



DARLENE LUZIA FELIX STRAUSS

**EFEITO DO CISALHAMENTO EM SOLUÇÕES DE MICELAS GIGANTES**

**CAMPINAS**

**2013**





**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**DARLENE LUZIA FELIX STRAUSS**

**EFEITO DO CISALHAMENTO EM SOLUÇÕES DE MICELAS GIGANTES**

**ORIENTADOR: PROF. DR. EDVALDO SABADINI**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO INSTITUTO  
DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
MESTRA EM QUÍMICA NA ÁREA DE FÍSICO-QUÍMICA.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA POR  
DARLENE LUZIA FELIX STRAUSS, E ORIENTADA PELO PROF.DR. EDVALDO SABADINI.**

---

**Assinatura do Orientador**

**CAMPINAS**

**2013**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR DANIELLE DANTAS DE SOUSA -  
CRB8/6490 - BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

St82e	<p>Strauss, Darlene Luzia Felix (1984-). Efeito do cisalhamento em soluções de micelas gigantes / Darlene Luzia Felix Strauss. – Campinas, SP: [s.n.], 2013.</p> <p>Orientador: Sabadini Edvaldo.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Reologia. 2. Redução do atrito hidrodinâmico. 3. Estruturas induzidas por cisalhamento. I. Sabadini, Edvaldo. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	--

Informações para Biblioteca Digital

**Título em inglês:** Shear effects in worm-like micelles solutions

**Palavras-chave em inglês:**

Rheology  
Hydrodynamic drag reduction  
Shear-induced structure

**Área de concentração:** Físico-Química

**Titulação:** Mestra em Química na área de Físico-Química

**Banca examinadora:**

Edvaldo Sabadini [Orientador]  
Hamilton Brandão Varela de Albuquerque  
Marcos Akira d'Ávila

**Data de defesa:** 05/06/2013

**Programa de pós-graduação:** Química

"Olho nenhum viu, ouvido nenhum ouviu, mente nenhuma imaginou o que Deus preparou para aqueles que o amam."

I Coríntios 2:9

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus por seu amor, sua fidelidade e seu cuidado todos os dias da minha vida.

Ao meu marido, Mathias, por seu amor e apoio incondicional em todos os momentos.

Aos meus pais que sempre me incentivaram, mesmo eles não tendo a chance de chegar aonde seus filhos um dia chegaram e ainda irão alcançar.

Aos meus irmãos, cunhadas e sobrinhos pelos momentos de alegria e descontração e pelos pequenos gestos de carinho e amor.

Ao Prof. Edvaldo Sabadini que me encorajou durante todo o projeto, pelas discussões sempre muito proveitosas onde pude adquirir um pouquinho mais de conhecimento sobre o mundo da reologia.

Aos meus gestores da Rhodia, Léo Santos, Cristina Schuch e Ronaldo do Nascimento que me apoiaram e incentivaram não somente para iniciar esta etapa de minha vida, mas também durante todo o processo de desenvolvimento desse projeto de Mestrado.

Aos colegas de laboratório pelos momentos de descontração e discussões sobre meu projeto, suas contribuições foram muito valiosas.

Ao Instituto de Química responsável pela minha formação como química e que permitiu o desenvolvimento deste projeto.

Aos meus amigos, em especial aqueles que também são químicos, pelo apoio e incentivo durante esse projeto.

# CURRICULUM VITAE

## Dados Pessoais

Nome: Darlene Luzia Felix Strauss

Filiação: Francisco Gomes Felix e Djanira Bernardes Felix

Data de nascimento: 21/11/1984

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Mogi Guaçu/SP

## Formação

- **Mestrado em Química**  
Março/2011 a Junho/2013  
Área: Físico-Química  
Universidade Estadual de Campinas
- **Bacharelado em Química - Modalidade Tecnológica**  
Março/2005 a Dezembro/2009  
Universidade Estadual de Campinas
- **Técnico em Química**  
Fevereiro/2003 a Junho/2004  
Colégio Seletivo II

## Histórico Profissional

- **Pesquisadora**  
Janeiro/2013 a Atual  
Laboratório de Desenvolvimento e Aplicações de Solventes  
Rhodia Poliamida e Especialidades Ltda.

- **Assistente de Pesquisa e Desenvolvimento Pleno**  
Fevereiro/2011 a Dezembro/2012  
Laboratório de Desenvolvimento e Aplicações de Solventes  
Rhodia Poliamida e Especialidades Ltda.
- **Assistente de Pesquisa e Desenvolvimento**  
Janeiro/2010 a Janeiro/2011  
Laboratório de Físico-Química  
Rhodia Poliamida e Especialidades Ltda.
- **Estagiária de Pesquisa e Desenvolvimento**  
Janeiro/2009 a Dezembro/2009  
Laboratório de Físico-Química  
Rhodia Poliamida e Especialidades Ltda.
- **Auxiliar de Laboratório**  
Agosto/2004 a Abril/2005  
Laboratório de Desenvolvimento de Corantes  
ICRA Produtos para Cerâmica Ltda.
- **Estagiária técnica em química**  
Setembro/2003 a Abril/2004  
Laboratório Central – Controle Analítico  
International Paper do Brasil Ltda.

### **Histórico Acadêmico**

- **Iniciação Científica**  
Setembro/2006 a Dezembro/2008  
Área: Química Inorgânica  
Universidade Estadual de Campinas



### **Artigos completos publicados em periódicos**

1. D. L. Felix, M. Strauss, L. Ducatti, H. O. Pastore. Influence of tetralkylammonium cations on the formation of silicoaluminophosphates CAL-2. ***Microporous and Mesoporous Materials*** 120 (2009) 187-194.
2. D. L. Felix, M. Strauss, H. O. Pastore. Tetralkylammonium bromide salts as directing agents for the CAL family molecular sieves. ***Studies in Surface Science and Catalysis*** 174 (2008), 181-184.

**Trabalhos (Resumo) Apresentados em Congressos Nacionais: 1**

**Trabalhos (Abstract) Apresentados em Congressos Internacionais: 1**

### **Outras considerações**

- **Prêmio Lavoisier/CRQ**  
Bacharelado em Química – Modalidade Tecnológica  
Março/2010
- **Prêmio Lavoisier/CRQ**  
Técnico em Química  
Julho/2004

## RESUMO

### EFEITO DO CISALHAMENTO EM SOLUÇÕES DE MICELAS GIGANTES

É conhecido que surfactantes agregam-se através de interações hidrofóbicas, formando espontaneamente estruturas supramoleculares em solução aquosa. A formação destas macroestruturas pode alterar significativamente a viscoelasticidade da solução. Essas estruturas diferem dos polímeros por serem sistemas que estão num processo constante de quebra e recombinação numa escala finita de tempo que é dependente das propriedades físico-químicas dos sistemas. Foram estudados os efeitos do cisalhamento intenso de soluções aquosas de micelas gigantes formadas pela combinação de CTAB com salicilato de sódio em diferentes concentrações do co-soluto (NaSal). Os experimentos foram realizados em um reômetro, sendo que a estabilidade térmica das micelas gigantes foi avaliada usando a propriedade deste sistema supramolecular em produzir significativas reduções de atrito hidrodinâmico.

Três temperaturas características foram observadas,  $T_0$ ,  $T_1$  e  $T_2$ , que são atribuídas respectivamente à fusão de cadeias, ruptura dos pontos de fusão e quebra das micelas em menores fragmentos. A concentração de co-soluto afeta diretamente a estabilidade térmica das soluções, quanto maior a razão co-soluto/surfactante maior a temperatura de quebra das micelas ( $T_2$ ). Outro fator importante é a taxa de cisalhamento, pois até certo limite, quanto maior a taxa de cisalhamento maior a  $T_2$ .

Foi estudado também o comportamento de estruturas induzidas por cisalhamento (SIS), que é uma propriedade característica desses sistemas, utilizando o reômetro, em que se aplicou um cisalhamento intenso e depois se monitorou o comportamento de relaxação das estruturas formadas durante o cisalhamento. Para entender melhor este comportamento foi realizado um estudo cinético em função da temperatura para verificar a cinética de relaxação das mesmas às estruturas iniciais. A temperatura tem grande influência sobre a manutenção das estruturas induzidas por cisalhamento, pois quanto maior a temperatura aplicada ao sistema mais rápida é a volta à estrutura inicial. Assim, o Modelo de Arrhenius foi aplicado para determinar a energia de ativação de uma das etapas.

## ABSTRACT

### SHEAR EFFECTS IN WORM-LIKE MICELLES SOLUTIONS

It is known that surfactants spontaneously self-assemble through hydrophobic interactions in aqueous solutions generating supramolecular structures. The formation of these macrostructures can modify significantly the solution viscoelasticity. These structures differ from polymers because these systems are in a constant break and recombination process in a limited time scale dependent of its physical-chemistry properties. The effects of intense shear on aqueous solution of wormlike micelles formed by CTAB and sodium salicylate combination in different co-solute (NaSal) concentrations were studied. The experiments were performed in a rheometer, where the thermal stability of worm-like micelles was evaluated applying drag reduction studies that is a particular property of this supramolecular system.

Three characteristic temperatures are observed,  $T_0$ ,  $T_1$  e  $T_2$ , that correspond respectively to the chains fusion, break of fusion points and micelles break into minor fragments. The co-solute concentration directly affects the solutions thermal stability, as higher the co-solute/surfactant ratio as higher the micelles break temperature ( $T_2$ ). Other important factor is the shear rate, until certain limit, the higher the shear rates the higher  $T_2$ .

The behavior of shear induced structures (SIS), that is a characteristic property of these systems, was also studied using the rheometer where an intense shear was applied and then the relaxation behavior of the formed structures was monitored under shear. For better understanding of this behavior, a kinetic study as a function of the temperature was accomplished to verify the relaxation kinetics of the SIS to the initial structures. The temperature has a critical influence under the maintenance of shear induced structures, because the higher the temperature applied at the system the faster the return to the initial structures. Thus, Arrhenius model was applied to determine the activation energy from one of the steps.

## LISTA DE ABREVIATURAS

cmc	Concentração micelar crítica
CPP	Parâmetro crítico de empacotamento
CPyCl	Cloreto de cetilpiridíneo
CTA	Cetiltrimetilamônio
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
CTASal	Salicilato de cetiltrimetilamônio
DLS	Espalhamento de luz dinâmico
NaSal	Salicilato de sódio
NaSCN	Tiocianato de sódio
PAM	Poliacrilamida
PEO	Poli(óxido de etileno)
PIB	Poliisobutileno
PS	Poliestireno
Sal	Salicilato
SIS	Estruturas Induzidas por Cisalhamento
TTAA	Tris(2-hidroxietil) tallowalquil amônio

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\rho$	parâmetro de empacotamento
$v$	volume da cadeia hidrofóbica
$l_c$	comprimento crítico da cadeia hidrofóbica
$c$	concentração
$c^*$	concentração crítica de <i>overlap</i>
$\tau$	tensão de cisalhamento
$F$	força
$\gamma$	deformação
$\Delta x$	variação no eixo x
$G$	módulo de rigidez ou constante elástica
$\eta$	viscosidade do material
$v_y$	velocidade da lâmina
$\dot{\gamma}$	taxa de cisalhamento
$De$	número de Deborah
$\lambda$	tempo de relaxação característico
$t$	tempo de medida
$G_0$	componente elástico
$\omega$	frequência angular
$\delta$	fase
$G'$	módulo em fase, elástico ou de armazenamento
$G''$	módulo fora de fase, viscoso ou de perda
$G^*$	módulo complexo
$t_R$	tempo de relaxação do material ou quebra
$Re$	número de Reynolds
$\rho$	densidade do líquido
$v$	velocidade do escoamento
$D$	diâmetro do tubo
$L$	comprimento da cadeia ou micela gigante

$E$	energia para produzir cisão micelar
$k_B$	constante de Boltzmann
$T$	temperatura
$n_0$	número de moléculas de surfactante por unidade de comprimento da micela
$\zeta$	razão co-soluto/surfactante
$t_B$	tempo de recombinação
$\Delta T$	variação de temperatura
$\Omega$	rotação
$M$	torque
$M_{\max}$	torque máximo
$M_0$	torque inicial
$k$	constante de velocidade
$A$	fator pré-exponencial
$E_a$	energia de ativação
$R$	constante dos gases

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1.</b> Informações sobre as soluções de trabalho.....	32
<b>Tabela 4.1.</b> Temperaturas características em estado quiescente e sob cisalhamento .....	53
<b>Tabela 5.1.</b> Valores de tempo, etapa a e etapa b, obtidos a partir do ajuste exponencial de segunda ordem .....	59
<b>Tabela 5.2.</b> Valores das constantes de velocidade, $k_b$ , em função da temperatura.....	62

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Esquema para entender o parâmetro crítico de empacotamento – CPP (adaptado de <i>Progress in Polymer Science</i> , 2012, 37, 1130) .....	4
<b>Figura 1.2.</b> Esquema de uma micela gigante .....	5
<b>Figura 1.3.</b> Estruturas moleculares: <b>(a)</b> brometo de cetiltrimetilamônio e <b>(b)</b> salicilato de sódio .....	6
<b>Figura 1.4.</b> Esquema do aparato experimental utilizado por Hu et al. para obtenção de curvas de fluxo e imagens para experimentos que apresentavam o efeito de SIS (adaptado de <i>J. Rheol</i> , 1998, 42, 1185) .....	9
<b>Figura 1.5.</b> Viscosidade aparente do estado estacionário versus taxa de cisalhamento para dados obtidos com taxa de cisalhamento controlada (adaptado de <i>J. Rheol</i> , 1998, 42, 1185) .....	10
<b>Figura 2.1.</b> Representação da aplicação de uma tensão sobre um corpo e sua respectiva deformação: (1) corpo sólido deformado e (2) base do prato .....	12
<b>Figura 2.2.</b> Representação do fluxo entre duas placas paralelas: (1) líquido cisalhado, (2) placa em movimento em contato com o líquido e (3) placa estacionária.....	12
<b>Figura 2.3.</b> Fluxos produzidos em diferentes geometrias: <b>(a)</b> placas paralelas, <b>(b)</b> cilindro concêntricos e <b>(c)</b> capilares .....	13
<b>Figura 2.4.</b> Representação do comportamento reológico por elementos mecânicos. Comportamento ideal: <b>(a)</b> a mola Hookeana e <b>(b)</b> o amortecedor Newtoniano. Modelos viscoelásticos: <b>(c)</b> Modelo de Maxwell (elementos combinados em série) e <b>(d)</b> Modelo de Kelvin-Voigt (elementos combinados em paralelo) .....	15
<b>Figura 2.5.</b> Módulos $G'$ (símbolos fechados) e $G''$ (símbolos abertos) em função da frequência $w$ para sistemas formados por micelas gigantes de NaSal/CTAB. A linha é o ajuste de acordo com o modelo de Maxwell (figura adaptada dos resultados do doutorando Thiago Ito Heiji).....	19



<b>Figura 2.6.</b> Viscosidade no repouso $\eta(\infty,0)$ como função da concentração de NaSal para uma solução de $15 \text{ mmol.L}^{-1}$ de CPyCl a $T = 20^\circ\text{C}$ (adaptado de <i>J. Phys. Chem.</i> , 1988, 92, 4712).....	21
<b>Figura 2.7.</b> Gráfico do tipo Cole-Cole para de $G'$ e $G''$ para soluções CTAB/NaSal com concentrações distintas de surfactante e sal (adaptado <i>Langmuir</i> , 1987, 3, 1081).....	23
<b>Figura 2.8.</b> Arranjo linear, ramificado e saturado da rede de micelas gigantes (adaptado de <i>Colloids Surfaces A</i> , 2001, 183–185, 5).....	24
<b>Figura 2.9.</b> Dependência dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ) com a frequência para soluções de CTAB/NaSal com concentração fixa de surfatante e variação da razão co-soluto/surfatante (adaptado <i>Langmuir</i> , 1987, 3, 1081) .....	25
<b>Figura 2.10. (a)</b> Cella double-gap e <b>(b)</b> sua representação, na qual o fluido estudado preenche o espaço entre (R4-R3) e (R2-R1).....	29
<b>Figura 2.11.</b> Curvas de fluxo para a água e para uma solução diluída de micelas gigantes formadas por CTAB e salicilato (adaptado de <i>Langmuir</i> , 2008, 24, 13875) ...	29
<b>Figura 3.1.</b> Fotografias dos equipamentos utilizados nos experimentos de redução de atrito hidrodinâmico. <b>(a)</b> Reômetro Rheo Stress 1 e <b>(b)</b> Geometria DG43Ti.....	33
<b>Figura 4.1.</b> Curvas relativas ao torque aplicado nas soluções com $\xi = 0,60$ em função da temperatura, em diferentes rotações.....	36
<b>Figura 4.2.</b> Comportamento de $T_0$ , $T_1$ e $T_2$ em função da rotação para soluções em que $\xi = 0,60$ .....	37
<b>Figura 4.3.</b> Curvas relativas ao torque aplicado nas soluções com $\xi = 0,80$ em função da temperatura, em diferentes rotações.....	38
<b>Figura 4.4.</b> Comportamento de $T_0$ , $T_1$ e $T_2$ em função da rotação para soluções em que para soluções de $\xi = 0,80$ .....	39
<b>Figura 4.5.</b> Curvas relativas ao torque aplicado nas soluções com $\xi = 1,00$ em função da temperatura, em diferentes rotações.....	40
<b>Figura 4.6.</b> Comportamento de $T_0$ , $T_1$ e $T_2$ em função da rotação para soluções de $\xi = 1,0$ .....	41

<b>Figura 4.7.</b> Curvas relativas ao torque aplicado nas soluções com $\xi = 1,20$ em função da temperatura, em diferentes rotações.....	42
<b>Figura 4.8.</b> Comportamento de $T_0$ , $T_1$ e $T_2$ em função da rotação para soluções de $\xi = 1,2$ .....	43
<b>Figura 4.9.</b> Representação esquemática da curva de fluxo (torque em função da temperatura) para a água (azul) e para a solução de micelas gigantes, se: não aparecesse (preto) e aparecesse (vermelho) o novo processo entre $T_0$ e $T_1$ .....	44
<b>Figura 4.10.</b> Curvas de fluxo em função da temperatura para soluções de micelas gigantes com diferentes razões NaSal/CTAB para uma velocidade angular de 900 rpm.....	45
<b>Figura 4.11.</b> Comportamento de $T_0$ , $T_1$ e $T_2$ em função da razão de CTAB e salicilato .....	47
<b>Figura 4.12.</b> Comportamento de $\Delta T$ ( $T_1 - T_0$ ) em função da razão $\xi$ .....	48
<b>Figura 4.13.</b> Comportamento de $T_2$ em regime quiescente ( $\bullet$ ) e sob cisalhamento ( $\bullet$ ) em função da razão $\xi$ .....	50
<b>Figura 4.14.</b> Curva de fluxo ( $\Omega = 900$ rpm) em função da temperatura (em vermelho) e valores obtidos para o raio hidrodinâmico para micelas gigantes contendo 2 mmol.L <sup>-1</sup> de CTASal e NaSCN .....	52
<b>Figura 4.15.</b> Esquema mostrando os possíveis processos de mudanças nas estruturas das micelas, devido aos efeitos térmicos e mecânicos .....	53
<b>Figura 5.1.</b> Curva de torque em função do tempo com taxa de cisalhamento e temperatura constante .....	55
<b>Figura 5.2.</b> Curva de torque em função do tempo à temperatura e taxa de cisalhamento constante.....	56
<b>Figura 5.3.</b> Curvas de torque em função do tempo antes e após cisalhamento ( $\Omega = 900$ rpm) para diferentes temperaturas: <b>(a)</b> 20°C, <b>(b)</b> 25°C, <b>(c)</b> 30°C e <b>(d)</b> 35°C.....	58
<b>Figura 5.4.</b> Curva de torque normalizado em função do tempo de cisalhamento.....	59
<b>Figura 5.5.</b> Curva de torque normalizado em função do tempo.....	60

<b>Figura 5.6.</b> Ajustes exponenciais de segunda ordem para as curvas de torque normalizado para o processo de relaxação ocorrido a: 20°C <b>(a)</b> , 25°C <b>(b)</b> , 30°C <b>(c)</b> e 35°C <b>(d)</b> .....	61
<b>Figura 5.7.</b> Curva de $\ln k_b$ em função de $1/T$ para determinação da energia de ativação.....	63
<b>Figura 5.8.</b> Esquema de estruturação ao longo tempo após uma alta taxa de cisalhamento.....	64
<b>Figura A1.</b> Determinação das temperaturas $T_0$ , $T_1$ e $T_2$ para diferentes razões co-soluto/surfatcante na rotação de 900 rpm. <b>(a)</b> $\zeta = 0,60$ , <b>(b)</b> $\zeta = 0,80$ , <b>(c)</b> $\zeta = 1,00$ e <b>(d)</b> $\zeta = 1,20$ .....	71

# INDICE

<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1. Estado da arte.....	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Surfactantes em solução.....	2
1.4. Micelas Gigantes.....	4
<b>2. Reologia.....</b>	<b>11</b>
2.1. Fundamentos.....	11
2.2. Reologia em micelas gigantes.....	20
2.3. Redução de Atrito Hidrodinâmico.....	26
<b>3. Materiais e Métodos.....</b>	<b>32</b>
3.1. Materiais.....	32
3.2. Métodos.....	33
3.2.1. Reologia.....	33
3.2.1.1. Curvas de Torque em função da Temperatura.....	34
3.2.1.2. Avaliação de Metaestabilidade do Sistema.....	34
<b>4. Resultados.....</b>	<b>35</b>
4.1. Curvas de torque em função de temperatura.....	35
4.2. Efeito da taxa de cisalhamento e da proporção entre CTAB e salicilato.....	35
4.2. Efeito do cisalhamento (em rotação fixa, $\Omega = 900$ rpm) em diferentes razões de CTAB e salicilato.....	44
4.3. Efeito da Temperatura ( $\Omega = 900$ rpm).....	47
4.4. Estabilidade em fluxo x quiescente.....	49
<b>5. Metaestabilidade de estruturas induzidas por cisalhamento (SIS).....</b>	<b>54</b>
<b>6. Conclusões.....</b>	<b>65</b>
<b>7. Referência Bibliográfica.....</b>	<b>67</b>
<b>Apêndice.....</b>	<b>71</b>

# 1. Introdução

## 1.1. Estado da arte

O conhecimento das propriedades dos materiais sob fluxo é relevante em diversos ramos da ciência básica e das aplicações industriais<sup>[1]</sup>. São inúmeros os exemplos em que há necessidade de se conhecer como um determinado sistema irá se comportar ao sofrer cisalhamento, por exemplo, procurando correlações entre parâmetros macroscópico como a viscosidade, com interpretações microscópicas como interações solvente-soluto<sup>[2]</sup> e tamanho de agregados<sup>[3]</sup>. Em relação às interações, as características dipolares das substâncias determinam a maneira e a intensidade das mesmas. Para sistemas aquosos, um efeito de natureza entrópica, denominado efeito hidrofóbico exerce um papel central na interação da água com solutos de natureza apolar. Os surfactantes (tensoativos) são suscetíveis à influência do efeito hidrofóbico, uma vez que estes são compostos orgânicos, constituídos por moléculas anfifílicas contendo partes polares (cabeça) e apolares (cauda), com propriedades de atividade superficial, resultado da adsorção destes compostos na superfície água-ar ou na interface entre água e outro líquido imiscível.

Surfactantes em solução espontaneamente formam agregados supramoleculares, micelas, acima da concentração micelar crítica (cmc) e a morfologia micelar tem uma grande variedade de formas e tamanhos<sup>[5]</sup>. Este fenômeno ocorre para minimizar a interação entre a parte hidrofóbica das moléculas de surfactante com as moléculas de água. Em soluções com baixa concentração de surfactantes e ausência de outros co-solutos deve-se observar estruturas de forma aproximadamente esféricas. Todavia, mudanças na concentração de surfactante, força iônica, ou adição de alguns tipos de co-solutos podem induzir um crescimento uniaxial na direção da formação de micelas cilíndricas longas e flexíveis usualmente denominadas de micelas gigantes<sup>[6]</sup>. Este sistema micelar apresenta comportamento reológico análogo às soluções de polímeros flexíveis. No entanto, a estrutura das micelas gigantes é mantida por um delicado balanço de interações moleculares transientes onde as micelas estão continuamente quebrando e se recombinando dentro de uma escala finita de tempo<sup>[7]</sup>. Esta propriedade de quebra e recombinação das micelas gigantes gera interesse no

estudo do fenômeno de redução de atrito hidrodinâmico sob cisalhamento em regime turbulento. De forma resumida, pode-se dizer que a redução de atrito hidrodinâmico está relacionada com a menor energia gasta para bombear (em regime turbulento) determinada solução contendo um agente redutor de atrito, em relação ao solvente puro. Os agentes redutores de atrito hidrodinâmico são geralmente macromoléculas. No entanto, ao contrário dos sistemas poliméricos que podem sofrer intensa degradação mecânica sob fluxo turbulento, e, portanto perdem a capacidade de reduzir o atrito hidrodinâmico<sup>[8]</sup>, as micelas gigantes são imunes à degradação mecânica, uma vez que as ligações das cadeias são não-covalente e se restituem espontaneamente. O cisalhamento pode, no entanto, induzir a formação de novas estruturas, isto é, novas configurações das cadeias das micelas gigantes.

## **1.2. Objetivos**

O principal objetivo deste trabalho foi realizar um estudo aprofundado sobre os efeitos térmico e de cisalhamento sobre micelas gigantes formadas por brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e salicilato de sódio (NaSal). Para isto, foi desenvolvido um estudo sistemático que permite entender melhor a complexa curva de fluxo deste sistema, ou seja, o comportamento de redução de atrito hidrodinâmico deste sistema sob condições controladas.

