



**KARL JAN CLINCKSPOOR**

**O PAPEL ESTRUTURAL DE COSSOLUTOS DERIVADOS  
DE CINAMATO PARA A FORMAÇÃO DE MICELAS  
GIGANTES DE SURFACTANTES CATIÔNICOS**

**CAMPINAS  
2015**





**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**KARL JAN CLINCKSPOOR**

**O PAPEL ESTRUTURAL DE COSSOLUTOS DERIVADOS DE  
CINAMATO PARA A FORMAÇÃO DE MICELAS GIGANTES DE  
SURFACTANTES CATIÔNICOS**

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

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

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO  
DEFENDIDA POR KARL JAN CLINCKSPOOR, E ORIENTADA PELO PROF. DR.  
EDVALDO SABADINI**

---

**Assinatura do Orientador**

**CAMPINAS  
2015**

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca do Instituto de Química  
Simone Lucas Gonçalves de Oliveira - CRB 8/8144

C616p Clinckspoor, Karl Jan, 1990-  
O papel estrutural de cossolutos derivados de cinamato para a formação de micelas gigantes de surfactantes catiônicos / Karl Jan Clinckspoor. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

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

1. Micelas gigantes. 2. Calorimetria de titulação isotérmica. 3. Auto-agregação. 4. Luz - Espalhamento. 5. Reologia. I. Sabadini, Edvaldo. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** The structural role of cossolutes derived from cinnamate on the formation of cationic surfactant wormlike micelles

**Palavras-chave em inglês:**

Wormlike micelles

Isothermal titration calorimetry

Self-Assembly

Light - Scattering

Rheology

**Área de concentração:** Físico-Química

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

**Banca examinadora:**

Edvaldo Sabadini [Orientador]

Celso Aparecido Bertran

Frank Herbert Quina

**Data de defesa:** 29-01-2015

**Programa de Pós-Graduação:** Química



**BANCA EXAMINADORA**



Prof. Dr. Edvaldo Sabadini (Orientador)

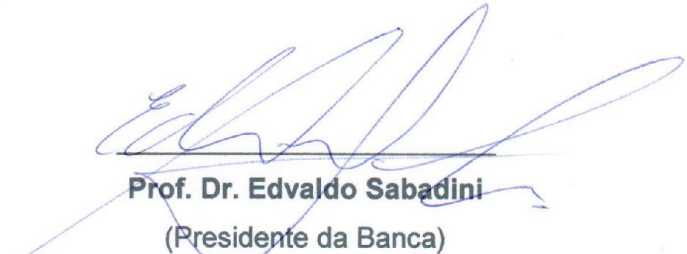
*F. H. Quina*

Prof. Dr. Frank Herbert Quina (IQ-USP - SP)



Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran (IQ-UNICAMP)

Este exemplar corresponde à redação final da  
Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno **KARL  
JAN CLINCKSPOOR**, aprovada pela Comissão  
Julgadora em 29 de janeiro de 2015.



**Prof. Dr. Edvaldo Sabadini**  
(Presidente da Banca)



## **Dedicatória/Citação**

*Vakra-tunda mahakaya, surya-koti-sama-prabha*

*Nirvighnam kuru me deva, sarva karyeshu sarvada*

**Eu dedico esse trabalho à minha mãe, Hiris Godoy Clinckspoor, a meu pai, Guido Cyrillus Clemens Clinckspoor e à Sua Santidade Shri Mataji.**



## **Agradecimentos**

Eu gostaria de agradecer à minha mãe, minha base e meu pilar e a meu pai, por ter despertado o interesse pela química em mim.

Eu gostaria de agradecer à Nathalia Medeiros Carneiro, por ter me proporcionado uma experiência riquíssima e formadora de caráter. Nunca a esquecerei.

Eu gostaria de agradecer à Lia Beraldo da Silveira Balestrin, fiel companheira nos campos de batalha.

Agradeço ao meu orientador, Edvaldo Sabadini, pelo incentivo e por sempre, com muito tato, ter me levado mais a fundo na pesquisa.

E ao Thiago Ito e aos amigos de laboratório, Karen, Sarah, Scheila, Eduardo, Ana, César, Rafael Ungarato, Rafael Pires, Raphael, Atílio, Bruno, Fernanda Poletto, Fernanda Lima, Fernanda Dias, Guilherme, Manazael, Patrícia Taladriz, Luciana, Thatiane, Roberta Kamei, Felipe, Nathan, Renato, Kelly, Henrique Piva e Ana Paula;

E ao Gustavo Romão Chiusoli, amigo de muito tempo, e à Elisa Ferreira, Lucas Colombo e Nina Zanvettor, companheiros inseparáveis de graduação.

Gostaria de agradecer aos professores, ao IQ e ao CNPq por terem fornecido apoio intelectual e financeiro.

E gostaria de agradecer à Shri Mataji.



## Karl Jan Clinckspoor

[karl970@gmail.com](mailto:karl970@gmail.com), [karl@iqm.unicamp.br](mailto:karl@iqm.unicamp.br)

Rua Cremona, 158, Cond. Villaggio Capriccio

CEP 13290-000, Louveira, São Paulo, Brasil

(19) 99811-8448

### Formação

- **Pós-Graduação (Mestrado)**

*Físico-Química de Coloides e Superfícies*, Unicamp (01/2013-01/2015).  
Título do projeto: “O papel estrutural de cossolutos derivados de cinamato para a formação de micelas gigantes de surfactantes catiônicos”. Prof. Edvaldo Sabadini. Bolsa CNPq.

- Programa de estágio docente com experiência didática (1º Semestre de 2014): Físico-química laboratorial, espalhamento dinâmico de luz.

- **Graduação**

*Química*, UNICAMP (dezembro/2012).

- Iniciação Científica (1 ano): INOMAT - Orientador: Fernando Galembeck. 1 Artigo publicado: Triboelectricity: macroscopic charge patterns formed by self-arraying ions on polymer surfaces. *Langmuir*, **2012**, *28*, 7407-7416.

- **Curso técnico – Médio (2º grau)**

*Comércio exterior*, Colégio Visconde de Porto Seguro (dezembro/2008) - concluído.

### Idiomas

*Inglês*: fluente. *Alemão*: básico. *Espanhol*: básico.

### Congressos:

34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011 – Florianópolis, SC. Painel exposto e apresentado; sigla ELE157.

28ª Conferência da Sociedade Europeia de Coloides e Interfaces, 2014 - Limassol, Chipre. Painel exposto e apresentado.

4º Encontro sobre estruturas auto-organizadas em soluções e interfaces AUTOORG 2014. São Pedro, SP. Painel exposto e apresentado.





## RESUMO:

*O papel estrutural de cossolutos derivados de cinamato para a formação de micelas gigantes de surfactantes catiônicos.*

Micelas gigantes (MG) são estruturas de autoassociação de surfactantes que podem ser formadas pela adição de cossolutos aromáticos, como salicilato, a soluções de surfactantes catiônicos como CTAB e TTAB (brometo de cetiltrimetilamônio e brometo de tetradeciltrimetilamônio).

Estudou-se o papel de derivados estruturais do ácido cinâmico ( $C_6H_5-CH=CH-COOH$ ), a saber, ácido ortohidroxicinâmico (OHCA), ácido ortometoxicinâmico (OMCA), ácido ortohidroxifenilpropionico (OHPA), ácido 3-fenilpropionico (3PPA) na formação de MG de CTAB e TTAB, em pH 6, e também foi estudada a variação de pH de soluções com OHCA, entre pH 6 e 11.

As técnicas principais utilizadas foram: Reologia oscilatória, Espalhamento estático de luz (SLS), Calorimetria de titulação isotérmica (ITC), Espalhamento de raio X em baixo ângulo (SAXS) e Microscopia de transmissão eletrônica em temperaturas criogênicas (Cryo-TEM).

Variando a estrutura dos cossolutos, foi possível observar que tanto a presença da ligação dupla do cinamato quanto a de uma hidroxila na posição orto contribuem para a formação de MGs. Quando o cossoluto possui esses dois grupos, que é o caso do OHCA, as micelas são formadas em proporções muito baixas de  $[TTAB]/[Cossoluto]$ , como foi visto por ITC. Quando o cossoluto possui somente um dos grupos, a formação de micelas ocorre em proporções maiores (OHPA, OMCA, Cinamato) e quando possui nenhum dos dois grupos (3PPA), não são formadas micelas gigantes. As estruturas das

micelas de cada região do ITC foram inferidas por SLS e ensaios viscosimétricos.

Variando-se o pH das soluções de OHCA com TTAB, observou-se que quanto maior o pH, as micelas são formadas em proporções maiores e a entalpia de formação é menor. Por reologia, foi visto que em pH 9, o sistema formado possui um tempo de relaxação muito maior que em pHs 6-8, em pH 10 o sistema não é mais Maxwelliano e em pH 11, a solução é fluída como água. Isso ocorre porque, quanto maior o pH, o OHCA se torna mais hidrofílico e menor é sua partição no interior da micela.

## ABSTRACT

*The structural role of cossolutes derived from cinnamate in the formation of cationic surfactant wormlike micelles.*

Wormlike micelles (WLM) are surfactant self-assembly structures that can be formed by the addition of aromatic cossolutes, like salicylate, to solutions of cationic surfactants like CTAB and TTAB (cetyltrimethylammonium bromide and tetradecyltrimethylammonium bromide).

We studied the structural role of structural derivatives of cinnamic acid ( $C_6H_5-CH=CH-COOH$ ), namely, orthohydroxycinnamic acid (OHCA), orthomethoxycinnamic acid (OMCA), orthohydroxyphenylpropionic acid (OHPA), 3-phenylpropionic acid (3PPA) on the formation of wormlike micelles of CTAB and TTAB, at pH 6. We also studied the variation of pH, ranging from 6 to 11, on OHCA WLM.

The main techniques used were: Oscillatory rheology, static light scattering (SLS), isothermal titration calorimetry (ITC), small angle x-ray scattering (SAXS) and cryogenic temperature transmission electron microscopy (Cryo-TEM).

By varying the structure of the cossolutes, it was possible to see that both the presence of a double bond and an ortho-hydroxyl favor the formation of WLM. When the cossolute has both groups (OHCA), the WLM are formed at very low  $[TTAB]/[Cossolute]$ , as was seen by ITC. When the cossolute has only one of those groups the WLMs are formed at higher proportions (OHPA, OMCA, Cinnamate) and when it doesn't have either groups (3PPA), no

WLMs are formed. The structures at each concentration region were inferred by viscosimetry and SLS.

When varying the pH of OHCA, it was observed that the higher the pH, the proportion for the formation of WLM is increased, and the enthalpy of formation is smaller. By rheology it was seen that at pH 9, the system formed has a much higher relaxation time than at pH 6-8, at pH 10 the system isn't Maxwellian and at pH 11, the system is liquid. This occurs because by increasing the pH, the hydrophilicity of OHCA is increased, and smaller is its partition on the WLM palisade.

# Sumário

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....	XIX
LISTA DE TABELAS.....	XXI
LISTA DE FIGURAS.....	XXIII
LISTA DE EQUAÇÕES .....	XXVII
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
SURFACTANTES, TENSÃO SUPERFICIAL E ESTRUTURAS AUTOASSOCIADAS. ....	1
MICELAS GIGANTES .....	6
TERMODINÂMICA DE AUTOASSOCIAÇÃO DE MICELAS E MICELAS GIGANTES.....	11
DESENVOLVIMENTO RECENTE E INSPIRAÇÃO DO PROJETO .....	21
<b>CAPÍTULO 2: OBJETIVOS .....</b>	<b>25</b>
<i>Gerais.....</i>	<i>25</i>
<i>Específicos.....</i>	<i>25</i>
<b>CAPÍTULO 3: TITULAÇÃO DE CALORIMETRIA ISOTÉRMICA (ITC) .....</b>	<b>27</b>
FUNDAMENTOS: .....	27
PARTE EXPERIMENTAL.....	31
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
<i>Efeito da estrutura na formação de micelas gigantes .....</i>	<i>33</i>
<i>Efeito do pH na formação de micelas gigantes de TTAB/OHCA .....</i>	<i>49</i>
<i>Tensão superficial em conjunto com ITC.....</i>	<i>52</i>
<b>CAPÍTULO 4: REOLOGIA .....</b>	<b>55</b>
FUNDAMENTOS .....	55
<i>Reologia oscilatória e mecanismos de relaxação .....</i>	<i>57</i>
<i>Redução de atrito hidrodinâmico .....</i>	<i>63</i>
PARTE EXPERIMENTAL .....	64
<i>Preparo das soluções para reologia oscilatória.....</i>	<i>67</i>
<i>Preparo das soluções para redução de atrito .....</i>	<i>68</i>
RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	68
<i>Efeito do pH em micelas gigantes de OHCA/CTAB 1:1.....</i>	<i>68</i>
<i>Efeito de NaCl na reologia de micelas gigantes.....</i>	<i>75</i>
<i>Efeito da estrutura e do pH na redução de atrito hidrodinâmico .....</i>	<i>76</i>
<b>CAPÍTULO 5: TÉCNICAS COMPLEMENTARES.....</b>	<b>81</b>
ESPALHAMENTO DE RAIOS X EM BAIXO ÂNGULO (SAXS) .....	81
<i>Introdução .....</i>	<i>81</i>
<i>Parte experimental .....</i>	<i>83</i>
<i>Resultados e discussão .....</i>	<i>84</i>
MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO ELETRÔNICA EM TEMPERATURAS CRIOGÊNICAS (CRYO-TEM) .....	86
<i>Introdução .....</i>	<i>86</i>
<i>Parte experimental .....</i>	<i>87</i>
<i>Resultados e discussão: .....</i>	<i>87</i>

<b>CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES .....</b>	<b>89</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>91</b>
<b>ANEXOS:.....</b>	<b>97</b>

## Lista de símbolos e abreviações

- 3PPA – 3fenilpropanoato,  $(C_6H_5)_3CH_2CH_2COOH$   
 $A$  – Área (Equação 1, Equação 19)  
 $a$  – Área ocupada pela cabeça do surfactante.  
 $a_0$  – Área ideal ocupada pela cabeça do surfactante.  
CMC – Concentração micelar crítica.  
CPP – Fator de empacotamento crítico. (Equação 2)  
Cryo-TEM – Microscopia de transmissão eletrônica (TEM) em temperaturas criogênicas.  
CTAB – Brometo de cetiltrimetilamônio  $(H_3C-(CH_2)_{15}-N^+(CH_3)_3)$   
 $D_e$  – Número de Deborah (Equação 25)  
 $f$  – Energia livre por molécula (Equação 7)  
 $f_0$  – Contribuição das forças opostas para  $f$   
 $f_c$  – Contribuição das caudas hidrofóbica para  $f$   
 $f_h$  – Contribuição das cabeças polares para  $f$   
 $f_s$  – Contribuição da tensão superficial para  $f$   
 $f_{el}$  – Contribuição das interações eletrostáticas para  $f$   
 $G$  – Energia livre de Gibbs (Equação 1) ou módulo elástico (Equação 24).  
 $G'$  – Módulo elástico (de armazenamento) (Equação 28)  
 $G''$  – Módulo viscoso (de perda) (Equação 29)  
 $G_0$  – Módulo no platô de  $G'$  (Equação 30)  
ITC – Calorimetria de titulação isotérmica  
 $k_B$  – constante de Boltzmann  
 $l_B$  – comprimento de Bjerrum (Equação 12)  
 $\bar{L}_C$  – Comprimento de contorno  
 $l_D$  – Comprimento de Debye (Equação 13)  
 $l_e$  – Comprimento entre dois pontos de entrelaçamento  
 $\log P$  – Coeficiente de partição octanol/água  
 $l_p$  – Comprimento de persistência  
MG – Micela Gigante  
OHCA – Ácido ortohidroxicinâmico,  $(C_6H_5OH)-HC=CH-COOH$   
OHPA – Ácido ortohidroxifenilpropanoato,  $(C_6H_5OH)-H_2CCH_2-COOH$   
OMCA – Ácido ortometóxicinamato,  $(C_6H_5OCH_3)-HC=CH-COOH$   
 $q$  – Vetor de espalhamento (Equação 36)  
 $r_{cs}$  – Raio de seção transversal das micelas gigantes  
SAXS – Espalhamento de raios X em baixo ângulo  
SLS – Espalhamento estático de luz  
 $T$  – Temperatura

$T_2$  – Temperatura de quebra das micelas gigantes no experimento de redução de atrito.

TTAB – Brometo de tetradeciltrimetilamônio ( $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{13}\text{-N}^+(\text{CH}_3\text{)}_3$ )

$\dot{\gamma}$  – taxa de cisalhamento (Equação 22)

$\gamma$  – tensão superficial (Equação 1) ou deformação (Equação 20)

$\delta$  – energia de excesso de ponta (Equação 10)

$\Delta H$  – Variação de entalpia

$\eta$  – viscosidade (Equação 23)

$\mu$  – potencial químico (Equação 4)

$\xi$  – Proporção [Surfactante]/[Cossoluto]

$\xi_M$  – comprimento entre dois pontos de entrelaçamento. (Equação 30)

$\xi_{MG}$  – proporção no ponto mínimo do ITC que corresponde à formação de micelas gigantes.

$\sigma$  – tensão de cisalhamento (Equação 19)

$\tau_B$  – tempo de relaxação devido à quebra e recombinação de micelas

$\tau_R$  – tempo de relaxação de micelas gigantes. (Equação 31)

$\tau_{rep}$  – tempo de relaxação devido à reptação das cadeias micelares

$\varphi$  – fração molar (geralmente de surfactante)

$\varphi^*$  – fração molar onde ocorre o entrelaçamento das micelas (regime semidiluído).

$\varphi^{**}$  – fração molar que delimita o regime concentrado

$\omega$  – frequência angular (Equação 26)

$\nu$  – densidade de carga superficial (Equação 14)



## Lista de Tabelas

Tabela 1: Coeficientes de partição calculados dos cossolutos estudados.....	46
Tabela 2: Resumo da relação entre estrutura e características do ITC .....	49
Tabela 3: Tempos de relaxação e módulo no platô calculados e tempo de escoamento estimados das amostras de OHCA/CTAB 100 mM:100 mM em vários pHs. ....	72



## Lista de Figuras

Figura 1: Algumas estruturas de surfactantes aniônicos, catiônicos, zwitteriônicos e não iônicos. ....	3
Figura 2: O fator de empacotamento $CPP$ relaciona o volume $V$ da região hidrofóbica com o comprimento da cadeia e a área da cabeça hidrofílica pela expressão $CPP = (V/l)a$ . Adaptado de Lindman, <i>et al.</i> <sup>3</sup> .....	4
Figura 3. Dependendo do $CPP$ , as moléculas de surfactante se empacotam de formas diferentes. Em destaque estão as estruturas relevantes ao projeto. Adaptado de Lindman <i>et al.</i> <sup>3</sup> e Evans <i>et al.</i> <sup>6</sup> .....	5
Figura 4: Esquema de micelas gigantes acima da concentração de emaranhamento $\phi^*$ , mostrando os comprimentos característicos de micelas gigantes (adaptado de Schubert <i>et al.</i> <sup>15</sup> ).....	8
Figura 5: Desenho mostrando alguns cossolutos (orto, meta e para salicilato ou clorobenzoato) imersos em uma micela qualquer. A estrutura do cossoluto restringe sua posição na superfície da micela (em verde). .....	10
Figura 6: Modelos otimizados da região das pontas para números de agregação $g$ crescentes <sup>23</sup> . (A) $g = 113$ . (B) $g = 121$ . (C) $g = 146$ . (D) Micela muito longa, onde os <i>endcaps</i> estão em sua conformação final. A micela com maior energia de empacotamento é a menor, com $g = 113$ , e à medida que $g$ aumenta, a energia de empacotamento diminui. A linha pontilhada indica a região de interface entre o núcleo hidrofóbico e o meio aquoso. A posição das cadeias é arbitrária. ....	16
Figura 7: Superfície de uma ramificação em Y de micelas gigantes utilizada nos cálculos de May <i>et al.</i> <sup>22</sup> A região de junção entre os três corpos cilíndricos tem formato parecido com o de sela ( <i>saddlelike</i> ) e a região no meio, não mostrada, é formada por uma estrutura de bicamada que sofreu uma compressão ( <i>pinched</i> ), de modo a aumentar a área ocupada por cada molécula de surfactante. ....	20
Figura 8: Estrutura, acidez dos hidrogênios do OHCA <sup>33</sup> e a proporção de cada espécie em função do pH, simulada a partir dos valores de pKa do OHCA. A forma diprotonada (em azul) se mostra pouco solúvel em água, já as formas monoprotônicas (vermelho) e diprotonadas (preto) são muito mais solúveis. ....	22
Figura 9: Estruturas dos cossolutos que serão estudados. Por motivos práticos as siglas listadas se referem ao diácido, a saber: OMCA: ortometóxicinamato, OHCA: ortohidroxicinamato, OHPA: ortohidroxifenilpropionato, 3PPA: 3fenilpropionato. ....	23
Figura 10: Desenho esquemático dos componentes de um calorímetro de titulação isotérmica (ITC). ....	28
Figura 11: Entalpograma típico onde cada pico está associado ao fluxo de calor desenvolvido após uma determinada injeção. A linha vermelha é a linha de base feita pelo programa do equipamento. ....	29
Figura 12: Entalpograma integrado representando o $\Delta H$ do processo em relação a razão entre as concentrações de titulante e titulado. ....	30
Figura 13: (A) Entalpogramas para a combinação de 1,5 mM dos vários cossolutos com diferentes quantidades de TTAB (solução estoque contendo 14 mM). (B) Os resultados com o OHCA foram removidos e a escala foi ampliada. Os experimentos foram realizados a 25 °C e os pHs das soluções (medidos antes da mistura) foram ajustados em 6. ....	34
Figura 14: Entalpogramas obtidos com TTAB 100 mM. (A) Entalpogramas de todos os cossolutos. (B) Entalpogramas ampliados. Os experimentos foram realizados a 25 °C e os pHs das soluções (medidos antes da mistura) foram ajustados em 6.....	36
Figura 15: Viscosidade de soluções de TTAB com orto-salicilato de sódio e da variação de entalpia em função de $\xi$ . O ITC foi feito com TTAB 100 mM. Os experimentos foram realizados a 25 °C. ....	37
Figura 16: Intensidade de luz espalhada $I(q)$ em função do vetor de espalhamento $q$ de um experimento de espalhamento estático de luz visível ( $\lambda=634,8$ nm) de soluções de TTAB e salicilato de sódio (NaSal) em várias proporções. ....	38
Figura 17: Estruturas formadas pela adição de surfactante à uma solução de cossoluto. ....	42
Figura 18: Estruturas propostas para cada região de um ITC genérico. ....	43

