, torna-se mais importante do que o módulo G'' (viscoso), relacionado à dissipação de energia através da relaxação. De acordo com o modelo de Maxwell, em determinada faixa de frequência o módulo elástico permanece constante, definido o chamado módulo no platô, G_0 . No entanto, se a energia mecânica aplicada pelo reômetro é lenta o suficiente, tal que o sistema tem tempo suficiente para relaxar (mecanismo de reptação), então o módulo G'' será predominante em relação ao G' .

Da Equação 2.17, obtém-se que o tempo de relaxação, τR , se relaciona com o módulo G_0 e com a viscosidade no repouso (η_0), levando a Equação 5.2:²⁴

$$(Equação 5.2) \quad \eta_0 = G_0 \tau R$$

Assim, das Figuras 4.8 e 4.9 são obtidas as frequências de cruzamento, (ω_c), sendo possível calcular o tempo de relaxação característico do material, para os casos em que o Modelo de Maxwell é seguido:

$$\omega_c \text{ CTAB / NaSal} = 7 \text{ rad/s} = 1,11 \text{ s}^{-1}$$

$$\omega_c \text{ CPyC / NaSal} = 20 \text{ rad/s} = 3,18 \text{ s}^{-1}$$

Da Equação 2.25, são calculados os tempos de relaxação para cada sistema:

$$\tau R \text{ CTAB / NaSal} = 0,90 \text{ s}$$

$$\tau R \text{ CPyC / NaSal} = 0,31 \text{ s}$$

Da Figura 5.3, tem-se que as viscosidades no repouso para os sistemas CTAB/NaSal e CPyC/NaSal, para a condição de equimolaridade entre surfactante e cossoluto são 9,58 Pa.s e 0,35 Pa.s, respectivamente.

Aplicando a Equação 5.2, com os dados calculados de tempos de relaxação e obtidos de viscosidades no repouso, é possível calcular G_0 para ambos os sistemas, sendo:

$$G_0 \text{ CTAB/NaSal} = 67,0 \text{ Pa} \quad G_0 \text{ CPyC/NaSal} = 7,0 \text{ Pa}$$

Observando-se as Figuras 5.3 e 5.5, tem-se que, além dos sistemas CTAB/NaSal e CPyC/NaSal, os sistemas CTAB/NaB e CTAB/NaBS também apresentaram os perfis descritos por *Rehage e Hoffmann*¹⁷, com uma região de mínima viscosidade local quando existe a equimolaridade entre cossoluto e surfactante. Por apresentarem este perfil, é possível também avaliar a validade do modelo de Maxwell para estes sistemas, nesta região III, de mínima viscosidade.

A Tabela 5.3 apresenta os parâmetros obtidos experimentalmente e os calculados, para os sistemas que aparentemente seguem o modelo de Maxwell.

Tabela 5.3 Parâmetros obtidos experimentalmente (ω_c e η_0) e calculados pelas equações 2.25 e 4.2 (τ_R e G_0), para os sistemas que aparentemente seguem o modelo de Maxwell, na condição de mínima viscosidade local

Sistema	Valores experimentais		Valores calculados		
	$\omega_c / \text{rad s}^{-1}$	$\eta_0 / \text{Pa s}$	ω_c / s^{-1}	τ_R / s	G_0 / Pa
CTAB/NaSal	7	9,58	1,11	0,90	67,0
CPyC/NaSal	20	0,35	3,18	0,31	7,0
CTAB/NaB	25	1,54	3,98	0,25	38,5
CTAB/NaBS	3	14,41	0,48	2,08	43,2

Com os valores calculados de τ_R e G_0 para estes sistemas, é possível aplicar o modelo de Maxwell (Equações 2.21 e 2.22) e obter os módulos G' e G'' em função da frequência de oscilação. As Figuras 5.10 – 5.13 apresentam os módulos G' e G'' obtidos experimentalmente (pontos) e os calculados pelo modelo de Maxwell (linhas), para os sistemas CTAB/NaSal, CPyC/NaSal, CTAB/NaB e CTAB/NaBS, respectivamente.