## **1.3. Surfactantes em solução**

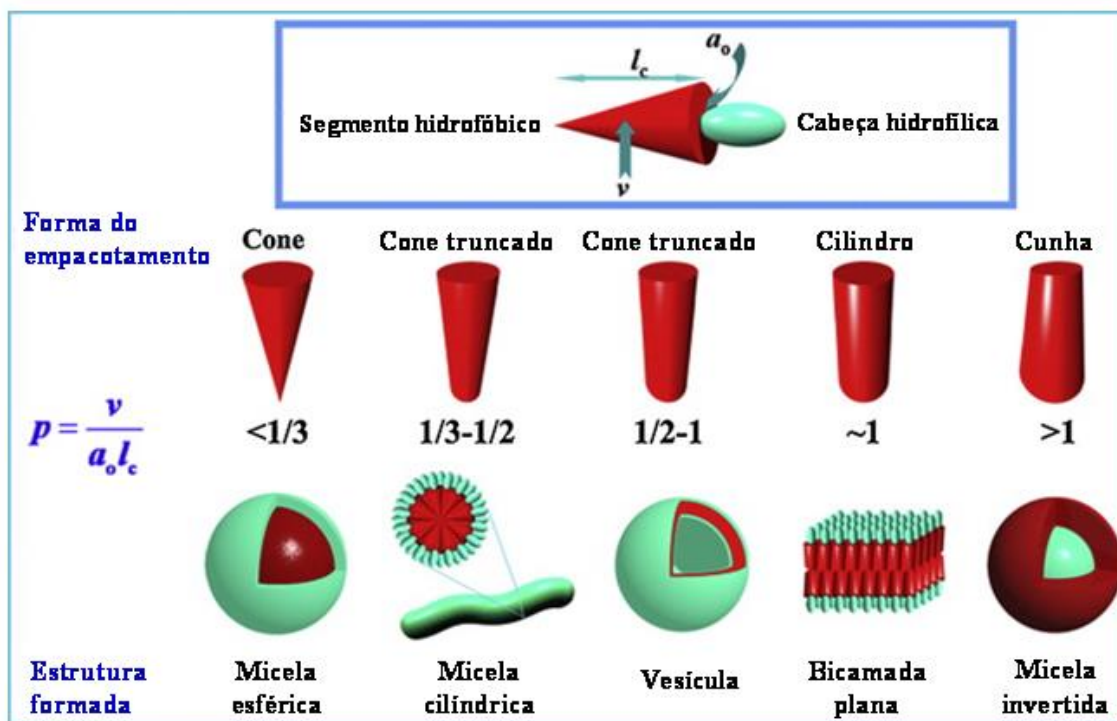
As propriedades de sistemas em fase condensada são fundamentalmente descritos pelas interações de Van de Waals.

Em geral, espécies com polaridades similares interagem bem, de forma que a energia livre de Gibbs de mistura é negativa em relação à energia livre dos componentes que forma a mistura quando puros. Neste caso, a mistura forma um sistema homogêneo quando em equilíbrio. Por outro lado, substâncias formadas por moléculas com características dipolares diferentes podem resultar na separação de fases, que corresponderia ao estado com menor energia livre (em relação ao estado fictício que representaria os componentes molecularmente misturados).

Particularmente em água, um efeito de natureza entrópica, o efeito hidrofóbico, contribui de forma marcante para a separação de fases. As moléculas de surfactantes, de forma geral, apresentam duas regiões de natureza distintas; uma polar e outra apolar.

A parte apolar (hidrofóbica), em geral cadeias hidrocarbônicas, tem pouca afinidade pela água e a parte polar (hidrofílica), pode ser iônica ou não iônica, tem grande afinidade pela água. Em concentrações abaixo da concentração micelar crítica (cmc) essas moléculas têm a tendência de adsorverem-se nas superfícies e interfaces para promover a diminuição na energia livre do sistema, uma vez que a tensão superficial (ou o trabalho isotérmico requerido para expandir a interface) é reduzida<sup>[9]</sup>. É conhecido que moléculas de surfactante em meio aquoso formam micelas a partir da concentração micelar crítica (cmc), a formação destes agregados vem acompanhada por mudanças em várias propriedades físicas<sup>[10]</sup>. Em concentrações acima da cmc, as moléculas se agregam espontaneamente levando à formação de uma variedade de estruturas em fases ordenadas ou desordenadas dependendo das condições físico-químicas dos sistemas<sup>[11]</sup>.

O modelo de empacotamento de moléculas anfifílicas desenvolvido por Israelachvili, Mitchell e Ninham baseado em considerações geométricas<sup>[6]</sup>, tem sido amplamente aplicado como uma aproximação para prever a morfologia desses agregados em solução. O parâmetro crítico de empacotamento (CPP), também conhecido como *shape factor* (fator de forma), determina o empacotamento molecular. A forma desses agregados é definida pela relação entre a área da cabeça polar e da cauda. De acordo com esta teoria, a estrutura final dos agregados é determinada pela magnitude de  $p$ , onde  $v$  e  $l_c$  são o volume e o comprimento crítico da cadeia hidrofóbica, respectivamente, enquanto  $a_o$  é área de superfície por molécula na interface, como apresentado na Figura 1.1<sup>[12]</sup>.



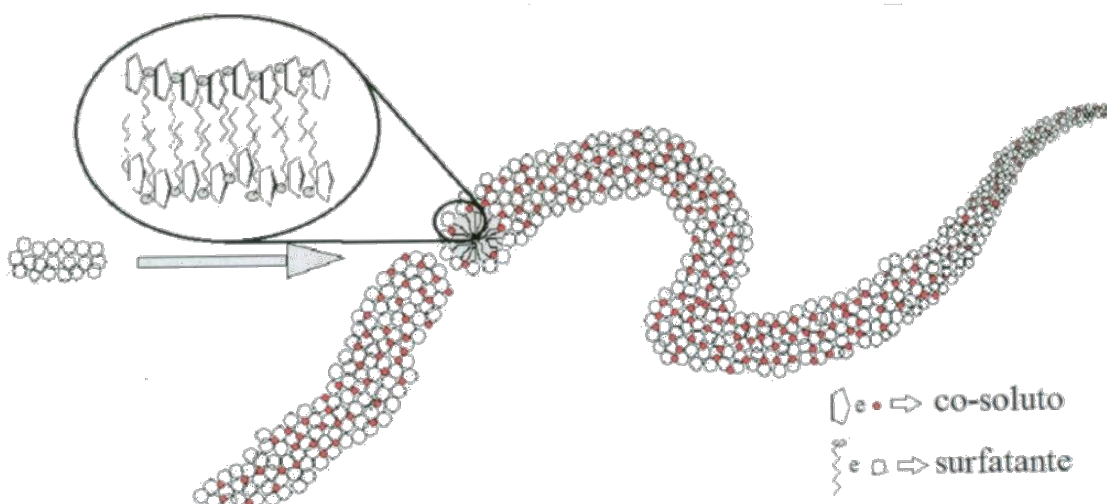
**Figura 1.1.** Esquema para entender o parâmetro crítico de empacotamento – CPP (adaptado de *Progress in Polymer Science*, 2012, 37, 1130).

#### 1.4. Micelas Gigantes

Micelas gigantes são agregados longos e semiflexíveis que resultam de uma auto-organização de moléculas de surfactante em soluções aquosas<sup>[13]</sup>. Estas micelas alongadas (*worm-like micelles*) podem apresentar arranjos espaciais da ordem de centenas de nanômetros<sup>[14]</sup> e a flexibilidade da cadeia formada determina sua conformação. No contexto geral de fluidos complexos, as micelas gigantes receberam uma considerável atenção na década de 90, tanto do ponto de vista de modelos como experimental<sup>[15-21]</sup>. Uma das razões para este interesse é devido às suas notáveis propriedades reológicas. Quando essas micelas crescem e se tornam longas o suficiente, estes agregados tornam-se parecidos com sistemas poliméricos, e, assim como os polímeros, as micelas gigantes podem sofrer emaranhamento.<sup>[13]</sup> A formação destes agregados quando envolvem surfactantes iônicos pode ocorrer pela adição de sais inorgânicos, que diminuem a repulsão entre as cabeças iônicas dos surfactantes alterando o CPP. Geralmente a formação das longas micelas exigirá, nestes casos



sistemas de elevada força iônica. No entanto, a formação das micelas gigantes (principalmente no caso de surfactantes catiônicos) ocorre de forma muito mais intensa, se certos sais orgânicos são adicionados. Neste caso, as micelas gigantes são formadas em concentrações muito menores<sup>[17,22]</sup>. Os co-solutos, ânions orgânicos, se posicionam entre as cabeças carregadas dos surfactantes, com a inserção da parte apolar no interior da micela. Com isto, ocorre uma variação no CPP, levando à formação dos longos agregados, como representado na Figura 1.2<sup>[14,23-26]</sup>.

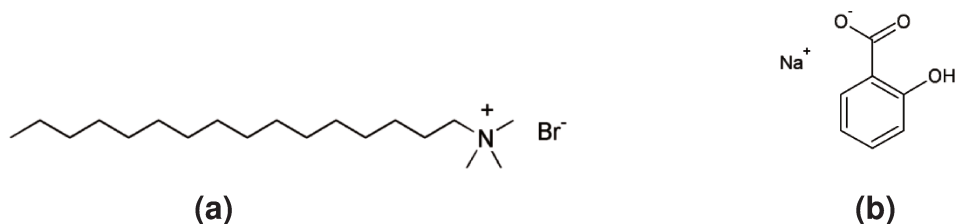


**Figura 1.2.** Esquema de uma micela gigante.

Em princípio, a ideia do parâmetro crítico de empacotamento parece fazer sentido também quando aplicado às micelas gigantes, no entanto, ainda não se sabe muito bem o diferencial entre estas e os bastões, uma vez que o parâmetro de agregação crítica (CPP) é similar para ambos. Os fatores para explicar essa diferença ainda não são bem compreendidos, mas provavelmente relacionam-se com a diferença de energia entre o meio do agregado e suas pontas. Assim, a energia das pontas (curvas) é muito grande, de forma que, do ponto de vista termodinâmico, é favorável o crescimento micelar.<sup>[27]</sup>

Um dos sistemas de micelas gigantes mais estudados é baseado no surfactante catiônico cetiltrimetilamônio (CTA) e no ânion salicilato (Sal), cujas estruturas moleculares estão apresentadas na Figura 1.3. O crescimento das micelas ocorre

devido à inserção espontânea de Sal entre as moléculas de CTA, com a parte menos polar da molécula direcionada para o interior da micela e a parte mais polar posicionada na interface<sup>[28]</sup>. A maioria dos estudos envolve concentrações de CTA-Sal acima de 50 mM para as quais o efeito Toms (descrito no item 2.3) é bastante pronunciado. Poucos artigos são dedicados ao estudo da formação, crescimento, e estabilidade deste sistema em soluções diluídas.



**Figura 1.3.** Estruturas moleculares: **(a)** brometo de cetiltrimetilamônio e **(b)** salicilato de sódio.

O comportamento destas espécies em solução assemelha-se, de certo modo, aos polímeros enovelados em solução que alteram a viscosidade do meio dependendo da concentração. Podem gerar sistemas viscoelásticos em regimes diluídos, nos quais  $c \ll c^*$ , onde  $c^*$  é a concentração na qual os novos macromoleculares começam a se tocar (início do regime semi-diluído). A partir de  $c = c^*$  formam-se géis, nos quais as cadeias estão entrelaçadas e podem até mesmo formar redes tridimensionais<sup>[1,14]</sup>. Quando em fluxo, as macroestruturas conseguem armazenar parte da energia imposta, se arranjando de uma maneira mais energética que seu estado fundamental<sup>[29]</sup>. Ao relaxar, o sistema tende a recuperar em parte seu estado inicial, porém, com alguma perda inevitável de energia. Em regime turbulento, as micelas gigantes possuem a capacidade de reduzir o atrito hidrodinâmico, assim como alguns polímeros.

Reologicamente, estes tipos de características são interessantes, pois alteram consideravelmente as propriedades do material em fluxo. No entanto, polímeros e micelas gigantes apresentam uma notável diferença. Micelas gigantes são estruturas supramoleculares, mantidas através de interações intermoleculares, e não por ligações químicas, como no caso dos polímeros<sup>[14,30]</sup>. Esta característica gera sistemas transientes, que trazem um grande impacto sob o ponto de vista fundamental e de

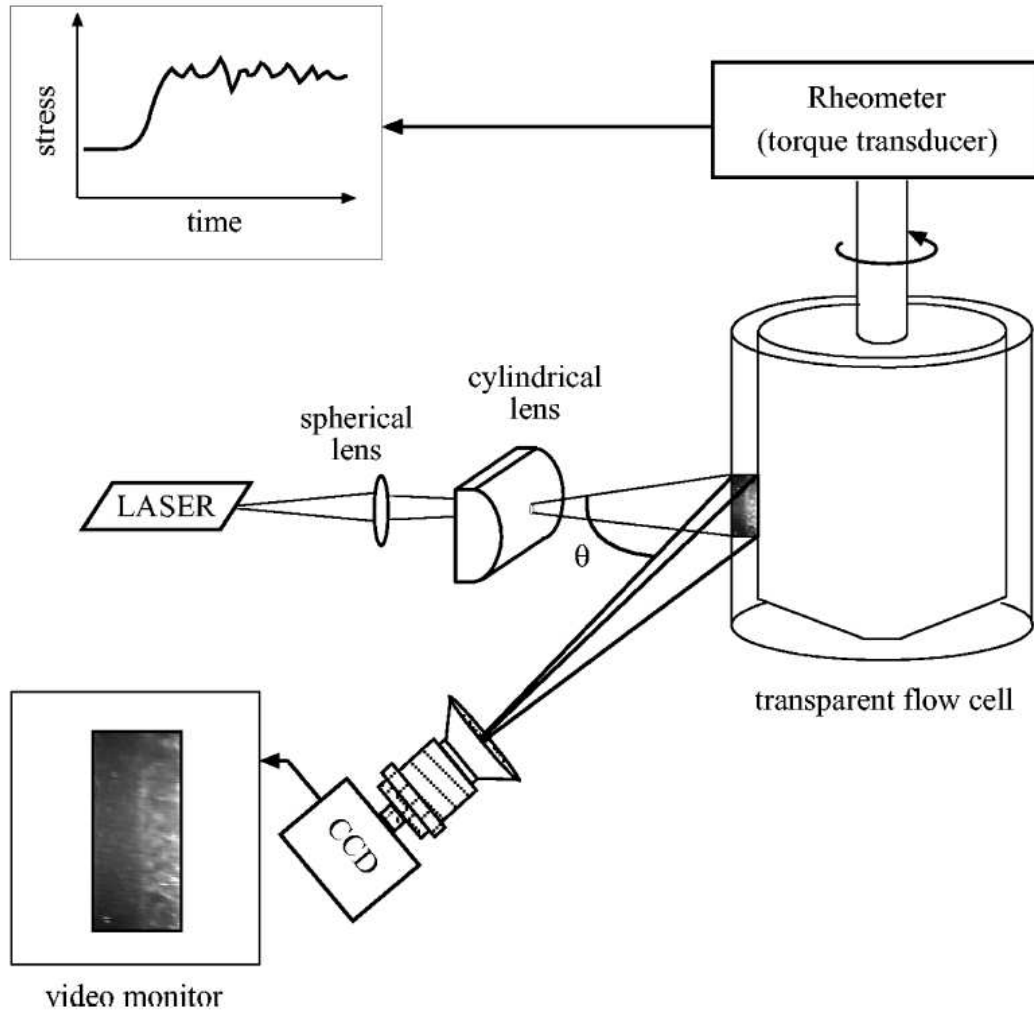
aplicação. Este tipo de sistema apresenta uma natureza dinâmica intrínseca (transiente), ou seja, está em constante quebra e recombinação, de forma que perante o fluxo intenso, as estruturas não sofrem degradação mecânica decorrente de quebras de ligações químicas como ocorre em soluções poliméricas<sup>[24]</sup>. Ainda que as micelas gigantes sofram algum tipo de modificação devido ao fluxo, seu estado termodinamicamente mais favorável a uma determinada temperatura ainda é o agregado e, portanto, elas se reconstituem.

Rehage e Hoffmann<sup>[31-33]</sup> demonstraram que certas estruturas supramoleculares podem ser formadas quando submetidas a cisalhamento, quando a taxa de cisalhamento excede um valor limite bem definido. A taxa de cisalhamento crítica depende muito de condições específicas do sistema surfactante como temperatura, concentração ou força iônica das soluções. A formação destas estruturas supramoleculares pode já ocorrer em regime laminar, mas às vezes é somente observada para altas velocidades, quando começa a surgir o regime turbulento<sup>[31,33]</sup>. Este fenômeno é conhecido como estruturas induzidas por cisalhamento (SIS), mas está limitado a faixas bem definidas de taxa de cisalhamento<sup>[31,34]</sup>. Em valores muito altos de gradiente de velocidade, as estruturas supramoleculares não são tão estáveis e como isso, a população destas estruturas induzidas por fluxo começa a diminuir<sup>[31,34]</sup>. A formação e destruição de estruturas induzidas por cisalhamento pode ser facilmente observada medindo-se propriedades reológicas e ópticas durante o fluxo. Quando o fluxo turbulento é interrompido, as estruturas induzidas por cisalhamento decaem e as soluções relaxam até atingir o estado original. As transições de fase induzidas por fluxo podem ser completamente revertidas<sup>[33]</sup>.

O fenômeno de SIS está intrinsecamente ligado à viscoelasticidade do sistema. A viscoelasticidade de fases induzidas por cisalhamento para uma série de sistemas surfactante/co-soluto, foi observada em experimentos onde o fluxo era interrompido e comparado com a viscoelasticidade do mesmo sistema em condições quiescentes<sup>[35-37]</sup>. Segundo a definição de viscoelasticidade<sup>[38]</sup>, o longo período de tempo observado em experimentos que demonstram o efeito de SIS pode ser atribuído ao relaxamento intrínseco do estado induzido por cisalhamento. Baseado nesta definição, o número de Weissenberg (produto da taxa de cisalhamento e tempo de relaxação) para este fluido

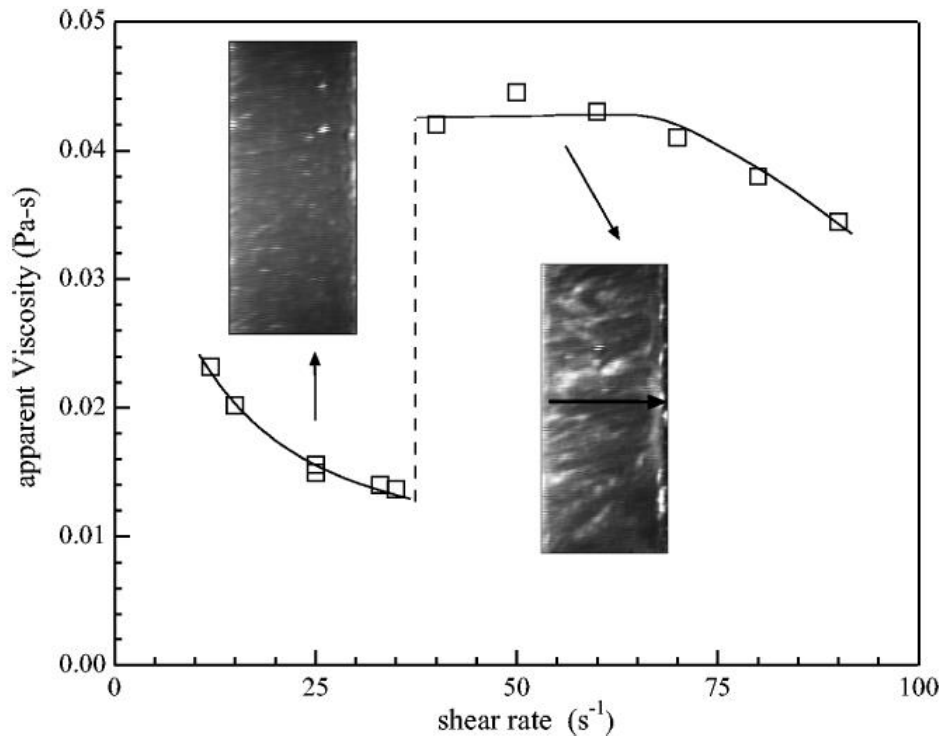
micelar pode ser estimado. Para altos valores do número de Weissenberg, as soluções cisalhadas podem sofrer instabilidades elásticas, que podem gerar fluidos mais complexos que se alongam na direção dos vórtices<sup>[46]</sup>.

Hu et. al<sup>[39]</sup> comprovaram através de experimentos que mediam simultaneamente propriedades reológicas e ópticas do sistema, que o fenômeno de SIS ocorre quando as micelas estão fortemente alinhadas com o fluxo, ou quando o fluxo torna-se heterogêneo<sup>[40-42]</sup> ou turbulento em um regime pseudoplástico<sup>[41,43]</sup>. O sistema estudado por Hu, Boltenhagen e Pine<sup>[44]</sup> contempla o surfactante acetato de tris(2-hidroxietil) tallowalquil amônio (TTAA) e o co-soluto salicilato de sódio (NaSal) em uma proporção equimolar de 7,5 mM. Os experimentos foram realizados em um sistema como o apresentado na Figura 1.4, onde a cela Couette do reômetro é feita de material transparente que permite a passagem de luz emitida por um laser. A luz incidente é aproximadamente perpendicular à direção do fluxo e a luz espalhada, aproximadamente 90° da luz incidida, é coletada por uma câmera CCD.



**Figura 1.4.** Esquema do aparato experimental utilizado por Hu et al. para obtenção de curvas de fluxo e imagens para experimentos que apresentavam o efeito de SIS (adaptado de *J. Rheol*, 1998, 42, 1185).

Na Figura 1.5 está apresentado um resultado experimental onde ocorre SIS para o sistema estudado por Hu et al.<sup>[44]</sup>. É possível observar um comportamento reológico no estado estacionário, onde não há pontos brilhantes na imagem e após um taxa de cisalhamento crítica,  $\sim 37 \text{ s}^{-1}$ , observa-se a formação de estruturas, pontos brilhantes apresentados na imagem e um aumento significativo na viscosidade do sistema<sup>[44]</sup>.



**Figura 1.5.** Viscosidade aparente do estado estacionário *versus* taxa de cisalhamento para dados obtidos com taxa de cisalhamento controlada (adaptado de *J. Rheol*, 1998, 42, 1185).

A formação de estruturas induzidas por cisalhamento (SIS) tem uma grande significância para várias aplicações técnicas. Em processos, quando uma grande quantidade de água deve circular com altas velocidades, o efeito de SIS pode causar um decaimento drástico da resistência turbulenta e, portanto, conduzindo a um ganho energético<sup>[45]</sup>. O cisalhamento é o responsável tanto pela indução de estruturas bem como pela redução de atrito hidrodinâmico, efeitos estes que serão discutidos com mais detalhes no capítulo 4. A instabilidade hidrodinâmica de soluções de micelas gigantes em regime diluído e fluxo turbulento permanece um dos assuntos mais promissores neste campo de aplicação<sup>[46]</sup>. Grande parte dos estudos envolvendo micelas gigantes é realizada usando reologia. Assim, será apresentada uma breve revisão sobre o assunto.

## 2. Reologia

### 2.1. Fundamentos

Reologia é a ciência que estuda a deformação dos materiais quando submetidos à aplicação de uma força/tensão ou fluxo<sup>[3,47]</sup>. Quando se aplica uma tensão de cisalhamento em um determinado sólido, ele se deforma e a relação entre a tensão e a deformação de cisalhamento pode ser obtida aplicando-se as equações 2.1 e 2.2 para o esquema apresentado na Figura 2.1.

A tensão de cisalhamento aplicada,  $\tau$ , é definida como:

$$\tau = F / xy \quad (\text{Equação 2.1})$$

Sendo que a deformação,  $\gamma$ , sofrida pelo sólido será:

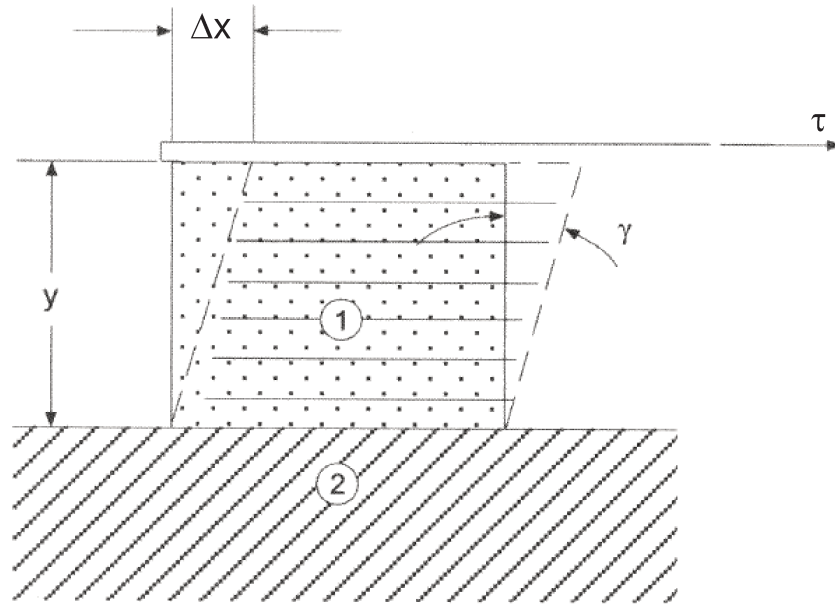
$$\gamma = \Delta x / y \quad (\text{Equação 2.2})$$

e a relação entre o quanto o sólido se deforma para o tanto de tensão aplicado é uma característica do material, dada pela constante  $G$ , denominada como o módulo de rigidez do material.