Figura 19: Exemplo do cálculo da entalpia de formação de micelas gigantes para a combinação de TTAB com Cinamato.....	44
Figura 20: Entalpogramas das titulações de OHCA com TTAB. ....	50
Figura 21: Ilustração da concentração de cargas negativas (camada de Stern) em uma superfície positiva de uma micela, alterando o pH superficial. Adaptado de <i>Shaw</i> <sup>40</sup> . ....	51
Figura 22: Tensão superficial (linha preta) em função de [TTAB], onde [OHCA] = 1,5mM, em pH 6. A tensão superficial atinge um valor constante aproximadamente no mesmo ponto onde se inicia a formação de micelas gigantes. ....	53
Figura 23: Diagrama descrevendo o cisalhamento de um fluido. Dois planos paralelos de área A estão localizados acima e abaixo do fluido a ser cisalhado e estão separados por uma distância d. Aplicando-se uma força F na placa superior de área A, um perfil de velocidades aparece no líquido, simbolizado pelas setas de diferentes comprimentos. Adaptado de <i>Lindman</i> . <sup>3</sup> .....	55
Figura 24: Modelo da reptação. A cadeia de referência pode adotar muitas conformações, que estão limitadas pelos pontos de contato com as cadeias vizinhas. Esses pontos formam um tubo e uma cadeia primitiva passa pelo centro do tubo. ....	60
Figura 25: Processo de reptação de uma cadeia polimérica/micelar. (A) Tubo inicial da cadeia. (B) A cadeia se moveu para a esquerda, abandonando a região pontilhada do tubo. (C) A cadeia se moveu para a direita, mas não na região pontilhada anterior. Aproximadamente 50% do volume ocupado atual da cadeia corresponde ao tubo inicial (linha cheia). (D) A cadeia não ocupa mais o tubo inicial. O processo de relaxação por reptação terminou. Adaptado de <i>Cates et al.</i> <sup>43</sup> .....	61
Figura 26: Geometrias utilizadas no reômetro Haake RS1 da Thermo Scientific. (A) geometria placa-placa, onde uma frequência angular oscilatória $\omega$ ou uma tensão $\sigma$ fixas são aplicadas sobre 1 mm de amostra. (B) geometria de dupla fenda, onde uma agitação constante é aplicada numa amostra de líquido. <sup>41</sup> .....	66
Figura 27: Eliminação de Hofmann, que ocorre em pHs altos e é bastante acelerada a temperaturas elevadas. Notou-se indícios de decomposição de uma amostra que foi aquecida pelo teste da água de bromo, que reagiu com o alceno formado. ....	68
Figura 28: Soluções de micelas gigantes de OHCA/CTAB 100 mM:100 mM em vários pHs. Essas soluções foram colocadas em tubos de DLS, que foram invertidos e, e fotos foram tiradas no decorrer do tempo. Os tempos de escoamentos estimados em ordem crescente de pH são: 1290s (21m30s), 8790s (2h24m), >6h, >>6h, 5s, imediato (<<5s). ....	69
Figura 29: (a-e): Reologias oscilatórias das amostras da Figura 28 em pHs crescentes (6-10). As linhas são guias para os olhos. Foram feitos ajustes não lineares das equações de Maxwell e os tempos de relaxação obtidos foram colocados em (f). A amostra em pH 10 não demonstrou comportamento Maxwelliano e seu tempo de relaxação foi somente estimado. Não foi possível analisar a medida em pH 11 porque a amostra era completamente líquida. ....	71
Figura 30: Reologias de todas as amostras juntas, com linhas em laranja para mostrar os pontos de cruzamento entre $G'$ e $G''$ e uma linha vermelha para mostrar o valor de $G_0$ e a região do platô. ....	71
Figura 31: Uma possível estrutura de ressonância que permite que o OHCA absorva no visível. A absorvidade molar do OHCA é muito alta, cerca de $7500 \text{ M.cm}^{-1}$ <sup>33</sup> , então não é possível realizar espectros de UV-Vis para determinar as proporções das espécies em concentrações maiores que, por exemplo, 1 mM. ....	73
Figura 32: Reologia oscilatória de dois géis de CTAB/NaSal com e sem $\sim 0,1$ mM de NaCl para simular o efeito de adição de sal a partir de uma titulação. ....	76
Figura 33: Redução de atrito para micelas gigantes formados com CTAB e 4 cossolutos (OHCA, OHPA, 3PPA e cinamato). A razão entre Cossoluto/CTAB é 1:1. As $T_2$ estão indicados por setas. ....	77
Figura 34: Reduções de atrito de soluções de OHCA e de cinamato. Uma mesma amostra de cinamato foi submetida ao experimento de redução de atrito três vezes em sequência. Também foram	

preparadas 3 amostras de OHCA/CTAB e observou-se que $T_2$ variou de alguns graus de amostra para amostra. Os $T_2$ estão indicados por setas.....	77
Figura 35: Experimentos de redução de atrito de soluções OHCA/CTAB 1 mM:1mM nos pHs 6, 7, 8, 9 e 11.....	79
Figura 36: Ilustração do experimento de SAXS. Um feixe de raios X é incidido numa amostra, que espalha o feixe em vários ângulos e o padrão resultante incide no detector e é gravado. Adaptado de <i>Narayanan</i> <sup>51</sup> . ....	82
Figura 37: Curvas de espalhamento de raio-X das amostras de OHCA/CTAB 15 mM:15 mM nos pHs 6, 9 e 11. Os pontos de mínimo e máximo locais mencionados no texto estão indicados por setas.....	84
Figura 38: Micrografias de Cryo-TEM de amostras de OHCA/CTAB 2 mM:2 mM, nos pHs (a) 8,5 e (b) 11,5. ....	88



## Lista de equações

Equação 1: $\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P}$	Equação 2: $CPP = \frac{(V/l)}{a}$
Equação 3: $G = N_w\mu_w + N_1\mu_1 + N_2\mu_2 + \dots + N_{100}\mu_{100} = N_w\mu_w + N_1\mu_1 + \sum_{g=2}^{\infty} N_g\mu_g$	
Equação 4: $\frac{\mu_g}{g} = \mu_1$	Equação 5: $\mu_g = \mu_g^0 + k_B T \ln X_g$
Equação 6: $X_g = X_1^g \exp\left[-\left(\frac{\mu_g^0 - g\mu_1^0}{k_B T}\right)\right] = X_1^g \exp\left[-\left(\frac{g}{k_B T}\Delta\mu_g^0\right)\right]$	
Equação 7: $\frac{\mu_g}{g} = f = f_c + f_h + f_s$	Equação 8: $f_0 = \gamma a \left(1 - \frac{a_0}{a}\right)^2$
Equação 9: $\mu_g^0 = (g - g_{cap})\mu_g^0 + g_{cap}\mu_{cap}^0$	Equação 10: $\mu_g^0 = g\mu_{cilindro}^0 + 2\delta$
Equação 11: $\langle g \rangle = 2e^\delta \sqrt{\varphi}$	Equação 12: $l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_w k_B T}$
Equação 13: $l_D = (8\pi l_B n_0)^{-1/2}$	Equação 14: $\bar{L}_C \approx \frac{1}{l_B l v^2} \left[ \frac{\delta}{k_B T} + \log\left(\frac{\varphi}{\langle g \rangle}\right) \right]$
Equação 15: $\langle g \rangle \approx 2\varphi^{1/2} \exp\left(\frac{\delta}{2k_B T} - \frac{v^2 l_B l}{2\varphi^{1/2}}\right)$	Equação 16: $\varphi^* \approx (k_B T l_B l v^2 / \delta)^2$
Equação 17: $\Delta H_{etapa} = \Delta H_{final} - \Delta H_{inicial}$	Equação 18: $\log P = \log \frac{[espécie]_{octanol}}{[espécie]_{água}}$
Equação 19: $\sigma = F/A$	Equação 20: $\gamma = \frac{dx}{dy}$
Equação 21: $v = \frac{dx}{dt}$	Equação 22: $\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} = \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dy}\right)$
Equação 23: $\sigma = \eta \dot{\gamma}$	Equação 24: $\sigma = G\gamma$
Equação 25: $D_e = \frac{\tau}{t}$	Equação 26: $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$
Equação 27: $\dot{\gamma} = \omega \gamma_0 \cos(\omega t)$	Equação 28: $G'(\omega) = \frac{\omega^2 \tau_R^2}{1 + \omega^2 \tau_R^2} G_0$
Equação 29: $G''(\omega) = \frac{\omega \tau_R}{1 + \omega^2 \tau_R^2} G_0$	Equação 30: $\xi_M = \left(\frac{k_B T}{G_0}\right)^{1/3}$
Equação 31: $\tau_R = 1/\omega_c = \sqrt{\tau_b \tau_{rep}}$	Equação 32: $G_0 \sim \varphi^a$
Equação 33: $\tau_{rep} \sim \bar{L}^3 \varphi^{3/2}$	Equação 34: $\tau_b \sim 1/k\bar{L}$
Equação 35: $\tau_R \propto \bar{L}$	Equação 36: $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$
Equação 37: $I(q) \propto NS(q)P(q)$	Equação 38: $\lambda = 2d \sin(\theta)$
Equação 39: $q = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \left(\frac{\lambda}{2d}\right) = \frac{2\pi}{d}$	





## Capítulo 1: Introdução

### Surfactantes, tensão superficial e estruturas autoassociadas.

Interfaces são onipresentes na natureza e possuem elevada importância na Química, pois as propriedades da interface são diferentes das propriedades do corpo da solução. Na interface, as moléculas são forçadas a realizar um número comparativamente menor de interações que as moléculas do corpo da solução e estão, portanto, em um estado de maior energia. Uma diminuição da área interfacial acarreta numa diminuição de moléculas com maior energia e por conseguinte os sistemas tendem a diminuir a área superficial. Esse é o mecanismo que dá forma para, por exemplo, gotas pendentes. Se desconsiderarmos as interações do líquido com a superfície da ponta do objeto onde a gota está, o formato da gota é dado pelo equilíbrio entre a força gravitacional (que aumenta a área superficial) e a tensão superficial (que diminui a área). Essas forças se cancelam no equilíbrio e a gota permanece suspensa, com sua forma característica.

A grandeza que correlaciona mudanças da área superficial  $A$  com a energia livre de Gibbs  $G$  se chama tensão interfacial,  $\gamma$  (Equação 1). Maior trabalho (energia livre superficial) será requerido para aumentar a área entre as fases em sistemas que apresentam elevadas tensões interfaciais. No limite, quando a tensão interfacial se torna zero, as fases se misturam e formam uma fase só. Geralmente é utilizado o termo interface para qualquer tipo de interface e superfície para as interfaces água/ar.

$$\text{Equação 1: } \gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P}$$

Surfactantes (do inglês **surface active agent**) são moléculas que possuem regiões de polaridades diferentes e, por essa característica, se concentram em interfaces/superfícies, orientando-se de forma a interagir da melhor maneira possível com as duas fases. Devido a esta característica estrutural são capazes de reduzir significativamente a tensão superficial mesmo em baixas concentrações e de se auto-organizar formando micelas.<sup>1,2</sup>

Os surfactantes são divididos quanto à sua cabeça polar, podendo ser iônica (aniônica ou catiônica), não-iônica ou zwitteriônica.<sup>3</sup>

Os surfactantes aniônicos são os mais utilizados comercialmente, devido a seu baixo custo e facilidade de produção. Os grupos polares mais comuns são os carboxilatos, sulfatos, sulfonatos e fosfatos. Como contraíons, são utilizados sódio, potássio, amônio e cálcio. Sabões constituem a classe mais comum de surfactantes aniônicos, e são produzidos pela saponificação (reação com uma base, como NaOH) de gorduras animais/vegetais.<sup>3</sup>

Os surfactantes catiônicos, que serão utilizados nesse trabalho, são geralmente baseados numa amina positiva ou um sal de amônio quaternário, e são a terceira classe mais usada de surfactante. Os contraíons comuns são cloreto e brometo. Devido a sua carga, surfactantes catiônicos têm elevada afinidade por materiais e paredes celulares de bactérias, as quais são geralmente carregadas negativamente, mas isso também causa incompatibilidade com surfactantes aniônicos em formulações. Por isso são utilizados como bactericidas e condicionadores de cabelo, dentre outras aplicações.<sup>3</sup>

Surfactantes não iônicos são bastante comuns, mas menos que os aniônicos. Geralmente são baseados em grupos poliéter, como o poli(óxido de etileno). Ao contrário dos iônicos, são geralmente pouco afetados por

eletrólitos, no entanto suas propriedades são bastante afetadas pela temperatura.<sup>3</sup>

Os surfactantes zwitteriônicos possuem, na mesma molécula, um grupo catiônico e um aniônico, como um amônio e um carboxilato e por isso possuem uma forte dependência com o pH da solução. São os menos comuns, devido ao seu alto custo. No entanto, possuem propriedades dermatológicas muito boas e baixa irritação ocular e por isso são utilizados para xampus infantis e outros produtos cosméticos.<sup>3,4</sup>

A Figura 1 mostra alguns exemplos de moléculas de surfactante de cada uma das classes descritas.

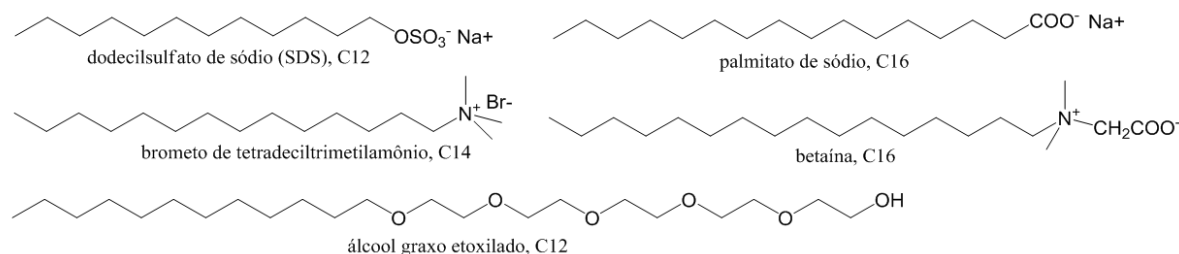


Figura 1: Algumas estruturas de surfactantes aniônicos, catiônicos, zwitteriônicos e não iônicos.

Acima de uma concentração específica, chamada de concentração micelar crítica (CMC), a concentração das moléculas de surfactante na superfície deixa de variar (ou seja,  $\gamma$  se torna constante com a adição de surfactante) e as moléculas passam a se autoassociar em micelas. Essas estruturas possuem dimensão dentro da faixa coloidal, cujas características dependem da estrutura do surfactante, das características do solvente, da presença de aditivos, da pressão e da temperatura<sup>3</sup>. O solvente mais comumente utilizado é a água e, portanto, será utilizado como referência nesse texto.

Uma forma de racionalizar a agregação de surfactantes em estruturas diferentes é pelo parâmetro de empacotamento crítico (*CPP – Critical Packing Parameter*), que é definido como:

$$\text{Equação 2: } CPP = \frac{(V/l)}{a}$$

Onde  $V$  é o volume da cadeia apolar,  $l$  é o comprimento efetivo da cadeia e  $a$  é a área efetiva por molécula na interface.<sup>5</sup> *CPPs* abaixo de  $\frac{1}{3}$  levam à formação de estruturas esféricas e *CPPs* entre  $\frac{1}{2}$  e  $\frac{1}{3}$  levam à formação de estruturas cilíndricas. A Figura 2 mostra a relação entre as regiões polares e apolares e a Figura 3 mostra algumas possíveis estruturas de autoassociação para cada *CPP*.<sup>3</sup>

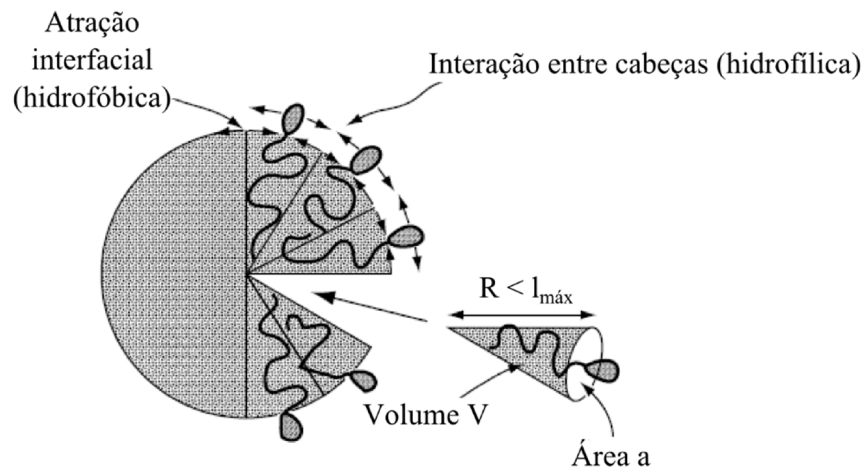


Figura 2: O fator de empacotamento *CPP* relaciona o volume  $V$  da região hidrofóbica com o comprimento da cadeia e a área da cabeça hidrofílica pela expressão  $CPP = \frac{(V/l)}{a}$ . Adaptado de Lindman, *et al.*<sup>3</sup>

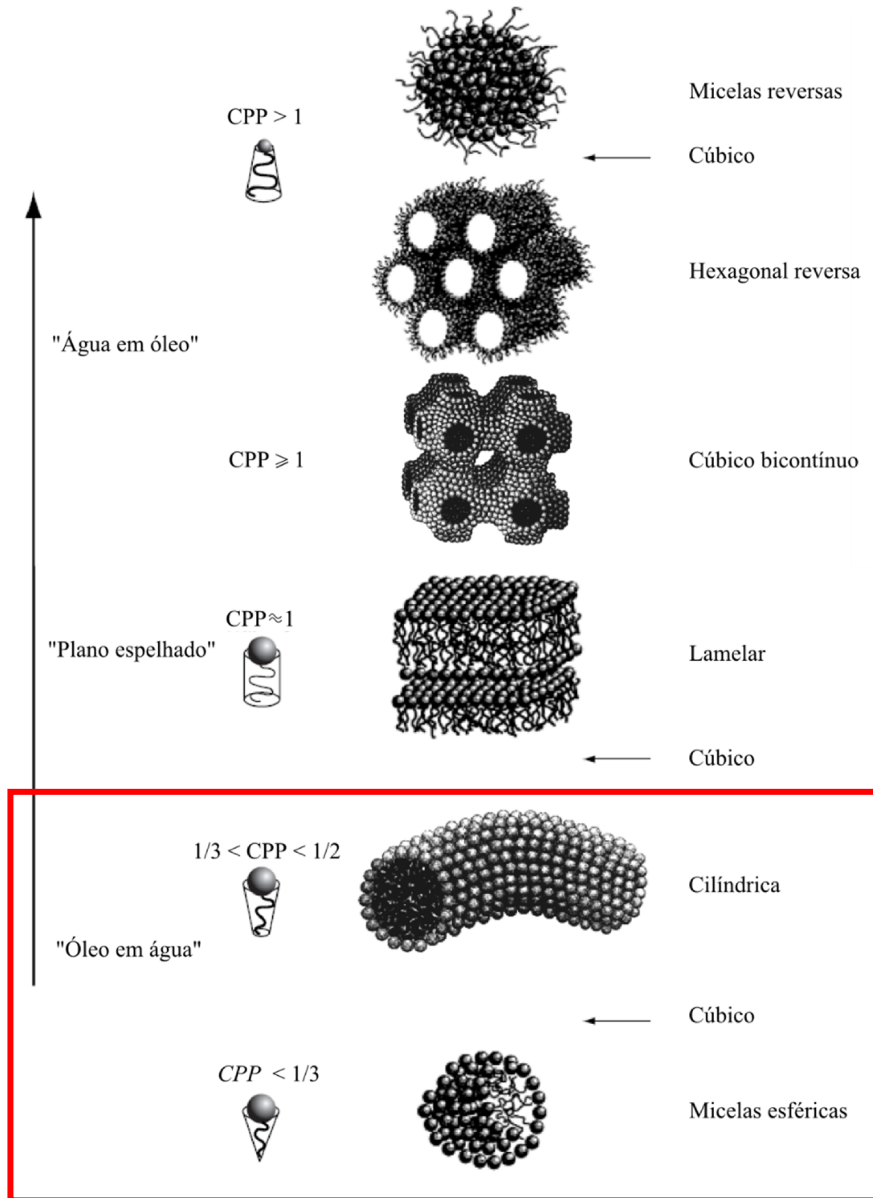


Figura 3. Dependendo do CPP, as moléculas de surfactante se empacotam de formas diferentes. Em destaque estão as estruturas relevantes ao projeto. Adaptado de *Lindman et al.*<sup>3</sup> e *Evans et al.*<sup>6</sup>

A estrutura cilíndrica normal ("óleo em água") é de especial interesse para esse projeto e ocorre quando  $\frac{1}{3} < CPP < \frac{1}{2}$ . Uma maneira de se alterar o valor de *CPP* sem a necessidade de sintetizar um novo surfactante é alterar o ambiente

ao redor da cabeça polar. No caso desse projeto, que utiliza surfactantes catiônicos, isso é comumente feito adicionando-se sais inorgânicos (como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ )<sup>7,8</sup> ou orgânicos (como o salicilato<sup>9,10</sup>, também chamados de hidrótropos).<sup>11,12</sup> A quantidade de aditivo que precisa ser adicionado depende de sua força de interação com a micela.

Ânions inorgânicos blindam parcialmente a carga das cabeças, diminuindo a área  $a$ , aumentando o  $CPP$ . A capacidade relativa de blindagem dos íons pode ser inferida pela série de Hofmeister.<sup>13</sup> Quantidades menores de íons mais polarizáveis, que se acumulam mais na interface, como tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ) e brometo são necessárias para alterar o  $CPP$  de uma micela de surfactante catiônico que íons menos polarizáveis como cloreto e fluoreto.

Hidrótropos são moléculas que possuem atividade superficial pequena, não são capazes de se autoassociar por si só mas conseguem aumentar a solubilidade de espécies hidrofóbicas em água.<sup>14</sup> Salicilato de sódio e paratoluenosulfonato de sódio são exemplos de hidrótropos. Eles desempenham um papel mais complexo, pois além de blindarem as cargas eles se inserem entre as moléculas de surfactante na superfície da micela, por possuírem uma região apolar própria, alterando o empacotamento.<sup>5</sup> Por isso também são chamados de cossolutos, que será o termo utilizado de preferência nesse trabalho.

## Micelas Gigantes

Como mencionado, surfactantes com  $CPPs$  entre  $\frac{1}{3}$  e  $\frac{1}{2}$  formam micelas cilíndricas. Podem ser curtas e rígidas como bastões ou longas e relativamente flexíveis, como que cadeias poliméricas. Essas são chamadas de micelas gigantes. Uma maneira de visualizar a construção de uma micela gigante é pensar nela como sendo formada por dois *endcaps* hemisféricos (termo inglês

para a região de maior curvatura que “tampa” o corpo cilíndrico das micelas) e uma região cilíndrica, de menor curvatura, entre os *endcaps*.

Dependendo da concentração de surfactante, as micelas formadas podem estar em três regimes. No regime diluído, as micelas gigantes estão livres em solução, assim como polímeros, mas não estão tão enoveladas como polímeros porque possuem menor flexibilidade. A concentração onde as micelas começam a se tocar e a se emaranhar é chamado de concentração de emaranhamento  $\varphi^*$ , que denota a passagem do sistema para o regime semidiluído. Ao aumentar mais a concentração, as micelas passam para o regime concentrado e o ponto de transição é chamado de  $\varphi^{**}$ .