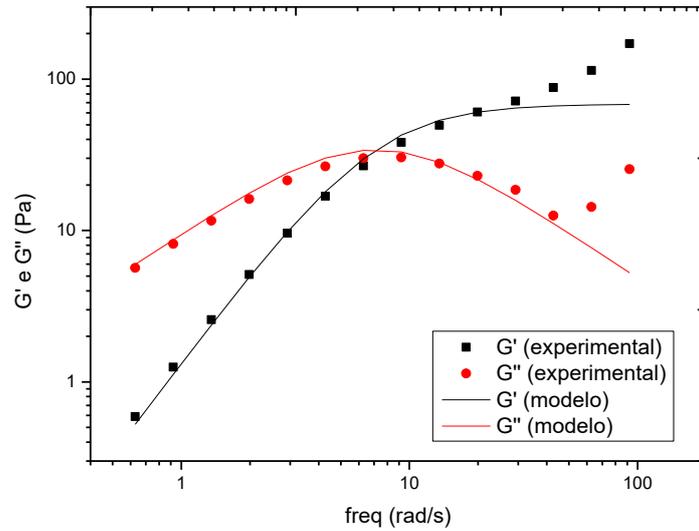


Figura 5.10 – Módulos dinâmicos em função da frequência de oscilação do sistema CTAB/NaSal, equimolares a 100 mmol L^{-1} , a 25°C . Os pontos representam os valores experimentais e as linhas representam o ajuste pelo modelo de Maxwell.

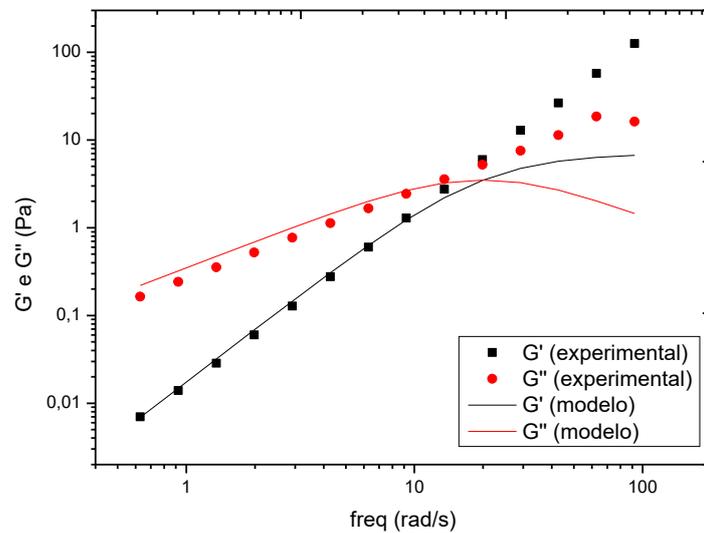


Figura 5.11 – Módulos dinâmicos em função da frequência de oscilação do sistema CPyC/NaSal, equimolares a 100 mmol L^{-1} , a 25°C . Os pontos representam os valores experimentais e as linhas representam o ajuste pelo modelo de Maxwell.

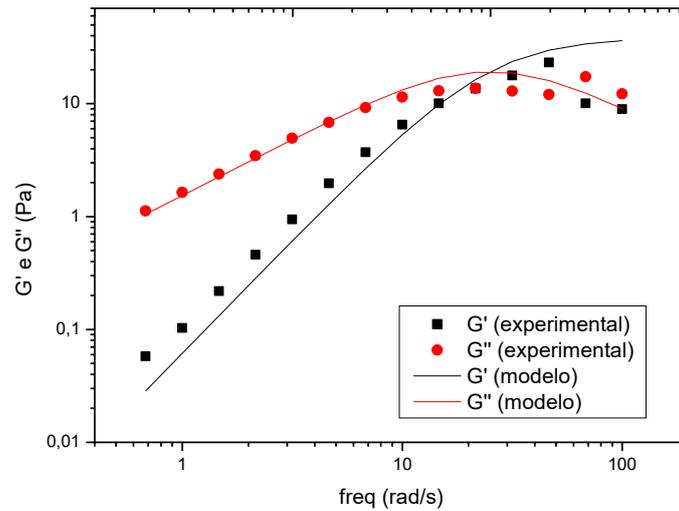


Figura 5.12 – Módulos dinâmicos em função da frequência de oscilação do sistema CTAB/NaB, equimolares a 100 mmol L^{-1} , a 25°C . Os pontos representam os valores experimentais e as linhas representam o ajuste pelo modelo de Maxwell.