Para sólidos, o comportamento é previsto por:

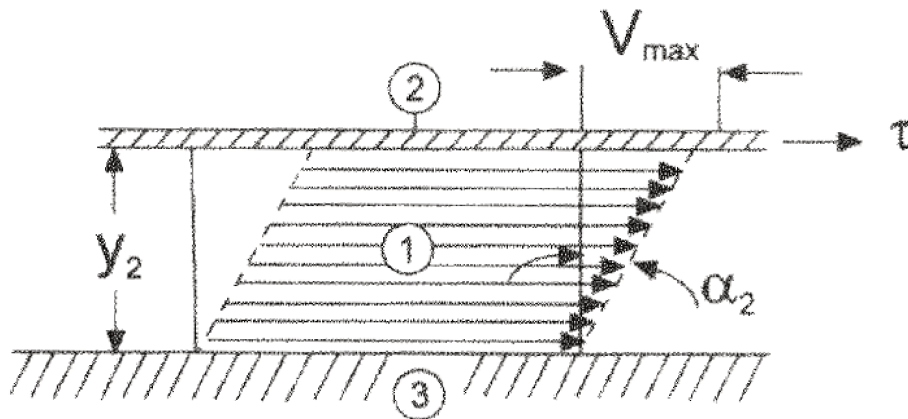
$$\tau = G\gamma \quad (\text{Equação 2.3})$$

Onde:  $\tau$  é a tensão (Pa), ou seja, a força aplicada sobre a área de um material de constante elástica  $G$  ( $\text{N.m}^{-2}$ ) que sofre um deformação relativa de valor  $\gamma$  (adimensional) . Como apresentado na Figura 2.1.



**Figura 2.1.** Representação da aplicação de uma tensão sobre um corpo e sua respectiva deformação: (1) corpo sólido deformado e (2) base do prato.

No caso de um líquido, ao aplicar certa tensão observa-se o aparecimento de um fluxo de cisalhamento. O fluxo será tanto maior, quanto mais próximo estiver o plano do líquido do plano que recebeu a tensão de cisalhamento. Existe um gradiente de velocidade ao longo das partes do fluido como apresentado na Figura 2.2.



**Figura 2.2.** Representação do fluxo entre duas placas paralelas: (1) líquido cisalhado, (2) placa em movimento em contato com o líquido e (3) placa estacionária.



De acordo com a Lei de Newton, a aplicação de certa tensão de cisalhamento a um fluido, gera um gradiente de velocidade ( $dv/dy$ ) que é perpendicular à direção em que a tensão de cisalhamento foi aplicada.

$$\tau \propto \frac{dv}{dy} \quad (\text{Equação 2.4})$$

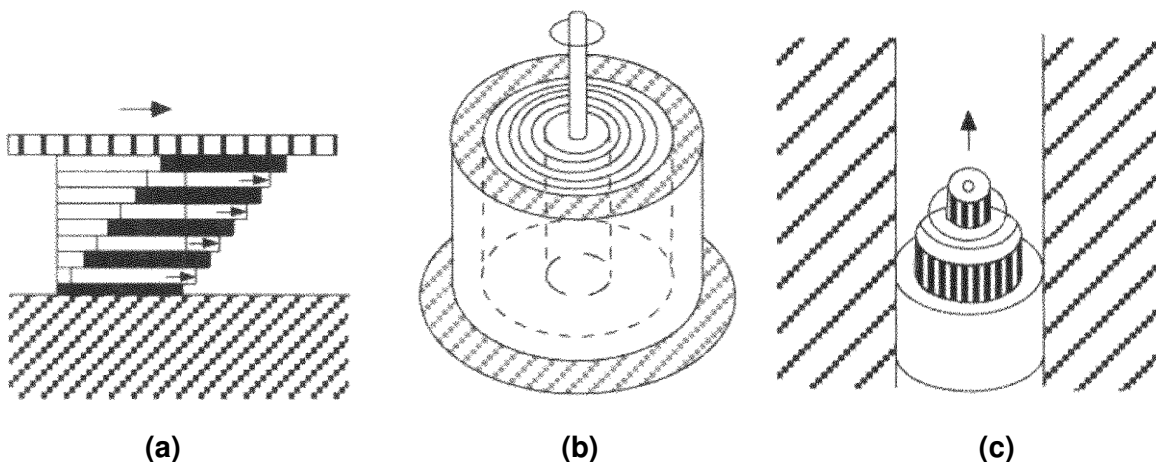
A velocidade com que as laminas deslizam (gradiente de velocidade) dependerá das características do fluido em questão. Haverá uma constante,  $\eta$ , que dá igualdade à equação de Newton:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy} \quad (\text{Equação 2.5})$$

Esta constante característica de um fluido é chamada de constante de viscosidade.

Em 1856, Poiseuille mostrou experimentalmente que a equação de Newton era válida para líquidos escoando por tubos capilares. Couette posteriormente mostrou que a mesma equação era válida para o fluxo de cisalhamento produzido em fluido entre dois cilindros concêntricos.

Na Figura 2.3 estão apresentados os fluxos de cisalhamento produzidos para um fluido em diferentes geometrias.



**Figura 2.3.** Fluxos produzidos em diferentes geometrias: **(a)** placas paralelas, **(b)** cilindro concêntricos e **(c)** capilares.

A deformação relativa (no eixo  $y$ ) de um fluido que escoar na direção  $x$ , é dada por:

$$\gamma = \frac{x}{y} \quad (\text{Equação 2.6})$$

A velocidade de uma lamina, em certa altura  $y$ , será:

$$v_y = \frac{dx}{dy} \quad (\text{Equação 2.7})$$

Pode-se escrever a taxa com que a deformação ocorre, como sendo  $d\gamma/dt$ , que será designada por  $\dot{\gamma}$ . Desta forma:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d(x/y)}{dt} = \frac{dv}{dy} \quad (\text{Equação 2.8})$$

A equação de Newton pode então ser escrita como:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy} = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{Equação 2.9})$$

A reologia permite inferir sobre características microscópicas através da obtenção de características macroscópicas de um material. A viscosidade dos fluidos e a elasticidade dos sólidos, ou a combinação destes dois, são os modelos usados para tratar os mais variados sistemas.

Para um sólido Hookeano, a deformação ocorre instantaneamente após a aplicação da tensão, e a deformação máxima é mantida enquanto a tensão estiver sendo aplicada. Para um fluido Newtoniano, a aplicação da carga produz o aumento instantâneo da tensão seguido de uma relaxação instantânea. Esta relaxação instantânea se deve ao fluxo molecular (fluxo viscoso). No entanto, muitos sistemas apresentam comportamento reológico não ideal (sólido Hookeano ou um líquido Newtoniano). Uma grande gama de materiais exibe tanto o comportamento elástico quanto o viscoso, dando origem à chamada viscoelasticidade<sup>[47]</sup>, ou seja, o material pode se comportar tanto como um líquido quanto como um sólido, dependendo das condições de tensão a que é submetido e da escala de tempo em que se passa o experimento.

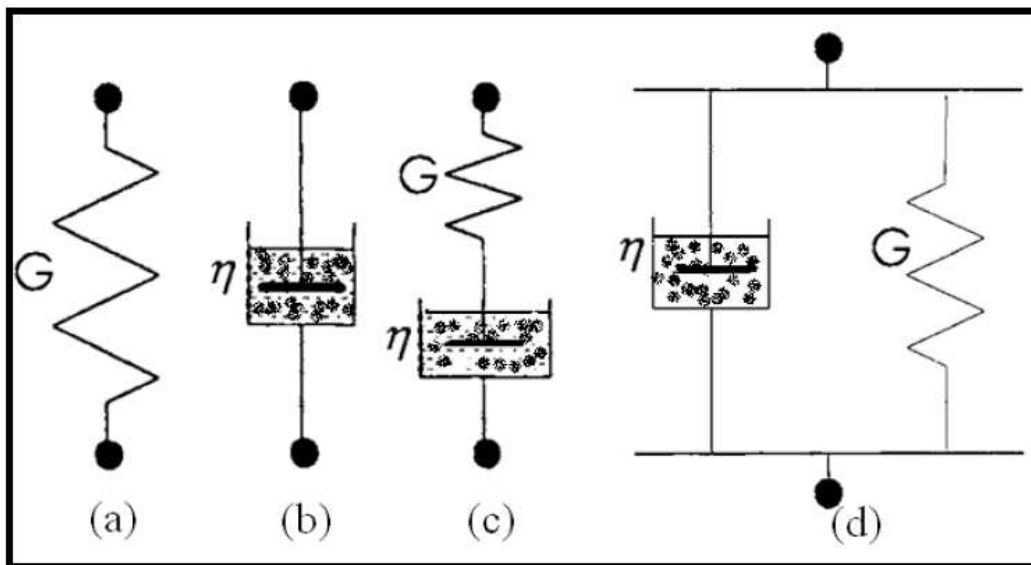
O número de Deborah ( $De$ ), definido na Equação 2.10, foi introduzido para caracterizar o tempo de relaxação de um determinado material e baseia-se no conceito

de Maxwell, onde o fluxo viscoso é uma manifestação do decaimento da energia que ficou armazenada no material devido à aplicação de certa tensão.

$$De = \lambda/t \quad (\text{Equação 2.10})$$

Onde  $\lambda$  é o tempo de relaxação característico (tempo que a amostra leva para voltar a seu estado inicial) e  $t$  é o tempo de medida. Assim, se deformamos um material, ele armazenará energia, uma vez que sua estrutura foi perturbada (aumento da energia das moléculas). Como resposta, as moléculas podem difundir dissipando desta forma a energia que havia ficado armazenada. O corpo deformado volta para sua posição original através do fluxo viscoso, que possui certo tempo de relaxação característico.

Uma forma de descrever o comportamento reológico dos materiais é através de elementos mecânicos, onde o comportamento elástico é representado por uma mola de rigidez  $G$  e o comportamento viscoso por um pistão ou amortecedor de viscosidade  $\eta$ . Como o comportamento viscoelástico apresenta essas duas componentes, os modelos mais simples podem ser descritos pela combinação de molas e pistão em série (Modelo de Maxwell) ou em paralelo (Modelo de Kelvin-Voigt), como visto na Figura 2.4.



**Figura 2.4.** Representação do comportamento reológico por elementos mecânicos. Comportamento ideal: **(a)** a mola Hookeana e **(b)** o amortecedor Newtoniano. Modelos viscoelásticos: **(c)** Modelo de Maxwell (elementos combinados em série) e **(d)** Modelo de Kelvin-Voigt (elementos combinados em paralelo).

Assume-se que a mola e o pistão comportam-se idealmente de acordo com a Lei de Hooke e a Lei de Newton, respectivamente. O modelo de Kelvin-Voigt (Figura 2.4 (d)) representa a forma mais simples de um sólido viscoelástico e a equação fundamental deste movimento é dada pela Equação 2.11:

$$\tau(t) = \gamma(t)G_0 + \eta \frac{d\gamma(t)}{dt} \quad (\text{Equação 2.11})$$

O Modelo de Kelvin-Voigt descreve que quando uma tensão  $\tau$  constante é aplicada, o componente elástico não pode deformar instantaneamente, pois o amortecedor oferece resistência  $\eta$  à deformação. O sistema se deformará até o limite de deformação do componente elástico  $G_0$ . Após a retirada da tensão, o sistema tende a retornar, este processo não é instantâneo, a situação original comportando-se como um sólido elástico.

Para o Modelo Maxwell (Figura 2.4 (c)), a equação de movimento é dada pela Equação 2.12:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta} \quad (\text{Equação 2.12})$$

Neste modelo o componente elástico se deformará instantaneamente até um valor limite, enquanto que o componente viscoso se deformará ao longo do tempo. Após cessar a tensão, o componente elástico retornará à condição inicial enquanto que o componente viscoso permanecerá na sua configuração final (comportamento característico de um líquido viscoelástico).

Para materiais viscoelásticos observa-se uma tendência de relaxação em função do tempo. Se o material for um líquido viscoelástico, a relaxação da tensão tenderá a zero, enquanto que para um sólido viscoelástico será atingida certa tensão de equilíbrio. Outro aspecto importante é a magnitude da deformação produzida no material.

A região de viscoelasticidade linear, onde a deformação é menor que 1 ( $\gamma < 1$ ), pode ser definida como a região onde o módulo  $G$  não depende da deformação. Nesta condição, a redução na tensão decresce monotonicamente com o tempo. Segundo o Princípio da sobreposição de Boltzmann, dentro da região de viscoelasticidade linear ( $\gamma$

<1), assume-se que o efeito de uma série de tensões aplicadas em uma amostra resulta em uma deformação que está relacionada com a soma das tensões.

Existem vários ensaios para a obtenção dos parâmetros reológicos dos sistemas viscoelásticos tais como: fluência, tensão de relaxação, dinâmica e transiente. Em ensaios de dinâmica oscilatória, temos que a deformação é senoidal, com frequência  $\omega$  e, fora de fase (por um ângulo  $\delta$ ) com a tensão de cisalhamento aplicada, são descritas pelas Equações 2.13 e 2.14.

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen} \omega t \quad (\text{Equação 2.13})$$

$$\tau = \tau_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (\text{Equação 2.14})$$

Os dados são analisados pela decomposição da tensão em duas ondas de mesma frequência, uma onda em fase e outra fora de fase, dessa forma têm-se a seguinte relação:

$$\tau = \tau' + \tau'' = \tau'_0 \text{sen} \omega t + \tau''_0 \text{cos} \omega t \quad (\text{Equação 2.15})$$

Por relações trigonométricas temos:

$$\tan \delta = \frac{\tau''_0}{\tau'_0} \quad (\text{Equação 2.16})$$

Essa decomposição sugere dois módulos dinâmicos:

$$G' = \frac{\tau'_0}{\gamma_0} \quad (\text{Equação 2.17})$$

que é o módulo em fase ou o módulo de armazenamento e

$$G'' = \frac{\tau''_0}{\gamma_0} \quad (\text{Equação 2.18})$$

que é o módulo fora de fase, ou módulo viscoso, ou módulo de perda.

Dessa forma a equação 2.16 pode ser reescrita como:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{Equação 2.19})$$

Nós podemos representar  $\gamma$  como sendo a parte imaginária do número complexo, assim obtemos a seguinte relação:

$$\tau_0 = |G^*| \gamma_0 \quad (\text{Equação 2.20})$$

onde  $G^*$  é o módulo complexo em que  $G'$  é a sua parte real e  $G''$  é a sua parte imaginária.

$$G^* = G' + iG'' \quad (\text{Equação 2.21})$$

Assim, reescrevendo a equação obtemos:

$$\frac{d\gamma(t)}{dt} = \frac{\tau_{G,0}}{G_0} i\omega e^{i\omega t} + \frac{\tau_{G,0}}{\eta} e^{i\omega t} \quad (\text{Equação 2.22})$$

onde  $\tau_{G,0}$  é a amplitude da tensão de cisalhamento e  $\omega$  é a frequência (rad/s). Para o modelo de Maxwell pode-se mostra que:

$$G^* = \frac{G_0 t_R^2 \omega^2}{1 + \omega^2 t_R^2} + \frac{i t_R \omega G_0}{1 + \omega^2 t_R^2} = G' + iG'' \quad (\text{Equação 2.23})$$

Dessa forma temos que os módulos são funções de frequência angular  $\omega$  e expressos por:

$$G' = \frac{G_0 t_R^2 \omega^2}{1 + \omega^2 t_R^2} \quad (\text{Equação 2.24})$$

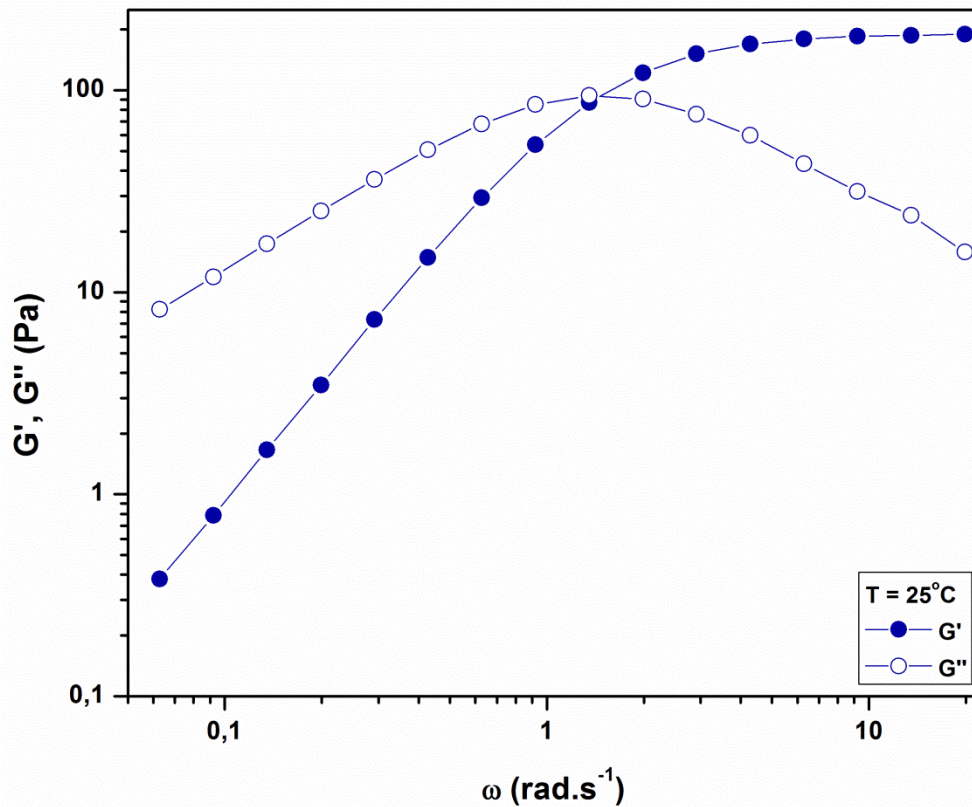
$$G'' = \frac{G_0 t_R \omega}{1 + \omega^2 t_R^2} \quad (\text{Equação 2.25})$$

onde  $t_R$  é o tempo de relaxação do material e a constante  $G_0$  expressa a densidade de entrelaçamentos das cadeias em solução. Note que os módulos  $G_0$  e  $G'$  expressam a componente elástica do sistema enquanto que a constante  $t_R$  e o módulo  $G''$  expressam a componente viscosa do material.

Neste caso temos um único tempo de relaxação e, portanto, segue o modelo de Maxwell, entretanto, soluções poliméricas apresentam um conjunto de tempos de relaxação, associados com vários modos de relaxações cooperativos. Uma resposta típica desse tipo de experimento é mostrada na Figura 2.5.

Através do análogo mecânico podemos inferir que em tempos mais curtos do que o tempo de relaxação  $t_R$  (altas frequências) o material comporta-se como sólido elástico, enquanto que em tempos suficientemente longos quando comparados com o tempo de relaxação  $t_R$ , o material comporta-se como fluido viscoso, e em tempos comparáveis com o tempo de relaxação temos que o material possui ambos os comportamentos elástico e viscoso. Os materiais que se comportam segundo as

equações de Maxwell são ditos fluidos viscoelásticos. No caso das micelas gigantes, o Modelo de Maxwell descreve perfeitamente o comportamento reológico e estes sistemas apresentam apenas um tempo de relaxação  $t_R$ <sup>[4,48-49]</sup>.



**Figura 2.5.** Módulos  $G'$  (símbolos fechados) e  $G''$  (símbolos abertos) em função da frequência  $\omega$  para sistema formado por micelas gigantes de NaSal/CTAB. A linha é o ajuste de acordo com o modelo de Maxwell (figura adaptada dos resultados do doutorando Thiago Ito Heiji).

A aplicação de certas deformações a determinados sistemas pode resultar em múltiplas respostas. Dependendo das características do sistema ou das características do cisalhamento imposto, as respostas observadas podem não ser lineares e, portanto, a combinação dos modelos de Hooke e Newton não descreve adequadamente o comportamento reológico observado. Parte da não-linearidade da resposta se deve à alteração na microestrutura do sistema, para certas condições de fluxo.

Os materiais podem se comportar diferentemente, dependendo da taxa de cisalhamento aplicada. Portanto, é necessário conhecer sua curva de fluxo. Bingham, Casson e Herchel-Bulkey propuseram equações para descrever curvas de fluxo de sistemas que não respondem linearmente.

Se ao cisalhar um determinado material, sua viscosidade diminuir na medida em que a taxa de cisalhamento aumenta, o mesmo é classificado como do tipo que afina por cisalhamento (*shear thinning*). Estes materiais podem ser plásticos ou pseudoplásticos. Os plásticos somente escoam após certa tensão limite ser atingida e se a taxa de cisalhamento é diminuída, então a viscosidade aparente é progressivamente aumentada, no entanto, nunca atinge um valor constante. Materiais que apresentam comportamento pseudoplástico possuem uma alta viscosidade no repouso, mas a partir de certa taxa de cisalhamento sofrerão afinamento.

Alguns materiais sofrem aumento da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento à que são submetidos. Esses materiais são denominados dilatantes (*shear thickening*). Este fenômeno normalmente ocorre para dispersões concentradas.

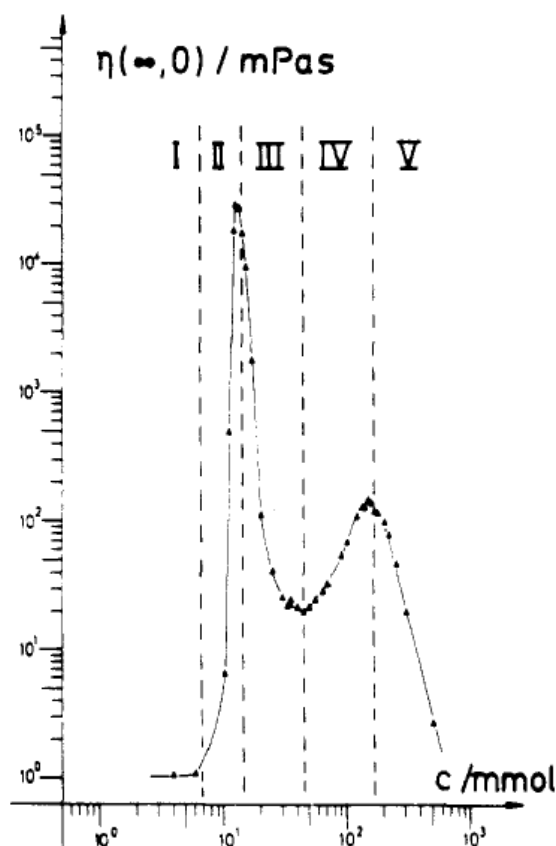
Existem ainda materiais que sofrem influência da taxa de cisalhamento ao longo do tempo. Em resposta ao fluxo imposto as moléculas ou partículas que constituem o material procurarão se rearranjar ao campo de cisalhamento. Em certa taxa de cisalhamento, as moléculas podem se alinhar ao fluxo, resultando na diminuição da viscosidade com o tempo, estes materiais são chamados de tixotrópicos. Se por outro lado, o rearranjo das moléculas ou partículas promover o aumento da viscosidade ao longo do tempo, então estes materiais são denominados de antitixotrópicos (ou reopéticos).

## **2.2. Reologia em micelas gigantes**

A descrição quantitativa da dinâmica de micelas gigantes foi feita pela primeira vez no final da década de 80 e início de 90, por Rehage-Hoffmann, Shikata e Candau, independentemente<sup>[10, 15-21, 32-33, 40, 50]</sup>.



Rehage e Hoffmann obtiveram diferentes propriedades reológicas a partir de medidas reológicas dinâmicas em função da concentração do surfactante e do sal. Na Figura 2.6. é possível observar um reograma de uma solução de cloreto de cetilpiridíneo (CPyCl) e salicilato de sódio (diferentes concentrações). Esta curva de viscosidade em função da concentração de salicilato foi obtida no repouso.



**Figura 2.6.** Viscosidade no repouso  $\eta(\infty, 0)$  como função da concentração de NaSal para uma solução de  $15 \text{ mmol.L}^{-1}$  de CPyCl a  $T = 20^\circ\text{C}$  (adaptado de *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 4712).

Nesta figura é possível distinguir cinco diferentes regiões. Na região I, no regime mais diluído, já é possível observar micelas do tipo bastão que estão separadas por longas distâncias e com isso sua influência na viscosidade ainda é muito baixa. Para uma concentração de NaSal =  $9,0 \text{ mmol.L}^{-1}$  as partículas anisotrópicas começam a se sobreporem, e este processo é acompanhado por um grande aumento na viscosidade e

elasticidade do sistema. Na região II a viscosidade aumenta significativamente e atinge o valor máximo no início da região III. É importante mencionar que o máximo dessa curva ocorre para uma razão NaSal/CPyCl < 1. Na região III a viscosidade diminui com o aumento da concentração de salicilato. Na região IV a viscosidade atinge um mínimo. Nestas condições, a razão NaSal/CPyCl é maior que 1. Assumindo-se que um cátion de surfactante só pode interagir com um ânion de salicilato, a viscosidade atinge um mínimo com um excesso de sal, pois a concentração de NaSal nesta região varia entre 15 e 20 mmol.L<sup>-1</sup>. Mesmo no mínimo, a viscosidade ainda permanece maior que a da água. Após passar por este mínimo, a viscosidade começa a aumentar novamente e atinge um segundo valor de máximo onde a concentração de NaSal de aproximadamente 100 mmol.L<sup>-1</sup>. Na região V, quando a concentração do sal é aumentada, a viscosidade diminui novamente e alcança valores bem baixos para uma alta concentração de sal<sup>[50]</sup>.