A estrutura geral de micelas gigantes, no regime semidiluído, junto com alguns comprimentos característicos, está ilustrada na Figura 4.

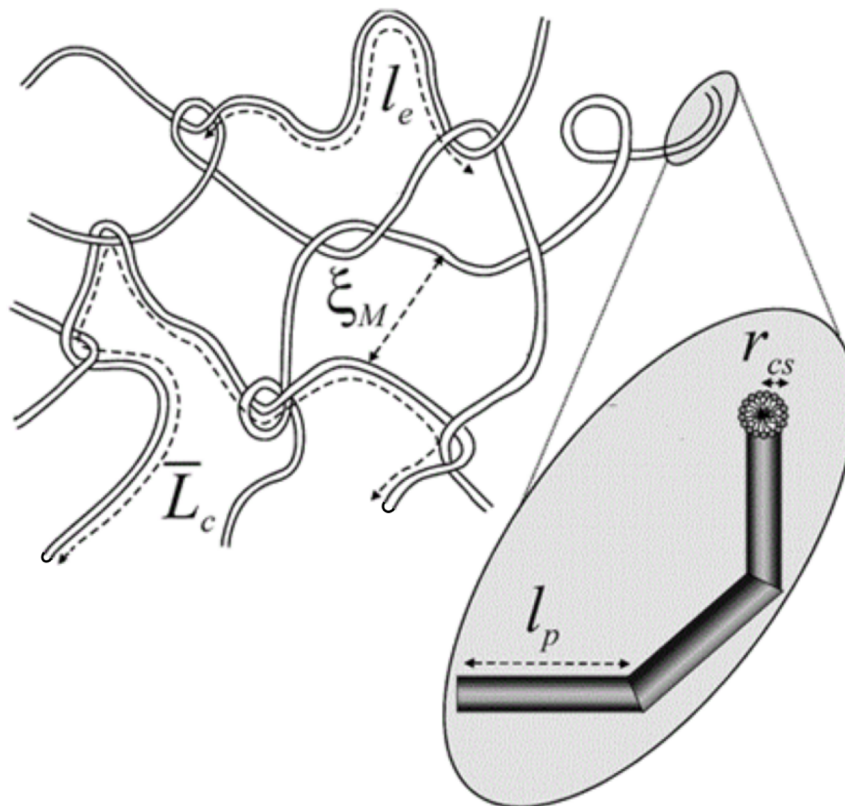


Figura 4: Esquema de micelas gigantes acima da concentração de emaranhamento  $\varphi^*$ , mostrando os comprimentos característicos de micelas gigantes (adaptado de *Schubert et al*<sup>15</sup>).

Os comprimentos característicos são, em ordem decrescente de tamanho:  $\bar{L}_c$ , comprimento total (de contorno) médio das micelas, que em geral varia de poucos nanômetros até centenas de nanômetros<sup>5</sup>;  $l_p$ , comprimento de persistência, definido como o comprimento onde há perda de correlação direcional entre os segmentos da cadeia, e que geralmente está na faixa de 300 e 600 Å<sup>16</sup> para surfactantes iônicos;  $\xi_M$ , tamanho do *mesh* (malha);  $l_e$ , comprimento médio entre dois pontos de entrelaçamento;  $d = 2r_{cs}$ , diâmetro e raio de seção transversal (*cross-section*), geralmente entre 20-25Å<sup>17,18</sup>. Como exemplo: para uma mistura de 1,5% de surfactante total e uma razão de CTAT/SDBS de 97/3 com 0,10% de tosilato de sódio adicionado, os valores das grandezas, calculados a partir de modelos e de experimentos de SANS (espalhamento de nêutrons em baixo ângulo), reologia e birrefringência em fluxo, são  $\bar{L}_c=21000$  Å,  $l_e = 2050$  Å,  $\xi_M = 920$  Å,  $l_p = 310$  Å e  $r_{cs} = 21,4$  Å.<sup>15</sup>

As soluções de micelas gigantes podem ser altamente viscoelásticas<sup>5,11,19</sup>, isto é, apresentam simultaneamente comportamento elástico e viscoso, apesar das soluções dos componentes individuais não apresentarem nenhuma viscoelasticidade – são fluidos totalmente newtonianos.<sup>11</sup> A viscoelasticidade se origina do grande tamanho das micelas gigantes.

No regime diluído, onde cada cadeia está sozinha, mediante agitação as cadeias esticam e depois contraem porque o estado esticado possui menor entropia (elasticidade entrópica). Existe um teste muito simples para verificar se uma solução é viscoelástica. Durante uma agitação, as bolhas que são



formadas começam a se mover na mesma direção da agitação. Quando cessa-se a agitação, as bolhas começam a parar mas depois, se a solução é viscoelástica, começam a girar no sentido contrário. No regime semidiluído, as cadeias se entrelaçam, como foi visto na Figura 4, mas ainda possuem certa mobilidade,

Como mencionado, a adição de cossolutos altera o *CPP*, e sua estrutura molecular afeta sua capacidade de formar micelas gigantes. *Gravsholt*<sup>20</sup>, em 1976, realizou experimentos com CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio – um surfactante catiônico) com os três isômeros (orto, meta e para) de ácido clorobenzóico e de hidroxibenzoato. Ele notou que a viscoelasticidade ocorria somente nas misturas de CTAB com os isômeros *para* e *meta* de clorobenzoato de sódio, enquanto que para os hidroxibenzoatos, somente o isômero orto formou soluções viscoelásticas.

Na visão atual dos resultados de *Gravsholt*, o carboxilato se encontra na superfície da micela para diminuir a repulsão entre as cabeças catiônicas do CTAB e realiza ligações de hidrogênio com a água no meio. A hidroxila é polar e permanece fora da micela e o grupo cloro é apolar, portanto se mantém no interior da micela. Os isômeros que permitem que as hidroxilas fiquem na fase aquosa (o-hidroxibenzoato) e o cloro para dentro (p-clorobenzoato) resultam em soluções com viscosidade elevada. A Figura 5 ilustra esse comportamento. Esse tipo de interpretação molecular é um dos pontos centrais deste projeto.

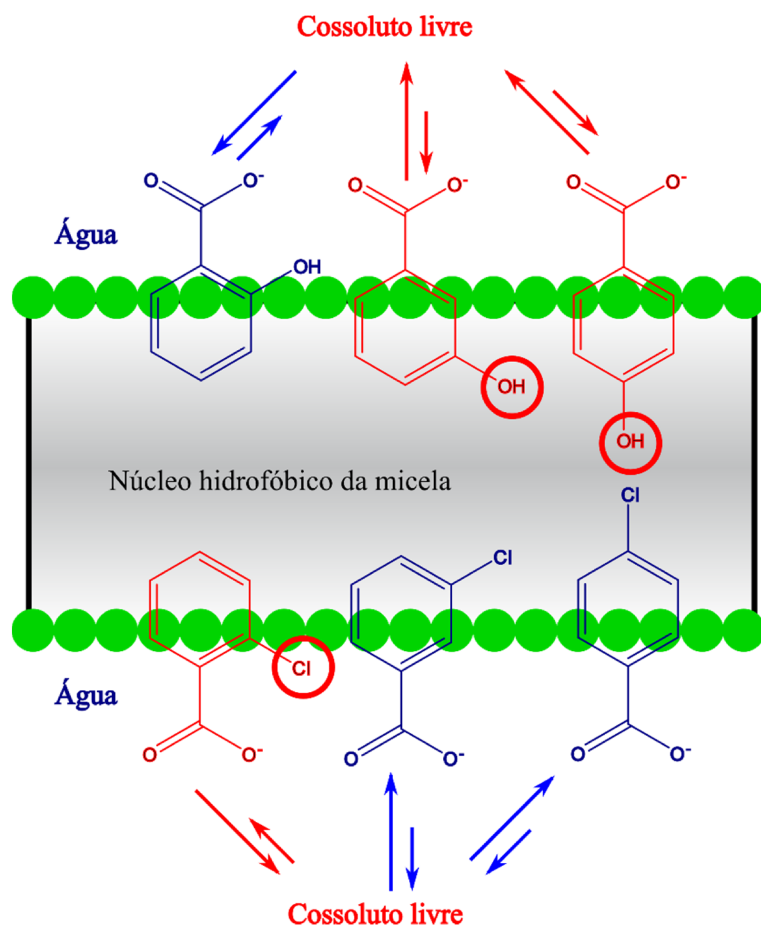


Figura 5: Desenho mostrando alguns cossolutos (orto, meta e para salicilato ou clorobenzoato) imersos em uma micela qualquer. A estrutura do cossoluto restringe sua posição na superfície da micela (em verde).

O carboxilato e a hidroxila devem permanecer mais no meio aquoso, devido à sua alta polaridade. Já o anel aromático e o grupo cloro devem permanecer mais no interior da micela, devido ao efeito hidrofóbico (fenômeno que será descrito numa seção futura). Caso a estrutura de um isômero force que a hidroxila ou o cloro permaneça por muito tempo em uma região pouco favorável, não são formadas micelas gigantes com esse isômero.

## Termodinâmica de autoassociação de micelas e micelas gigantes

Inicialmente, considera-se uma mistura binária de surfactante e água, sem cossolutos ou íons adicionais. As moléculas de surfactante irão se agregar gradualmente em  $N_g$  agregados com todas as formas possíveis de número de agregação  $g$ , que vai de 2 a  $\infty$ . Além disso, há  $N_w$  moléculas de água e  $N_l$  moléculas de surfactante dispersos, fora de agregados.

A energia livre de Gibbs  $G$  controla o equilíbrio desse sistema, e é a soma dos potenciais químicos  $\mu$  de cada molécula de água, surfactante livre e de cada agregado do sistema (Equação 3)<sup>21</sup>:

$$\text{Equação 3: } G = N_w\mu_w + N_1\mu_1 + N_2\mu_2 + \dots + N_{100}\mu_{100} = N_w\mu_w + N_1\mu_1 + \sum_{g=2}^{\infty} N_g\mu_g$$

No equilíbrio, o potencial químico da molécula de surfactante livre é igual ao potencial químico da molécula de surfactante agregada, em qualquer um dos agregados, ou seja:

$$\text{Equação 4: } \frac{\mu_g}{g} = \mu_1$$

O potencial químico dessas espécies pode ser descrito como:

$$\text{Equação 5: } \mu_g = \mu_g^0 + k_B T \ln X_g$$

$$\text{(válido para } g = 1 \text{ também) } \mu_1 = \mu_1^0 + k_B T \ln X_1$$

Onde  $X_g$  é a fração molar da espécie  $g$  (diferente de  $\phi$ , que é somente a fração molar de *surfactante*). É adotada a situação de diluição infinita como padrão para os surfactantes e agregados e a situação de solvente puro como padrão para a água. Combinando a Equação 5, com  $g = 1$  e  $g > 1$ , na Equação 4 e isolando  $X_g$  obtém-se uma função para a distribuição do tamanho dos agregados (Equação 6), semelhante à lei de ação das massas<sup>21</sup>.

$$\frac{\mu_g^0 + k_B T \ln X_g}{g} = \mu_1^0 + k_B T \ln X_1$$

$$k_B T \ln X_g = g\mu_1^0 + gk_B T \ln X_1 - \mu_g^0$$

$$\ln X_g = \frac{g\mu_1^0 - \mu_g^0}{k_B T} + \ln X_1^g$$

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

$$\text{Equação 6: } X_g = X_1^g \exp\left[-\left(\frac{\mu_g^0 - g\mu_1^0}{k_B T}\right)\right] = X_1^g \exp\left[-\left(\frac{g}{k_B T} \Delta\mu_g^0\right)\right]$$

Para obter uma descrição da distribuição de tamanho, é necessário uma expressão para  $\Delta\mu_g^0$ , que controla a agregação, de acordo com a Equação 6. O  $\Delta\mu_g^0$  pode ser decomposto em um número de contribuições.<sup>21</sup>

- (i) O efeito hidrofóbico. As moléculas de água que estão solvatando as moléculas de surfactante em solução precisam adotar uma conformação específica de modo a maximizar o número de ligações de hidrogênio. Quando as moléculas de surfactante se autoassociam, essas moléculas de água se tornam livres para adotar qualquer conformação e o ganho entrópico mais que compensa a perda entrópica da agregação das moléculas de surfactante
- (ii) Após a agregação, as cadeias do surfactante estão sujeitas às restrições do empacotamento no interior da micela, que dependem da geometria local do agregado.
- (iii) As cabeças polares carregadas se repelem na superfície da micela, e isso resulta numa tendência de aumento de área superficial de modo a reduzir a repulsão entre as cabeças.

- (iv) As cabeças polares não conseguem blindar totalmente as interações entre a água e a superfície do núcleo hidrofóbico da micela, resultando em algo semelhante à uma tensão superficial, o que induz uma tendência de redução da área superficial das micelas.

No agregado, sob um determinado empacotamento, a energia livre por molécula,  $f$ , pode ser expressa pela soma das contribuições das caudas hidrofóbicas  $f_c$  (ii), da repulsão entre as cabeças  $f_h$  (iii) e da tensão superficial  $f_s$  (iv), mostrado pela Equação 7.<sup>22</sup>

$$\text{Equação 7: } \frac{\mu_g}{g} = f = f_c + f_h + f_s$$

Existe um modelo, chamado modelo das forças opostas (*OFM*, do inglês *opposing forces model*), que separa as contribuições de  $f$  em  $f_0 = f_h + f_s$  e  $f_c$ , então  $f = f_0 + f_c$ . Desenvolvendo esse modelo, que ignora a contribuição do empacotamento das cadeias, obtém-se a expressão da Equação 8 para  $f_0$ .<sup>23</sup>

$$\text{Equação 8: } f_0 = \gamma a \left(1 - \frac{a_0}{a}\right)^2$$

Onde  $\gamma$  é a tensão superficial efetiva do núcleo hidrofóbico,  $a$  é a área da cabeça de cada cossoluto e  $a_0$  é a área ótima ocupada pela cabeça em uma determinada geometria. De modo a minimizar  $f_0$ ,  $a = a_0$ , portanto, de acordo com esse modelo, a maior parte dos surfactantes irá se associar em agregados onde  $a = a_0$ .

Quando as condições de empacotamento das cadeias permitem a formação de agregados com mais de uma geometria, o agregado formado será aquele que possui a maior curvatura de modo a maximizar a entropia translacional do sistema. Por exemplo, se o *CPP* de uma molécula de surfactante, em

determinada condição é  $\frac{1}{3}$ , serão formadas micelas esféricas, onde  $a = a_0$ , apesar de ser possível empacotar as caudas do surfactante de modo a formar micelas cilíndricas ou bicamadas, onde  $a < a_0$ .

Entretanto, no caso de micelas gigantes, as moléculas nos *endcaps* não conseguem adotar a conformação de  $a = a_0$ , portanto, possuem uma energia maior. A expressão “padrão” para o potencial químico dessas micelas é dada pela Equação 9.<sup>21</sup>

$$\text{Equação 9: } \mu_g^0 = (g - g_{cap})\mu_g^0 + g_{cap}\mu_{cap}^0$$

Onde  $g$  é o número de moléculas de surfactante na micela inteira,  $g_{cap}$  é o número de surfactante nos *endcaps* e  $g - g_{cap}$  é o número de moléculas no corpo cilíndrico da micela,  $\mu_g^0$  é o potencial químico padrão das moléculas no corpo cilíndrico da micela e  $\mu_{cap}^0$  é o potencial químico padrão de cada molécula dos *caps*.

Uma maneira simplificada de representar a Equação 9 é pela Equação 10.<sup>21</sup>

$$\text{Equação 10: } \mu_g^0 = g\mu_{cilindro}^0 + 2\delta$$

Onde  $\delta$  é o excesso energético de um dos *endcaps*, devido à dificuldade no empacotamento das moléculas de surfactante nas pontas.  $\delta$  pode também ser interpretado como a energia necessária para dividir uma micela neutra em duas, mas para micelas iônicas é necessário também levar em consideração a repulsão eletrostática das pontas, o que favorece a separação das pontas e a diminuição da energia dos *endcaps*.<sup>24</sup> Valores altos para  $\delta$  levam à minimização da quantidade de pontas, ou seja, quanto maior  $\delta$  mais longas serão as micelas e vice-versa. Portanto, o  $\delta$  é o fator determinante do comprimento das micelas e está relacionado com o fator de empacotamento (*CPP*) dos *endcaps*. A lei de

crescimento das micelas obtida a partir da Equação 10 para uma concentração bem acima da CMC é dada pela Equação 11.<sup>23</sup>

$$\text{Equação 11: } \langle g \rangle = 2e^{\delta} \sqrt{\varphi}$$

Onde  $\langle g \rangle$  é o número de agregação médio das micelas e  $\varphi$  é a fração molar de surfactante em solução.

O modelo da Equação 10 e Equação 11 descreve um crescimento linear das micelas com  $\varphi^{1/2}$ , e, como veremos nesse trabalho, isso não acontece. É necessário levar em consideração dois termos ainda,  $f_c$ , o empacotamento das cadeias hidrofóbicas na micela, e outras contribuições eletrostáticas  $f_{el}$ . *May, et al.*<sup>23</sup> fizeram simulações do empacotamento das cadeias de micelas cilíndricas, sem carga, de tamanhos crescentes, minimizando  $f = f_0 + f_c$ . Os resultados estão resumidos na Figura 6.

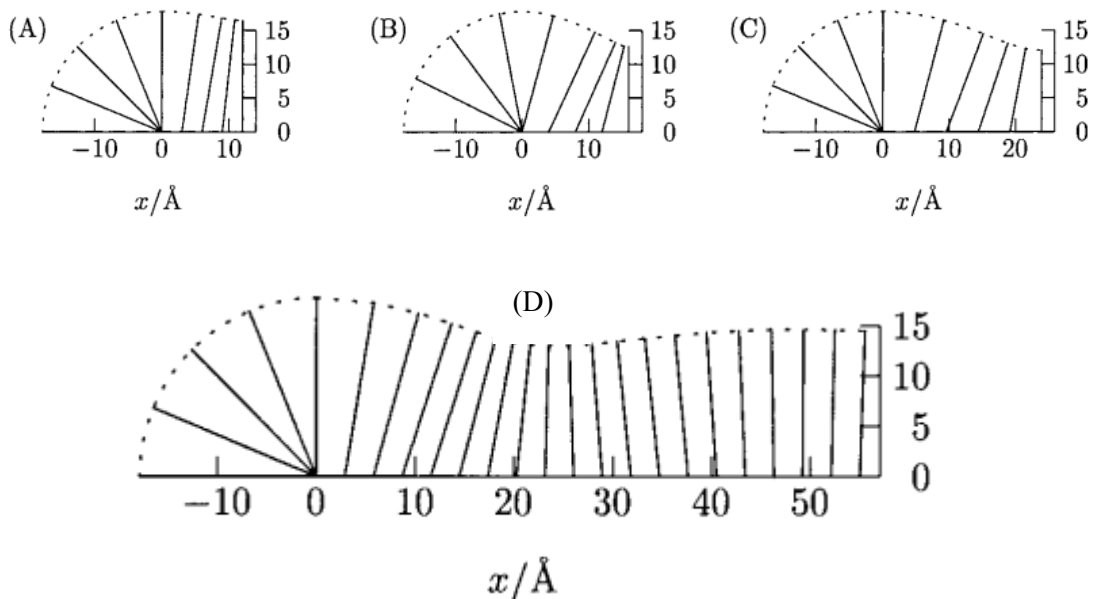


Figura 6: Modelos otimizados da região das pontas para números de agregação  $g$  crescentes<sup>23</sup>. (A)  $g = 113$ . (B)  $g = 121$ . (C)  $g = 146$ . (D) Micela muito longa, onde os *endcaps* estão em sua conformação final. A micela com maior energia de empacotamento é a menor, com  $g = 113$ , e à medida que  $g$  aumenta, a energia de empacotamento diminui. A linha pontilhada indica a região de interface entre o núcleo hidrofóbico e o meio aquoso. A posição das cadeias é arbitrária.

Na Figura 6 (A), os dois *endcaps* estão bastante próximos um do outro, e induzem um empacotamento no corpo cilíndrico pouco favorável, onde as cadeias hidrofóbicas estão muito esticadas em relação a seu comprimento ideal e as cabeças polares estão altamente compactadas. À medida que o tamanho das micelas aumenta, e os *endcaps* se distanciam, as pontas começam a adquirir um formato característico e não influenciam mais no empacotamento do corpo cilíndrico.

Essa região intermediária entre as micelas esféricas até micelas bastante longas, quando os *endcaps* não interagem mais entre si, é muito energética, então existem muito poucas micelas com esses tamanhos intermediários. Micelas mais longas somente começam a ser formadas acima de uma concentração mínima, que pode ser chamada de segunda concentração micelar crítica (2<sup>a</sup> CMC). Acima dessa concentração, há a coexistência de micelas esféricas, cuja concentração se mantém constante, e de micelas alongadas, cuja quantidade e tamanho aumentam com o aumento de concentração. A presença de pontas inchadas e a coexistência de micelas alongadas e esféricas foram observadas por microscopia de transmissão eletrônica em temperaturas criogênicas, *Cryo-TEM*.<sup>25,26</sup>



O modelo ainda não levou em consideração as contribuições eletrostáticas de longo alcance, que além de aumentar a área ótima ocupada por cada surfactante,  $a_0$ , influenciam outras características estruturais, como o comprimento de persistência, e propriedades reológicas e termodinâmicas.

*Safran et al.*<sup>27</sup> e *MacKintosh et al.*<sup>28</sup> fizeram um estudo teórico complexo da contribuição de efeitos eletrostáticos no crescimento de micelas gigantes.

Antes de iniciar a discussão é preciso introduzir dois novos conceitos, o comprimento de Bjerrum  $l_B$  (Equação 12) e o comprimento de Debye  $l_D$  (Equação 13).<sup>21</sup>

$$\text{Equação 12: } l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_w k_B T}$$

$$\text{Equação 13: } l_D = (8\pi l_B n_0)^{-1/2}$$

O comprimento de Bjerrum é a distância onde a energia de interação eletrostática entre duas cargas elementares  $e$ , num meio de permissividade  $\epsilon = \epsilon_0\epsilon_w$  se iguala à energia térmica  $k_B T$ .  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo,  $\epsilon_w$  é a permissividade elétrica relativa da água,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta.

O comprimento de Debye se relaciona à distância até onde as interações eletrostáticas são relevantes, em um meio com eletrólito. Acima do comprimento de Debye, as cargas estão praticamente blindadas e não há interações eletrostáticas (num meio com concentração de carga  $n_0$ , em  $\text{mol/m}^3$ ).