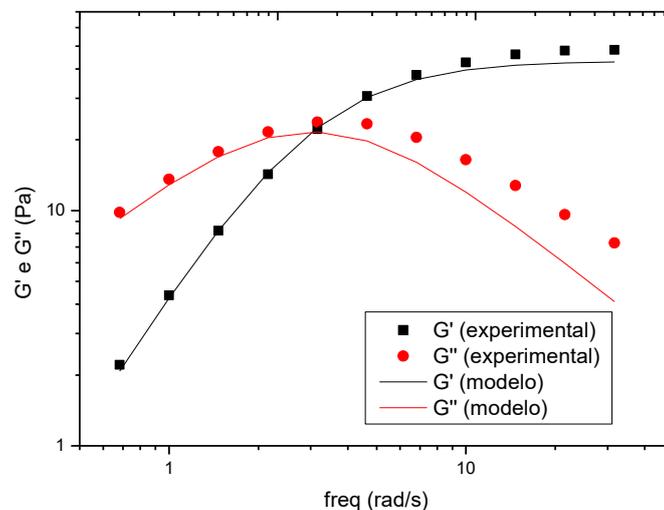


Figura 5.13 – Módulos dinâmicos em função da frequência de oscilação do sistema CTAB/NaBS, equimolares a 100 mmol L^{-1} , a 25°C . Os pontos representam os valores experimentais e as linhas representam o ajuste pelo modelo de Maxwell.

O ajuste do modelo de Maxwell aos dados experimentais, demonstrado nas Figuras 5.10 – 5.13, indica que os sistemas formados têm comportamento reológico típico de micelas gigantes, com um único tempo de relaxação na região III, quando as micelas estão ramificadas. Deve-se salientar que a qualidade do ajuste foi melhor em alguns casos (CTAB/NaSal, CTAB/NaB CTAB/NaBS) do que no caso do CPyC/NaSal.

As demais combinações estudadas (CTAB/NaHBS, CPyC/NaHBS, CPyC/NaBS e CPyC/NaB) não levaram à formação de sistemas análogos aos estudados por *Rehage e Hoffmann*¹⁷ e, por não apresentarem a região de mínima viscosidade na condição de equimolaridade entre cossoluto e surfactante ou, como no caso CPyC/NaB, não formaram sistema viscoelástico, não devem apresentar um único de tempo de relaxação, não sendo possível aplicar o modelo de Maxwell. Os dados experimentais dos módulos G' e G'' para os sistemas que, a pesar de formarem micelas gigantes, não apresentaram a região de mínima viscosidade na Região III (CTAB/NaHBS, CPyC/NaHBS e CPyC/NaBS) estão apresentados na Figura 5.14, não sendo apresentadas as curvas do modelo de Maxwell para estes casos.