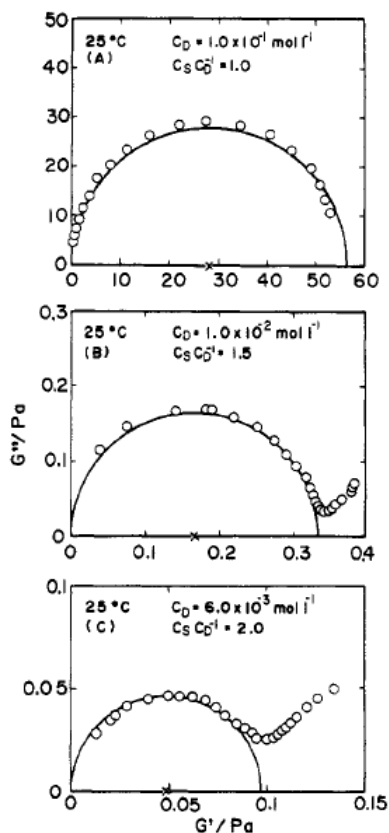
O mais interessante no trabalho destes pesquisadores foi a descoberta de que a viscoelasticidade apresentada em um sistema de micelas gigantes segue perfeitamente o modelo de Maxwell. Através deste modelo foi possível determinar o tempo de relaxação ( $t_R$ ) deste sistema complexo. Cates sugeriu que os eventos de quebra e recombinação das estruturas micelares estão acoplados e que resultam na aceleração da relaxação da tensão<sup>[15]</sup>. Assim, no tempo relacionado com o processo de reptação, as micelas estão constantemente quebrando e recombinao. Dessa maneira, esta etapa cinética, torna-se preponderante resultando em um único tempo de relaxação, como descrito na Equação 2.26. Tipicamente, o tempo de quebra das micelas está na faixa de milissegundos.

$$t_R \approx (t_{\text{quebra}} \cdot t_{\text{reptação}})^{1/2} \quad (\text{Equação 2.26})$$

onde,  $t_{\text{quebra}}$  e  $t_{\text{reptação}}$  são os tempos característicos de quebra e reptação micelar, respectivamente.

Shikata e Hirata<sup>[10]</sup> também estudaram este comportamento para sistemas micelares contendo CTAB e NaSal. Na Figura 2.7 estão apresentados gráficos do tipo Cole-Cole, onde os eixos X e Y são os valores dos módulos elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ), respectivamente. Para sistemas cujo comportamento pode ser modelado pelas

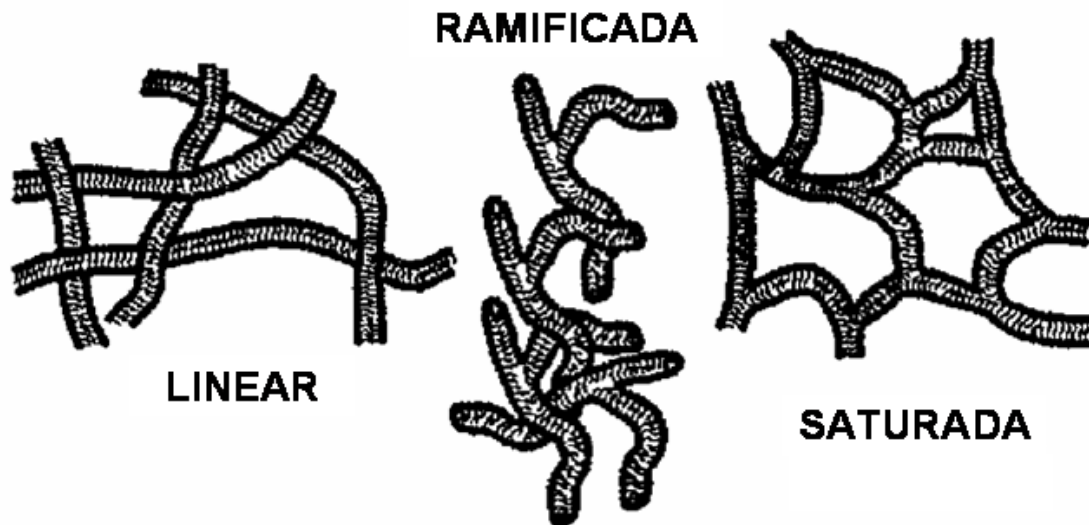
equações de Maxwell, observa-se um semicírculo, definidas por um único tempo de relaxação e módulo no platô.



**Figura 2.7.** Gráfico do tipo Cole-Cole para de  $G'$  e  $G''$  para soluções CTAB/NaSal com concentrações distintas de surfactante e sal (adaptado *Langmuir*, 1987, 3, 1081).

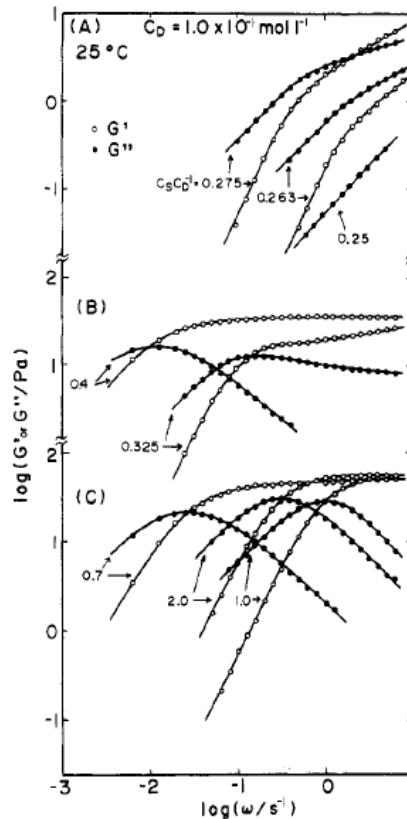
Os desvios observados no gráfico Cole-Cole (Figura 2.7) são acentuados para maiores frequências e soluções mais diluídas. O mecanismo de relaxação em soluções de surfactantes pode ser governado por interações dinâmicas e topológicas entre as micelas gigantes. Porém, o comportamento destas micelas em solução depende da concentração do surfactante e da concentração do sal, que altera o tempo de relaxação das micelas em solução.

Em condições de alta salinidade, as micelas gigantes sofrem interligações formando uma rede tridimensional dinâmica, como apresentado na Figura 2.8.



**Figura 2.8.** Arranjo linear, ramificado e saturado da rede de micelas gigantes (adaptado de *Colloids Surfaces A*, 2001, 183–185, 5).

Em relação ao efeito das concentrações relativas, Shikata e Hirata<sup>[10]</sup> apresentaram resultados que elucidam bem a influência da razão co-soluto/surfactante nas respostas macromoleculares em experimentos de reologia dinâmica. Na Figura 2.9 estão apresentados reogramas oscilatórios para soluções de CTAB e NaSal em diferentes proporções.



**Figura 2.9.** Dependência dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ) com a frequência para soluções de CTAB/NaSal com concentração fixa de surfactante e variação da razão co-soluto/surfactante (adaptado *Langmuir*, 1987, 3, 1081).

Quando a concentração de co-soluto é baixa a solução comporta-se como uma solução polimérica diluída, Figura 2.9.A. A medida que aumenta a razão NaSal/CTAB, ou seja, a razão de co-soluto, as curvas começam a se cruzar e observa-se um aumento nos valores de  $G'$  e  $G''$ , onde o tempo de relaxação mais longo ainda é bastante curto e, que existe uma larga distribuição de tempos de relaxação similares aos movimentos descritos por Rouse em soluções poliméricas diluídas<sup>[51]</sup>. Para razões co-soluto/surfactante maiores que 0,6 (Figura 2.9.C.), o espectro de relaxação apresenta um único e longo tempo de relaxação. O aumento na concentração de co-soluto estimula o crescimento das micelas, pois a carga superficial das mesmas é parcialmente neutralizada. No entanto, ao aumentar ainda mais a concentração de salicilato, NaSal/CTAB > 1,0, o tempo de relaxação começa a diminuir (novamente),

apesar das micelas se manterem longas. Esta mudança de comportamento (nova diminuição do tempo de relaxação) foi explicada por Shikata, que argumenta que o excesso de íons salicilato acelera a cinética de quebra e recombinação micelar, devido a sua alta disponibilidade na solução e, que a dimensão das micelas, se torna independente da razão co-soluto/surfactante.

### **2.3. Redução de Atrito Hidrodinâmico**

O fenômeno de redução de atrito hidrodinâmico foi primeiramente demonstrado por B. A. Toms em 1948 ao mostrar que uma solução de poli(metacrilato de metila) em monoclorobenzeno sob certas condições de fluxo turbulento oferecia menor resistência ao fluxo do que o solventes puro<sup>[52]</sup>. De acordo com Tabor e de Gennes<sup>[53]</sup> o efeito Toms pode ser explicado pela interação das cadeias poliméricas com os pequenos vórtices dentro do fluxo turbulento. O processo de extensão-contração das cadeias poliméricas afeta a evolução das cascatas de vórtices (que dissipam a energia cinética do fluido) estocando parte da energia da turbulência nas cadeias. Por essa razão, os agentes redutores de atrito hidrodinâmico essencialmente apresentam estruturas moleculares longas e flexíveis<sup>[54]</sup>. O fenômeno da redução de atrito hidrodinâmico é caracterizado por grandes mudanças no fluxo causadas pela presença de quantidades ínfimas de aditivos (da ordem de partes por milhão)<sup>[55]</sup>. A presença destes num escoamento turbulento faz com que diminua os valores de coeficiente de fricção, quer seja na diminuição na pressão ao longo de tubos, ou na diminuição da energia necessária para bombear um fluido ou impulsionar um objeto através do meio<sup>[56]</sup>. As teorias sugerem que as moléculas dos agentes redutores de atrito interferem na produção, no desenvolvimento ou no transporte da turbulência, e a maioria delas considera o efeito de parede pelo fato dos estudos de redução de atrito serem desenvolvidos na sua maioria em tubos<sup>[56]</sup>. Devido a sua importância em termos de economia de energia, necessária para o bombeamento, o fenômeno da redução de atrito hidrodinâmico tem sido estudado em diversas aplicações práticas: hidrotransporte de sólidos (minérios e também de partículas sólidas como areia, nos processos de fratura de poços de petróleo, etc.), sistemas hidráulicos, recobrimento de cascos de

navios, submarinos e torpedos, sistemas de aquecimento e sistemas biomédicos (melhoramento do fluxo sanguíneo em artérias parcialmente bloqueadas)<sup>[57]</sup>.

Duas aplicações de destaque envolvem o uso de redutores de atrito: sistemas de incêndio e bombeamento de óleo. No primeiro caso, como foi demonstrado por bombeiros de Nova York, ocorreu o maior alcance do jato de água contendo pequena quantidade de poli(óxido de etileno), PEO, em relação ao jato contendo apenas água pura. Durante o escoamento dos líquidos na mangueira, o atrito com as paredes desta, dissipa energia, fazendo com que o alcance do jato seja menor para água apenas do que para a solução polimérica. No ensaio, uma única bomba impulsionou os líquidos das duas mangueiras, que possuíam rigorosamente a mesma extensão. A presença do redutor de atrito fez com que, para a mesma pressão (mesma bomba para impulsionar os líquidos) em ambas as mangueiras, a vazão fosse maior para a mangueira contendo a água com o redutor de atrito<sup>[58]</sup>. Já em sistemas de bombeamento de óleo, um exemplo significativo do uso de redutores de atrito é no oleoduto que corta o Alasca, que liga a Baía de Prudhoe a Valdez, por uma extensão de 1287 km. Cerca de 30% de redução de atrito é atingida, porém a cada 100 km se faz necessário a reaplicação do redutor de atrito devido a perda de eficácia ocorrida pela degradação das macromoléculas<sup>[59]</sup>.

A maioria dos estudos de redução de atrito têm sido desenvolvidos com soluções contendo pequenas quantidades, da ordem de partes por milhão, de polímeros de cadeia linear e de elevada massa molecular média ( $M_w$ ) (da ordem de  $10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ) dissolvidos em solventes aquosos ou orgânicos<sup>[60]</sup>. Polímeros sintéticos com estas características, e que produzem bons índices de redução de atrito em sistemas aquosos, são poli(óxido de etileno), PEO e poliacrilamida, PAM, sendo por isso os mais estudados na literatura<sup>[61-64]</sup>. Dependendo das condições de fluxo, podem ser obtidos até 80% de redução de atrito para esses sistemas<sup>[58,63]</sup>. Já em meios orgânicos, os polímeros polliisobutileno (PIB) e poliestireno (PS) são normalmente estudados devido a sua importância nos sistemas de bombeamento de petróleo e seus derivados<sup>[15,65-66]</sup>.

O fenômeno da redução de atrito hidrodinâmico é caracterizado por grandes mudanças no fluxo causadas pela presença de quantidades ínfimas de aditivos (da

ordem de partes por milhão)<sup>[60]</sup>. A presença destes num escoamento turbulento faz com que diminua os valores de coeficiente de fricção, quer seja na diminuição na pressão ao longo de tubos, ou na diminuição da energia necessária para bombear um fluido ou impulsionar um objeto através do meio<sup>[67]</sup>. No solvente contendo o agente redutor de atrito, um menor gradiente de pressão é necessário para manter a mesma taxa de fluxo, ou maior taxa de fluxo pode ser atingida para o mesmo gradiente de pressão<sup>[68]</sup>.

Durante o escoamento do fluido, em baixas velocidades, este se desenvolve num regime laminar, caracterizado pelo deslizamento de placas paralelas, onde apenas movimentos de rotação e translação das moléculas são observados<sup>[69]</sup>. Com o aumento gradativo da velocidade de escoamento, ocorre a formação de estruturas denominadas vórtices, que surgem quando as forças inerciais superam as forças viscosas no fluido. Estas estruturas, que possuem uma distribuição de tamanho e frequência de formação, dissipam energia e tornam o escoamento caótico, caracterizando o regime turbulento<sup>[3]</sup>.

A transição entre estes regimes depende das características do fluido, como viscosidade e densidade, e também das geometrias nas quais os ensaios de fluxo são desenvolvidos<sup>[67]</sup>. Para experimentos desenvolvidos em tubos capilares, pode-se escrever um parâmetro que delimita esta transição de regime, denominado de número de Reynolds (Re), definido na Equação 2.27:

$$\text{Re} = \frac{\rho v D}{\eta} \quad (\text{Equação 2.27})$$

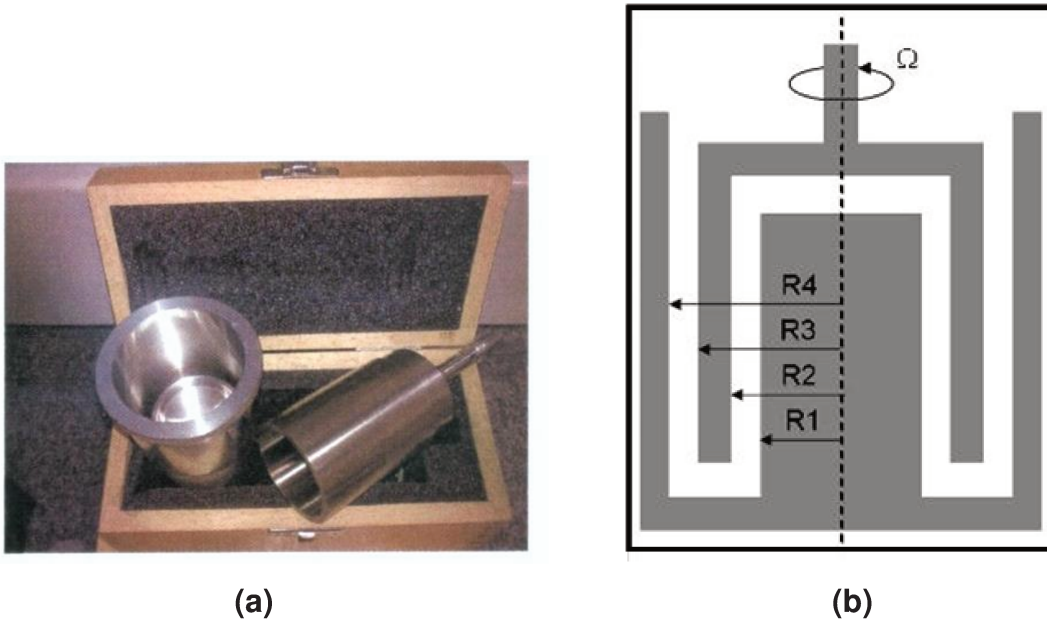
onde  $\rho$  é a densidade do líquido,  $v$  é a velocidade de escoamento,  $D$  é diâmetro do tubo e  $\eta$  é a viscosidade do líquido. Para valores maiores do que cerca de 2300, a turbulência é atingida<sup>[70]</sup>.

A partir do número de Reynolds em que acontece a transição de regimes, a redução de atrito ocorre devido à interação das substâncias redutoras de atrito com os vórtices formados, impedindo o desenvolvimento destes e, portanto, reduzindo a turbulência e a dissipação de energia no escoamento<sup>[72]</sup>.

Nosso grupo de pesquisa vem estudando a redução de atrito hidrodinâmico usando a geometria double-gap (veja Figura 2.10) em um reômetro. Em outras palavras, o reômetro é usado como um “torquímetro”. No caso de soluções de micelas

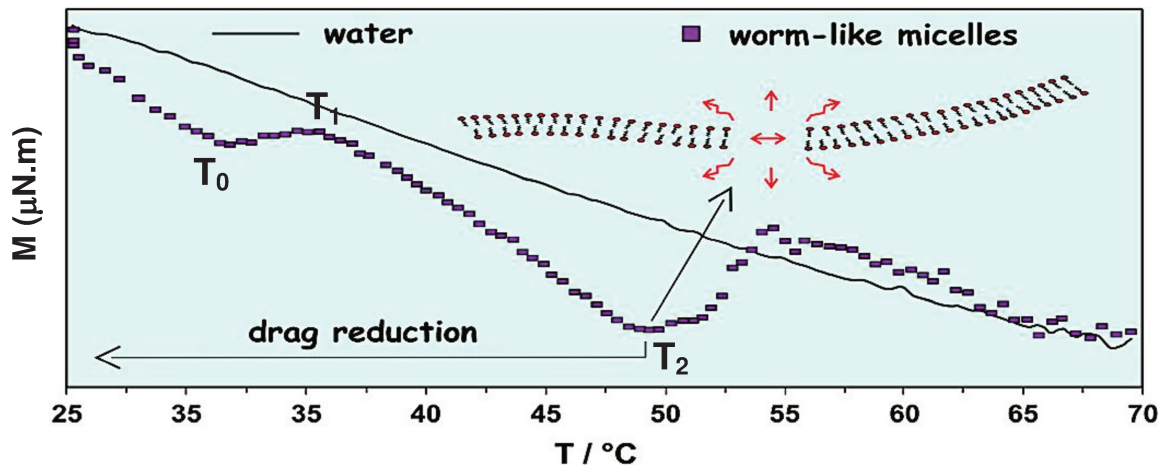


gigantes, a solução é cisalhada em regime turbulento, ao mesmo tempo em que a temperatura é aumentada linearmente.



**Figura 2.10.** (a) Cella *double-gap* e (b) sua representação, na qual o fluido estudado preenche o espaço entre (R4-R3) e (R2-R1).

Tipicamente, observa-se uma complexa curva característica de redução de atrito hidrodinâmico, como a apresentada na Figura 2.11.



**Figura 2.11.** Curvas de fluxo para a água e para uma solução diluída de micelas gigantes formadas por CTAB e salicilato (adaptado de *Langmuir*, 2008, 24, 13875)<sup>[8]</sup>.

A curva de fluxo da água apresenta um comportamento newtoniano e por isso sua viscosidade é dependente da temperatura, ou seja, quanto maior a temperatura aplicada ao sistema menor a viscosidade de cisalhamento apresentada. Para a curva de fluxo da solução de micelas gigantes observam-se (pelo menos) três temperaturas características ( $T_0$ ,  $T_1$  e  $T_2$ ), que representam três transições que ocorrem na solução durante o processo de redução de atrito hidrodinâmico em função da temperatura. Até o momento, inferimos que em baixas temperaturas ( $<T_0$ ), as micelas permanecem intactas e que a partir deste ponto, está ocorrendo alguma modificação na solução, uma vez que a viscosidade aparente tende a aumentar levemente. A transição pode estar relacionada à reestruturação das micelas gigantes em solução gerando assim micelas maiores e/ou ramificadas, que podem ter sido induzidas não somente pelo fluxo aplicado, mas também pela energia térmica cedida ao sistema. Com o aumento da temperatura observa-se uma transição clara em  $T_1$ , que precede um grande aumento da capacidade das micelas gigantes em reduzir o atrito (uma vez que a viscosidade aparente diminui muito). Porém, o aumento subsequente na temperatura leva à (provável) ruptura dessas estruturas alongadas em segmentos menores, incapazes de produzir redução de atrito, pois a viscosidade aparente retorna ao patamar de viscosidade da água.

Nos experimentos de redução de atrito (como o da Figura 4.1), além da aplicação de tensões de cisalhamento, também deve ser considerado o efeito térmico sobre as estruturas micelares. Cates e Candau<sup>[15]</sup> estudaram os efeitos térmicos sobre as estruturas micelares e os resultados apresentaram certa linearidade, que permitiu-se concluir que a dependência desses sistemas é do tipo Arrhenius. Isto se deve ao fato de que o comprimento da micela decresce com o aumento da temperatura e, portanto, a taxa de quebra micelar aumenta. A Equação 2.28, foi escrita para polímeros em solução, porém pode ser adaptada para micelas gigantes iônicas, já que as mesmas apresentam comportamento similar aos polímeros exceto pelo mecanismo de quebra e recombinação.

$$L = \frac{2}{n_0} C^{1/2} \exp \left\{ \frac{E}{2 k_B T} \left( 1 - \left( \frac{C^*}{C} \right)^{1/2} \right) \right\} \quad (\text{Equação 2.28})$$

onde: L = Comprimento da cadeia ou da micela gigante

C = Concentração

C\* = Concentração Crítica de *overlap*

E = energia para produzir cisão micelar

k<sub>B</sub> = Constante de Boltzmann

T = Temperatura

n<sub>0</sub> = número de moléculas de surfactante por unidade de comprimento da micela.

Esta equação indica a dependência direta do comprimento das micelas gigantes em solução com a temperatura, sendo que o aumento da temperatura contribui para a quebra das micelas gigantes em micelas menores.

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Materiais

Os sistemas a serem abordados serão baseados no surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) Sigma-Aldrich e no co-soluto salicilato de sódio (NaSal) Merck. As amostras em regime diluído foram preparadas a partir de soluções estoque concentradas em concentrações próximas à cmc do C<sub>16</sub> (0,8 mmol.L<sup>-1</sup> a 25 °C)<sup>[29]</sup>. As soluções estoques foram preparadas m/m (precisão = ± 0,0001 g). A água utilizada como solvente foi previamente tratada em sistema de deionização (18,2 MΩ.cm). Depois de preparadas, as amostras (sistema surfactante/co-soluto) foram aquecidas a 80°C por uma hora e, posteriormente mantidas em 60, 50, 40 e 30°C por cerca de 30 minutos em cada temperatura. Este procedimento térmico é necessário para se evitar possíveis *traps* cinéticos, ou seja, destruir as micelas gigantes formadas durante o processo de preparação do sistema impedindo que o sistema atinja configurações diferentes daquela prevista pelo estado termodinamicamente mais estável, e que resultam em comportamentos reológicos indesejados. Além disso, o resfriamento controlado garante uma boa reprodutibilidade dos resultados. Na Tabela 3.1 estão apresentadas as concentrações das soluções de trabalho e as respectivas razões das mesmas.

**Tabela 3.1.** Informações sobre as soluções de trabalho.

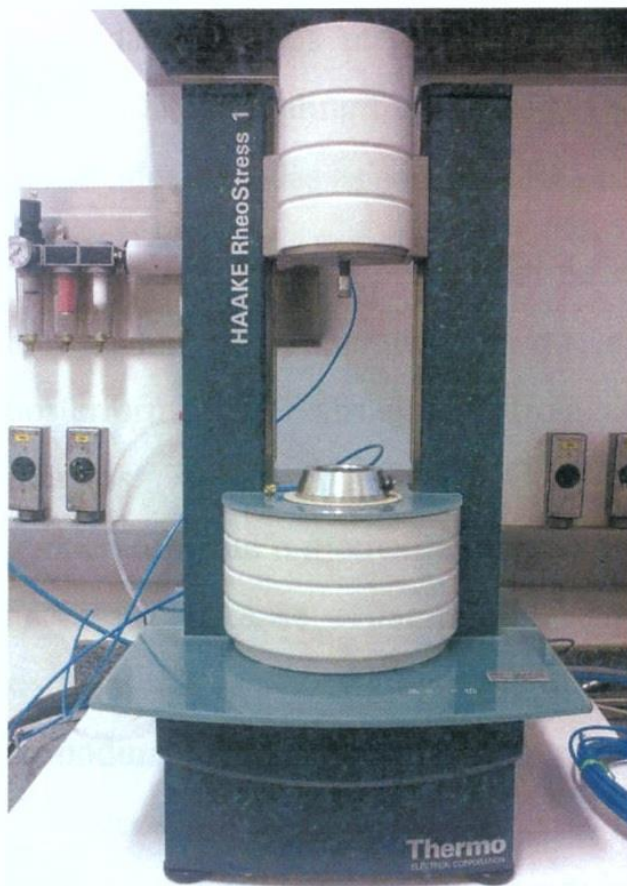
[CTAB] (mmol.L <sup>-1</sup> )	[NaSal] (mmol.L <sup>-1</sup> )	ζ*
2,00	1,20	0,60
2,00	1,30	0,65
2,00	1,40	0,70
2,00	1,60	0,80
2,00	2,00	1,00
2,00	2,40	1,20
2,00	3,20	1,60
2,00	4,00	2,00

$$*\zeta = [\text{co-soluto}]/[\text{surfactante}].$$

## 3.2. Métodos

### 3.2.1. Reologia

Os experimentos de redução de atrito hidrodinâmico e metaestabilidade de estruturas induzidas por cisalhamento (SIS) foram realizados no reômetro Rheo Stress 1 (Haake), equipado com a geometria *double-gap* (DG43Ti,  $V_{\text{amostra}} = 11,5 \text{ mL}$  e  $gap = 5,1 \text{ mm}$ ) e banho termostático para controle de temperatura (Figura 3.1). O software utilizado para a obtenção dos resultados é o RheoWin 4.



(a)



(b)

**Figura 3.1.** Fotografias dos equipamentos utilizados nos experimentos de redução de atrito hidrodinâmico. (a) Reômetro Rheo Stress 1 e (b) Geometria DG43Ti.

### **3.2.1.1. Curvas de Torque em função da Temperatura**

As curvas de torque em função da temperatura foram obtidas em diferentes rotações que variam de 150 a 900 rpm ( $\Delta W = 75$  rpm), durante 65 minutos com temperatura inicial de 25°C e temperatura final de 75°C com uma rampa de temperatura de 0,77°C/min.