Os autores notaram que existem dois regimes de concentração. Um diluído, onde o comprimento de Debye é maior que o tamanho médio das micelas. Nesse, a competição entre as energias eletrostáticas e de *endcaps*

resultam num mínimo de tamanho na distribuição de tamanho das micelas, o que causa uma distribuição monodispersa das micelas, ao contrário de sistemas neutros, onde as micelas são bastante polidispersas. O tamanho médio das micelas é dado pela Equação 14.

$$\text{Equação 14: } \overline{L_C} \approx \frac{1}{l_B l v^2} \left[ \frac{\delta}{k_B T} + \log \left( \frac{\varphi}{\langle g \rangle} \right) \right]$$

Onde  $\overline{L_C}$  é o comprimento de contorno médio das micelas,  $\langle g \rangle$  é o número de agregação médio das micelas,  $l$  é o comprimento das cadeias,  $v$  é a densidade de carga efetiva por unidade de comprimento,  $\delta$  é a energia de um *endcap* e  $\varphi$  é a fração volumétrica de surfactante.

Quando a concentração aumenta e o comprimento de Debye se torna menor que o tamanho médio das micelas, o regime se torna semidiluído (caracterizado por  $\varphi^*$ ) e as micelas começam a crescer de acordo com a Equação 15. Além disso, a distribuição se torna polidispersa e o tamanho das micelas é influenciado pela carga e força iônica da solução.

$$\text{Equação 15: } \langle g \rangle \approx 2\varphi^{1/2} \exp \left( \frac{\delta}{2k_B T} - \frac{v^2 l_B l}{2\varphi^{1/2}} \right)$$

Os autores estimaram que o ponto de transição ocorre em uma concentração crítica,  $\varphi^*$ , dada pela Equação 16.

$$\text{Equação 16: } \varphi^* \approx (k_B T l_B l v^2 / \delta)^2$$

Uma maneira de minimizar  $\varphi^*$  é diminuir a densidade de carga superficial  $v$ . Como já foi discutido, a adição de sais diminui  $v$ , e a concentração de sal necessária é dependente da série de Hofmeister. A adição de cossolutos aromáticos irá alterar não somente o  $v$  mas também o empacotamento das caudas dos surfactantes, o que o modelo não leva em consideração.

Esse modelo não trata do início da formação de micelas gigantes, ou seja,  $\varphi^*$  não faz referência à segunda CMC de *May et al.* No entanto, ele introduz novos conceitos importantes e explica a diferença entre o regime diluído (soluções viscoelásticas bastante fluidas) e regime semidiluído (quase “géis”) mas não explica a formação de micelas gigantes induzidas pela adição de cossolutos aromáticos. As micelas gigantes nesse caso irão se formar em regimes de concentração muito menores que  $\varphi^*$ .

Em suma, o crescimento de micelas gigantes ocorre acima de uma concentração mínima que é influenciada pela hidrofobicidade do surfactante, do empacotamento das cadeias do surfactante, de carga das cabeças, da tensão superficial dos agregados e, em certos casos, da quantidade de sal/cossoluto presente na micela.

Micelas gigantes também podem formar anéis (ou *loops*, do inglês) e/ou ramificações, eliminando a energia dos endcaps mas sacrificando parcialmente a entropia conformacional das micelas.

*May et al.* também estudaram a formação de ramificações de micelas, em forma de  $Y^{22}$ , comprovadas por *Cryo-TEM*<sup>26</sup>, mas não se sabe se essas regiões são estruturas de equilíbrio ou se foram formadas por cisalhamento durante a preparação das amostras. Nessas regiões, o *CPP* está mais próximo ao *CPP* de uma bicamada, e existe uma penalidade semelhante à energia de excesso dos *endcaps*. A Figura 7 mostra uma simulação da superfície da micela numa ramificação em Y.

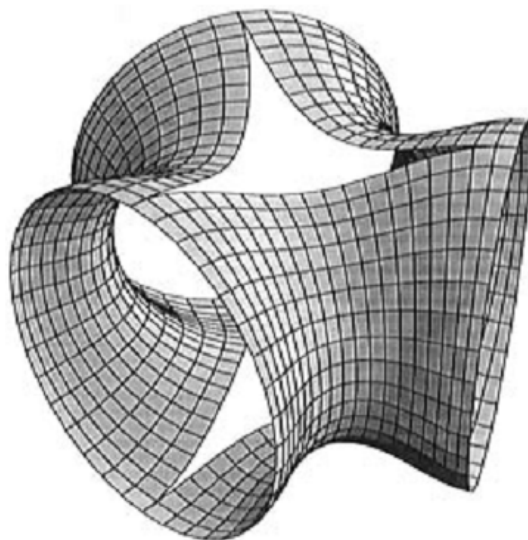


Figura 7: Superfície de uma ramificação em Y de micelas gigantes utilizada nos cálculos de May *et al.*<sup>22</sup> A região de junção entre os três corpos cilíndricos tem formato parecido com o de sela (*saddlelike*) e a região no meio, não mostrada, é formada por uma estrutura de bicamada que sofreu uma compressão (*pinched*), de modo a aumentar a área ocupada por cada molécula de surfactante.

Os autores chegaram à conclusão de que, nas condições onde a formação de ramificações é a mais favorável, a energia delas é positiva e relativamente baixa,  $\sim 10k_bT$ . Portanto essas junções são energeticamente desfavoráveis mas podem aparecer como estruturas metaestáveis.

Outra característica importante de sistemas micelares é que o processo de formação das micelas é reversível, ao contrário de polímeros que, uma vez sintetizados, não mudam mais de tamanho. Dessa forma, as moléculas de surfactante e de cossoluto estão constantemente entrando e saindo da micela, e a micela pode se desfazer e refazer em qualquer momento.<sup>29</sup> Essa característica transiente das micelas tem um papel essencial em suas propriedades reológicas.

## Desenvolvimento Recente e Inspiração do Projeto

Em 2006, Ketner<sup>30</sup> *et al.* mostraram que um cossoluto fotoisomerizável, o ácido ortometoxicinâmico (OMCA), formava micelas gigantes de CTAB se estivesse na forma *trans*-OMCA. Porém, quando se incidia luz ultravioleta, ocorria a fotoisomerização, transformando o cossoluto de *trans* para *cis*, e isso alterava dramaticamente a capacidade do cossoluto de formar micelas gigantes, ao ponto da solução passar de um sistema relativamente consistente para um líquido com alta fluidez.

Com base nesse artigo Thiago H. Ito<sup>31</sup>, estudou o efeito estrutural de alguns cossolutos com estrutura semelhante ao OMCA, a saber, salicilato de sódio, fenol, ácido ortohidroxicinâmico (OHCA), benzoato de sódio, tosilato de sódio, ácido ortometoxibenzóico na formação de micelas gigantes com brometo de cetiltrimetilamônio (C<sub>16</sub>TAB). Esses resultados foram publicados recentemente.<sup>32</sup> Ele notou que havia a formação de géis muito fortes com OHCA e CTAB, e a motivação desse estudo foi o aprofundamento deste trabalho. Um ponto que não foi abordado, no entanto, é a questão do pH das soluções, algo que se mostrou central no estudo das propriedades de micelas gigantes com OHCA.

A estrutura, os pKas do OHCA e a proporção de cada espécie em função do pH se encontram na Figura 8.

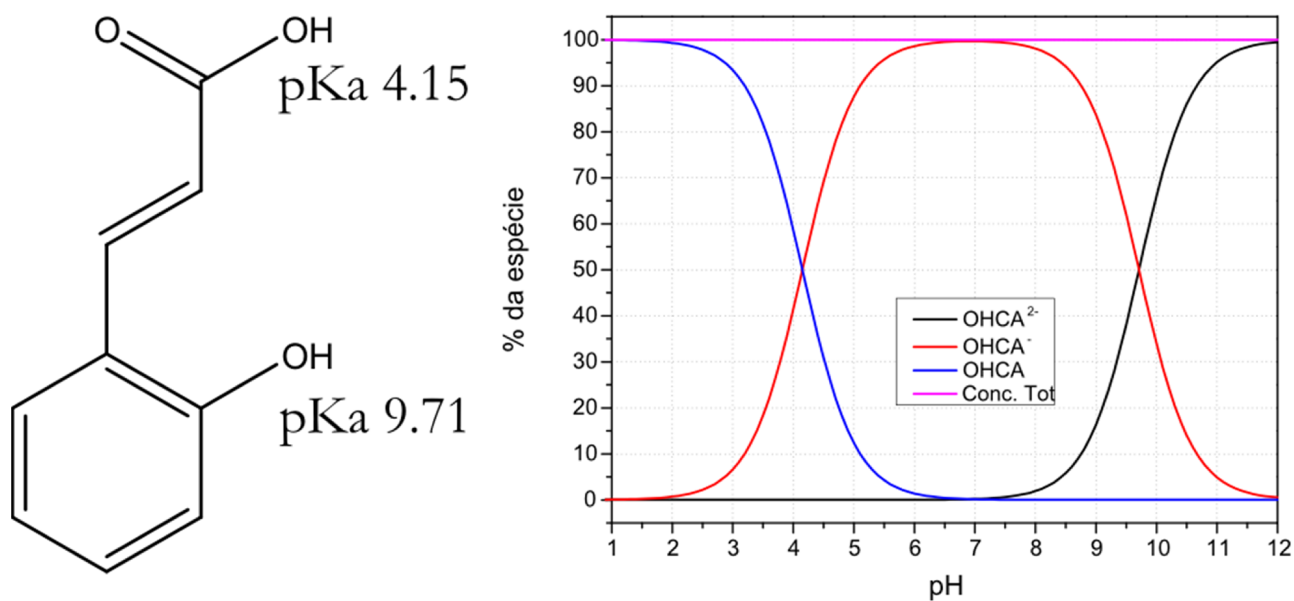


Figura 8: Estrutura, acidez dos hidrogênios do OHCA<sup>33</sup> e a proporção de cada espécie em função do pH, simulada a partir dos valores de pKa do OHCA. A forma diprotonada (em azul) se mostra pouco solúvel em água, já as formas monoprotionadas (vermelho) e diprotonadas (preto) são muito mais solúveis.

Para a formação de micelas gigantes é necessária a incorporação do OHCA na micela. As interações eletrostáticas entre o carboxilato/fenolato com a cabeça positiva do CTAB, as forças de London entre o anel aromático e o interior da micela e o efeito hidrofóbico do anel aromático contribuem para particionar mais OHCA na paliçada da micela. *Ito et al.*<sup>32</sup> mostraram que além destes parâmetros, a planaridade da molécula do cossoluto é central para sua incorporação na paliçada micelar.

A formação do diânion do OHCA afeta as interações eletrostáticas e a ressonância dos elétrons  $\pi$  da molécula, podendo desta forma alterar a formação da micela gigante. Neste sentido, além de avaliar as micelas formadas pela combinação de surfactantes catiônicos com OHCA em ampla faixa de pH,

também foram estudados outros derivados de cinamato para verificar a importância de alguns componentes estruturais do OHCA. Todos os cossolutos que foram estudados se encontram Figura 9

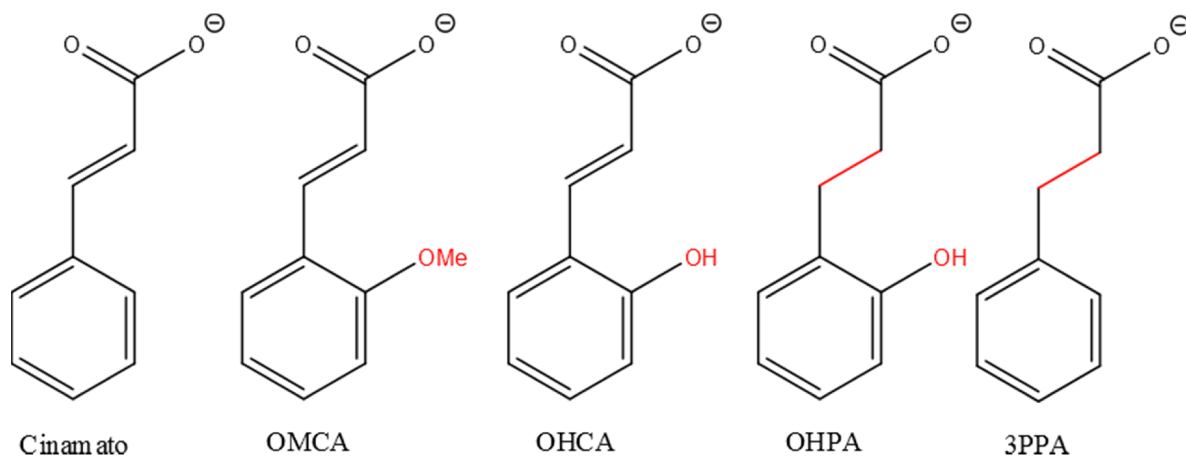


Figura 9: Estruturas dos cossolutos que serão estudados. Por motivos práticos as siglas listadas se referem ao diácido, a saber: OMCA: ortometóxicinamato, OHCA: ortohidroxicinamato, OHPA: ortohidroxifenilpropionato, 3PPA: 3fenilpropionato.





## Capítulo 2: Objetivos

### *Gerais*

Avaliar como mudanças estruturais em derivados de cinamato afetam propriedades reológicas e termodinâmicas de micelas gigantes formadas pela combinação desses cossolutos com surfactantes catiônicos. Além disso, descobrir por que essas mudanças estruturais afetam as micelas gigantes e tentar fornecer uma explicação microscópica para o papel desses cossolutos.

### *Específicos*

1. Estudar o efeito do pH nas propriedades reológicas e termodinâmicas de micelas gigantes de ácido ortohidroxicinâmico (OHCA) com brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB).
2. Estudar o efeito de pequenas mudanças estruturais nos cossolutos (Figura 9) na formação de micelas gigantes de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) ou brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB) com esses cossolutos.

Dentro desses objetivos, foram feitos experimentos reológicos, calorimétricos, de espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS), espalhamento estático de luz (SLS) e de microscopia de transmissão em temperaturas criogênicas (Cryo-TEM).



## Capítulo 3: Titulação de Calorimetria Isotérmica (ITC)

### Fundamentos:

A calorimetria de titulação isotérmica (ITC) é uma técnica utilizada para medir a entalpia de interação entre espécies, seja ela física ou química. Atualmente, a técnica é mais utilizada para explorar sistemas biológicos, por exemplo, interações entre proteínas e substratos, mas também pode ser utilizada para medir outros processos, como a autoassociação de surfactantes.<sup>34,35</sup>

No equipamento de ITC há duas celas dentro de uma caixa adiabática, uma de referência, que contém água, e outra com a amostra. Na cela com amostra é titulada uma solução, por meio de uma seringa que possui uma pá de agitação. Com a adição de certa quantidade de um dos componentes, haverá absorção ou liberação de energia dentro da cela. Isso causa um desequilíbrio na temperatura entre as duas celas e o equipamento fornece energia de modo a retornar as celas ao equilíbrio térmico. Isso requer um fluxo de calor da mesma magnitude mas de sinal oposto ao fluxo de calor causado pela reação. O equipamento está esquematizado na Figura 10.<sup>35</sup>

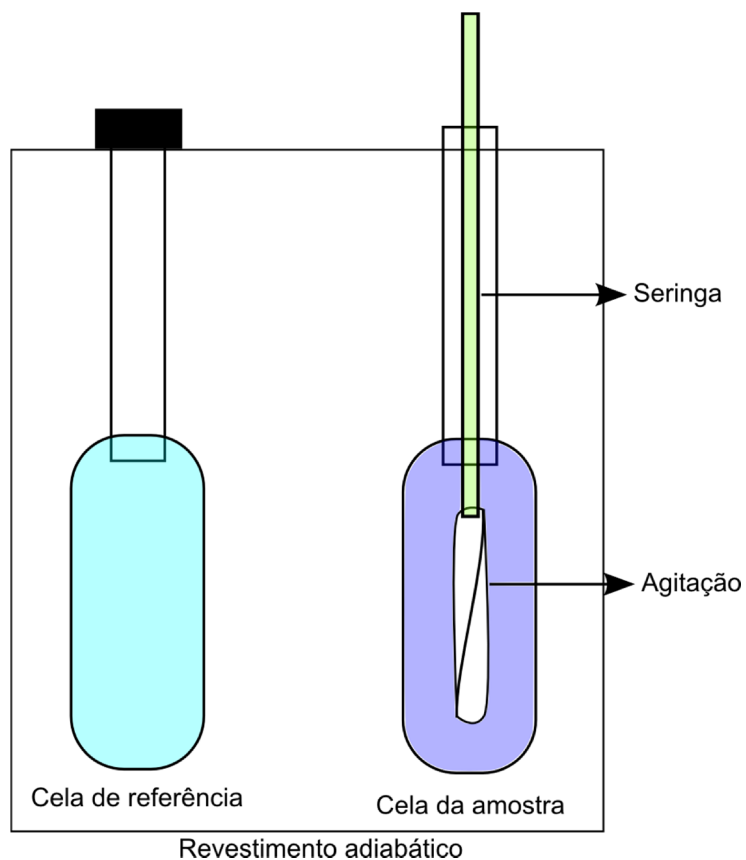


Figura 10: Desenho esquemático dos componentes de um calorímetro de titulação isotérmica (ITC).

A Figura 11 mostra um típico entalpograma bruto (antes da integração dos picos), com os vários picos relativos às várias injeções e ao calor despreendido/absorvido para cada etapa. Quando o pico é positivo, foi fornecido calor à cela da amostra, o que é característico de uma reação endotérmica ( $\Delta H > 0$ ). Da mesma maneira, quando o pico é negativo, houve fluxo da cela de amostra para o ambiente, característico de uma reação exotérmica ( $\Delta H < 0$ ).<sup>35</sup>

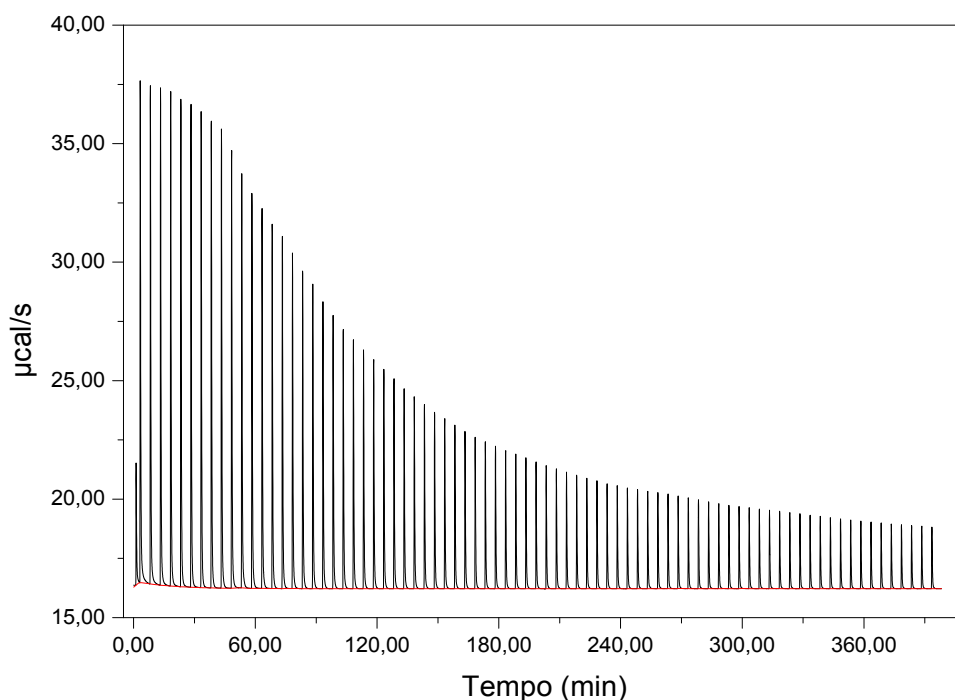


Figura 11: Entalpograma típico onde cada pico está associado ao fluxo de calor desenvolvido após uma determinada injeção. A linha vermelha é a linha de base feita pelo programa do equipamento.

Cada pico na Figura 11 é integrado e a energia desprendida é dividida pela concentração de titulante adicionado, obtendo a variação de entalpia ( $\Delta H$ ) de cada injeção por mol de titulante adicionado. O gráfico correspondente de  $\Delta H$  em função da razão entre a concentração do titulante e do titulado,  $\xi$ , está mostrado na Figura 12.

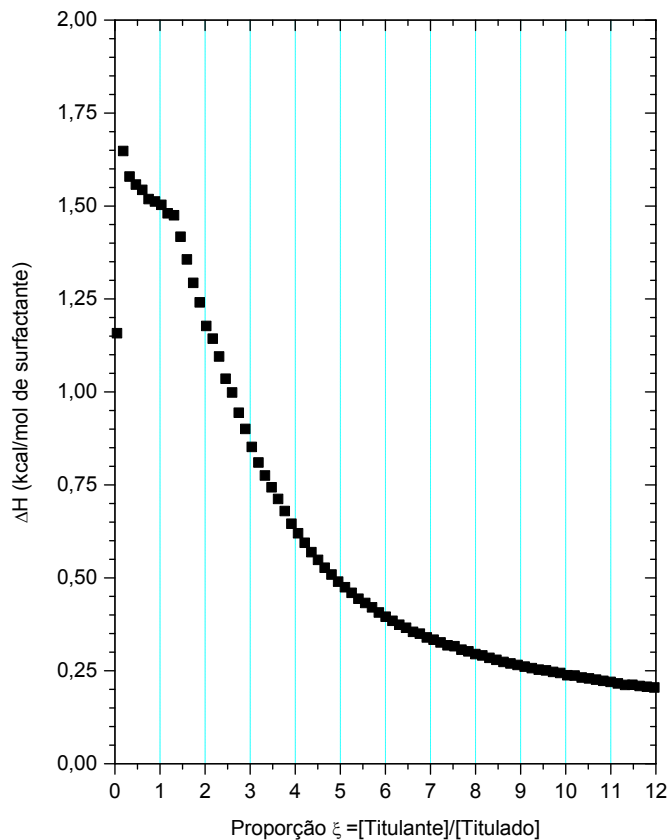


Figura 12: Entalpograma integrado representando o  $\Delta H$  do processo em relação a razão entre as concentrações de titulante e titulado.

A presença de duas regiões na Figura 12 (antes e depois da proporção = 1,5) indica que há dois processos ocorrendo durante a titulação.

A entalpia de processo é definida pela Equação 17:<sup>34</sup>

$$\text{Equação 17: } \Delta H_{\text{etapa}} = \Delta H_{\text{final}} - \Delta H_{\text{inicial}}$$

Dessa maneira, quando uma curva num entalpograma integrado está descendo, o processo é exotérmico, e quando a curva está subindo, o processo é endotérmico.

*Bojan et al.*<sup>36</sup> já observaram, por ITC, sinais exotérmicos na mistura de hidrótipos (o, m, p-salicilato) com um surfactante catiônico (DTAC – cloreto de dodeciltrimetiamônio), e que as estruturas formadas dependem fortemente da proporção  $\xi = [Surfactante]/[Cossoluto]$  e da natureza do hidrótipo. Os autores reconheceram que ocorre a micelização das moléculas de surfactante em micelas esféricas, seguida da transformação para agregados complexos, mas não fizeram a conexão com a formação de micelas gigantes, o que será feito e comprovado neste texto.