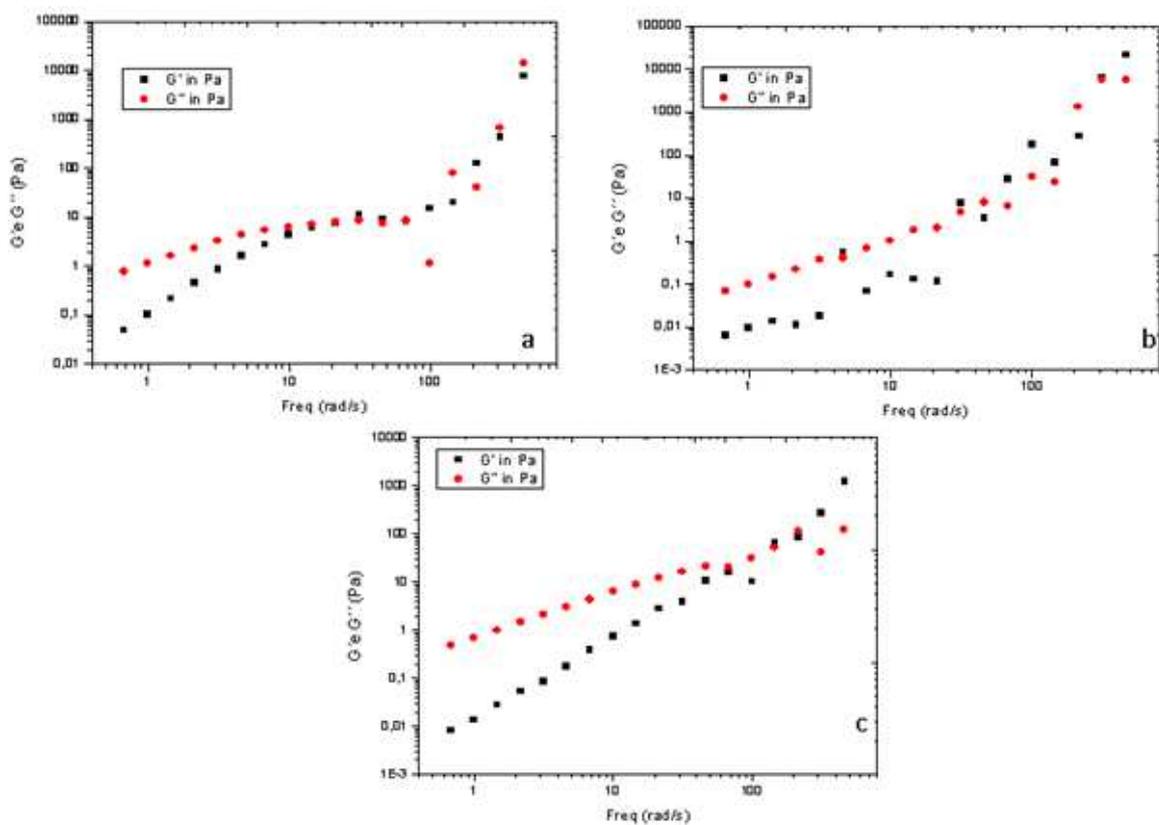


Figura 5.14 – Módulos dinâmicos em função da frequência de oscilação, equimolares a 100 mmol L^{-1} , a 25°C . (a) CTAB/NaHBS; (b) CPyC/NaHBS; (c) CPyC/NaBS

A falta de ajuste do modelo de Maxwell aos dados experimentais para os sistemas apresentados na Figura 5.14 deve estar relacionada ao fato de que a condição de dissipação cinética da tensão, isto é, caracterizada pelo domínio dos processos de quebra e recombinação, não é dominante. Neste caso, a formação das estruturas micelas ramificadas, características da região de neutralidade de carga superficial das micelas não foi atingida. Possivelmente, isto parece estar de acordo

com a menor incorporação do cossoluto no ambiente micelar, no qual, sua partição no meio aquoso é favorecida. Assim, no caso, por exemplo do NaHBS, na região em que se esperaria a equimolaridade entre cossoluto e surfactante, de fato, não há quantidade suficiente de cossoluto no ambiente micelar, para ambos os surfactantes avaliados, isto é, apesar de serem utilizadas quantidades equimolares entre cossoluto e surfactante na preparação desses sistemas, devido a maior afinidade do cossoluto NaHBS em água, a razão molar entre cossoluto e surfactante no ambiente micelar é diferente de 1. É importante ressaltar que a falta de ajuste para estes sistemas foi verificada para os limites experimentais explorados neste trabalho, no entanto, é possível que estes sistemas apresentem um deslocamento nas curvas características de *Rehage e Hoffmann*¹⁷, sendo possível o ajuste do modelo de Maxwell aos dados que explorem uma região mais ampla da razão [cossoluto] / [surfactante].