### **3.2.1.2. Avaliação de Metaestabilidade do Sistema**

Esta avaliação foi realizada em três etapas com diferentes taxas de cisalhamento e temperatura imposta as soluções.

Na primeira etapa todas as soluções foram submetidas por 30 minutos a uma taxa de cisalhamento e temperatura constantes, de 2 s<sup>-1</sup> e 25°C, respectivamente.

Na segunda etapa as soluções foram submetidas por 30 minutos a uma taxa de cisalhamento e temperatura constantes, de 2929 s<sup>-1</sup> e 25°C, respectivamente.

Na terceira etapa, as soluções foram submetidas por 24 horas a uma taxa de cisalhamento de 2 s<sup>-1</sup> e temperatura constante. Para cada uma das soluções foram realizados testes em duplicata, onde as temperaturas aplicadas foram 20, 25, 30 e 35°C separadamente.

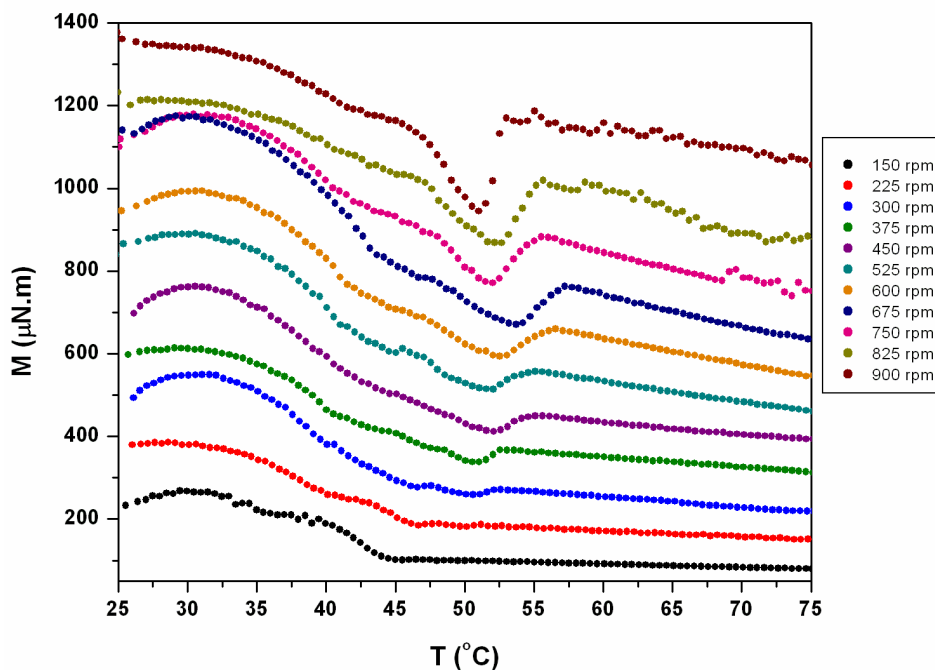
## **4. Resultados**

### **4.1. Curvas de torque em função de temperatura**

As curvas de torque em função da temperatura em regime turbulento, obtidas para soluções de micelas gigantes formadas por surfactantes catiônicos e salicilato, têm sido estudadas no nosso grupo de pesquisa há alguns anos. Nestes experimentos, a variação do torque para manter a rotação em determinada velocidade angular é medida, ao mesmo tempo em que a amostra é aquecida em uma rampa linear de temperatura. A curva de torque em função da temperatura obtida é bem complexa e, este trabalho procura entender cada uma das suas regiões. Na investigação, estudaram-se alguns efeitos, como da concentração de soluto e do regime de fluxo. Os resultados relativos a cada um dos efeitos serão aqui apresentados e discutidos.

### **4.2. Efeito da taxa de cisalhamento e da proporção entre CTAB e salicilato**

Para as soluções de  $\xi = 0,60$  (Tabela 3.1), foram realizadas medidas em diferentes rotações, de 150 a 900 rpm em intervalos de 75 rpm. Os resultados estão apresentados na Figura 4.1, sendo possível visualizar a importância do regime em fluxo turbulento para a redução de atrito hidrodinâmico.

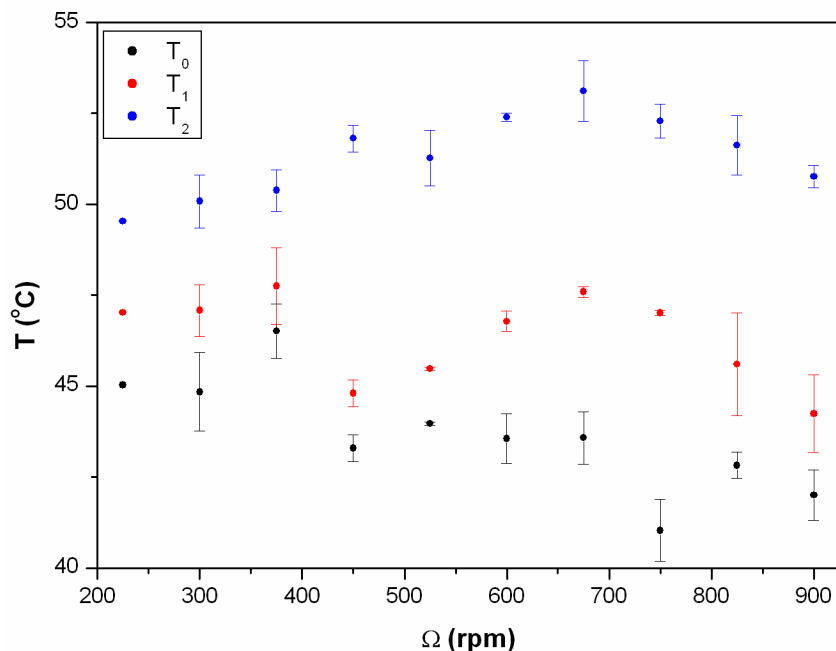


**Figura 4.1.** Curvas relativas ao torque aplicado nas soluções com  $\xi = 0,60$  em função da temperatura, em diferentes rotações.

Para as curvas de 150 e 225 rpm não é possível observar a temperatura  $T_2$  com clareza. Observa-se, no entanto, que com o aumento da rotação da geometria, ocorre um aumento também nos valores de torque, uma vez que estes estão relacionados com a força necessária para que a solução mantenha a taxa de cisalhamento uniforme ao longo da rampa de temperatura. É importante salientar que quanto maior a rotação a qual a solução é submetida maior a inclinação da curva após  $T_2$  e mais profundo o "poço". É possível observar um pequeno, mas reproduzível deslocamento da temperatura  $T_2$  com o aumento da rotação, A Figura 4.2, apresenta um gráfico das temperaturas  $T_0$ ,  $T_1$  e  $T_2$  em função da rotação para as soluções com  $\xi = 0,60$ .

As temperaturas  $T_0$  e  $T_1$  foram determinadas a partir do cruzamento das retas que indicam as inflexões referentes às temperaturas citadas, como apresentado no Apêndice. A determinação da temperatura  $T_2$  foi feita de maneira direta menor valor de torque (M) apresentado na curva, como mostrado no Apêndice.

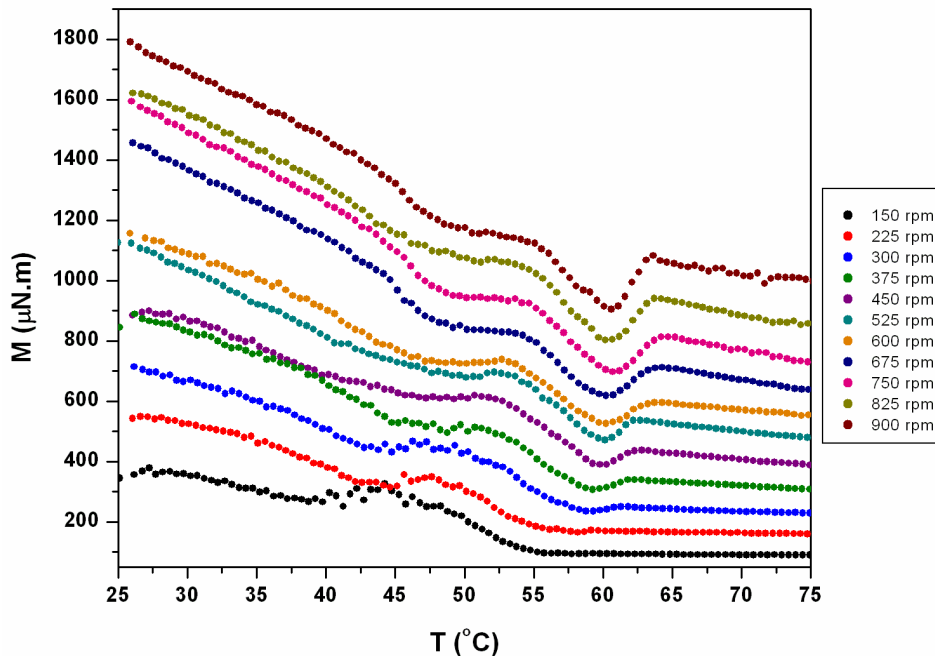




**Figura 4.2.** Comportamento de  $T_0$ ,  $T_1$  e  $T_2$  em função da rotação para soluções em que  $\xi = 0,60$ .

Baseado nas variações das temperaturas características com a rotação pode-se inferir que existe um balanço tênue entre energia térmica e energia mecânica que mantém a formação das micelas gigantes, uma vez que é possível observar uma temperatura máxima de quebra ( $T_2$ ) por volta de 650 rpm. Possivelmente a partir deste ponto, a energia térmica tem maior influência sobre a estrutura macromolecular do que o fluxo convectivo do regime turbulento. Em outras palavras, em rotações menores que 650 rpm, o fluxo convectivo atua como um agente agregador dos componentes da micela. Assim, maior energia térmica é requerida para induzir o rompimento das mesmas. A partir desta rotação crítica, o fluxo torna-se ainda mais turbulento, e menores energias térmicas são requeridas para causar o rompimento das micelas. Nos trabalhos de Rodrigues<sup>[8]</sup> e de Zakin e colaboradores<sup>[54]</sup>, a degradação mecânica das micelas gigantes em elevadas taxas de cisalhamento está bem documentada. Assim, apesar dos resultados da Figura 4.2 sobre o efeito térmico não ser muito intenso (uma variação de cerca de 3° C), a tendência mencionada é clara.

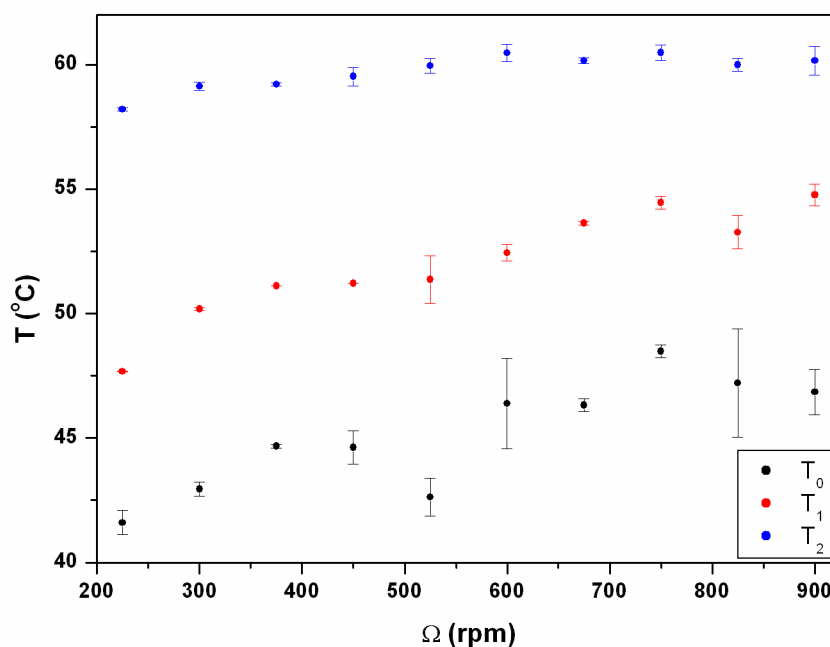
As variações nas temperaturas  $T_0$  e  $T_1$  não são muito evidentes na proporção  $\xi = 0,60$ . No entanto, observa-se também certo decréscimo, nas duas temperaturas características na medida em que a rotação é superior a 650 rpm. Nesta proporção, é conveniente destacar que muito provavelmente, a relação de moléculas de salicilato incorporadas nas micelas é menor que a de CTA. Os efeitos vão mudando, à medida que a micela fica mais rica em salicilato. Na Figura 4.3, estão apresentados os resultados do efeito de fluxo, quando  $\xi = 0,80$ .



**Figura 4.3.** Curvas relativas ao torque aplicado nas soluções com  $\xi = 0,80$  em função da temperatura, em diferentes rotações.

As soluções possuem valores de torque maiores que as soluções com  $\xi = 0,60$ , pois são mais viscosas. Possivelmente a incorporação de mais salicilato pode descolar o equilíbrio, produzindo micelas mais longas com maior densidade de salicilato no interior das mesmas. É possível observar um deslocamento da temperatura  $T_2$  com o aumento da rotação, fato este que pode estar relacionado à formação de estruturas alongadas termicamente mais estáveis. É possível também observar que a partir de determinada temperatura (entre  $T_0$  e  $T_1$ ), ocorre certo aumento no torque que se

estende por uma faixa de  $\sim 7^\circ\text{C}$ . Uma vez que a medida do torque é resultado da combinação da viscosidade (resistência ao fluxo) e redução de atrito, é possível, que o efeito combinado de cisalhamento e temperatura, produza estruturas que aumentam a viscosidade da solução, no referido intervalo de temperatura. Esse é mais um fator que indica a ocorrência de algum fenômeno físico, que modifica as estruturas das micelas gigantes gerando assim estruturas mais “complexas”, possivelmente, macroestruturas ramificadas formadas a partir de micelas gigantes. Portanto, o aumento da concentração de salicilato, de alguma forma, alterou a ramificação das micelas. A Figura 4.4 apresenta um gráfico das temperaturas  $T_0$ ,  $T_1$  e  $T_2$  em função da rotação.

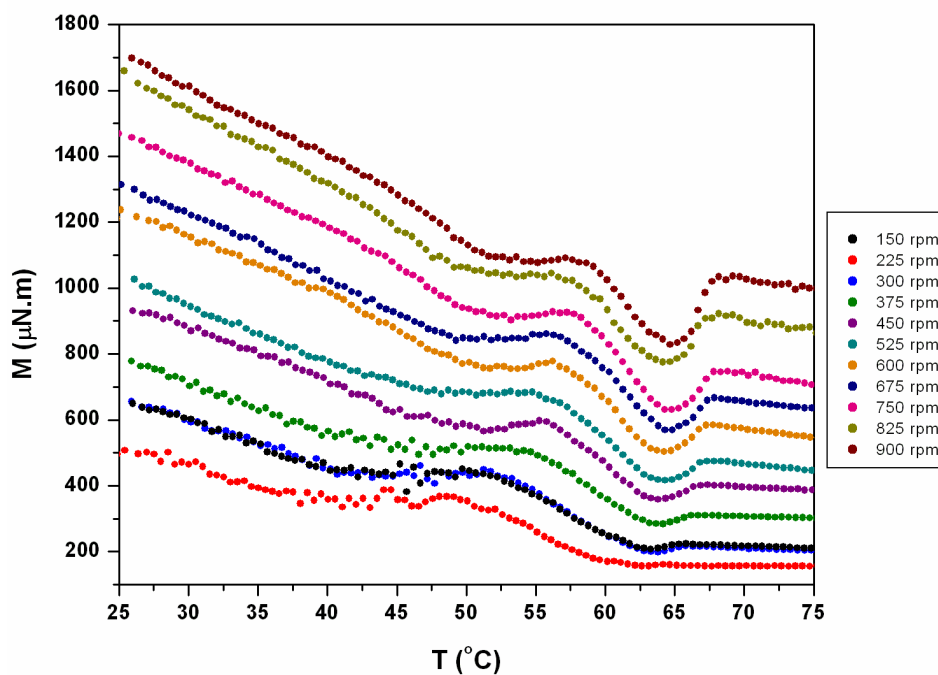


**Figura 4.4.** Comportamento de  $T_0$ ,  $T_1$  e  $T_2$  em função da rotação para soluções em que para soluções de  $\xi = 0,80$ .

Para estas soluções ficam bem caracterizados os aumentos em  $T_0$  e  $T_1$  com o aumento da rotação, porém  $T_2$  permanece quase que estável ao longo de toda a faixa de rotação. Acredita-se que  $T_0$  e  $T_1$  aumentem com a rotação, pois a energia mecânica fornecida ao sistema através do fluxo turbulento tem maior influência sobre a estabilidade das micelas gigantes que a energia térmica. Certamente isto deve estar

relacionado com a maior incorporação de salicilato na referida proporção. Considerando-se que as temperaturas  $T_0$  e  $T_1$  se relacionam com micelas mais ramificadas pelo efeito do fluxo, pode-se perguntar se a incorporação de salicilato nas micelas gigantes, não torna mais difícil a fusão das cadeias. Assim, em determinada rotação, maior energia térmica é requerida (aumento de  $T_0$  e de  $T_1$ ) para produzir a ramificação.

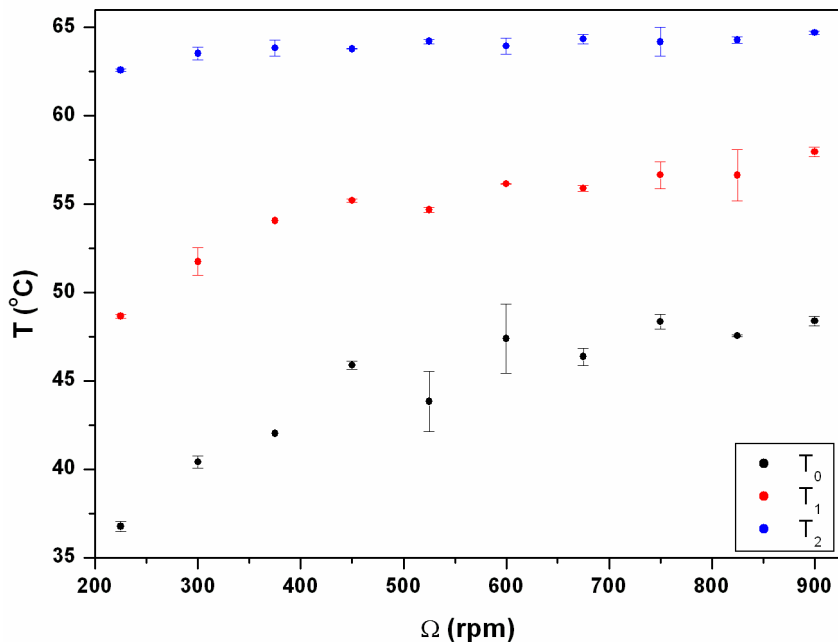
Aumentando-se ainda mais a proporção de salicilato, para as soluções de  $\xi = 1,00$ , os efeitos sobre  $T_0$  e  $T_1$  tornam-se ainda mais nítidos. (as curvas de fluxo estão mostradas na Figura 4.5).



**Figura 4.5.** Curvas relativas ao torque aplicado nas soluções com  $\xi = 1,00$  em função da temperatura, em diferentes rotações.

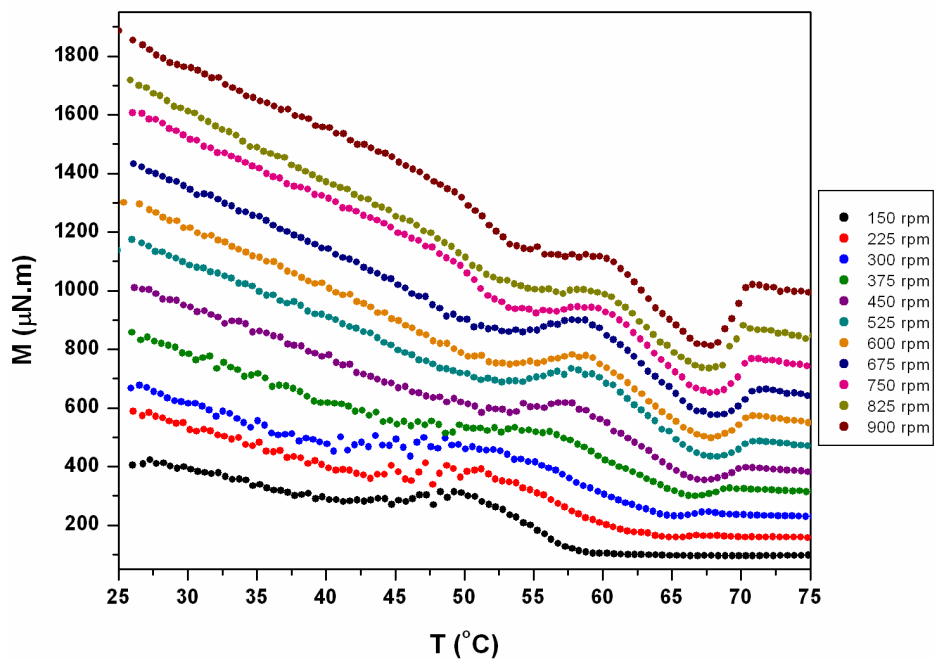
As soluções possuem valores de torque ainda maiores que as soluções com  $\xi = 0,80$ , pois são mais viscosas. Da mesma forma que em  $\xi = 0,80$ , é possível observar um suave deslocamento da temperatura  $T_2$  com o aumento da rotação. Observa-se um aumento no torque a partir de determinada temperatura (entre  $T_0$  e  $T_1$ ), que se estende por uma faixa de  $\sim 10^{\circ}\text{C}$ , indicando assim um significativo aumento na viscosidade da

solução. Esse é mais um fator que indica a ocorrência de algum fenômeno físico, que modifica as estruturas das micelas gigantes gerando assim estruturas mais “complexas”. Possivelmente macroestruturas ramificadas formadas a partir de micelas gigantes. Assim, o aumento da concentração de salicilato, de alguma forma, alterou a ramificação das micelas. A Figura 4.6 apresenta de forma mais clara esta tendência.



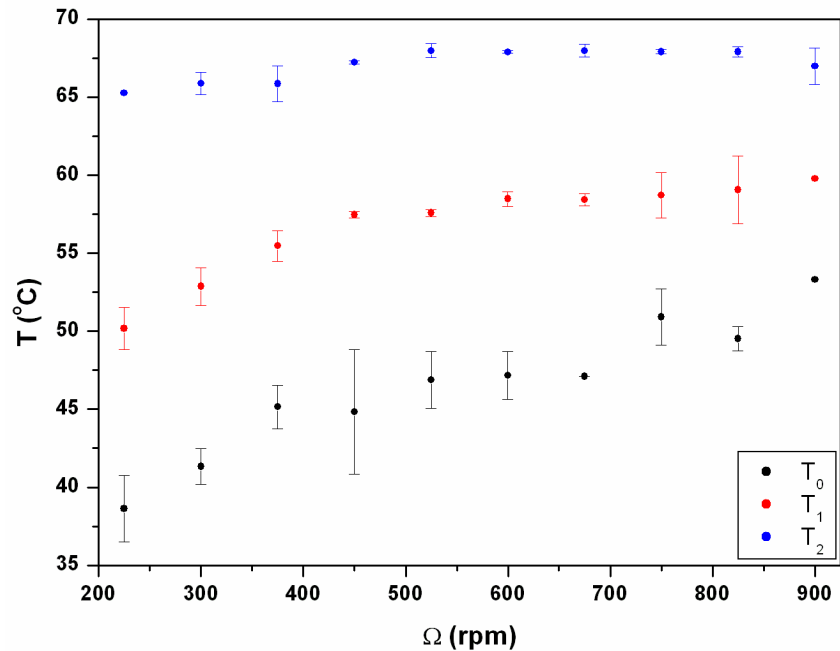
**Figura 4.6.** Comportamento de  $T_0$ ,  $T_1$  e  $T_2$  em função da rotação para soluções de  $\xi = 1,0$ .

Nota-se uma inflexão nas curvas para  $T_0$  e  $T_1$  para rotação em torno de 450 rpm. Além desta rotação, as duas temperaturas características praticamente atingem patamares. Os estudos foram então estendidos para a situação na qual a proporção de salicilato é maior que a de CTAB. Especificamente, neste caso, as curvas de fluxo para soluções na qual  $\xi = 1,2$  estão apresentadas na Figura 4.7.



**Figura 4.7.** Curvas relativas ao torque aplicado nas soluções com  $\xi = 1,20$  em função da temperatura, em diferentes rotações.

A tendência mais uma vez, se mantém, como mostram as curvas da dependência das três temperaturas características em função da rotação (Figura 4.8).

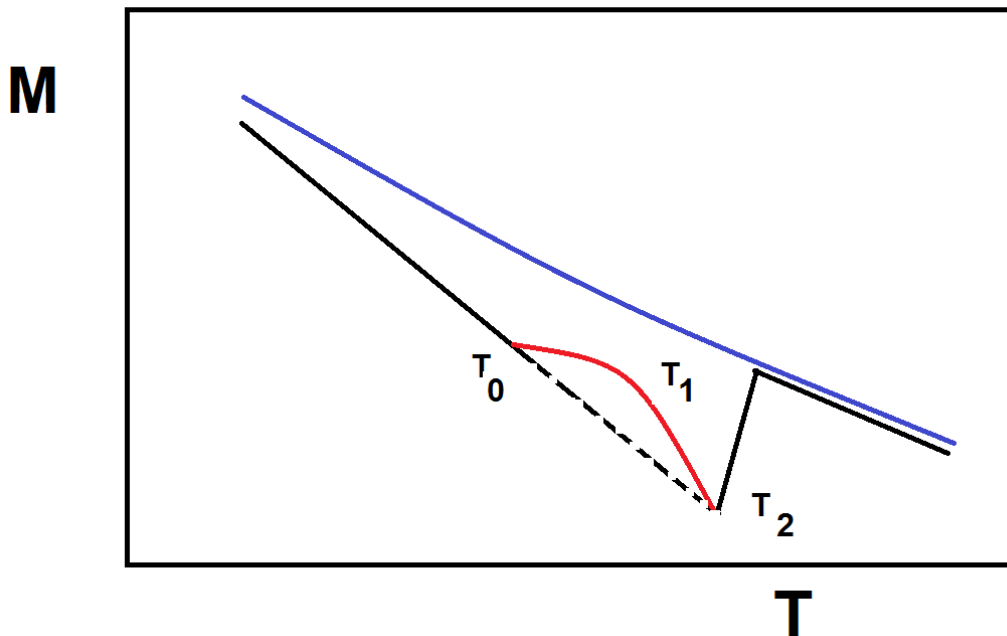


**Figura 4.8.** Comportamento de  $T_0$ ,  $T_1$  e  $T_2$  em função da rotação para soluções de  $\xi = 1,2$ .

Em relação aos resultados anteriores, nota-se com maior clareza, a suave dependência de  $T_2$  com a rotação.