### Parte Experimental

Os seguintes reagentes foram utilizados como recebidos: ácido cinâmico, 99%, Sigma Aldrich; ácido ortometóxicinâmico (OMCA), 98%, Sigma Aldrich; ácido ortohidroxicinâmico (OHCA), 97%, Sigma Aldrich; ácido ortohidroxifenilpropiónico (OHPA), 99%, Sigma Aldrich; ácido 3-fenilpropiónico (3PPA), 99%, Sigma Aldrich; brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB), >95%, Sigma Aldrich; hidróxido de sódio, >98%, Sigma Aldrich.

Para estudar o efeito da estrutura do cossoluto na formação das micelas gigantes, foram feitas soluções de TTAB 14 mM e 100 mM em pH 6 e soluções dos cossolutos (OHCA, OHPA, OMCA, 3PPA e ácido cinâmico) a 1,5 mM e em pH 6. Esse pH foi escolhido de modo a garantir que a maioria das espécies estivessem como carboxilatos.

Alguns parâmetros experimentais, a saber, as concentrações de 14 mM para o surfactante e 1,5 mM para o cossoluto foram obtidos em um estudo prévio realizado por Roberta Kamei em sua tese de doutorado<sup>37</sup>. Os outros parâmetros foram adaptados no decorrer desse trabalho.

Para estudar o efeito do pH na formação de micelas gigantes de OHCA foram feitos experimentos com OHCA 1,5 mM preparados nos pHs 6, 7, 8, 9 e 10, com TTAB 14 mM nos mesmos pHs. O pH das soluções foi ajustado com NaOH e medido com um eletrodo de vidro.

Utilizou-se TTAB ao invés de CTAB neste experimento porque, devido ao menor efeito hidrofóbico associado do TTAB (CMC de 4 mM pro TTAB ao invés de 1 mM pro CTAB porque possui uma cadeia apolar menor), é possível observar mais detalhes nos entalpogramas porque as concentrações de surfactante necessárias para as várias mudanças são maiores. Caso fosse utilizado o CTAB, as concentrações onde ocorreriam as transições seriam menores, mas a quantidade de surfactante que pode ser adicionada por vez é fixa, depende do equipamento, então seriam observadas mais transições com menos injeções, ou seja, ocorreria uma perda de detalhes. (Vide Anexo 1)

A cela de amostra do equipamento foi limpa com 3 alíquotas de ~1,4 mL de etanol, seguido de ~1 litro de água deionizada, através do sistema de bombeamento do equipamento. A seringa foi limpa pela passagem de 3 alíquotas de ~3mL de etanol, seguido da passagem de 4 alíquotas de mesmo volume de água.

1,4 mL das soluções de cossolutos foram inseridas na cela de amostra do VP-ITC da MicroCal (agora Malvern) e 270  $\mu$ L das soluções de surfactantes foram colocadas na seringa. Pelo programa VPViewer2000 foram programadas 80 injeções, a primeira de 1  $\mu$ L, e as demais de 3 $\mu$ L, com espaçamento de 600s entre cada injeção, a 25 °C e com agitação de 307 rotações por minuto. O programa exporta os dados obtidos automaticamente para o *Origin 7*, que por sua vez, realiza a integração dos dados e fornece o entalpograma integrado.



Foram feitos experimentos de tensão superficial complementares ao ITC. As medidas de tensão superficial foram feitas utilizando-se o equipamento Attension Theta da Biolin Scientific pelo método da gota pendente.

Para determinar a tensão superficial, preparou-se soluções nas mesmas concentrações e proporções dos experimentos ITC do OHCA, em pH 6, e essas soluções foram colocadas em uma seringa cuja agulha tem diâmetro externo de 0,6 cm. Gerou-se gotas com o maior volume possível antes de caírem e dessas gotas foram obtidas 120 fotos, uma para cada segundo. Os valores de tensão superficial foram calculados pelo programa do equipamento com base no perfil da gota para cada foto, e um valor médio foi então obtido. Os estudos foram feitos em triplicata.

## Resultados e Discussão

### *Efeito da estrutura na formação de micelas gigantes*

Na Figura 13 A estão mostrados os entalpogramas obtidos pela combinação de todos os cossolutos utilizados no trabalho com TTAB. Para enfatizar em alguns aspectos, os mesmos diagramas foram reconstruídos na parte B da figura, apenas removendo o OHCA, de modo a observar melhor os detalhes das outras curvas.

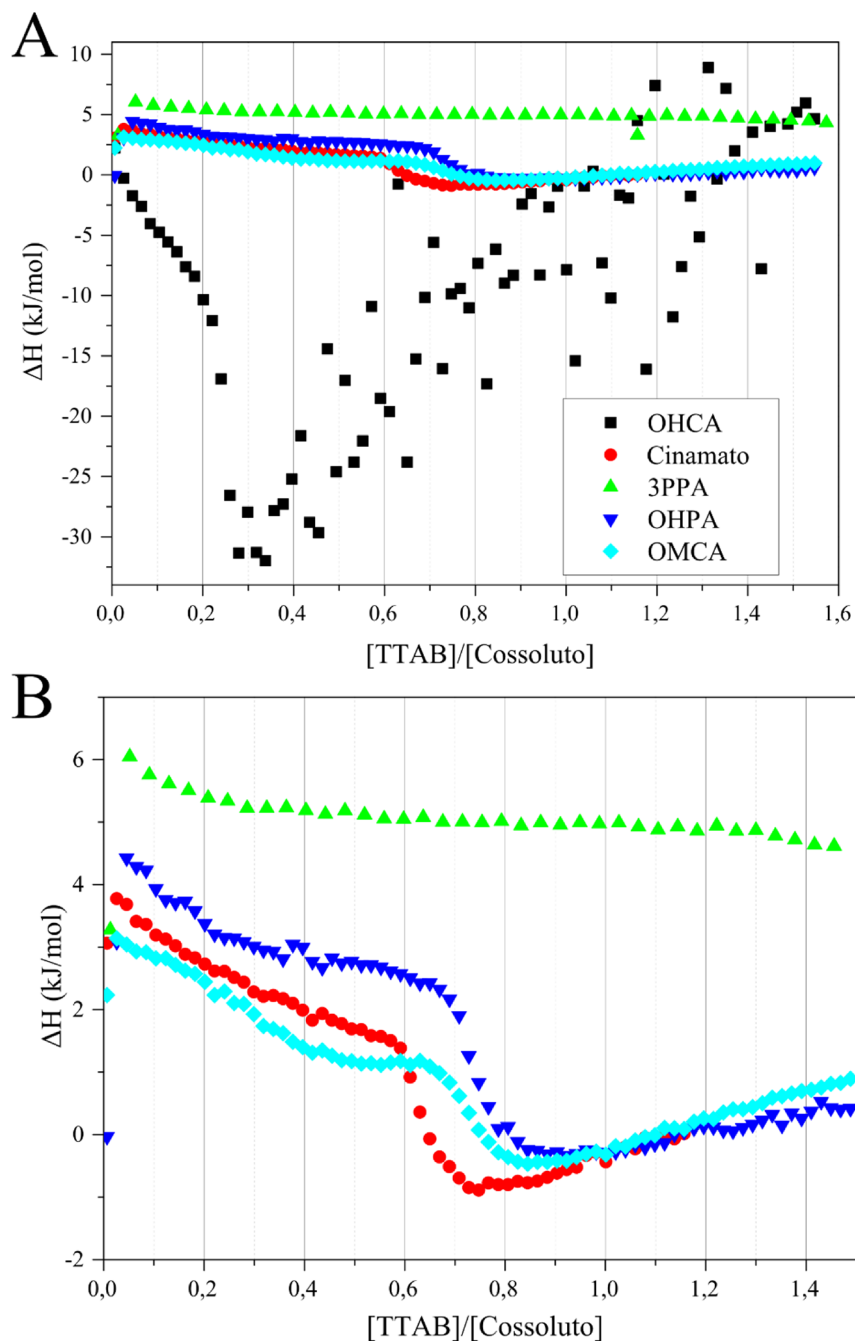


Figura 13: (A) Entalpogramas para a combinação de 1,5 mM dos vários cossolutos com diferentes quantidades de TTAB (solução estoque contendo 14 mM). (B) Os resultados com o OHCA foram removidos e a escala foi ampliada. Os experimentos foram realizados a 25 °C e os pHs das soluções (medidos antes da mistura) foram ajustados em 6.

De modo a observar uma faixa maior de concentração, foram feitos os experimentos com TTAB 100 mM, já que o volume de surfactante injetável é limitado, não sendo possível atingir essa mesma faixa com TTAB 14 mM. Com isso esperamos observar se ocorrem outros processos em concentrações maiores de surfactante. Os resultados estão na Figura 14, que foi organizada da mesma forma que a Figura 13.

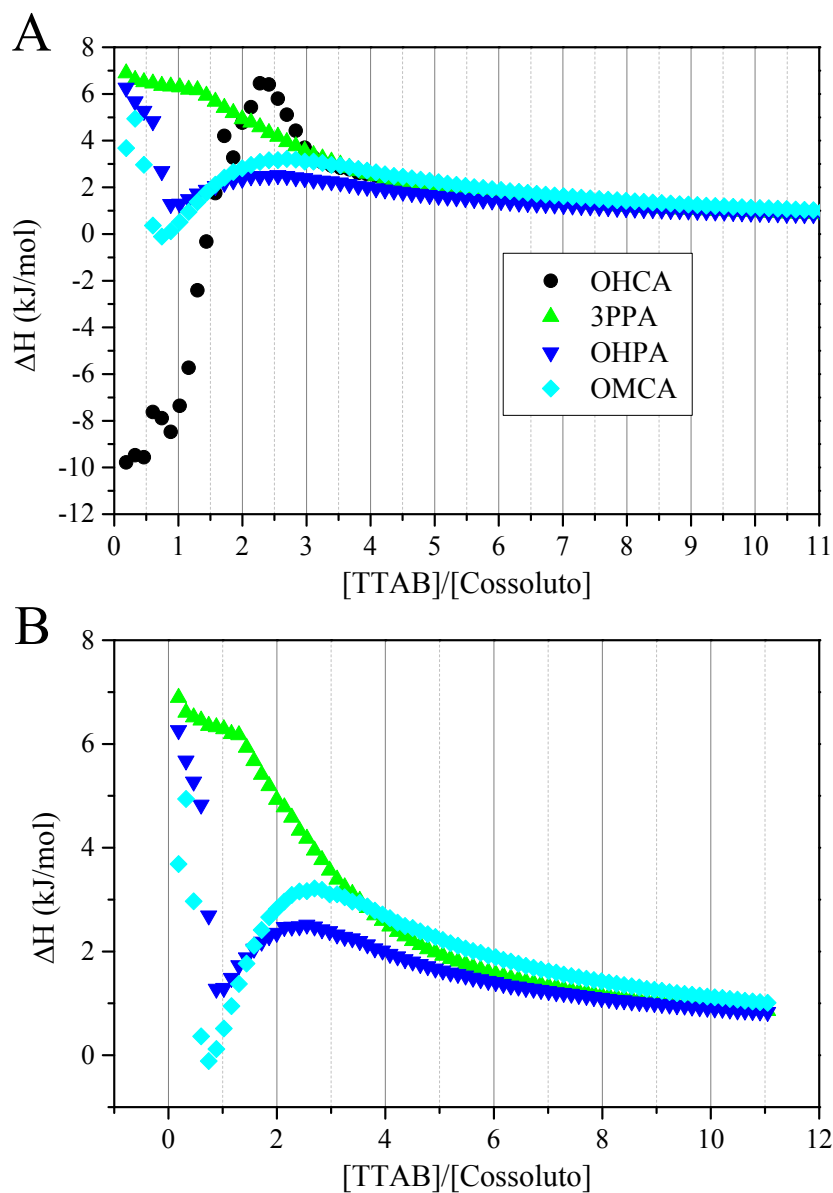


Figura 14: Entalpogramas obtidos com TTAB 100 mM. (A) Entalpogramas de todos os cossolutos. (B) Entalpogramas ampliados. Os experimentos foram realizados a 25 °C e os pHs das soluções (medidos antes da mistura) foram ajustados em 6

É possível ver que todos os entalpogramas (exceto o do 3PPA) apresentados, tanto de TTAB 14 como 100 mM, possuem um formato semelhante e que as curvas com TTAB 100 mM possuem o mesmo formato da região inicial que as curvas TTAB 14 mM. As curvas demonstram uma queda inicial, que pode chegar a um platô (Figura 13), seguida de uma queda brusca e, depois de um valor de mínimo, o sinal começa a subir, atinge um máximo e depois decai assintoticamente para um valor, igual para todos os cossolutos. O 3PPA, no entanto, é uma exceção, e após uma queda inicial, o sinal decai assintoticamente junto com as outras curvas. Pelo menos um processo está associado a cada uma dessas regiões e, como explicado anteriormente, todos os processos onde o sinal cai são exotérmicos e os processos onde o sinal sobe são endotérmicos. O sinal de queda brusca também foi observado por *Bojan et al.*<sup>36</sup> Além disso, no caso do OHCA, após um valor de mínimo o sinal apresenta um ruído muito intenso, o que pode ser devido à formação de bolhas devido à agitação e sua demora em desaparecer porque a solução se tornou bastante viscoelástica. (Vide o Anexo 2 para um entalpograma com ruído reduzido).

Pelo menos quatro etapas podem ser identificadas na maioria dos entalpogramas. Estas etapas foram elucidadas recentemente por Ito<sup>38</sup>, que mediu a intensidade de luz espalhada por espalhamento de luz estático (SLS) e a viscosidade de soluções de TTAB com orto-salicilato na mesma faixa de concentração das quatro etapas obtidas no experimento de calorimetria. Os

resultados sobrepostos do entalpograma com a viscosidade das soluções em função de  $\xi$  estão mostrados na Figura 15.

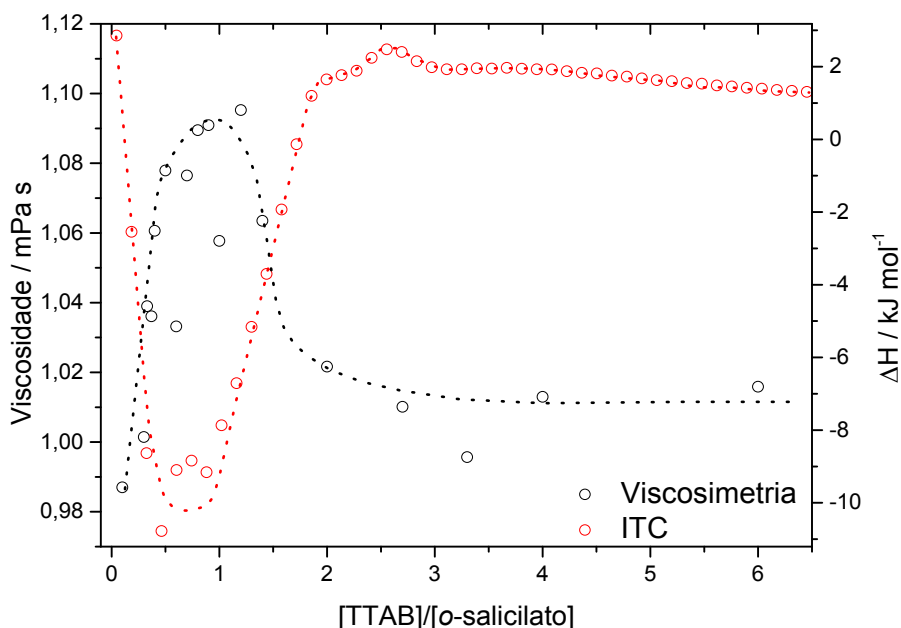


Figura 15: Viscosidade de soluções de TTAB com orto-salicilato de sódio e da variação de entalpia em função de  $\xi$ . O ITC foi feito com TTAB 100 mM. Os experimentos foram realizados a 25 °C.

Pode-se observar que a máxima viscosidade da solução ocorre aproximadamente no mesmo valor de  $\xi$  relacionado com o pico exotérmico. A viscosidade diminui, na medida em que o processo se torna menos exotérmico. Sabe-se que, mesmo em regime diluído, a formação de micelas gigantes resulta em sistemas mais viscosos. Assim, pode-se concluir que as micelas gigantes estão sendo formadas na região do pico exotérmico e que com a posterior adição de mais TTAB ao orto-salicilato (cuja concentração foi mantida fixa) as micelas diminuem de tamanho.

Na Figura 16 estão apresentados os resultados de espalhamento de luz das mesmas soluções da Figura 15 em função do vetor de espalhamento ( $q$ ).

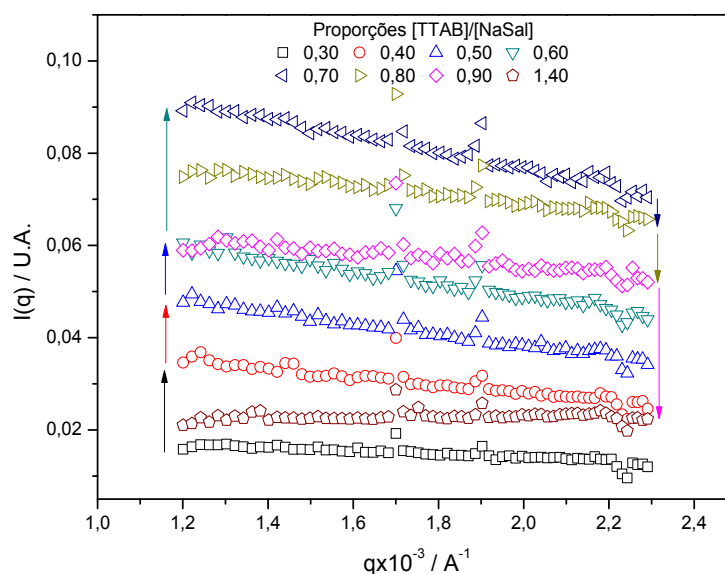


Figura 16: Intensidade de luz espalhada  $I(q)$  em função do vetor de espalhamento  $q$  de um experimento de espalhamento estático de luz visível ( $\lambda=634,8$  nm) de soluções de TTAB e salicilato de sódio (NaSal) em várias proporções.

A intensidade de luz espalhada e a inclinação das curvas são dependentes do tamanho dos agregados. Quanto maior a intensidade de luz e mais inclinada é a curva, maiores são os agregados. As setas são um guia para os olhos para acompanhar a sequência das curvas. O máximo de luz espalhada corresponde ao mínimo da região do ITC. Da mesma forma que nos experimentos de viscosidade, antes e depois do ponto de mínimo os agregados são pequenos.

Com base nesses experimentos, chegou-se à conclusão de que as micelas gigantes são formadas na região do mínimo de ITC, que designamos por  $\xi_{MG}$ .

A concentração micelar crítica (CMC) do TTAB em água, formando micelas esféricas, é 4 mM, mas a presença de cossolutos leva a uma diminuição da concentração mínima para formar agregados micelares<sup>36</sup>. Assim, a indução da formação de micelas gigantes em menores valores de  $\xi_{MG}$  (menores concentrações de TTAB) é um bom indicativo da força de interação entre as espécies. Esse aspecto será discutido adiante, junto com os valores de entalpia.

Antes da  $\xi_{MG}$  aparentemente existem estruturas pequenas em solução, então as micelas devem ter formato esférico ou cilíndrico, curto. Isso indica que a micelização do surfactante com o cossoluto (micelas mistas mas pequenas) ocorre em uma concentração muito baixa. Por exemplo, para o OHCA, já existem micelas em  $\xi = 0,2$  (imediatamente antes da formação de MG), onde a  $[TTAB] = 0,3$  mM. Além disso, as micelas devem ter sido formadas em concentrações ainda menores, o que resulta numa queda de mais de 10 vezes na CMC do TTAB com o OHCA, e mais de 5 vezes do TTAB com Cinamato/OMCA/OHPA.

De acordo com a teoria de *May et al.*<sup>23</sup>, Figura 6, a formação de cilindros muito curtos é pouco favorável devido à perturbação do empacotamento das moléculas de surfactante no corpo cilíndrico; então, é mais provável que muito antes de  $\xi_{MG}$  as micelas sejam somente esféricas. Essa teoria também indica que após uma certa concentração de surfactante, a formação de cilindros alongados se torna possível, e isso pode estar ocorrendo na região de mudança na inclinação/platô de alguns entalpogramas, mas ainda não se sabe com certeza se isso ocorre ou não.

Todavia, essa teoria não leva em consideração o papel dos cossolutos carregados. Da mesma forma, o modelo de *MacKintosh et al.*<sup>28</sup> não leva em consideração os fatores de empacotamento na presença de cossoluto, somente a questão de blindagem da carga dos surfactantes, e trata de uma região onde a concentração é muito maior do que a estudada por ITC. A criação de um modelo matemático rigoroso que leva em consideração todos os fatores estudados foge do escopo desse trabalho, e será fornecida apenas uma descrição qualitativa dos resultados, tomando como base os conceitos estudados das duas teorias mencionadas.

A discussão a seguir faz referência somente aos cossolutos que formam micelas gigantes. Um resumo da discussão se encontra na Figura 17.

Na medida que surfactante é adicionado na cela, ocorre a formação de micelas esféricas de surfactante junto do cossoluto. A quantidade de cossoluto incorporada é dependente de vários fatores. Os cossolutos possuem carga negativa e um anel aromático e são atraídos para a superfície da micela de modo a neutralizar as cargas e liberar moléculas de água (efeito hidrofóbico). Além disso, o grande excesso de cossoluto desloca o equilíbrio para a incorporação de mais moléculas na micela. Entretanto, existe um limite para a quantidade incorporada, devido ao empacotamento e a curvatura das micelas, que ainda devem ser esféricas ou aproximadamente esféricas. A cada injeção, a quantidade de cossoluto incorporado pode alterar em relação à injeção anterior.

Vale lembrar que o surfactante adicionado leva seu contraíon, o brometo, que pode se encontrar na superfície da micela, neutralizando parcialmente sua carga. De forma geral, somente 30%<sup>13</sup> dos íons brometo se encontram dissociados da micela, ou seja, 70% da carga da micela está neutralizada devido



somente ao brometo. Os cossolutos podem tanto substituir os contraíons, mantendo a carga da micela constante, como podem se incorporar sem remover os contraíons, aumentando a carga negativa da micela, e podem fazer os dois processos simultaneamente. Como visto, altas cargas levam a estruturas de maior curvatura. *Olsson et al.*<sup>39</sup> propuseram que, com a adição de orto-salicilato em CTAB, a carga micelar pode inverter para negativa, devido à soma dos efeitos dos contraíons negativos. Assim, possivelmente a carga das micelas mistas (curtas) deve ser negativa.

A adição de surfactante implica na adição de mais carga positiva nas micelas, pois a concentração de cossoluto é constante na titulação. Isso diminui a carga na micela (se torna menos negativa) e dois processos podem ocorrer. As micelas podem continuar esféricas, com aumento de concentração dos agregados, ou as condições são tais que é possível ocorrer a formação de cilindros cuja densidade de carga tende a zero (que corresponde a região pré-formação de micela gigante).