6. CONCLUSÕES

Ao seguir o procedimento clássico usado por Rehage e Hoffmann para investigar o comportamento reológico de micelas gigantes, formadas pela combinação de uma concentração fixa de surfactante catiônico e variável de cossolutos aromáticos, foi possível explorar a influência da estrutura molecular dos dois componentes micelares. Foi possível observar que a planaridade dos cossolutos, induzida pela presença da hidroxila vicinal ao grupo aniônico, é importante para a formação de micelas gigantes, uma vez que cossolutos planares apresentam menor impedimento estérico e, assim, se acomodam com maior facilidade nas interfaces de surfactantes, com o anel hidrofóbico inserido na micela. Este efeito pode ser observado na comparação dos resultados observados entre o NaSal e NaB.

Possivelmente a polarizabilidade dos cossolutos também está relacionada com a habilidade destes em se inserirem nas interfaces dos surfactantes e com a eficiência na alteração do CPP, sendo que os cossolutos com maior polarizabilidade são mais efetivos para formação e crescimento de micelas gigantes, como apresentado na comparação entre NaB e NaBS. Outro fator relevante se relaciona com a afinidade do cossoluto pela fase aquosa. É esperado que cossolutos com maior afinidade pela fase aquosa resultem em sistemas com menores viscoelasticidades (quando combinados com os surfactantes), com um deslocamento nas curvas reológicas para regiões com maiores razões molares entre cossoluto e surfactante. Este caso foi observado ao analisar o NaHBS, em que se esperava a formação de sistemas muito viscoelásticos, uma vez que podem formar sistemas planares pela ligação de hidrogênio intramolecular, no entanto, como demonstrado, levou à formação de sistemas de baixas viscoelasticidades. Portanto, conclui-se que os resultados reológicos não podem ser explicados tendo-se como base um único aspecto relacionado com as características da molécula do cossoluto.

Os sistemas formados com o surfactante CTAB apresentaram viscosidades no repouso maiores em comparação aos sistemas formados com o surfactante CPyC, possivelmente como consequência da menor área efetiva e maior flexibilidade da cabeça polar do CTAB em relação ao CPyC.

Finalmente, a formação de micelas gigantes pôde ser avaliada pela viscoelasticidade dos sistemas formados, através de medidas reológicas que, em geral, seguiram o modelo de Maxwell na condição de equimolaridade entre surfactante e cossoluto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Holmberg, K.; Jonsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, 2nd.; John Wiley & Sons, LTD: New York, 2002.
- (2) Evans, D. F.; Wennerstrom, H. *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*, 2nd.; Wiley-VCH: New York, 1999.
- (3) Rosen, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3rd. Editi.; JOHN WILEY & SONS, INC: New York, 2004.
- (4) Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces, with Applications to Colloid and Biological Systems*, 2nd. Editi.; Academic Press: London, 1985.
- (5) Goodwin, J. W. Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction. *Colloids Interfaces with Surfactants Polym. – An Introd.* **2004**, 7, i–ix.
- (6) Zana, R.; Kaler, E. W. *Giant Micelles : Properties and Applications*; Zana, R., Kaler, E. W., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2007.
- (7) Sabadini, E.; Clinckspoor, K. J. New Insights into the Formation of Wormlike Micelles: Kinetics and Thermodynamics. In *Wormlike Micelles : Advances in Systems, Characterisation and Applications*; Dreiss, C. A., Feng, Y., Eds.; Royal Society of Chemistry: London, 2017; p 428.
- (8) May, S.; Bohbot, Y.; Ben-shaul, A. Molecular Theory of Bending Elasticity and Branching of Cylindrical Micelles. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101 (43), 8648–8657.
- (9) Dreiss, C. A. Wormlike Micelles: Where Do We Stand? Recent Developments, Linear Rheology and Scattering Techniques. *Soft Matter* **2007**, 3 (8), 956.
- (10) Clinckspoor, K. J. O Papel Estrutural de Cossolutos Derivados de Cinamato Para a Formação de Micelas Gigantes de Surfactantes Catiônicos, Unicamp, 2015.
- (11) May, S.; Ben-Shaul, A. Molecular Theory of the Sphere-to-Rod Transition and the Second CMC in Aqueous Micellar Solutions. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105 (3), 630–640.
- (12) Ito, T. Micelas Gigantes: O Processo de Formação E a Influência Da Estrutura Molecular Dos Co-Solutos, Unicamp, 2015.
- (13) Hodgdon, T. K.; Kaler, E. W. Hydrotropic Solutions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2007**, 12 (3), 121–128.
- (14) Destefani, T. A. Estabilidade Coloidal de Nanopartículas de Oxihidróxido de Ferro(III) Em Soluções de Micelas Gigantes, UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas, 2017.
- (15) Ito, T. H.; Rodrigues, R. K.; Loh, W.; Sabadini, E. Calorimetric and Light Scattering Investigations of the Transition from Spherical to Wormlike Micelles of C14TAB Triggered by Salicylate. *Langmuir* **2015**, 31, 6020–6026.
- (16) Ito, T. H.; Miranda, P. C. M. L.; Morgon, N. H.; Heerdt, G.; Dreiss, C. A.; Sabadini, E. Molecular Variations in Aromatic Cosolutes: Critical Role in the Rheology of Cationic Wormlike Micelles. *Langmuir* **2014**, 30 (39), 11535–11542.
- (17) Rehage, H.; Hoffmann, H. Rheological Properties of Viscoelastic Surfactant Systems. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92 (16), 4712–4719.
- (18) Goodwin, J. W.; Hughes, R. W. *Rheology for Chemist an Introduction*; 2008.
- (19) Shaw, D. J. *Introduction to Colloid & Surface Chemistry*, 4th. Editi.; Elsevier Science Ltd.: Oxford, 1992.