Para estas soluções observa-se um aumento na  $T_0$  e  $T_1$  com o aumento da rotação, porém  $T_2$  permanece quase que estável ao longo de toda a faixa de rotação. Acredita-se que  $T_0$  e  $T_1$  aumentam com a rotação, pois a energia mecânica fornecida ao sistema através do fluxo turbulento tem maior influência sobre a estabilidade das micelas gigantes que a energia térmica.

Com bases nos resultados anteriores, pode-se propor que o aparecimento do largo “ombro” que se observa nas curvas de fluxo, se relaciona com uma mudança no padrão na curva de redução de atrito que deveria ocorrer, caso este processo não existisse. Na Figura 4.9, está representada de forma esquemática esta ideia.



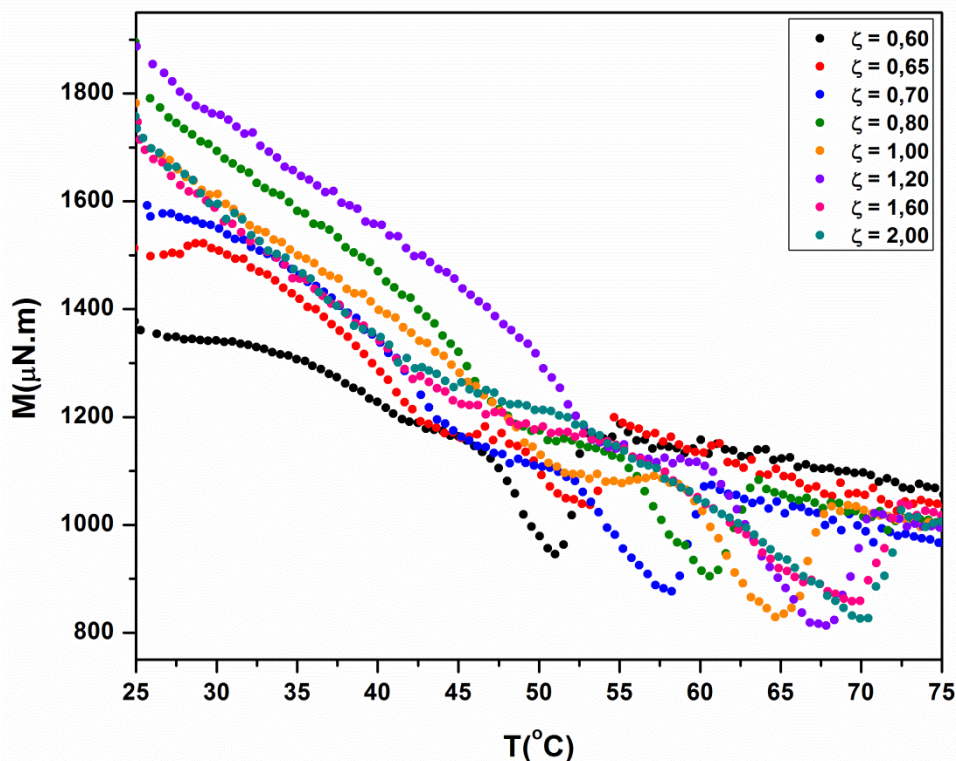
**Figura 4.9.** Representação esquemática da curva de fluxo (torque em função da temperatura) para a água (azul) e para a solução de micelas gigantes, se: não aparecesse (preto) e aparecesse (vermelho) o novo processo entre  $T_0$  e  $T_1$ .

O entendimento do que poderia estar ocorrendo com as micelas gigantes, de forma a criar o padrão reológico observado entre  $T_0$  e  $T_1$ , foi investigado mais sistematicamente.

#### **4.2. Efeito do cisalhamento (em rotação fixa, $\Omega = 900$ rpm) em diferentes razões de CTAB e salicilato**

Foram comparadas curvas de fluxo para diferentes razões NaSal/CTAB (Tabela 3.1) em uma velocidade angular de 900 rpm. É possível observar um deslocamento significativo das temperaturas  $T_0$ ,  $T_1$  e  $T_2$  em função do aumento da concentração de salicilato, como apresentado na Figura 4.10.





**Figura 4.10.** Curvas de fluxo em função da temperatura para soluções de micelas gigantes com diferentes razões NaSal/CTAB para uma velocidade angular de 900 rpm.

Nota-se claramente, que à medida que a proporção de salicilato aumenta (note que não necessariamente a razão de mistura,  $\xi$ , é mantida na micela) as micelas ficam termicamente mais estáveis, pois quanto maior a razão NaSal/CTAB maior a temperatura de quebra ( $T_2$ ) das micelas em agregados menores que não apresentam a característica de redução de atrito hidrodinâmico. A partir de  $\xi \geq 0,80$  observa-se um patamar significativo no valor de torque apresentado entre  $T_0$  e  $T_1$  em relação à  $\xi < 0,80$ , sugerindo que seja necessária uma maior quantidade de energia térmica e mecânica, para que ocorra não só a fusão das micelas gigantes, mas também o ápice da redução de atrito hidrodinâmico, que é observado entre  $T_1$  e  $T_2$  (deve-se destacar que a fusão das micelas é apenas uma hipótese). Este fato pode suportar a hipótese de que a partir da maior “neutralização” das cargas superficiais, causada pela maior incorporação de salicilato, há uma maior necessidade de energia mecânica (de cisalhamento) para fundir cadeias de micelas gigantes, produzindo ramificações (em

T<sub>0</sub>). Por outro lado, será necessária igualmente maior energia para romper as ramificações (em T<sub>1</sub>) retornando o caminho da máxima redução de atrito hidrodinâmico. A interpretação dos resultados segundo esta hipótese se baseia na consideração (quase que estática) de que mais salicilato se incorporou nas micelas com as moléculas do surfactante catiônico. De fato, a explicação também pode ser feita considerando os efeitos observados por Shikata e colaboradores<sup>[10]</sup>, de que o tempo de relaxação, t<sub>R</sub> (veja no Capítulo 2), em géis formados por micelas gigantes de CTAB e salicilato, torna-se menor, quando a concentração de salicilato aumenta. Isto ocorre pois segundo a explicação de Shikata mais salicilato se incorpora nas micelas, possivelmente elas podem se tornar mais longas e, assim, com maior tempo de relaxação. No entanto, os autores, mostraram que o tempo de relaxação, dado pela equação 4.1:

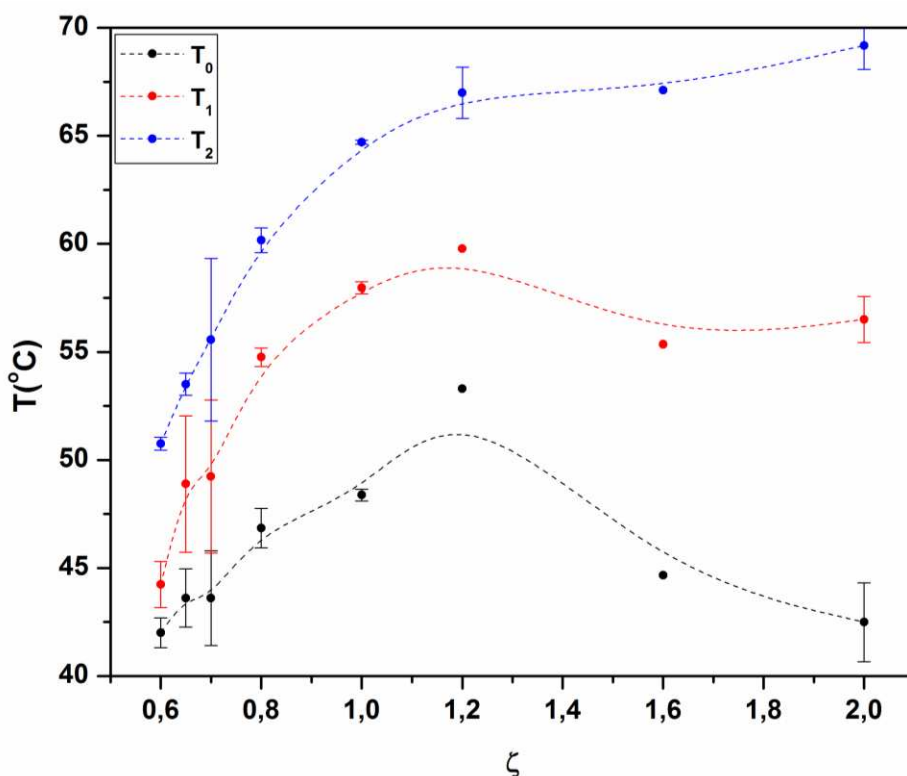
$$t_R \approx (t_{\text{quebra}} \cdot t_{\text{reptação}})^{1/2} \quad (\text{Equação 4.1})$$

é fortemente afetado pelo tempo de quebra e recombinação (t<sub>B</sub>), que por sua vez, diminui muito com o aumento da concentração de salicilato, pois a taxa de entrada e saída de salicilato das micelas fica muito menor quando a concentração aumenta. É como se a maior concentração de salicilato, catalisasse o processo de quebra e recombinação. Para compreender melhor a interpretação de Shikata, pode-se considerar a cinética de uma reação química. Em uma dada temperatura, a constante de velocidade da reação não muda, mas sua velocidade aumenta, se a concentração de um dos reagentes (presente na lei de velocidade) for aumentada.

Com base no modelo de Shikata e colaboradores, pode-se propor também, que a maior estabilidade térmica das micelas gigantes (Figura 4.10) para maiores concentrações de salicilato, esteja relacionada com o mesmo motivo. Assim, na dinâmica de quebra e recombinação, existe maior correlação entre as moléculas de CTAB e salicilato, na forma de micelas gigantes. Em outras palavras, as micelas gigantes “existem” por mais tempo na solução em uma concentração maior de salicilato. Assim, a perda de correlação estrutural, causada pelo efeito térmico (em T<sub>2</sub>) irá requerer maior energia térmica.

### 4.3. Efeito da Temperatura ( $\Omega = 900$ rpm)

Foram comparadas as temperaturas características ( $T_0$ ,  $T_1$  e  $T_2$ ) para diferentes razões NaSal/CTAB em uma velocidade angular de 900 rpm. É possível observar uma tendência clara no aumento de  $T_2$  em função do aumento da concentração do co-soluto NaSal, como apresentado na Figura 4.11. No entanto, aparentemente, as temperaturas  $T_0$  e  $T_1$  diminuem a partir da razão  $\xi = 1,2$ .

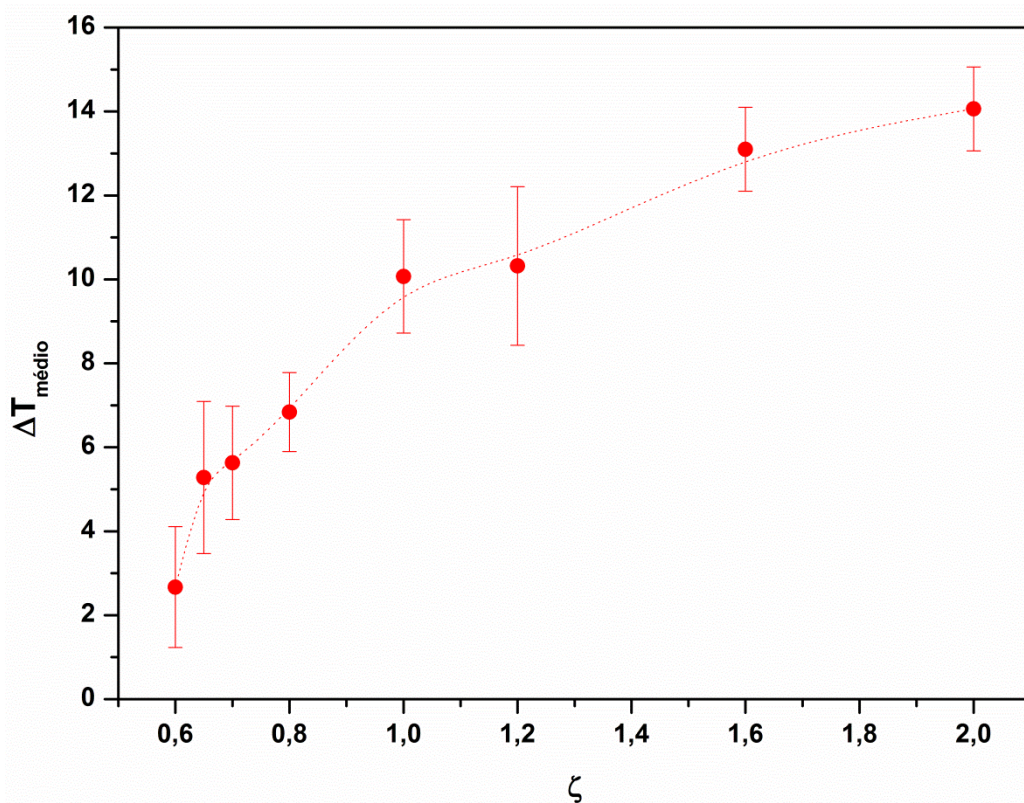


**Figura 4.11.** Comportamento de  $T_0$ ,  $T_1$  e  $T_2$  em função da razão de CTAB e salicilato.

Pela Figura 4.11, pode-se concluir que até a razão 1,2, as temperaturas  $T_0$  e  $T_1$  sofrem uma forte influência da energia térmica, o que não ocorre para as soluções com  $\xi = 1,6$  e 2,0. Para a temperatura  $T_2$ , a partir da razão 0,8 as micelas apresentam uma maior estabilidade térmica. A estabilidade atribuída a  $T_2$  pode estar relacionada com a neutralização das cargas que mantém estruturas maiores por mais tempo, uma vez que a disponibilidade de salicilato de sódio aumenta com o aumento da razão co-

soluto/surfactante. Ainda, como mencionado anteriormente, a explicação pode ser baseada na interpretação de Shikata.

Para entender o patamar de torque apresentado nas curvas de fluxo entre  $T_0$  e  $T_1$ , foram calculadas as variações  $\Delta T$  entre  $T_0$  e  $T_1$ , para cada uma das razões NaSal/CTAB em uma rotação de 900 rpm. Na Figura 4.12 é possível observar novamente uma relação entre  $\Delta T_{\text{Médio}}$  e a razão co-soluto/surfactante. Neste caso, de acordo com nossa interpretação,  $\Delta T$ , marca a diferença de temperatura em que começa a ocorrer a fusão das micelas e seu posterior desentrelaçamento. Assim, uma diferença maior em  $\Delta T$ , indica que, quanto maior a disponibilidade de co-soluto, mais difícil a fusão micelar, devido ao cisalhamento, e as novas estruturas formadas durante esta janela são termicamente mais resistentes à ruptura dos fragmentos que foram previamente fundidos.



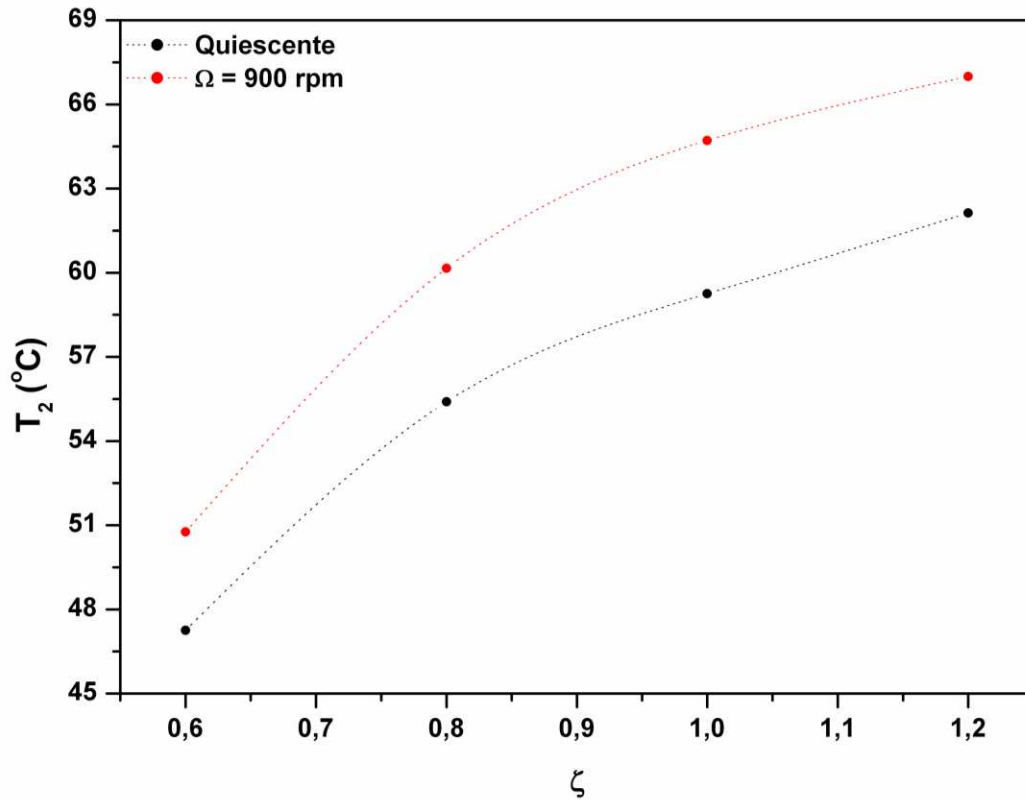
**Figura 4.12.** Comportamento de  $\Delta T$  ( $T_1 - T_0$ ) em função da razão  $\xi$ .

Observa-se que há um aumento significativo no valor de  $\Delta T$  entre 0,60 e 0,70, uma vez que para a razão 0,60 observa-se um valor de  $\Delta T = 2,7^{\circ}\text{C}$ , e para as razões 0,65 e 0,70 observa-se  $\Delta T = 5,3$  e  $5,6^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Este aumento pode estar relacionado ao fato de que a solução com  $\xi = 0,60$  é a solução que possui menor disponibilidade de co-soluto em solução, sendo assim as estruturas geradas são mais frágeis. Para a solução com  $\xi = 0,80$  observa-se um valor  $\Delta T$  maior que para as menores razões co-soluto/surfactante, sendo este um indicativo de que um aumento na concentração de NaSal, gera uma estabilidade extra para as estruturas (existentes antes de  $T_0$ ), bem como dificulta a fusão das mesmas (micelas ramificadas), uma vez que estamos afetando diretamente o balanço entre as cargas positivas do CTA e negativas do NaSal. Para as razões  $\geq 1,00$  observa-se um patamar gerado com valores de  $\Delta T \approx 10^{\circ}\text{C}$  chegando a uma variação de  $14^{\circ}\text{C}$  para a razão 2,0.

Deve-se salientar que a explicação baseada no modelo de Shikata também poderia explicar os resultados observados.

#### **4.4. Estabilidade em fluxo x quiescente**

Para tentar eliminar o efeito de fluxo sobre as temperaturas de quebra, obteve-se o valor extrapolado de  $T_2$  para o estado quiescente (obtidos por extrapolação das Figuras 4.2; 4.4; 4.6; 4.7 e 4.8, quando  $\Omega = 0$  rpm). Estes valores estão apresentados na Figura 4.13.



**Figura 4.13.** Comportamento de  $T_2$  em regime quiescente (•) e sob cisalhamento (•) em função da razão  $\xi$ .

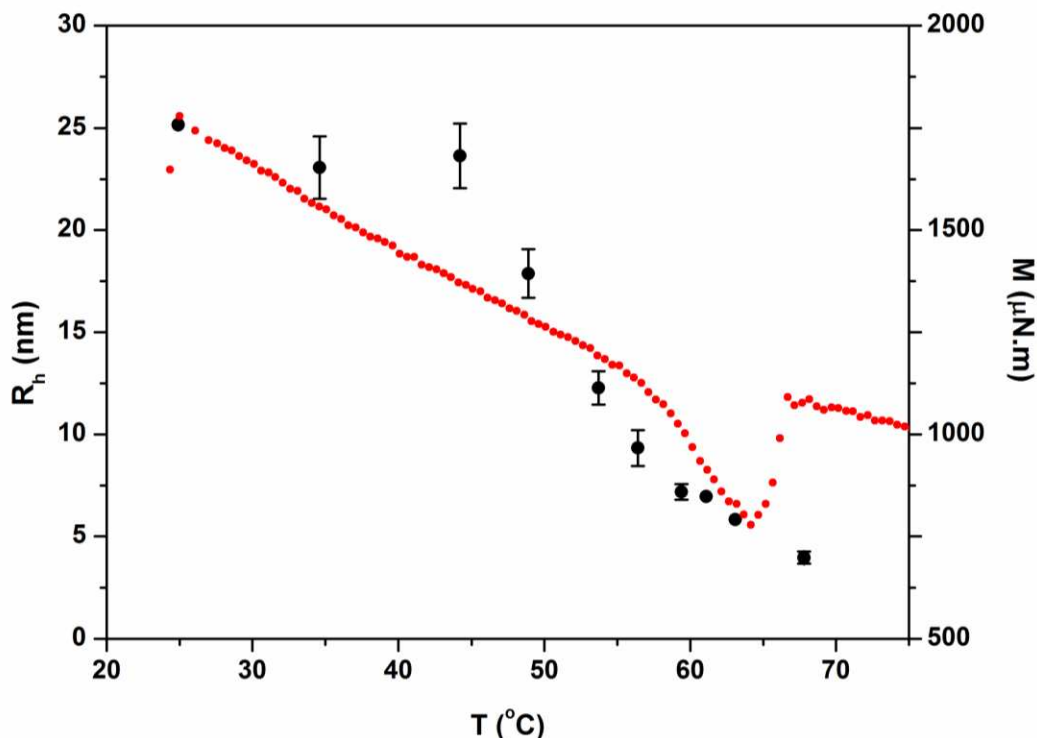
A curva de  $T_2$  em estado quiescente ( $\Omega = 0$  rpm) apresentou uma tendência no aumento da temperatura de quebra ( $T_2$ ), que se diferencia ligeiramente daquela apresentada para o sistema sob fluxo (em torno de  $3^\circ$  C). Na Tabela 4.1 estão apresentados os valores de  $T_0$ ,  $T_1$  e  $T_2$  para o sistema em elevado cisalhamento e em repouso. Os efeitos do fluxo são claramente demonstrados.

**Tabela 4.1.** Temperaturas características em estado quiescente e sob cisalhamento.

Razão ( $\xi$ )	$T_0$ (° C)		$T_1$ (° C)		$T_2$ (° C)	
	$\Omega = 0$ rpm	$\Omega = 900$ rpm	$\Omega = 0$ rpm	$\Omega = 900$ rpm	$\Omega = 0$ rpm	$\Omega = 900$ rpm
<b>0,6</b>	43	42	46	44	47	51
<b>0,8</b>	37	47	43	55	55	60
<b>1,0</b>	27	48	42	58	59	65
<b>1,2</b>	29	53	43	60	62	67

Nota-se que de acordo com os resultados, as temperaturas de início da fusão das micelas ( $T_0$ ) e de quebra das junções ( $T_1$ ) são fortemente afetadas pelo cisalhamento, enquanto que o efeito sobre  $T_2$  é comparativamente menor.

Em um trabalho recente realizado por dois pós-doutorandos (Melissa I. Alkschbirs e Ana Maria Percebom) em nosso grupo de pesquisa, observou-se um resultado térmico com micelas gigantes, que podem ajudar a entender os resultados apresentados. No estudo, foram produzidas micelas gigantes contendo salicilato de CTA e NaSCN, na concentração  $2 \text{ mmol.L}^{-1}$  para cada um dos componentes. Foi obtida a curva de fluxo-temperatura no reômetro, mantendo a rotação em 900 rpm. O mesmo sistema foi estudado usando espalhamento de luz dinâmico (DLS). Neste último sistema, mede-se a perda de correlação temporal do centro espalhador, devido ao movimento Browniano (sem fluxo de cisalhamento). A temperatura no DLS foi variada na mesma faixa de temperatura dos estudos reológicos. Os resultados comparados estão apresentados na Figura 4.14.



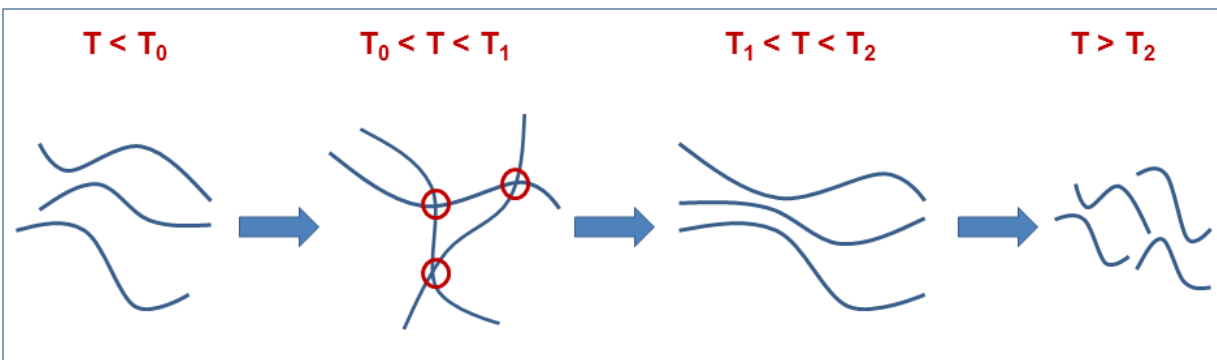
**Figura 4.14.** Curva de fluxo ( $\Omega = 900$  rpm) em função da temperatura (em vermelho) e valores obtidos para o raio hidrodinâmico para micelas gigantes contendo  $2 \text{ mmol.L}^{-1}$  de CTASal e NaSCN.