Neste ponto, uma pequena quantidade de surfactante causa a formação de micelas gigantes, em um processo altamente cooperativo como que numa transição de fase.

Assim, os intensos picos exotérmicos que são observados nas curvas do ITC se referem à energia liberada quando uma grande fração dos *endcaps* ( $\delta$  da Equação 10) deixa de existir devido à fusão das micelas (Vide Anexo 3 para uma explicação mais detalhada).

A adição subsequente de surfactante aumentará a carga positiva das micelas e uma diminuirá na quantidade relativa de cossoluto em relação ao

surfactante, e as micelas começarão a diminuir de tamanho, como mostrado pelos experimentos de SLS e viscosidade.

Quando a quantidade de surfactante é muito elevada, as micelas se tornam esféricas novamente. Nessa região, a concentração relativa de cossoluto é muito baixa, quase desprezível, e o conteúdo da seringa do calorímetro e da cela se tornam cada vez mais semelhantes. A entalpia de mistura se torna cada vez menor e, na condição de diluição de cossoluto infinita e igualdade de concentração de surfactante, o conteúdo da cela será igual ao da seringa e não haverá mais calor de mistura. A Figura 17 resume essa discussão e a Figura 18 mostra um ITC geral com as estruturas propostas em cada região.

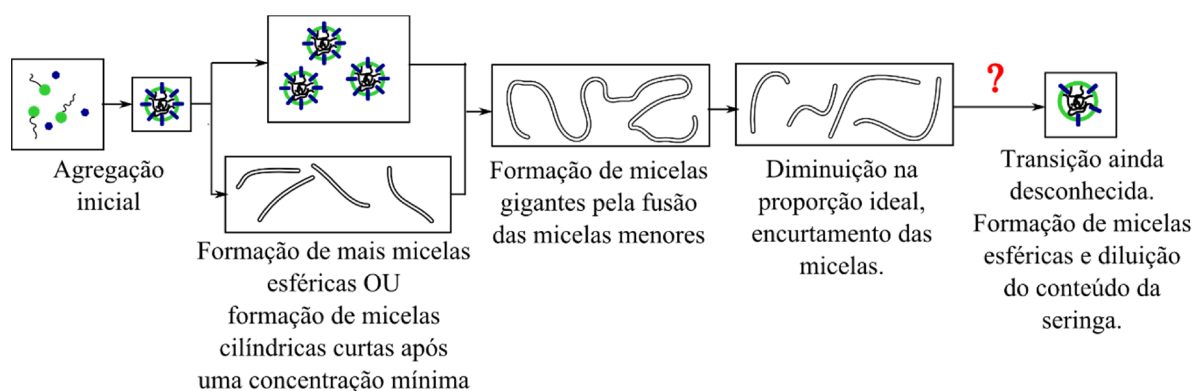


Figura 17: Estruturas formadas pela adição de surfactante à uma solução de cossoluto.

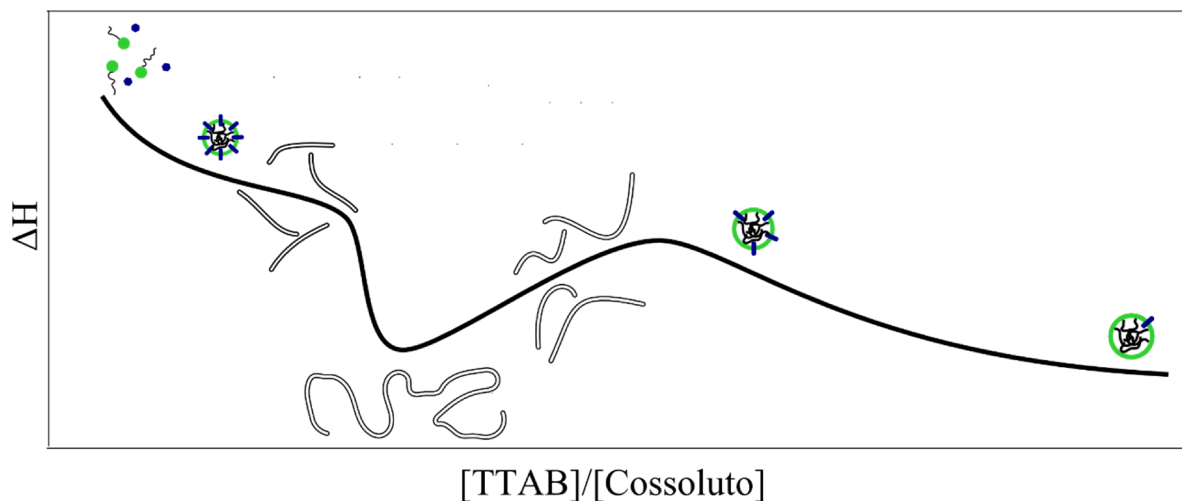


Figura 18: Estruturas propostas para cada região de um ITC genérico.

Neste ponto serão discutidos os diferentes comportamentos observados pelos cossolutos estudados. O OHCA possui a menor  $\zeta_{MG} = 0,3$  e o maior  $\Delta H_{MG}$ . O OHPA, OMCA e Cinamato possuem  $\zeta_{MG} \sim 1$  e  $\Delta H_{MG}$  semelhantes. Já o 3PPA, de acordo com a discussão apresentada, não forma micelas gigantes porque não apresenta o pico exotérmico característico. A Figura 19 mostra um exemplo do cálculo da entalpia de formação de micelas gigantes, seguindo a Equação 17.

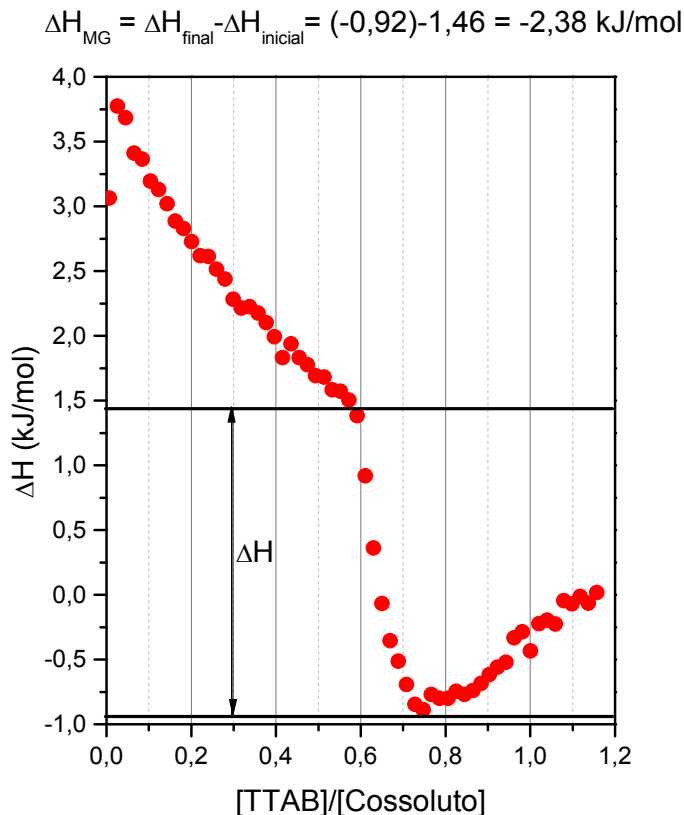


Figura 19: Exemplo do cálculo da entalpia de formação de micelas gigantes para a combinação de TTAB com Cinamato.

De acordo com a Equação 10, quanto mais o cossoluto estabilizar as moléculas do surfactante na parte cilíndrica da micela, mais pronunciada será a diferença entre  $\mu_{cilindro}^0$  e  $\delta$ , resultando em micelas gigantes maiores.

O OHCA possui a menor  $\xi_{MG}$ , ou seja, com esse cossoluto é possível formar micelas gigantes com uma pequena quantidade de surfactante. Além disso, o OHCA possui a maior  $\Delta H_{MG}$ , indicando que a energia de interação entre cossoluto e surfactante é a mais favorável. Isso ocorre porque muito OHCA foi incorporado na micela, indicando uma alta afinidade por esse ambiente, e isso altera a relação entre  $\mu_{cilindro}^0$  e  $\delta$ , juntamente ao CPP. Como já mencionado,

se  $\delta$  for alto em relação ao  $\mu_{cilindro}^0$ , são favorecidas micelas mais longas. Caso a afinidade entre cossoluto e micela seja menor, o que é o caso do OHPA, OMCA e cinamato, serão necessárias quantidades maiores de surfactante para formar micelas gigantes. Como tanto a  $\xi_{MG}$  e  $\Delta H_{MG}$  desses cossolutos são parecidas, concluímos que suas afinidades são similares. Como o 3PPA não forma micelas gigantes, deve possuir a menor afinidade pela micela.

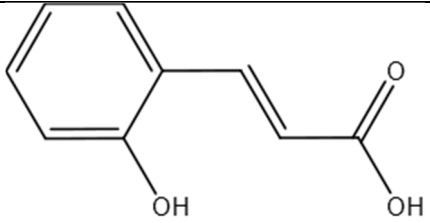
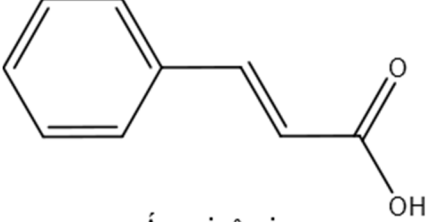
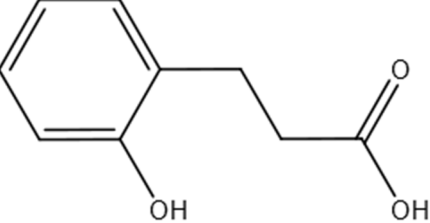
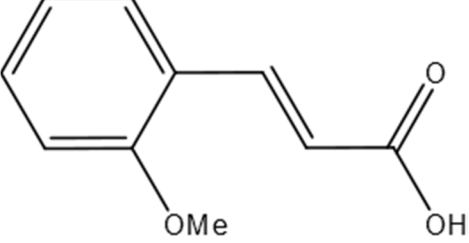
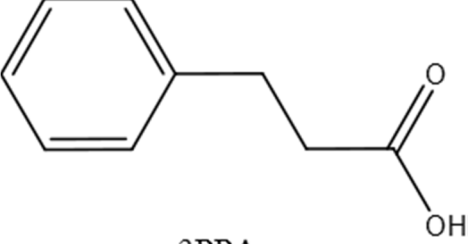
A inclinação da etapa de formação de micelas gigantes está relacionada com a cooperatividade do processo de micelização. Quanto mais cooperativo o processo, mais vertical é a curva, e maior o tamanho do agregado.<sup>35</sup> Como o OHCA aparentemente possui a maior afinidade, ele induz a maior cooperatividade e maior tamanho das micelas. Os outros cossolutos, por terem menor afinidade, demonstram transições menos cooperativas.

A hidrofobicidade dos cossolutos deve possuir um papel na sua incorporação no meio micelar, e isso pode ser considerado pela análise do coeficiente de partição entre octanol e água,  $\log P$ . Caso o  $\log P$  mostre que o OHCA seja o mais hidrofóbico, é lógico concluir que é por essa razão que ele possui a melhor interação com o interior hidrofóbico das micelas. O  $\log P$  é definido como:

$$\text{Equação 18: } \log P = \log \frac{[\text{espécie}]_{\text{octanol}}}{[\text{espécie}]_{\text{água}}}$$

A Tabela 1 mostra os coeficientes de partição das espécies não ionizadas estudadas nesse trabalho, obtidas por meio de cálculos pelo software da Chemaxon através do site [www.chemicalize.org](http://www.chemicalize.org), acessado em 21/12/2014. Esse  $\log P$  calculado se refere à espécie neutra, mas como em pH 6 todas as espécies possuem a mesma carga e o mesmo grupo ionizado, é razoável considerar que a presença de carga não alteraria a sequência de polaridade das espécies neutras.

Tabela 1: Coeficientes de partição calculados dos cossolutos estudados.

Espécie	logP calculado
 <p style="text-align: center;">OHCA</p>	1,83
 <p style="text-align: center;">Ác. cinâmico</p>	2,14
 <p style="text-align: center;">OHPA</p>	1,75
 <p style="text-align: center;">OMCA</p>	1,98
 <p style="text-align: center;">3PPA</p>	2,06

Como pode ser observado, não existe relação então entre o mínimo do ITC e o  $\log P$ , ou seja, a incorporação dos cossolutos não se deve *somente* à sua hidrofobicidade, mas também a outros fatores, como suas estruturas moleculares, pois todos possuem a mesma carga.

O melhor cossoluto para a formação de micelas gigantes é o OHCA, que possui uma ligação dupla e uma hidroxila na posição orto. O pior cossoluto, que não forma micelas gigantes, é o 3PPA, que não possui nem uma ligação dupla nem uma hidroxila. Os cossolutos intermediários possuem no mínimo uma dessas características estruturais.

A ligação dupla restringe a rotação do carboxilato, que se localiza na interface da micela, que é bastante congestionada. Isso permite um melhor empacotamento do cossoluto entre as moléculas de surfactante.<sup>32</sup> A hidroxila age como uma “âncora” do cossoluto na superfície micelar, impedindo que o cossoluto se localize muito no interior da micela e também interage com as moléculas de surfactante e com a água por meio de ligações de hidrogênio.

É por esse motivo que a incorporação de OHCA é tão mais favorável que de OHPA, OMCA e Cinamato, que possuem somente a ligação dupla ou a hidroxila. No caso do OMCA, a metoxila também pode interagir com as cabeças positivas do surfactante, mas também é muito mais volumoso que a hidroxila, desfavorecendo o empacotamento.

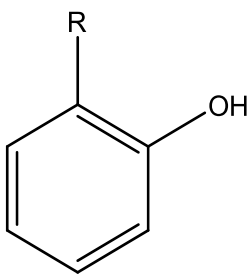
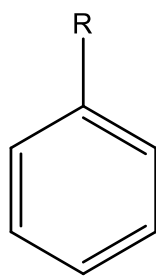
O 3PPA não forma micelas gigantes porque ocupa um volume muito grande na superfície micelar, por não possuir a ligação dupla e a rotação livre do grupo ligado ao anel causa grande impedimento estérico. Além disso, não possui a hidroxila, que o manteria na superfície da micela. Dessa maneira, o sinal do 3PPA se deve somente à incorporação de uma pequena fração de 3PPA

nas micelas, que podem crescer somente um pouco mas, como a partição de 3PPA na micela é pouco favorável, as micelas não atingem a carga próxima da neutralidade nem a quantidade de cossoluto suficientes para seu crescimento.

A formação das micelas gigantes, de acordo com nossa interpretação, ocorre pela fusão de várias micelas pequenas, eliminando a energia da alta curvatura. Quanto maior for esse excesso energético ( $\delta$ ), mais favorável será a formação de micelas gigantes. A Tabela 2 resume as conclusões quanto ao papel da estrutura do cossoluto e as propriedades das micelas.



Tabela 2: Resumo da relação entre estrutura e características do ITC

	Ligação dupla, rotação restrita	Ligação simples, rotação livre
<p>Com hidroxila orto</p> 	<p>OHCA</p> <p>Forma micelas gigantes em baixas proporções (0,3), processo bastante exotérmico.</p>	<p>OHPA</p> <p>Forma micelas gigantes em proporções moderadas (0,9), processo moderadamente exotérmico.</p>
<p>Sem hidroxila orto</p> 	<p>Cinamato OMCA</p> <p>Forma micelas gigantes em proporções moderadas (0,7 e 0,8), processo moderadamente exotérmico.</p>	<p>3PPA</p> <p>Não forma micelas gigantes e processo pouco exotérmico.</p>

*Efeito do pH na formação de micelas gigantes de TTAB/OHCA*

Considerando que a questão da carga superficial das micelas tem um papel importante na formação de micelas gigantes, foi estudado o efeito do pH em

misturas de TTAB e OHCA. Neste caso, em pHs mais elevados é possível produzir o OHCA na forma dianiônica.

Foram feitas titulações de TTAB 14 mM nos pHs 6, 7, 8, 9 e 10 em uma solução de OHCA 1,5 mM no mesmo pH da solução de TTAB. Os entalpogramas estão na Figura 20.

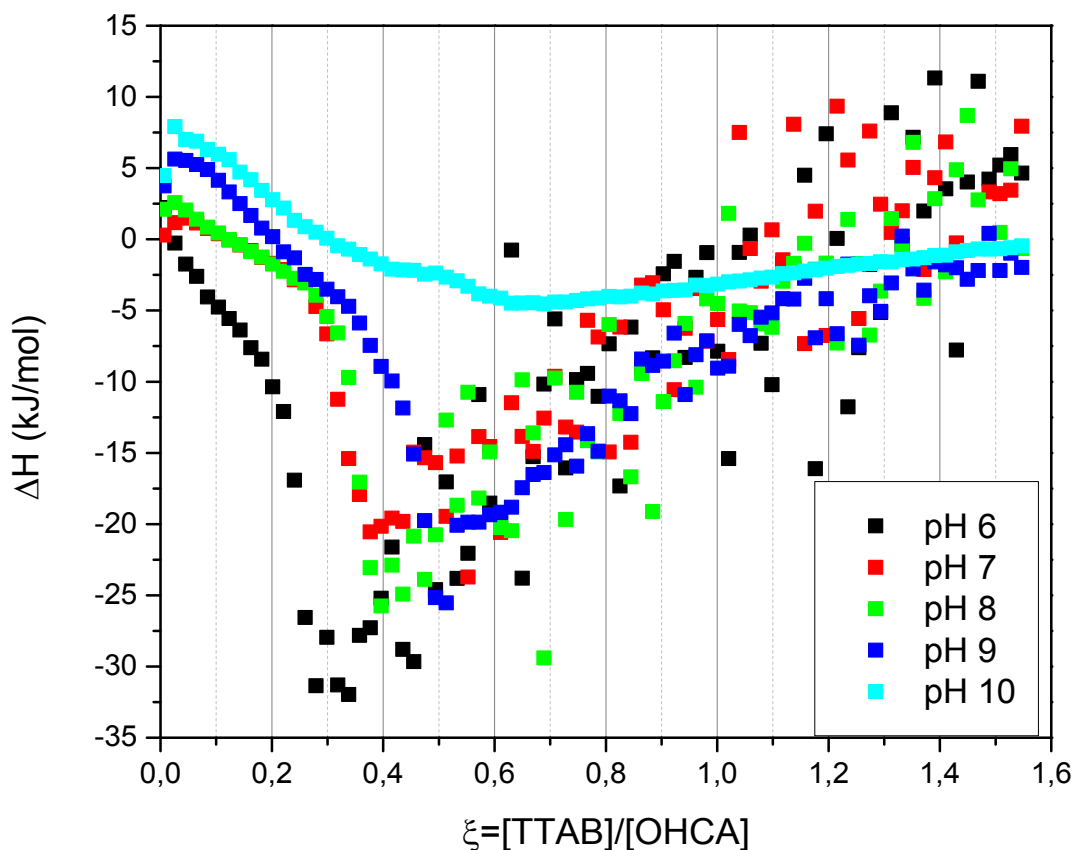


Figura 20: Enthalpogramas das titulações de OHCA com TTAB.

Observa-se que com o aumento do pH,  $\xi_{MG}$  é deslocado para a direita, ou seja, mais surfactante é necessário para formar micelas gigantes. Além disso, a

$\Delta H_{MG}$  diminui com o aumento de pH. A maior diferença ocorre em pH 10, onde a formação de micelas gigantes é a menos favorável (maior  $\zeta_{MG}$  e menor  $\Delta H_{MG}$ ).

Antes de iniciar a discussão sobre o efeito do pH na ionização do OHCA, é importante ressaltar que o pH na superfície da micela é dependente de sua carga. Caso a micela possua carga superficial positiva, íons negativos da solução, nesse caso  $\text{Br}^-$  e  $\text{OH}^-$ , se concentram na superfície micelar, o que altera no pH superficial da micela, alterando a ionização do OHCA. A Figura 21 ilustra esse fenômeno.

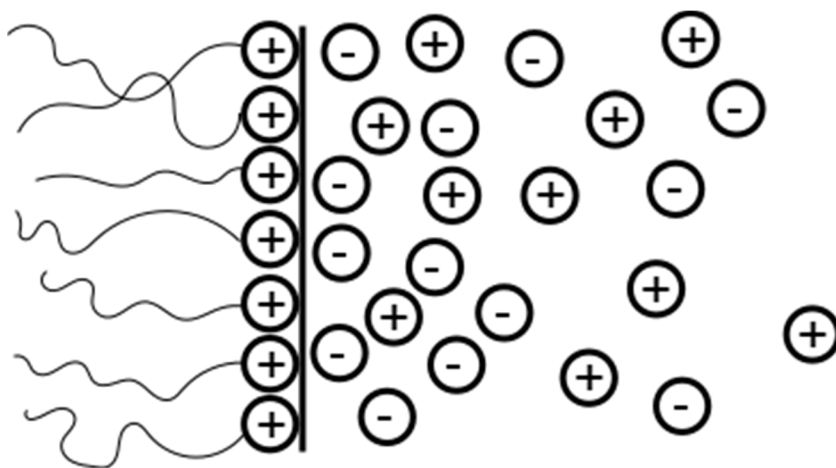


Figura 21: Ilustração da concentração de cargas negativas (camada de Stern) em uma superfície positiva de uma micela, alterando o pH superficial. Adaptado de *Shaw*<sup>40</sup>.

Como visto, a carga superficial das micelas pode se alterar na medida que a titulação prossegue, ou seja, o pH superficial da micela pode ser diferente em cada ponto do entalpograma. Então a Figura 8 não pode ser utilizada para descobrir a proporção entre espécies do OHCA na micela. Desse modo o valor de pH adotado como comparativo, mesmo que qualitativamente, tem que ser o pH das soluções antes da mistura.

Os valores de  $\zeta_{MG}$  e  $\Delta H_{MG}$  parecem estar relacionados pois, nos casos estudados, quanto menor o  $\zeta_{MG}$ , maior (mais negativa) é a  $\Delta H_{MG}$ . Como a formação das micelas está relacionada com a incorporação de cossoluto, um  $\zeta_{MG}$  baixo e uma  $\Delta H_{MG}$  alta devem estar relacionadas com um alto grau de incorporação de cossoluto, uma alta partição do cossoluto na micela.

Como com o aumento do pH o  $\zeta_{MG}$  diminui e a  $\Delta H_{MG}$  aumenta (se torna mais negativa), menos cossoluto está se incorporando na micela e também o cossoluto está se tornando cada vez mais carregado negativamente. Em pH 10, tão pouco cossoluto se inseriu na paliçada da micela que em comparação com o pH 6, o sinal exotérmico característico se tornou muito pequeno. Apesar disso, quando o entalpograma do OHCA em pH 10 é comparado com o dos outros cossolutos intermediários, é possível ver que mesmo nessa condição o OHCA induz a formação de micelas gigantes mais fortemente que o OMCA/OHPA/Cinamato.

A explicação para a baixa incorporação do OHCA na sua forma dianiônica está na maior hidrofiliçidade da espécie. Quando a carga do ânion é 2, a energia de solvatação em água é muito mais baixa, compensando muito o efeito hidrofóbico. Assim, a partição da espécie entre os dois meios é menos favorável para o meio hidrofóbico da micela.