- (20) Cates, M. E.; Candau, S. J. Statics and Dynamics of Worm-like Surfactant Micelles. *J. Phys. Condens. Matter* **1990**, *2*, 6869–6892.
- (21) Ezrahi, S.; Tuval, E.; Aserin, A. Properties, Main Applications and Perspectives of Worm Micelles. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2006, pp 77–102.
- (22) Shikata, T.; Hirata, H.; Kotaka, T. Micelle Formation of Detergent Molecules in Aqueous Media: Viscoelastic Properties of Aqueous Cetyltrimethylammonium Bromide Solutions. *Langmuir* **1987**, *3* (6), 1081–1086.
- (23) Clinckspoor, K. J.; Ito, T. H.; Sabadini, E. A Rehage-Hoffmann Rheological Approach to Worm-like Micelles of C16TAB and Ortho-Hydroxycinnamate. *Colloid Polym. Sci.* **2015**, *293* (11), 3267–3273.
- (24) Hoffmann, H.; Abdel-Rahem, R. Influence of Co-Solvent on the Rheological Behavior of Aqueous Viscoelastic Surfactant Solutions. *Colloid Polym. Sci.* **2010**, *288* (6), 603–612.
- (25) Olsson, U.; Söderman, O.; Guering, P. Characterization of Micellar Aggregates in Viscoelastic Surfactant Solutions. A Nuclear Magnetic Resonance and Light Scattering Study. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90* (1), 5223–5232.
- (26) Lutz-Bueno, V.; Pasquino, R.; Liebi, M.; Kohlbrecher, J.; Fischer, P. Viscoelasticity Enhancement of Surfactant Solutions Depends on Molecular Conformation: Influence of Surfactant Headgroup Structure and Its Counterion. *Langmuir* **2016**, *32* (17), 4239–4250.
- (27) Mukhim, T.; Dey, J.; Das, S.; Ismail, K. Aggregation and Adsorption Behavior of Cetylpyridinium Chloride in Aqueous Sodium Salicylate and Sodium Benzoate Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *350* (2), 511–515.
- (28) Chemicalize – National Chemical Database Service – Royal Society of Chemistry <https://chemicalize.com> (accessed Feb 19, 2017).