Os resultados obtidos dos dois estudos, em princípio parecem não ter correlação. Somente para destacar, em  $T_2$  ( $65^\circ \text{C}$ ) a dimensão das micelas é diminuta demais (de acordo com os resultados de DLS) para produzir redução de atrito hidrodinâmico. Em temperaturas próximo de  $20^\circ \text{C}$ , as micelas gigantes possuem dimensões de cerca de  $25 \text{ nm}$  (adequadas para produzir redução de atrito). Próximo de  $45^\circ \text{C}$ , as micelas quebram e diminuem a dimensão drasticamente. De acordo com os dados reológicos, a quebra das micelas somente ocorre próximo de  $65^\circ \text{C}$  ( $T_2$ ). Nota-se, no entanto, que na curva de fluxo (em vermelho) é na temperatura de  $45^\circ \text{C}$  que aparece um leve ombro. Pode-se então supor que em temperaturas próximas de  $45^\circ \text{C}$ , foram produzidos fragmentos, mas o elevado campo de cisalhamento ( $900 \text{ rpm}$ ) provocou a fusão dos mesmos. A ramificação leva ao aumento da viscosidade, gerando o ombro na curva de fluxo. Assim, de acordo com os resultados obtidos da



curva de fluxo, as micelas somente quebram em pedaços menores em cerca de 65°C. Ou seja cerca de 20°C a mais que o observado em condições quiescentes (DLS). Obviamente, esta grande diferença de temperatura, não corresponde ao resultado mostrado na Figura 4.13.

O esquema apresentado na Figura 4.15 resume os efeitos observados na curva de fluxo das soluções de micelas gigantes.

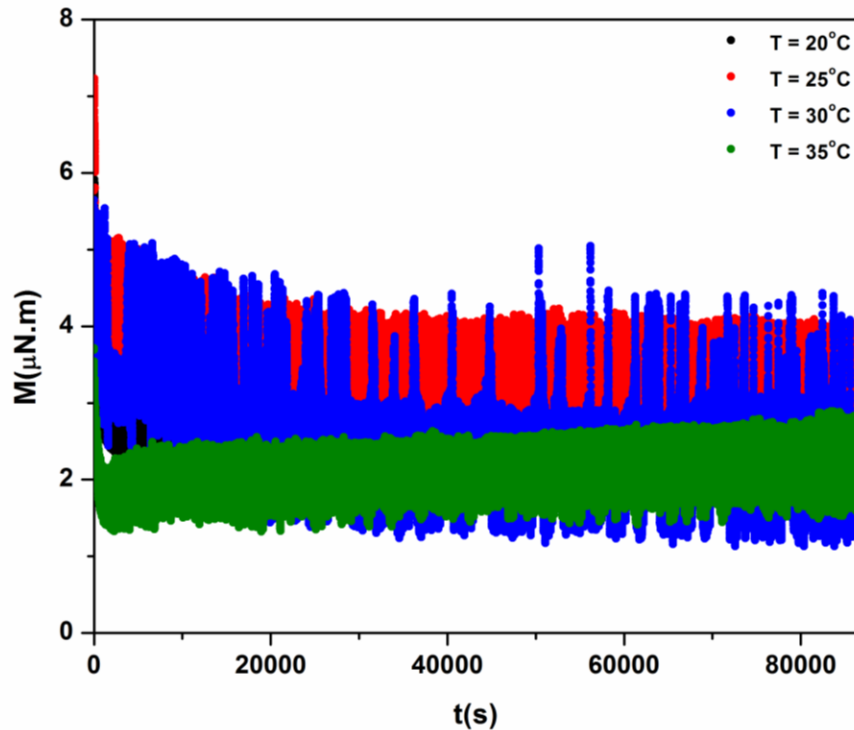


**Figura 4.15.** Esquema mostrando os possíveis processos de mudanças nas estruturas das micelas, devido aos efeitos térmicos e mecânicos.

## 5. Metaestabilidade de estruturas induzidas por cisalhamento (SIS)

A investigação dos efeitos sobre as estruturas micelares (Figura 4.15) não são facilmente demonstráveis usando técnicas como espalhamento de luz ou outras. Sabe-se que para uma solução de micelas gigantes sob cisalhamento pode ocorrer a formação das chamadas estruturas induzidas por cisalhamento (SIS, *Shear Induced Structures*)<sup>[24,69,71]</sup>. Tais estruturas criam zonas (no espaço do *gap*) com diferentes respostas reológicas (regiões de maior e outras de menor viscosidade), resultando num comportamento oscilante quando se observa a viscosidade em função do tempo. Em fluxo laminar, o campo de cisalhamento é capaz de orientar as micelas que estão alongadas e provocar fusão das mesmas, com elevação do tamanho médio. As micelas gigantes se alinham devido ao fluxo, e a atração eletrostática supera a repulsão das cargas, uma vez que as cargas na micela são irregularmente distribuídas. Eventualmente, as micelas se fundem formando uma rede tridimensional<sup>[19,72]</sup>. Talvez, a forma mais simples de investigar os efeitos do campo de cisalhamento sobre as estruturas micelares e conseqüentemente nas curvas de fluxo, é através de medidas reológicas com baixa perturbação (isto é, em baixas taxas de cisalhamento). Baseados neste conceito foram realizados experimentos sobre a variação do torque em função do tempo, sondando o sistema em uma taxa de cisalhamento de  $2 \text{ s}^{-1}$ . Assim, realizaram-se estudos cinéticos comparados, de amostras sem cisalhamento e cisalhadas a uma rotação de 900 rpm.

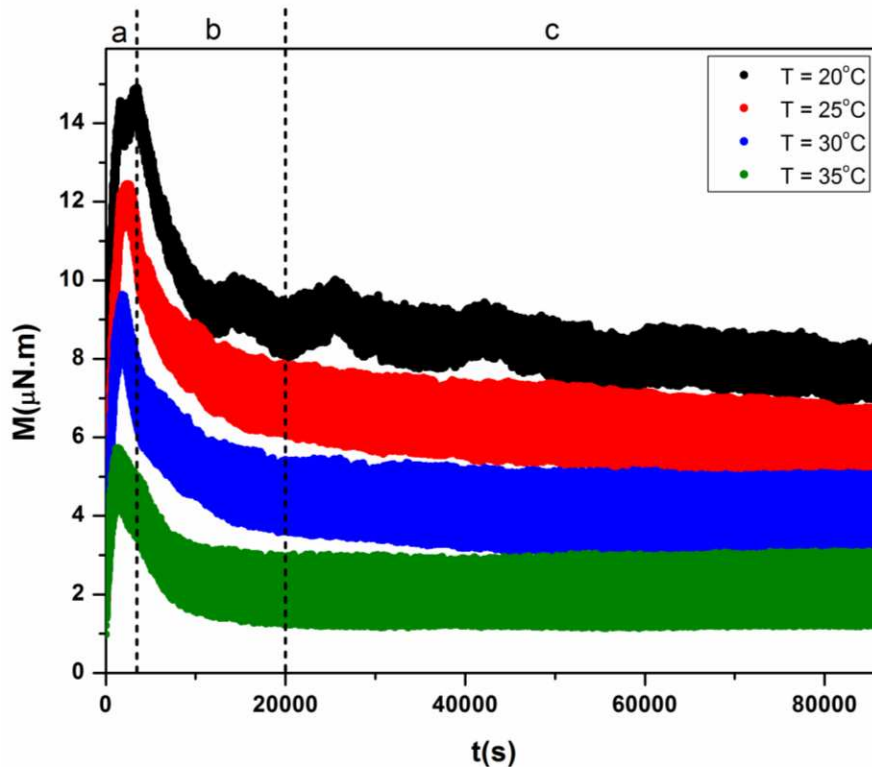
Na Figura 5.1 estão apresentadas as curvas de torque em função do tempo para soluções de micelas gigantes com razão NaSal/CTAB = 1,2 obtidas em taxa de cisalhamento ( $2 \text{ s}^{-1}$ ) e temperatura constante (20, 25, 30 e  $35^\circ\text{C}$ ).



**Figura 5.1.** Curva de torque em função do tempo com taxa de cisalhamento e temperatura constante.

Todas as amostras apresentaram comportamento semelhante com baixos valores de torque para uma taxa de cisalhamento muito próxima ao estado quiescente. As oscilações observadas se devem provavelmente à aplicação da rotação pelo reômetro, que ocorre na forma senoidal, com amplitude oscilando em torno do valor médio, como o torque é uma resposta para manter a rotação constante, é possível observar tais oscilações. Estas curvas foram usadas como referências, para avaliar o efeito do elevado campo de cisalhamento (900 rpm) sobre as micelas gigantes.

Na Figura 5.2 estão apresentadas as curvas de torque em função tempo (24 horas) em diferentes temperaturas (20, 25, 30 e 35°C) a uma taxa de cisalhamento constante ( $2 \text{ s}^{-1}$ ), após submeter às soluções às condições de fluxo turbulento,  $\Omega = 900$  rpm e  $T = 25^\circ\text{C}$  por 30 minutos.



**Figura 5.2.** Curva de torque em função do tempo à temperatura e taxa de cisalhamento constante.

Na Figura 5.2 podem-se observar três regiões distintas ao longo do tempo. A primeira região (a) compreende um aumento do torque imediatamente após a interrupção do cisalhamento a uma rotação de 900 rpm. Este aumento (aproximadamente linear) pode estar relacionado a um rápido rearranjo das micelas gerando estruturas mais complexas, uma vez que devido à alta taxa de cisalhamento, não seja possível a manutenção dessas estruturas por tanto tempo. Em outras palavras, as estruturas metaestáveis que estavam em equilíbrio estacionário quando da aplicação do cisalhamento em 900 rpm, rapidamente se rearranjam. Como o torque aumenta, pode-se supor que formem estruturas mais longas. Ou seja, o elevado cisalhamento estava produzindo estruturas mais curtas. A segunda região (b) observada é aquela imediatamente após o valor máximo de torque (após 3500 s), onde ocorre um decaimento rápido (aproximadamente exponencial) até valores de torque bem baixos (o processo ocorre em até aproximadamente 15000 s). A terceira região (c)

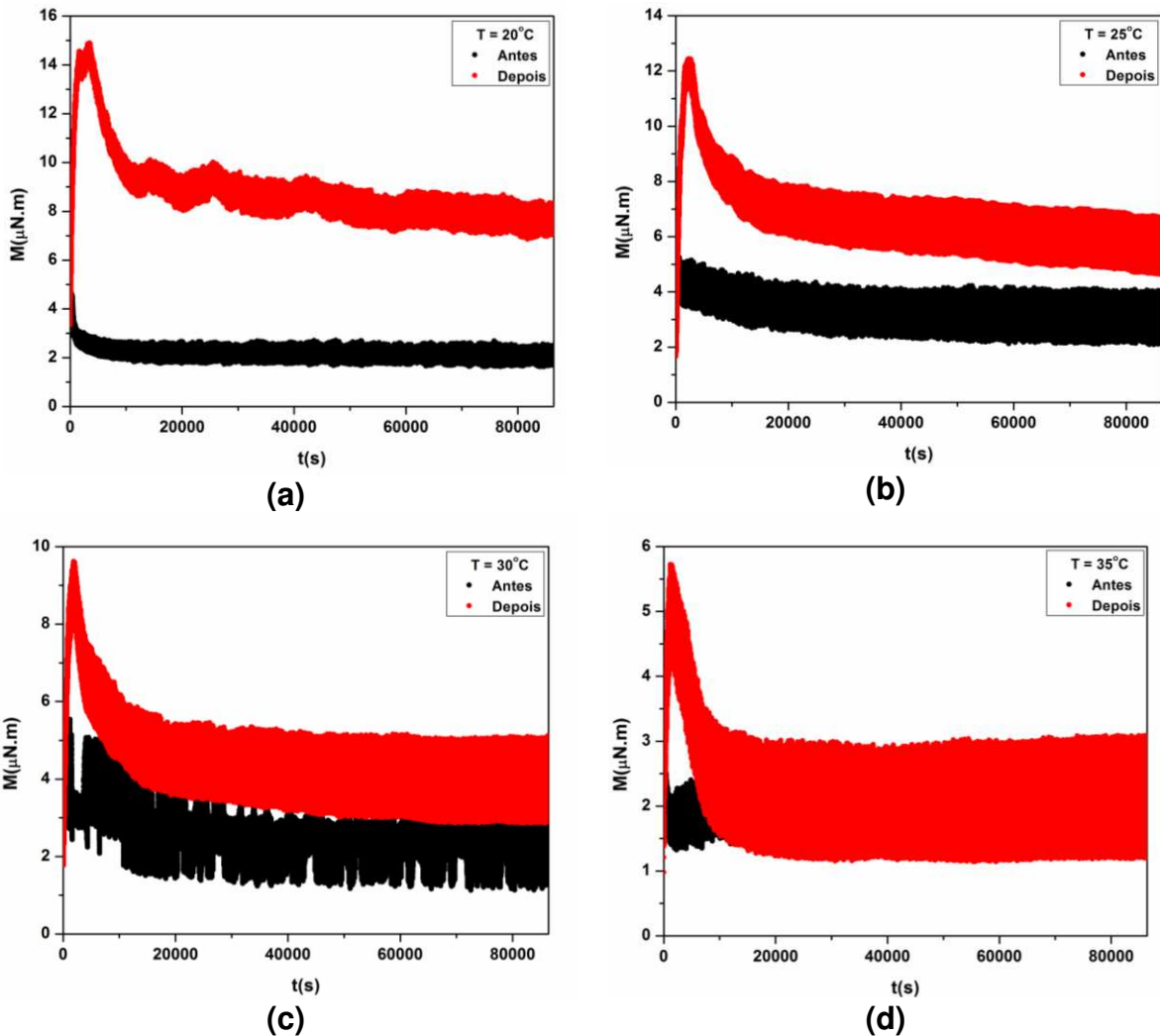
compreende todo o tempo após o decaimento brusco, onde se observa uma diminuição no torque até 86400 s, indicando um processo bem mais lento (também aproximadamente exponencial) em busca dos tamanhos de micelas mais estáveis.

Na Tabela 5.1 estão apresentados os tempos, que cada um dos estados metaestáveis perdura nas diferentes regiões definidas na Figura 5.2, uma vez que todos os dados foram adquiridos durante 24 h (86400 s).

**Tabela 5.1.** Valores de tempo, etapa a e etapa b, obtidos a partir do ajuste exponencial de segunda ordem.

<b>T (°C)</b>	<b>Etapa a (s)</b>	<b>Etapa b (s)</b>
<b>20</b>	3455	11734
<b>25</b>	2416	10802
<b>30</b>	1967	10131
<b>35</b>	1337	9563

Observa-se um efeito claro da temperatura (energia térmica) no processo de estruturação e reestruturação dos agregados micelares ao longo do tempo, uma vez que a energia mecânica imposta ao sistema é muito baixa ( $\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$ ). Quanto maior a temperatura imposta ao sistema menor o tempo que o mesmo leva para atingir o valor máximo de torque. É possível comparar o torque das soluções antes e depois do cisalhamento com um experimento com taxa de cisalhamento ( $2 \text{ s}^{-1}$ ) e temperatura constante ( $T = 20, 25, 30 \text{ e } 35^\circ\text{C}$ ). Estes gráficos estão apresentados na Figura 5.3.

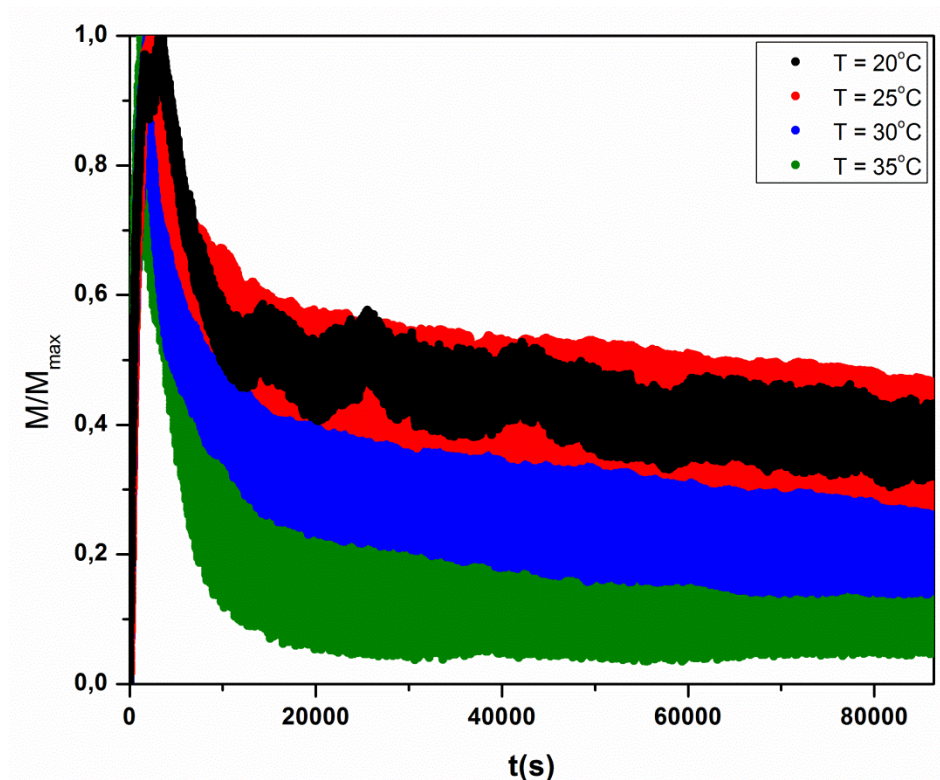


**Figura 5.3.** Curvas de torque em função do tempo antes e após cisalhamento ( $\Omega = 900$  rpm) para diferentes temperaturas: **(a)**  $20^\circ\text{C}$ , **(b)**  $25^\circ\text{C}$ , **(c)**  $30^\circ\text{C}$  e **(d)**  $35^\circ\text{C}$ .

Mais uma vez é possível observar que a temperatura tem grande influência sobre as estruturas formadas (principalmente na relaxação das estruturas metaestáveis produzidas pelo elevado cisalhamento). Para os experimentos realizados a  $20^\circ\text{C}$  observa-se uma grande diferença nos valores de torque para as curvas antes e depois do cisalhamento. Pode-se afirmar que as estruturas formadas após uma alta taxa de cisalhamento ( $\Omega = 900$  rpm) decaem ao longo do tempo, porém não retornam ao torque inicial, antes do cisalhamento. Quando a temperatura aumenta, a diferença de torque ao longo do tempo diminui, sugerindo que a energia térmica tem muita influência sobre

as estruturas metaestáveis formadas. Para as curvas obtidas a 35°C o torque ao longo do tempo ( $t > 10000$  s) se iguala, sugerindo que após o cisalhamento as estruturas decaem para o estado original.

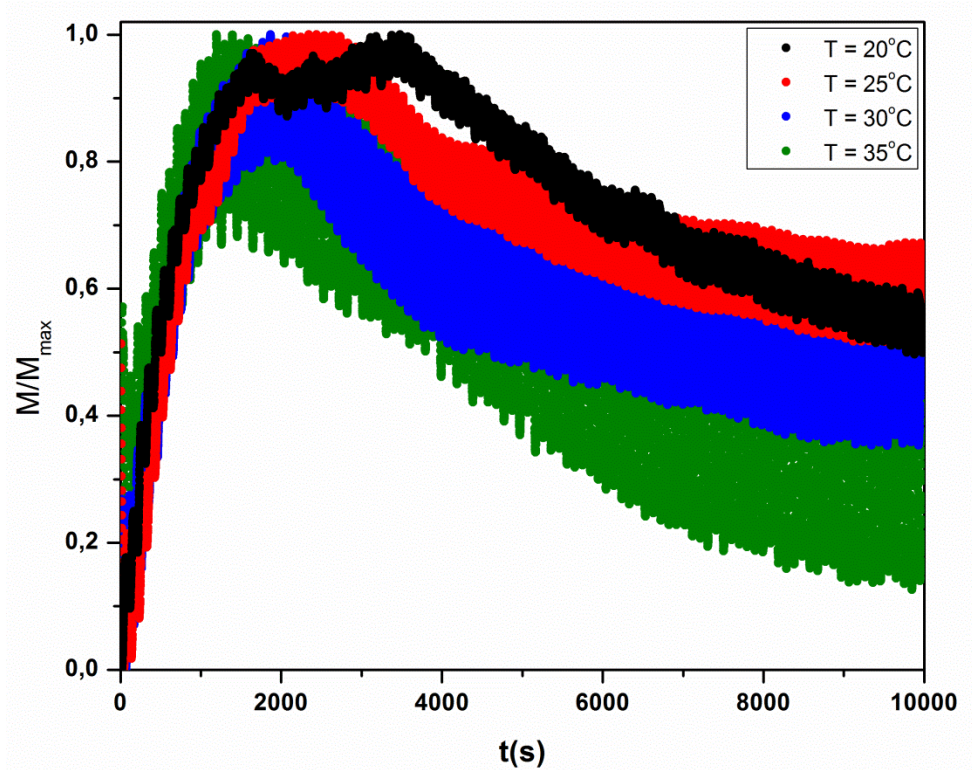
Para realizar uma análise comparativa das curvas obtidas após a alta taxa de cisalhamento, foi aplicada uma normalização do torque, onde se dividiu os valores de torque obtidos nas curvas após o cisalhamento pelo torque máximo da mesma curva. As curvas resultantes deste tratamento matemático estão apresentadas na Figura 5.4.



**Figura 5.4.** Curva de torque normalizado em função do tempo de cisalhamento.

Procurou-se aplicar o modelo de Arrhenius de forma a obter as energias de ativação das transformações observadas. A temperatura afeta o tempo que a solução necessita para atingir o torque máximo, como apresentado na Figura 5.5. No entanto, o processo é relativamente rápido e o efeito térmico sobre o tempo necessário para atingir este estágio é pouco sensível à temperatura. No entanto, observa-se

qualitativamente que quanto maior a temperatura imposta ao sistema, menor o tempo requerido para atingir o torque máximo.



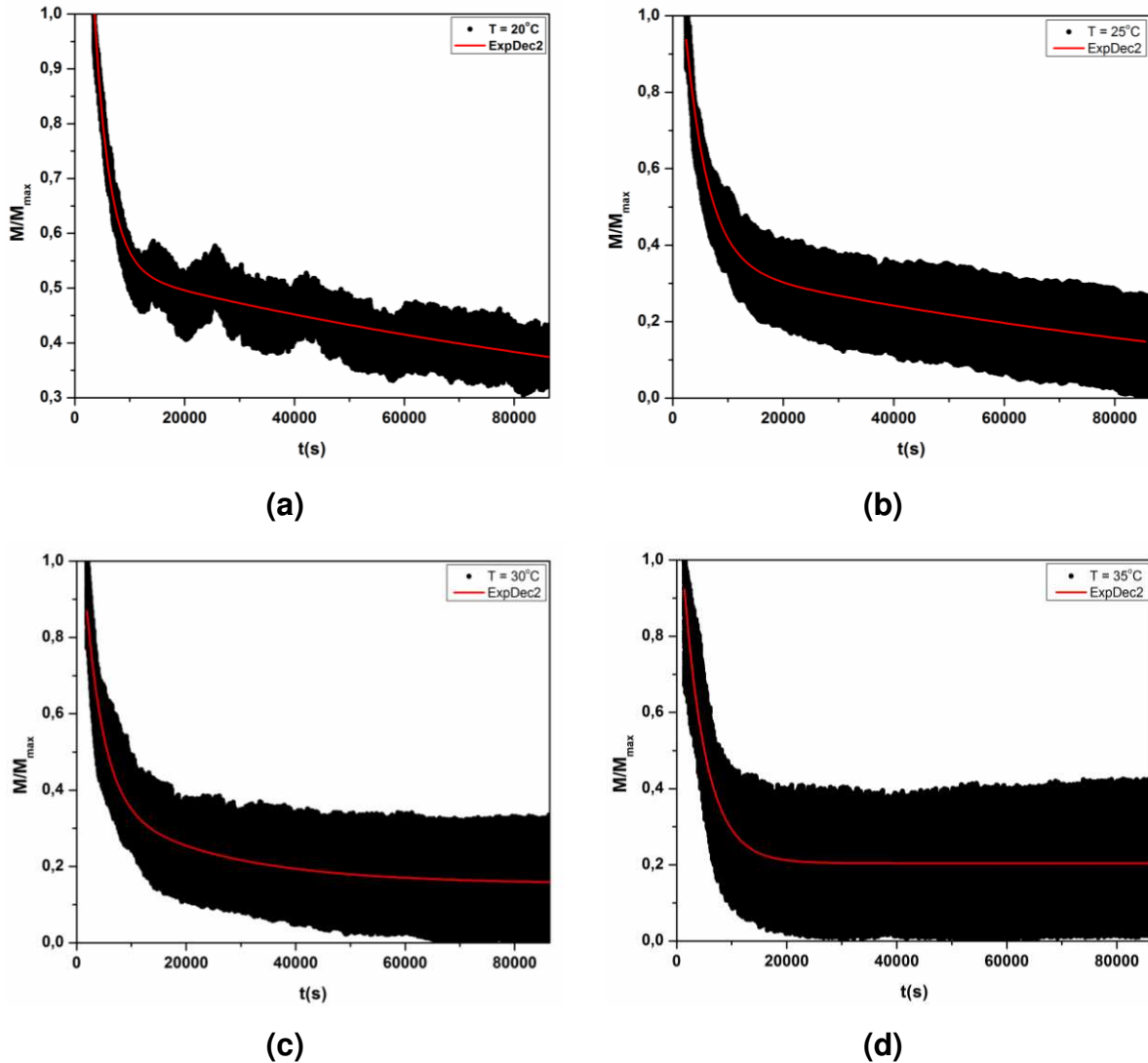
**Figura 5.5.** Curva de torque normalizado em função do tempo.