#### *Tensão superficial em conjunto com ITC*

As moléculas de surfactante se concentram na interface água/ar e reduzem a tensão superficial  $\gamma$ . Acima de certa concentração de surfactante, a superfície se encontra “saturada” para aquela condição termodinâmica e as moléculas de surfactante iniciam a micelização. As condições da interface água/ar e da interface da micela são semelhantes; há uma região hidrofóbica e uma região

hidrofílica, mas as moléculas estão muito menos empacotadas na interface água/ar, como pode ser visto numa cuba de Langmuir.<sup>2,40</sup> As moléculas de cossoluto podem interagir com a interface água/ar de maneira semelhante à superfície da micela e, por esse motivo, foram feitos estudos de tensão superficial nas mesmas concentrações do ITC, para o OHCA.

A Figura 22 mostra a dependência da tensão superficial da solução de TTAB/OHCA em função da concentração de TTAB.

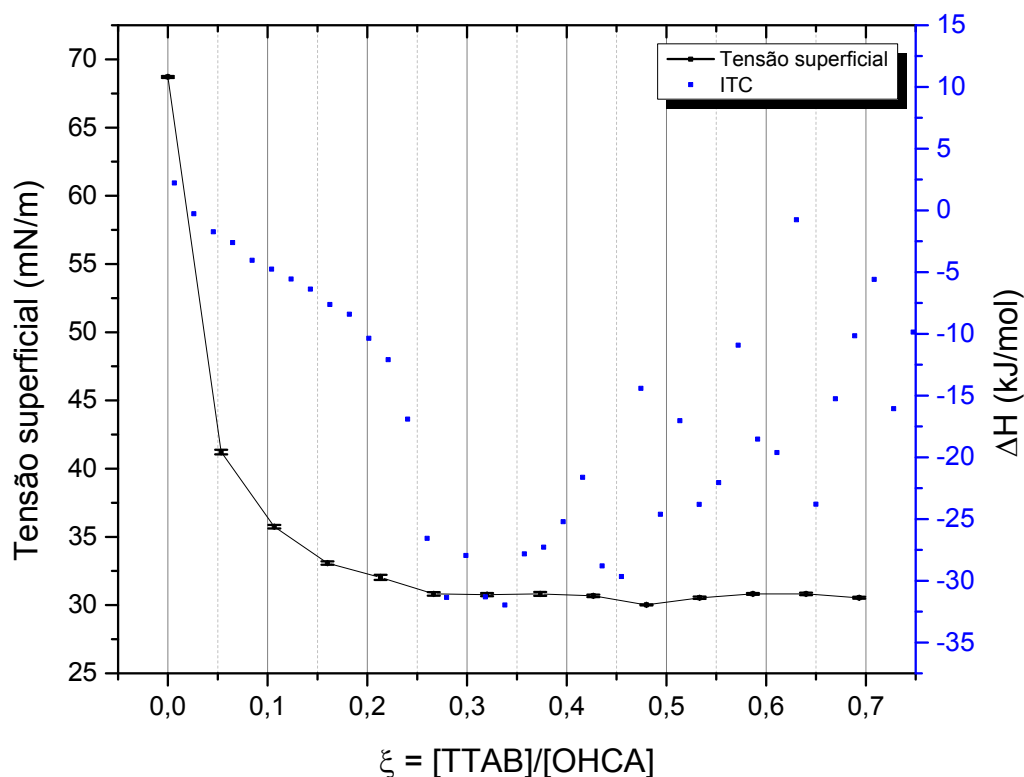


Figura 22: Tensão superficial (linha preta) em função de [TTAB], onde [OHCA] = 1,5mM, em pH 6. A tensão superficial atinge um valor constante

aproximadamente no mesmo ponto onde se inicia a formação de micelas gigantes.

A tensão superficial se tornou constante aproximadamente após a formação das micelas gigantes. É esperado que a tensão superficial se torne constante junto da micelização em micelas esféricas, que ocorre antes da formação das micelas gigantes, de acordo com nossa interpretação. Mais estudos são necessários para compreender o que está acontecendo na interface água/ar. A espectroscopia de soma de frequências pode se mostrar muito útil nesse estudo.

## Capítulo 4: Reologia

### Fundamentos

A reologia é o estudo da deformação da matéria resultante da aplicação de uma força.<sup>41</sup> A aplicação de uma tensão de forma desigual em um fluido, ou seja, uma força cisalhante, cria um perfil de velocidades, ilustrado na Figura 23. Dependendo da velocidade, da força e da magnitude de aplicação da força, o material pode se comportar elasticamente, fluir ou fraturar.<sup>3</sup>

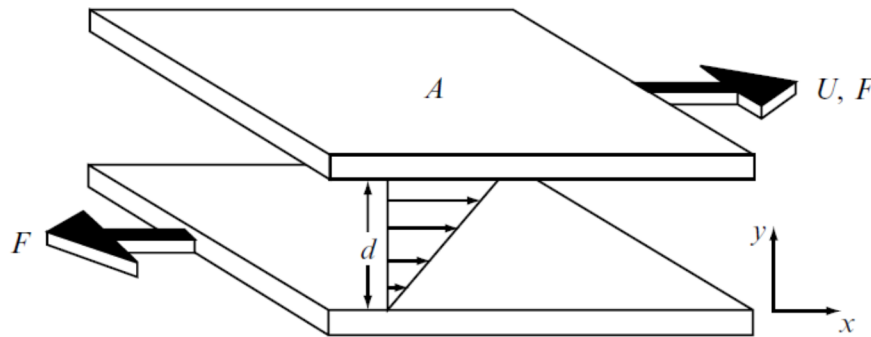


Figura 23: Diagrama descrevendo o cisalhamento de um fluido. Dois planos paralelos de área  $A$  estão localizados acima e abaixo do fluido a ser cisalhado e estão separados por uma distância  $d$ . Aplicando-se uma força  $F$  na placa superior de área  $A$ , um perfil de velocidades aparece no líquido, simbolizado pelas setas de diferentes comprimentos. Adaptado de *Lindman*.<sup>3</sup>

As seguintes grandezas podem ser definidas na Figura 23:

$$\text{Equação 19: } \sigma = F/A$$

$$\text{Equação 20: } \gamma = \frac{dx}{dy}$$

$$\text{Equação 21: } v = \frac{dx}{dt}$$

$$\text{Equação 22: } \dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} = \frac{d}{dt} \left( \frac{dx}{dy} \right)$$

Onde  $\sigma$  é a tensão de cisalhamento,  $F$  é a força de cisalhamento,  $A$  é a área da superfície cisalhada,  $\gamma$  é a deformação,  $\frac{dx}{dy}$  é a variação de tamanho do material no sentido do eixo  $x$  pela variação no sentido do eixo  $y$  (perfil de velocidades),  $v$  é a velocidade de cisalhamento e  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento, que está relacionado com a taxa com que o material é deformado.

Se o fluido for um líquido comum (Newtoniano), a deformação  $\gamma$  é irreversível, toda a energia aplicada é perdida, pois o material escoar. A tensão aplicada é proporcional à taxa de cisalhamento através da constante de proporcionalidade chamada de *viscosidade*,  $\eta$  (Equação 23).

$$\text{Equação 23: } \sigma = \eta \dot{\gamma}$$

Se o fluido for um sólido elástico perfeito (Hookeano), toda a energia é armazenada pelo material e quando a tensão é removida, o material retorna ao seu estado inicial, sem escoar. A tensão aplicada é proporcional à deformação do material, através da constante de proporcionalidade chamada de módulo elástico  $G$ .

$$\text{Equação 24: } \sigma = G \gamma$$

Os materiais viscoelásticos, como o próprio nome já indica, possuem um comportamento intermediário entre esses dois extremos. É importante ressaltar que essas características são válidas para o regime linear, quando não há turbulências no fluxo do material.



Porém, nossa percepção da viscosidade e elasticidade de um material depende do tempo  $t$  de aplicação da tensão, e do tempo de relaxação de tensão intrínseco do material,  $\tau$ , um conceito ilustrado pelo número de Deborah,  $D_e$ .

$$\text{Equação 25: } D_e = \frac{\tau}{t}$$

Quando o tempo de aplicação de tensão é muito menor que o tempo para o material relaxar ( $D_e \gg 1$ ), o material é visto como do tipo sólido. Quando o tempo de aplicação de tensão é muito maior que o tempo de relaxação ( $D_e \ll 1$ ), o material é visto como do tipo líquido. Quando os tempos são próximos e  $D_e$  é próximo de 1, o material é viscoelástico, isto é, apresenta características reológicas de um sólido e um líquido simultaneamente.

#### *Reologia oscilatória e mecanismos de relaxação*

Materiais viscoelásticos podem ser analisados por meio de reologia oscilatória, uma técnica que consegue separar o comportamento elástico do comportamento viscoso do material. Nessa técnica, um material é colocado entre duas superfícies, por exemplo, uma base e uma placa móvel, e uma deformação é aplicada pela placa móvel de acordo com a Equação 26.

$$\text{Equação 26: } \gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t)$$

Onde  $\gamma_0$  é a amplitude máxima de deformação aplicada,  $\omega$  é a frequência angular de oscilação e  $t$  é o tempo de aplicação. A taxa de cisalhamento é a derivada da Equação 26:

$$\text{Equação 27: } \dot{\gamma} = \omega \gamma_0 \text{cos}(\omega t)$$

Quando  $\gamma$  é máximo ou mínimo,  $\dot{\gamma}$  é zero, e quando  $\dot{\gamma}$  é máximo ou mínimo,  $\gamma$  é zero. Existe portanto um ângulo de defasagem  $\delta = 90^\circ$  entre essas duas

grandezas na reologia oscilatória de materiais puramente viscosos ou puramente elásticos.

Quando um material é viscoelástico, esse ângulo de defasagem é intermediário entre 0° e 90°. O reômetro consegue, medindo o ângulo de defasagem, separar as contribuições elástica e viscosa do material. As contribuições são chamadas de  $G'$ , módulo elástico ou de armazenamento e  $G''$ , módulo viscoso ou de perda.

O modelo de Maxwell assume que as partes elástica e viscosa são representadas por análogos mecânicos de uma mola (elástica) e um pistão (viscoso), combinados em série. Nessa condição as taxas de deformação dos dois elementos são somadas. O modelo de Maxwell é muito aplicado para tratar curvas reológicas de soluções macromoleculares acima de  $\varphi^*$ . O modelo descreve muito bem sistemas constituídos de micelas gigantes.<sup>5,19</sup>

De acordo com o modelo, é possível demonstrar que  $G'$  é descrito pela Equação 28 e  $G''$  pela Equação 29.<sup>41</sup>

$$\text{Equação 28: } G'(\omega) = \frac{\omega^2 \tau_R^2}{1 + \omega^2 \tau_R^2} G_0$$

$$\text{Equação 29: } G''(\omega) = \frac{\omega \tau_R}{1 + \omega^2 \tau_R^2} G_0$$

Onde  $\tau_R$  é o tempo de relaxação característico do sistema e  $G_0$  é o módulo no platô. Pelo princípio de sobreposição de Boltzmann<sup>41</sup>, o comportamento reológico de um sistema macromolecular em concentração acima de  $\varphi^*$  poderia ser completamente descrito por uma combinação de molas e pistões, representando os vários modos de relaxação (elástico e viscoso). Assim, a curva reológica seria descrita por uma soma de  $G$ 's e  $G$ ''s. Haveriam, portanto, vários

$G_0$  e  $\tau_R$ . Por esse motivo o reômetro é chamado por alguns de espectrômetro mecânico, uma vez que podem ser aplicados estímulos mecânicos, excitando seletivamente os modos de relaxação do sistema.

O caso das micelas gigantes é especial porque seu comportamento reológico pode ser descrito apenas por um termo de  $G'$  e  $G''$  e conseqüentemente somente um  $G_0$  e um  $\tau_R$ .  $G_0$  está relacionado com o grau de entrelaçamento  $\xi_M$  das cadeias (Equação 30)<sup>29</sup>.

$$\text{Equação 30: } \xi_M = \left( \frac{k_B T}{G_0} \right)^{\frac{1}{3}}$$

O tempo de relaxação  $\tau_R$  é o tempo para que toda a tensão aplicada seja dissipada. Quando a frequência de perturbação ( $\omega$ ) é muito alta, ou seja, quando o tempo de perturbação é muito baixo, o material não tem tempo para relaxar e a maior parte da energia é armazenada pelas cadeias entrelaçadas, ou seja, o comportamento elástico ( $G'$ ) do material prevalece. Quando a frequência é muito baixa, o tempo é muito alto e o material consegue dissipar a tensão aplicada, e o comportamento viscoso ( $G''$ ) prevalece. Nessa condição, as cadeias deslizam pelos pontos de entrelaçamento, um fenômeno conhecido como *reptação*, cunhado por Pierre de Gennes, que ganhou o Prêmio Nobel de Física em 1991<sup>42</sup> e faz referência ao movimento de rastejamento das cadeias poliméricas, semelhante ao movimento de répteis (do latim, *reptare*, rastejar).<sup>41</sup>

Se o sistema é descrito somente por uma mola e um pistão combinados em série, a frequência de cruzamento  $\omega_c$  entre os módulos ( $G' = G''$ ) pode ser utilizada para determinar o tempo de relaxação característico do material.

$$G' = G'' \Rightarrow \frac{\omega_c^2 \tau_R^2}{1 + \omega_c^2 \tau_R^2} G_0 = \frac{\omega_c \tau_R}{1 + \omega_c^2 \tau_R^2} G_0 \Rightarrow \omega_c \tau_R = 1 \Rightarrow \tau_R = 1/\omega_c$$

As micelas gigantes possuem dois mecanismos de relaxação mais relevantes, cada um com um tempo de relaxação específico. Esses mecanismos são a reptação e o tempo de quebra e recombinação, que serão considerados a seguir.

Quando uma solução de polímeros/micelas está no regime semidiluído ou concentrado, as cadeias entrelaçadas estão constantemente em movimento devido à energia térmica (movimento Browniano). Cada cadeia está limitada pelos pontos de contato com as cadeias vizinhas, e esses pontos formam um “tubo” ao redor das cadeias. Considera-se que no centro do tubo passa uma cadeia primitiva, descrevendo a menor distância pelo tubo (Figura 24).

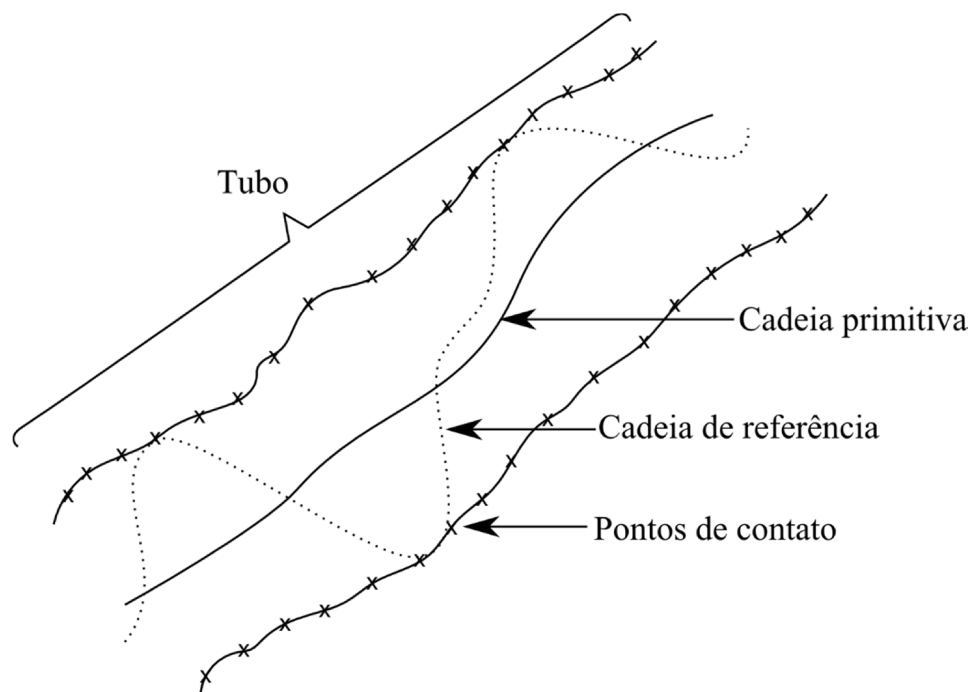


Figura 24: Modelo da reptação. A cadeia de referência pode adotar muitas conformações, que estão limitadas pelos pontos de contato com as cadeias vizinhas. Esses pontos formam um tubo e uma cadeia primitiva passa pelo centro do tubo.

Essa cadeia pode se movimentar como um todo e “rastejar” para fora do tubo inicial, criando um novo tubo com outra conformação. Na medida que a cadeia continua a se movimentar, o tubo se modifica e, em um determinado momento, o tubo ao redor dessa cadeia não possui mais nenhuma correlação com o tubo inicial. O tempo que a cadeia leva para sair de seu tubo inicial e formar outro é chamado de tempo de reptação,  $\tau_{rep}$ . Esse processo relaxa as tensões aplicadas no material. A Figura 25 ilustra o processo de reptação.<sup>43</sup>

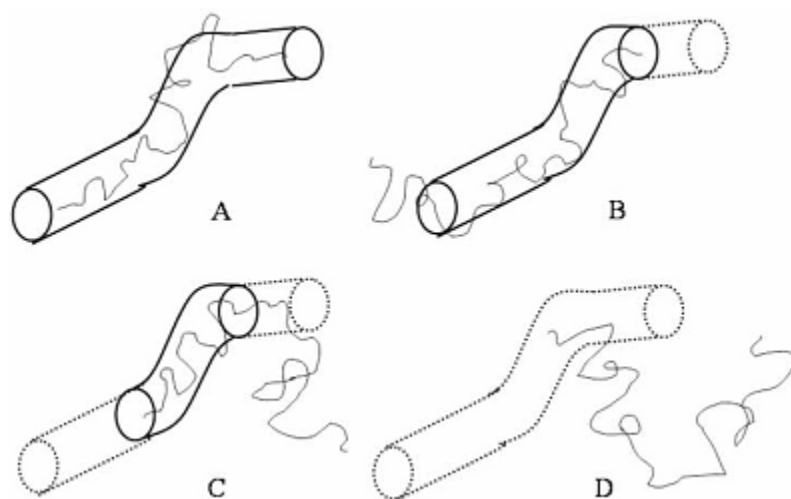


Figura 25: Processo de reptação de uma cadeia polimérica/micelar. (A) Tubo inicial da cadeia. (B) A cadeia se moveu para a esquerda, abandonando a região pontilhada do tubo. (C) A cadeia se moveu para a direita, mas não na região pontilhada anterior. Aproximadamente 50% do volume ocupado atual da cadeia corresponde ao tubo inicial (linha cheia). (D) A cadeia não ocupa mais o tubo inicial. O processo de relaxação por reptação terminou. Adaptado de *Cates et al.*<sup>43</sup>

O mecanismo de quebra e recombinação se baseia na característica transiente de micelas, agrupadas por interações não covalentes e não existe em soluções de polímeros. Quando uma tensão é aplicada, a micela gigante pode

simplesmente se desfazer e refazer em uma nova posição com menor tensão, relaxando a energia aplicada. Haverá assim um tempo característico para o processo de quebra e recombinação,  $\tau_b$ .

Geralmente o tempo para ocorrer a quebra e recombinação  $\tau_b$  é muito menor (o processo é muito mais rápido) que o tempo de reptação, então esse mecanismo predomina nos processos de relaxação. Antes da micela conseguir completar o processo de relaxação, ela se desfaz e refaz em uma nova posição. É por esse motivo que os sistemas formados por micelas gigantes seguem perfeitamente o modelo de Maxwell. Nesse modelo, tempo de relaxação da micela é dado pela Equação 31<sup>29</sup>.

$$\text{Equação 31: } \tau_R = 1/\omega_c = \sqrt{\tau_b \tau_{rep}}$$

Várias grandezas na reologia de micelas gigantes dependem da concentração de surfactante dada por leis de escalonamento. A validade dos modelos pode ser estudada verificando se as propriedades do sistema realmente seguem as leis de escalonamento. *Berret* lista algumas comparações de expoentes teóricos e experimentais de algumas grandezas<sup>24</sup>.

$G_0$ ,  $\tau_b$  e  $\tau_{rep}$  possuem as seguintes leis de escalonamento<sup>29,19,44</sup>.

$$\text{Equação 32: } G_0 \sim \varphi^a$$

$$\text{Equação 33: } \tau_{rep} \sim \bar{L}^3 \varphi^{3/2}$$

$$\text{Equação 34: } \tau_b \sim 1/k\bar{L}$$

Onde  $\varphi$  é a fração volumétrica de surfactante,  $a$  é uma constante que vale aproximadamente 9/4,  $\bar{L}$  é o comprimento de contorno da micela (que também depende de  $\varphi$ ) e  $k$  é a constante de velocidade da quebra e recombinação das

micelas, independente da concentração. Combinando-se essas equações com a Equação 31, para uma concentração fixa obtém-se uma expressão que relaciona o tempo de relação com o comprimento das micelas (Equação 35)<sup>19</sup>.

$$\text{Equação 35: } \tau_R \propto \bar{L}$$

As relações apresentadas são úteis porque nos fornecem um método para comparar características microscópicas das micelas através de uma técnica macroscópica. Por exemplo, de acordo com a Equação 35, se dois sistemas formados por micelas gigantes apresentam tempos de relaxação distintos, então, em princípio, aquele que apresenta o maior tempo de relaxação deve também ser aquele que apresenta a cadeia micelar mais comprida. Este aspecto é útil quando se deseja, como neste projeto, avaliar se o grau de incorporação de moléculas de cossolutos é maior ou menor na paliçada micelar, resultando em cadeias micelares maiores ou menores. Como o grau de incorporação está relacionado com a afinidade dos cossolutos pelas micelas, poderemos comparar os resultados reológicos obtidos com os resultados calorimétricos.

#### *Redução de atrito hidrodinâmico*

B. A. Toms, em 1948<sup>45</sup>, notou que quando um líquido com uma pequena quantidade de polímero de alta massa molecular era submetido a um fluxo turbulento, menos energia era necessária para bombear o líquido em comparação com o fluído puro. O mesmo efeito também é observado para soluções de micelas gigantes.<sup>46</sup>

Uma explicação fornecida por *de Gennes e Tabor*<sup>46,47</sup> é que as cadeias dos polímeros/micelas interagem com pequenos vórtices causados pelo fluxo turbulento, e esticam, absorvendo parte da energia do vórtice e reduzindo o efeito do atrito.

Para que as micelas/polímeros consigam reduzir atrito, é necessário que elas possuam um tamanho suficiente para interagir com os vórtices. Se forem pequenas demais não há mais redução de atrito.