Nas etapas de relaxação b e c, foi aplicado um ajuste considerando dois decaimentos exponenciais (decaimento exponencial de segunda ordem), de acordo com a Equação 5.1.

$$y = y_0 + A_1 e^{-x/t_1} + A_2 e^{-x/t_2} \quad (\text{Equação 5.1})$$

Na Figura 5.6 estão apresentadas as modelagens realizadas pela equação 5.1 para as diferentes temperaturas.





**Figura 5.6.** Ajustes exponenciais de segunda ordem para as curvas de torque normalizado para o processo de relaxação ocorrido a:  $20^\circ\text{C}$  (a),  $25^\circ\text{C}$  (b),  $30^\circ\text{C}$  (c) e  $35^\circ\text{C}$  (d).

Como pode ser observado na Figura 5.6.a e 5.6.b, duas retas são obtidas para os dois experimentos realizados a 20 e  $25^\circ\text{C}$ . No entanto, na temperatura de  $30^\circ\text{C}$  (Figura 5.6.c), o segundo trecho não é linear. Além disto, a  $35^\circ\text{C}$  (Figura 5.6.d) o processo que ocorre na região c já está completamente encerrado, pois a inclinação é zero. As constantes de decaimento  $k_b(T)$  foram determinadas para as quatro temperaturas estudadas para a região b. Os valores estão apresentados na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2.** Valores das constantes de velocidade,  $k_b$ , em função da temperatura.

$T (^{\circ}C)$	$k_b$ ( $10^{-4} s^{-1}$ )
20	3,6
25	2,4
30	3,0
35	2,4

A partir dos valores das constantes de velocidade foi possível obter uma curva de  $\ln k_b$  em função de  $1/T$  (Figura 5.7) para obtenção da energia de ativação ( $E_a$ ) do processo de decaimento da região b que atende à equação de Arrhenius (Equação 5.2).

$$k_b = Ae^{-\frac{E_{ab}}{RT}} \quad (\text{Equação 5.2})$$

Ou na forma linearizada:

$$\ln k_b = -\frac{E_{ab}}{RT} + \ln A \quad (\text{Equação 5.3})$$

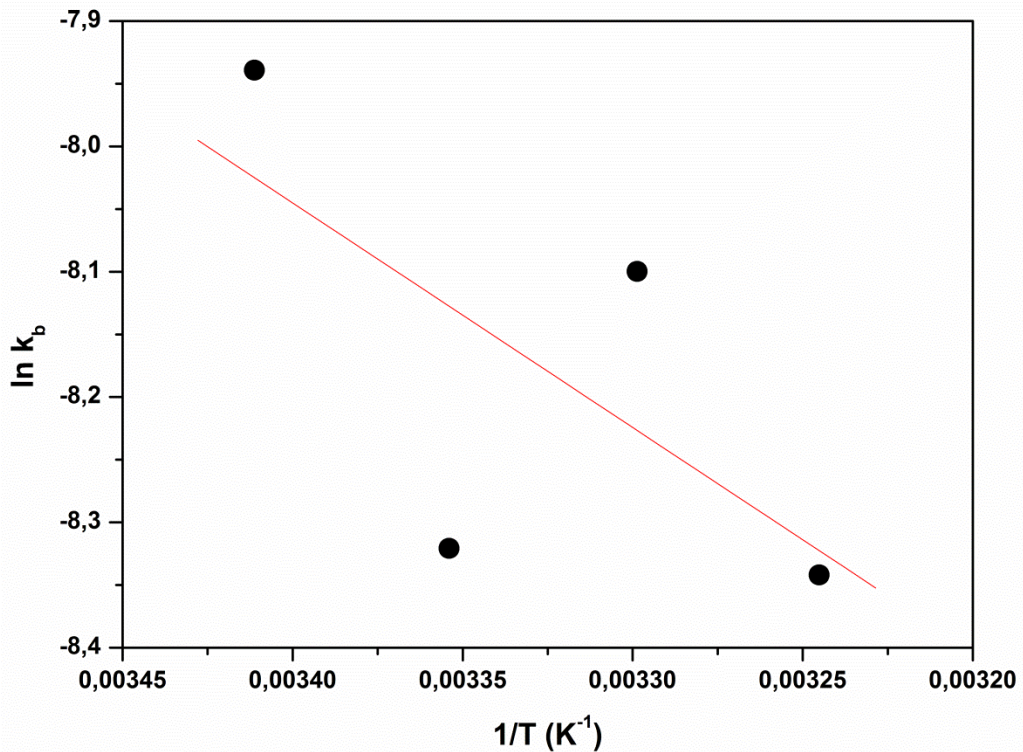
onde:

A = Fator pré-exponencial

$E_{ab}$  = Energia de ativação da etapa b

R = Constante dos gases

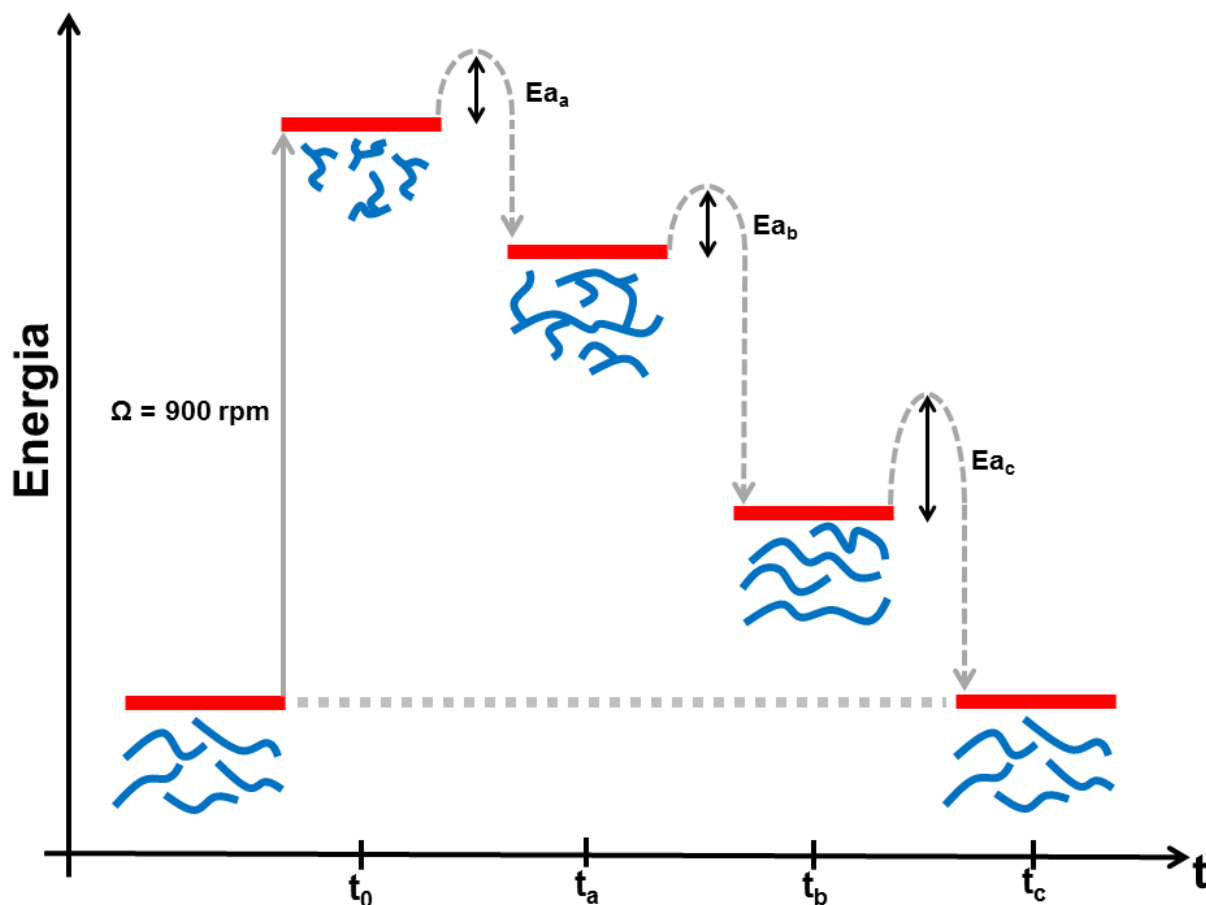
T = Temperatura (K)



**Figura 5.7.** Curva de  $\ln k_b$  em função de  $1/T$  para determinação da energia de ativação.

A energia de ativação encontrada para o processo de decaimento da região b (Figura 5.2) é de  $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Na Figura 5.8 está apresentado um esquema do processo ocorrido sobre o sistema após o cisalhamento em alta taxa ( $2929 \text{ s}^{-1}$ ) e relaxação ao longo do tempo.



**Figura 5.8.** Esquema de estruturação ao longo tempo após uma alta taxa de cisalhamento.

O esquema apresentado na Figura 5.8, resume todo o processo de excitação mecânica seguido do longo processo de relaxação. Inicialmente o sistema micelar é cisalhado em elevada taxa de cisalhamento e assim, o sistema atinge um “estado estacionário”, no qual a energia mecânica mantém as micelas gigantes em tamanhos menores e possivelmente ramificadas. Ao cessar o cisalhamento (mas mantendo a sondagem em  $2 \text{ s}^{-1}$ ) os fragmentos de micelas sofrem fusão quando  $t < t_a$ . Deve existir uma barreira energética para esta etapa, que designamos por  $E_{aa}$ . Quando  $t_a < t < t_c$  parte das ramificações são perdidas, em um processo com barreira de ativação  $E_{ab} = 15 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Finalmente o sistema voltará à condição inicial vencendo uma barreira de ativação  $E_{ac}$ .

## 6. Conclusões

Verificou-se que a redução do atrito hidrodinâmico analisada através da rampa de temperatura é uma maneira muito eficiente de analisar não somente a atenuação da turbulência devido à presença de macroestruturas, mas também proporciona informações a respeito das estruturações causadas pelo fluxo intenso e da estabilidade térmica das micelas alongadas. As respostas viscoelásticas são bastante dependentes das razões co-soluto/surfactante e da taxa de cisalhamento aplicada ao sistema que provoca modificações reológicas.

As curvas de fluxo que resultam dos experimentos de redução de atrito hidrodinâmico apresentaram variações das temperaturas características,  $T_0$ ,  $T_1$  e  $T_2$ , com a rotação e evidenciando que existe um balanço tênue entre energia térmica e energia mecânica que mantém a formação das micelas gigantes. Para a razão  $\text{NaSal}/\text{CTAB} = 0,60$ , observou-se o comportamento mais distinto, com valores crescentes na temperatura máxima de quebra ( $T_2$ ) a medida que a taxa de cisalhamento foi sendo aumentada. Esta tendência é observada até o ponto em que a amostra foi cisalhada próximo de 650 rpm. Possivelmente a partir deste ponto, a energia térmica tem maior influência sobre a estrutura macromolecular do que o fluxo convectivo do regime turbulento. No entanto, observou-se também um decréscimo, nas outras duas temperaturas características ( $T_0$  e  $T_1$ ) na medida em que a rotação é superior a 650 rpm. Os efeitos vão mudando à medida que a micela fica mais rica em salicilato. Possivelmente a incorporação de mais salicilato pode deslocar o equilíbrio, produzindo micelas mais longas com maior densidade de salicilato no interior das mesmas. Notou-se claramente que à medida que a proporção de salicilato aumenta (note que não necessariamente a razão de mistura,  $\xi$ , é mantida na micela) as micelas ficam termicamente mais estáveis, pois quanto maior a razão  $\text{NaSal}/\text{CTAB}$  maior a temperatura de quebra ( $T_2$ ) das micelas em agregados menores. O efeito é muito claro, pois estes agregados menores não apresentam a característica de redução de atrito hidrodinâmico. A partir de  $\xi \geq 0,80$  observou-se um patamar significativo no valor de torque apresentado entre  $T_0$  e  $T_1$  em relação à  $\xi < 0,80$ , sugerindo que seja necessária uma maior quantidade de energia térmica e mecânica, para que ocorra não só a fusão

das micelas gigantes, mas também o ápice da redução de atrito hidrodinâmico, que é observado entre  $T_1$  e  $T_2$ . Pode-se propor também que a maior estabilidade térmica das micelas gigantes para maiores concentrações de salicilato, esteja relacionada com o mesmo motivo. Assim, na dinâmica de quebra e recombinação, a maior concentração de salicilato no meio faz com que o tempo de quebra e recombinação fique mais curto. Portanto com maior correlação para as moléculas de CTAB e salicilato ficarem na forma de micelas gigantes. Assim, a perda de correlação estrutural, causada pelo efeito térmico (em  $T_2$ ), gerando agregados menores, irá requerer maior energia térmica.

Através de estudos cinéticos foi possível comprovar a geração de estruturas induzidas por cisalhamento (SIS), onde se observou um efeito claro da temperatura (energia térmica) no processo de estruturação e reestruturação dos agregados micelares ao longo do tempo. As micelas gigantes podem se manter em um estado de metaestabilidade devido ao elevado cisalhamento, por mais de 24 horas. Ao interromper o elevado cisalhamento, observam-se três regiões de relaxação, sendo que uma delas faz elevar a viscosidade do meio e as outras duas, o decréscimo da mesma. Provavelmente a primeira etapa envolve a junção de fragmentos ramificados e as outras duas que se sucedem envolvem a perda das ramificações (junções). A energia de ativação de uma das etapas foi determinada usando o modelo de Arrhenius, tendo sido o valor de  $15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

## 7. Referência Bibliográfica

- 1 – Dehmoune, J.; Decruppe, J.P.; Greffier, O.; Xu, H.; *Rheol. Acta*, 2007, 46, 1121.
- 2 – Teraoka, I.; *Polymer Solution – An Introduction of Physical Properties*, Wiley-Interscience, New York, 2002.
- 3 – Goodwin, J.W.; Hughes, R.W.; *Rheology for Chemists – An Introduction; The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, 2000.
- 4 – Macosko, C.W.; *Rheology, Principles, Measurements and Applications*; Wiley-VCH, New York, 1994.
- 5 – Ezhari, S.; Tuval, E.; Aserin, A.; *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2006, 128-130, 77.
- 6 – Israelachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B.W., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 1976, 72, 1525.
- 7 – Hoffmann, H.; Ebert, G.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 902.
- 8 – Rodrigues, R. K.; da Silva, M.A.; Sabadini, E., *Langmuir*, 2008, 24, 13875.
- 9 – Adamson, A. W.; Gast, Al. P., *Physical Chemistry of Surfaces*, 6<sup>a</sup> ed., John Wiley and Sons, Ltd, New York, 1997.
- 10 – Shikata, T.; Hirata, H., *Langmuir*, 1987, 3, 1081.
- 11 – Magid, L. J., *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 4064.
- 12 – Zhang, J.; Li, X.; Li, X., *Progress in Polymer Science*, 2012, 37, 1130.
- 13 – Berret, J. F., *Molecular Gels*; Springer, 2005, 663.
- 14 – Acharya, D.P.; Kunieda, H.; *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2006, 123-126, 401.
- 15 – Cates, M.E.; Candau, S.J., *J. Phys.: Condens. Matter*, 1990, 2, 6869.
- 16 – Hofmann, S.; Rauscher, A., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1991, 95, 153.
- 17 – Rehage, H.; Hoffmann, H., *Mol. Phys.*, 1991, 74, 933.
- 18 – Gelbart, W.M.; Ben-Shaul, A.; Roux, D. *Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers.*, New York: Springer, 1994.
- 19 – Candau, S.J.; Oda, R., *Colloids Surfaces A*, 2001, 183–185, 5.
- 20 – Walker, L.M., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2001, 6, 451.
- 21 – Yang, J., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2002, 7, 276.

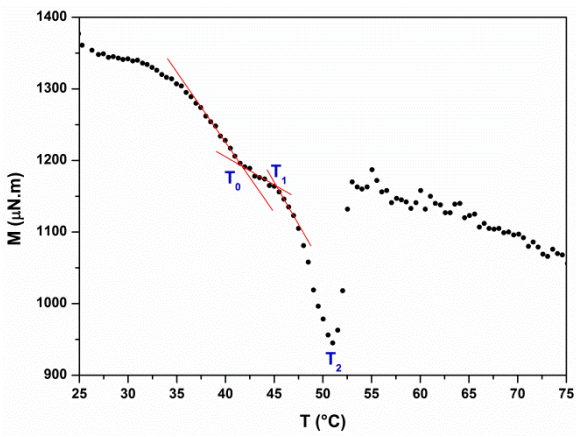
- 22 – Buwalda, R.T.; Stuart, M.C.A.; Engberts, J.B.F.N.; *Lagmuir*, 2000, 16, 6780.
- 23 – Lin, Z.; Lu, B.; Zakin, J.L.; Talmon, Y.; Zheng, Y.; Davis, H.T.; Scriven, L.E.; *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, 239, 543.
- 24 – Qi, Y.; Zakin, J.L.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41, 6326.
- 25 – Dreiss, C.A.; *Soft Matter*, 2007, 3, 956.
- 26 – Baglioni, P.; Braccalenti, E.; Carretti, E.; Germani, R.; Goracci, L.; Savelli, G.; Tiecco, M.; *Lagmuir*, 2009, 25(10), 5467.
- 27 – Sommer C.; *Structure and dynamics of charged worm-like micelles*, Ph.D. Dissertation Naturwissenschaften, Zurich, 2001.
- 28 – Ge, W.; Kesselman, E.; Talmon, y.; Hart, D.J.; Zakin, J.L., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 2008, 154, 1.
- 29 – Busserolles, K.; Roux-Desgranges, G.; Roux, A.H.; *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 1997, 105, 326.
- 30 – Bellot, M.; Bouteiller, L.; *Lagmuir*, 2008, 24, 14176.
- 31 – Ohlendorf, D.; Interthal, W.; Hoffmann, H., *Rheol Acta*, 1986, 25, 468.
- 32 – Hoffmann, H.; Löbl, M.; Rehage, H., *Physics of Amphiphiles: Micelles Vesicles and Microemulsions*, XC Corso, Soc Italiana di Fisica, Bologna, Italy, 1985
- 33 – Rehage, H.; Wunderlich, I.; Hoffmann, H., *Progr Colloid & Polymer Sci.*, 1986, 72, 51.
- 34 – Ohlendorf, D.; Interthal, W.; Hoffmann, H., *Proc IX Int Congress on Rheology*, Mexico, 1984.
- 35 – Nastishin, Y.A., *Langmuir*, 1996, 11, 5011.
- 36 – Schurtenberger, P.; Scartazzini, R.; Luisi, P.L., *Rheol. Acta*, 1989, 28, 372.
- 37 – Terech, P.; Maldivi, P.; Dammer, C., *J. Phys. II France*, 1994, 4, 1799.
- 38 – Khokhlov, A.R.; Semenov, A.N., *Physica A*, 1981, 108, 546.
- 39 – Hu, Y.T.; Boltenhagen, P.; Matthys, E.; Pine, D.J., *J. Rheol*, 1998, 42, 1209.
- 40 – Hoffmann, H.; Platz, G.; Rehage, H.; Schorr, W.; Ulbricht, W., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1981, 85, 255.
- 41 – Porte, G.; Appell, J.; Poggi, Y., *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 3105.
- 42 – Appell, J.; Maignan, J., *J. Phys. II France*, 1991, 1, 1447.



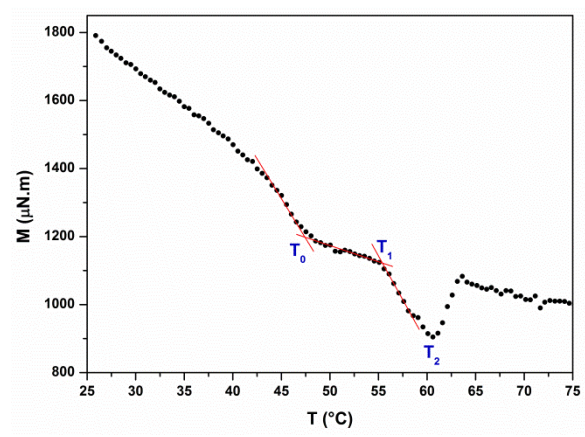
- 43 – Appell, J.; Bassereau, P.; Marignan, J., *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 1990, 81, 13.
- 44 – Hu, Y.T.; Boltenhagen, P.; E.; Pine, D.J., *J. Rheol.*, 1998, 42, 1185.
- 45 – Wunderlich, I.; Hoffmann, H.; Rehage, H., *Rheol. Acta*, 1987, 26, 532.
- 46 – Lerouge, S.; Berret, J.F., *Adv Polym Sci*, 2010, 230, 1.
- 47 – Schramm, G.; *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*, Gebrueder HAAKE GmbH, Karlsruhe, 2000.
- 48 – Barnes, H. A.; Hutton, J. F.; Walters, K., *An Introduction to Rheology*, 3<sup>rd</sup> ed., Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1993.
- 49 – Pinault, T.; Cannizzo, C.; Andrioletti, B.; Ducouret, G.; Lequeux, F.; Bouteiller, L., *Langmuir*, 2009, 25, 8404.
- 50 – Rehage, H.; Hoffmann, H., *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 4712.
- 51 – Rouse, P.E., Jr., *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 1272.
- 52 – Leuchtag, H. R.; *Phys. Today*, 1979, 31, 17.
- 53 – Tabor, M.; de Gennes, P.G., *Europhys. Lett.*, 1986, 14, 253.
- 54 – Zakin, J.L.; Lu, B.; Bewersdorff, H.W., *Rev. Chem. Eng.*, 1998, 14, 253.
- 55 – Shenoy, A. V.; *Colloid Polymer Sci.*, 262, 1984, 319.
- 56 – Morgan, S.E.; McCormick, C.L.; *Prog. Poly Sci.*, 1990, 15, 507.
- 57 – Screenivasan, K.; White, C. M.; *J. Fluid Mech.*, 409, 2000, 149.
- 58 – Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E.; *Caracterização de Polímeros, epapers*, Rio de Janeiro, 2001.
- 59 – Virk, P. S.; Merrill, E. W.; Smith, K. A.; *J. Fluid Mech.*, 30, 1967, 305.
- 60 – Hershey, H. C.; Zakin, J. L.; *Chem. Eng. Sci.*, 22, 1967, 1847.
- 61 – Porter, M.R.; *Handbook of surfactants*, Blackie, Glasgow, 1991.
- 62 – Friberg, S.E.; Lindman, B.; *Organized solutions Surfactant Science Series*, Vol 44, Marcel Dekker, New York, 1992.
- 63 – Rodrigues, R.; Ito, T.H.; Sabadini, E.; *Journal of Colloid and Interface Science*, 364, 2011, 407.
- 64 – Ito, Thiago Heiji; *Reologia e Estabilidade de Micelas Gigantes*, Dissertação de Mestrado, Campinas, 2011.
- 65 – Spenley, N.A.; Cates, M.E.; McLeish, T.C.B., *Phys. Rev. Lett.*, 71, 1993, 939.

- 66 – Cates, M.E., *Macromolecules*, 20, 1987, 2289.
- 67 – Kenis, P. R.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 1971, 607.
- 68 – Grand, C., Arrault, J., Cates, M.E., *J. Phys. II*, 7, 1997, 1071.
- 69 – Delgado, J.; Castillo, R.; *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, 312, 481.
- 70 – Kim, W.J.; Yang, S.M.; *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, 232, 225.
- 71 – Ganapathy, R.; Sood, A.K.; *Lagmuir*, 2006, 22, 11016.
- 72 – Barentin, C.; Liu, A.J.; *Europhys. Lett.*, 2001, 55, 432.

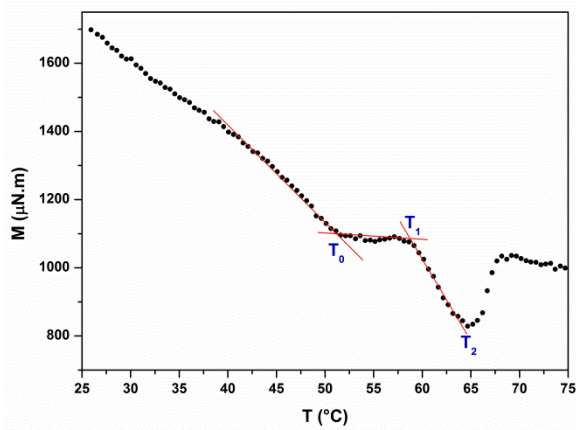
## Apêndice



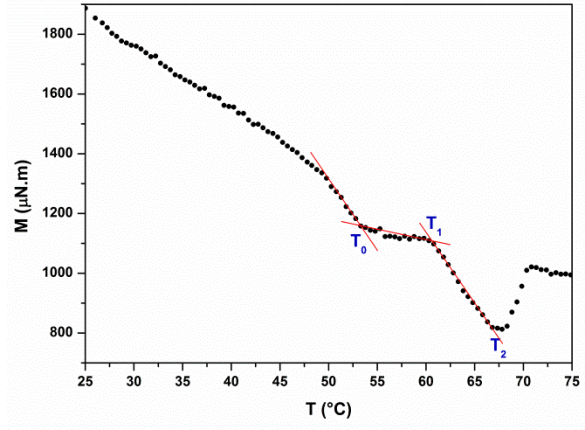
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura A1.** Determinação das temperaturas  $T_0$ ,  $T_1$  e  $T_2$  para diferentes razões co-soluto/surfatcante na rotação de 900 rpm. **(a)**  $\zeta = 0,60$ , **(b)**  $\zeta = 0,80$ , **(c)**  $\zeta = 1,00$  e **(d)**  $\zeta = 1,20$ .