Ao contrário de soluções poliméricas que sofrem degradação mecânica irreversível quando submetidas à elevado cisalhamento<sup>48</sup>, as soluções formadas por micelas gigantes são imunes, justamente devido à sua transiência. Se o equipamento for programado para manter uma rotação constante elevada, na medida que a temperatura é aumentada observa-se que o torque aplicado na solução de micela gigante é menor do que para a água pura, em certa faixa de temperatura. A partir de uma determinada temperatura  $T_2$ , observa-se um aumento repentino no torque, que está associado à “quebra” das micelas gigantes em micelas menores que não são capazes de reduzir o atrito hidrodinâmico<sup>49</sup>. Quanto maior forem as interações entre as moléculas de surfactante e cossoluto na micela gigante, mais energia térmica será necessária para romper as micelas gigantes em micelas menores. Poderemos comparar, então, esses resultados reológicos com os resultados calorimétricos de afinidade de cossoluto pelas micelas.

### Parte experimental

Parte dos reagentes utilizados já foram descritos no Capítulo 3. Além desses foram utilizados: brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), Sigma Aldrich, >98%, salicilato de sódio (NaSal), Merck, >99,5%; cloreto de sódio, Synth, 99%, ácido clorídrico, Sigma Aldrich 37%.

Foram preparadas soluções de OHCA/CTAB 100 mM:100 mM nos pHs 6, 7, 8, 9, 10 e 11, que foram analisadas por reologia oscilatória. Além disso



foram preparadas amostras de cossolutos/CTAB 1:1 nas concentrações de 1 mM ou 2 mM que foram analisadas por redução de atrito.

Foi utilizado o CTAB nesses experimentos, onde idealmente seria utilizado o TTAB para uma comparação direta com os experimentos de calorimetria porque a calorimetria foi feita depois da reologia, e a necessidade do uso do TTAB ocorreu somente no final do projeto. Mas, como será descrito, seria interessante abordar outras formas de preparação de amostra para tentar relacionar diretamente o ITC e a reologia.

O reômetro utilizado foi o Haake RheoStress 1 da Thermo Scientific.

Quando se analisa uma amostra no reômetro é necessário escolher uma geometria adequada, pois o equipamento possui limites na sensibilidade mínima e no torque máximo aplicado. Se a amostra é muito consistente, é necessário usar uma geometria com uma menor área de contato com a amostra, de modo a reduzir o torque que o equipamento precisa aplicar. A geometria placa-placa é geralmente utilizada para análises de soluções semidiluídas de micelas gigantes, que são quase como géis. Para amostras mais fluídas, como soluções diluídas de micelas gigantes, utiliza-se a geometria de dupla fenda, que é basicamente um copo que é colocado sobre uma base com o formato oposto, de modo que a espessura de líquido seja constante em toda a superfície do copo. Para os experimentos de reologia oscilatória, utilizou-se a geometria placa-placa e para os experimentos de redução de atrito, utilizou-se a geometria de dupla fenda. As duas geometrias estão ilustradas na Figura 26.

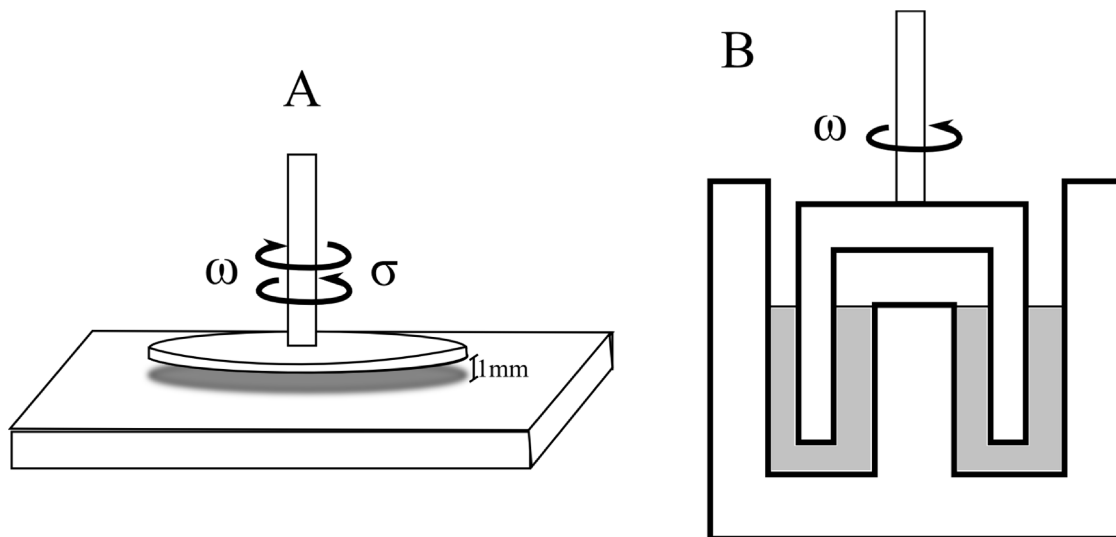


Figura 26: Geometrias utilizadas no reômetro Haake RS1 da Thermo Scientific. (A) geometria placa-placa, onde uma frequência angular oscilatória  $\omega$  ou uma tensão  $\sigma$  fixas são aplicadas sobre 1 mm de amostra. (B) geometria de dupla fenda, onde uma agitação constante é aplicada numa amostra de líquido.<sup>41</sup>

No caso da geometria placa-placa, as amostras são espalhadas sobre uma base termostatizada por um banho de água a 25 °C e a placa PP35 (35mm de diâmetro) é colocada a 1 mm do material.

O equipamento consegue variar a tensão aplicada a uma frequência constante ou aplicar uma frequência constante e medir a tensão. Na primeira análise a ser feita, chamada de ensaio de amplitude, varia-se a tensão aplicada no gel para se determinar a região linear, ou seja, a região onde os módulos  $G'$  e  $G''$  são constantes. Em tensões muito altas, o gel é desfeito, e em tensões muito baixas, não há perturbação suficiente no sistema para se obter as informações desejadas.

Após a determinação da tensão que será utilizada (que é, geralmente, de cerca de 1-2Pa), realiza-se, com outra amostra, uma medida de varredura de frequência. Dependendo da amostra, as frequências podem começar em 0,001 Hz até 100Hz. Isso é feito de modo a conseguir observar a região de cruzamento entre os dois módulos. Dessas curvas de varredura de frequência, realiza-se um ajuste da Equação 28 e da Equação 29 por meio do software Origin.

Na geometria de dupla fenda adiciona-se 10 mL de solução no copo termostatizado e o cilindro é colocado numa altura de 5,1 mm da base do copo. Depois disso, aplica-se uma rotação fixa de 900 rpm ( $\dot{\gamma} = 2929 \text{ s}^{-1}$ ). A temperatura da base é aumentada até 75 °C e o torque necessário para manter a rotação fixa é medido em função da temperatura.

#### *Preparo das soluções para reologia oscilatória*

A medida de pH de soluções altamente viscosas é problemática porque o equipamento demora em atingir o equilíbrio com a amostra e, além disso, surfactantes catiônicos se adsorvem na membrana do eletrodo, alterando o valor de pH medido. Por isso é preparada uma solução de OHCA com um pH conhecido e depois adiciona-se CTAB à solução, pois notou-se que o CTAB geralmente não altera o pH das soluções.

O OHCA possui um problema cinético de solubilização, então é necessário elevar o pH da solução até sua segunda ionização, com NaOH, e depois reduzir o pH com HCl de modo a solubilizá-lo. O NaCl formado não interfere nas propriedades das micelas (vide Figura 32).

Não é recomendado aquecer essas soluções de modo a homogeneizá-las devido à eliminação de Hofmann sofrida pelo surfactante catiônico (Figura 27). Por esse motivo as soluções foram agitadas por 48 h até ficarem homogêneas.

Os frascos são mantidos no escuro o tempo todo de modo a minimizar a degradação fotoquímica do OHCA.

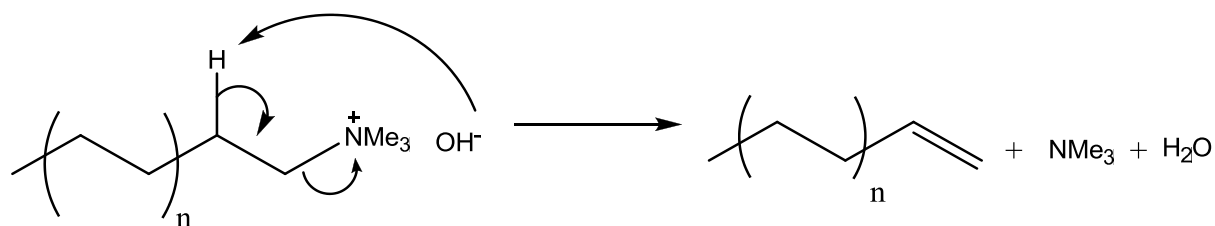


Figura 27: Eliminação de Hofmann, que ocorre em pHs altos e é bastante acelerada a temperaturas elevadas. Notou-se indícios de decomposição de uma amostra que foi aquecida pelo teste da água de bromo, que reagiu com o alceno formado.

É possível ajustar o pH de uma solução de CTAB e misturá-la com uma solução de cossoluto, mas esse método é menos prático, pois é necessário preparar soluções com o dobro de concentração final, então não foi adotado.

#### *Preparo das soluções para redução de atrito*

Foram preparadas soluções de cossoluto (OHCA, OHPA, Cinamato e 3PPA) com pH controlado em 6 com NaOH/HCl e soluções de CTAB em pH 6. Essas soluções são misturadas para formar uma solução final na proporção molar 1:1 nas concentrações de 1 mM ou de 2 mM de cada componente. A escolha da concentração é feita para acentuar a temperatura  $T_2$ , descrita na introdução, de algumas curvas, que não é observado em concentrações baixas.

## Resultados e discussão

### *Efeito do pH em micelas gigantes de OHCA/CTAB 1:1*

Foram obtidas fotografias das soluções de OHCA/CTAB 100:100 mM, apresentadas na Figura 28, sendo que os tubos contendo as amostras foram invertidos de modo a permitir que a força gravitacional revelasse diferenças de

consistência nos vários sistemas. Nota-se que as soluções ficam menos fluídas na medida que o pH aumenta, até pH 9, e depois voltam a ficar menos consistentes. A solução em pH 11 é completamente fluída e não apresenta viscoelasticidade, já a solução em pH 10 apresenta viscoelasticidade, mas muito pouco em comparação com as outras. Um comportamento surpreendente é observado para a solução em pH 9, que exibe um comportamento muito rígido. Somente após três horas o sistema havia começado a escoar.

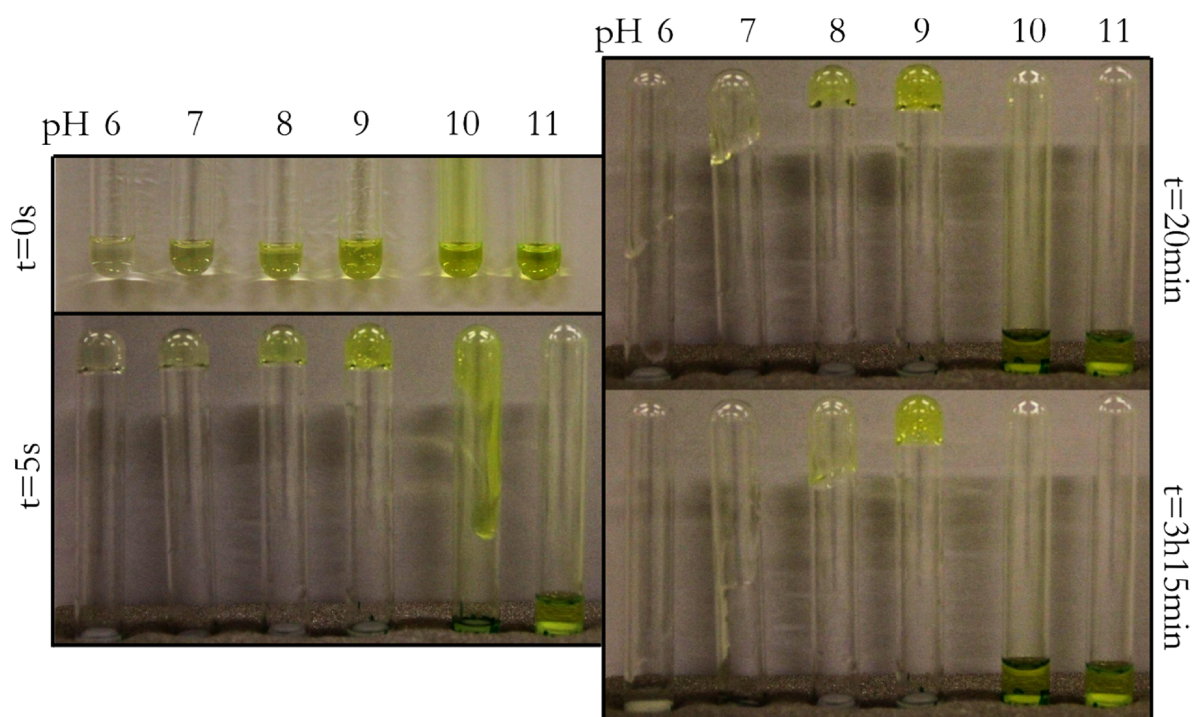


Figura 28: Soluções de micelas gigantes de OHCA/CTAB 100 mM:100 mM em vários pHs. Essas soluções foram colocadas em tubos de DLS, que foram invertidos e, e fotos foram tiradas no decorrer do tempo. Os tempos de escoamentos estimados em ordem crescente de pH são: 1290s (21m30s), 8790s (2h24m), >6h, >>6h, 5s, imediato (<<5s).

As mesmas soluções foram estudadas reologicamente, de forma a obter as variações de  $G'$  e  $G''$  com a frequência de oscilação. Os resultados estão

apresentados na Figura 29, junto com a relação logarítmica do tempo de relaxação com o pH. A Figura 30 mostra todos os resultados reológicos juntos.

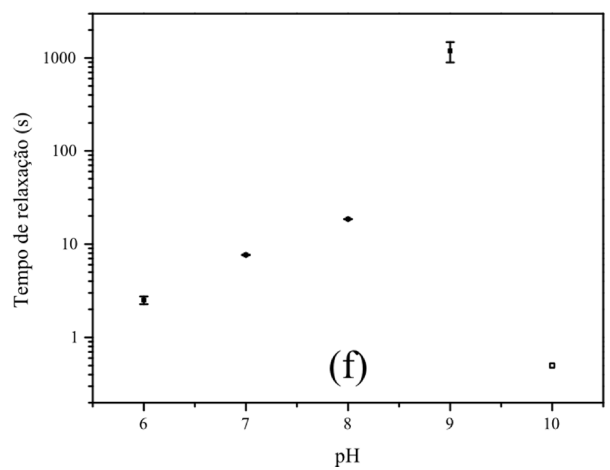
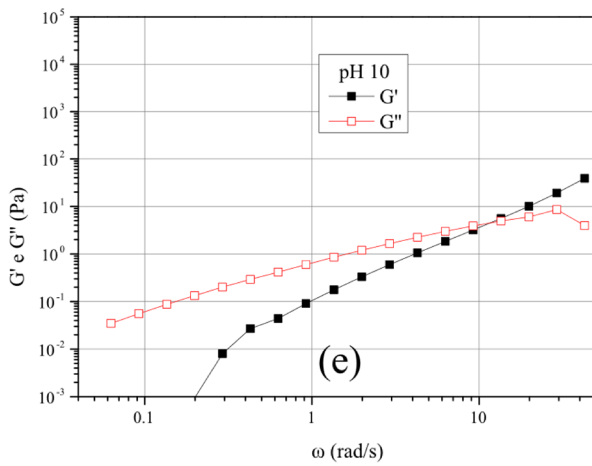
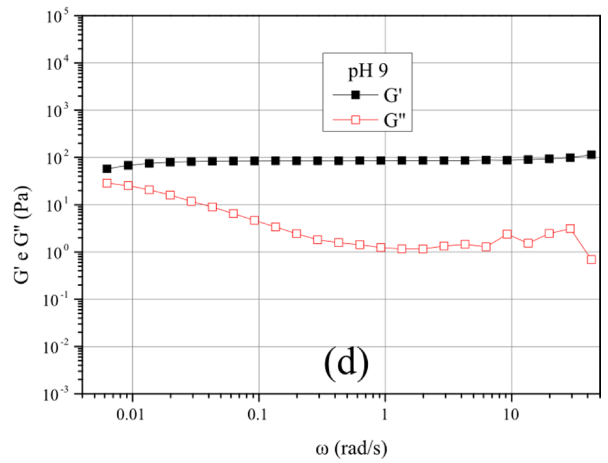
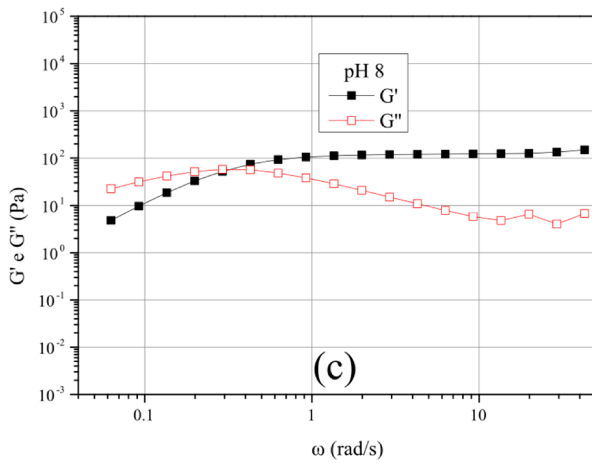
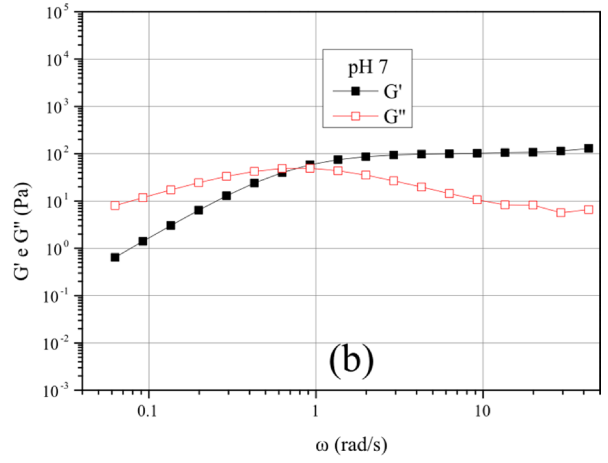
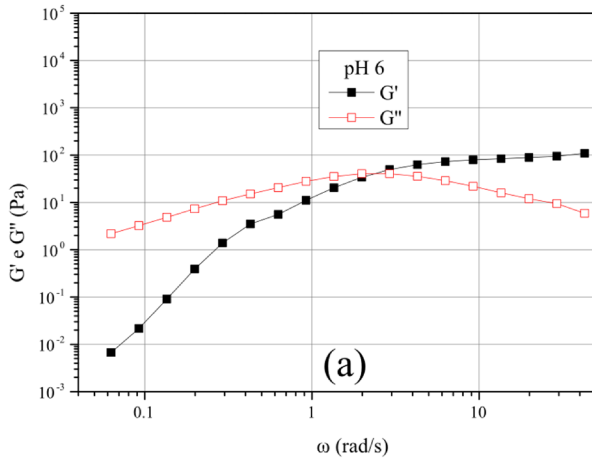


Figura 29: (a-e): Reologias oscilatórias das amostras da Figura 28 em pHs crescentes (6-10). As linhas são guias para os olhos. Foram feitos ajustes não lineares das equações de Maxwell e os tempos de relaxação obtidos foram colocados em (f). A amostra em pH 10 não demonstrou comportamento Maxwelliano e seu tempo de relaxação foi somente estimado. Não foi possível analisar a medida em pH 11 porque a amostra era completamente líquida.

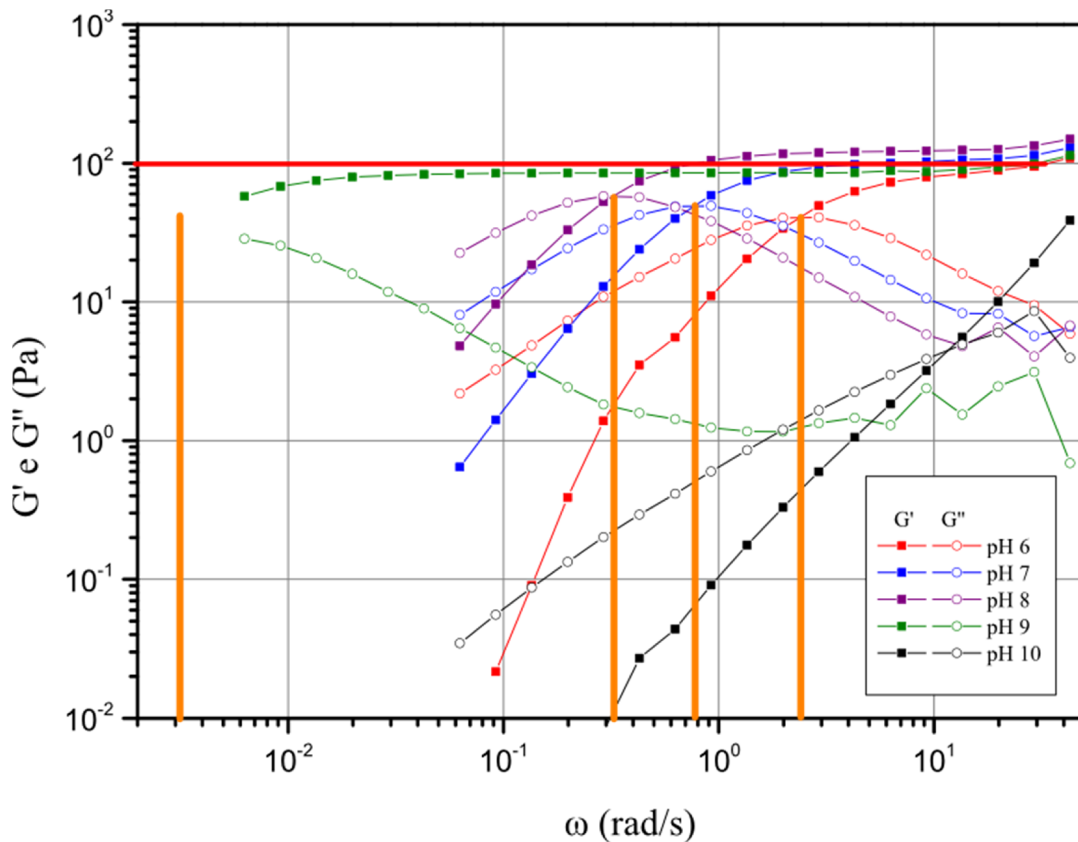


Figura 30: Reologias de todas as amostras juntas, com linhas em laranja para mostrar os pontos de cruzamento entre  $G'$  e  $G''$  e uma linha vermelha para mostrar o valor de  $G_0$  e a região do platô.

Considerando os reogramas, nota-se que a região do platô, correspondente a  $G_0$  permaneceu aproximadamente constante, pois a concentração de

surfactante (e de cossoluto) não foi alterada, em acordo com a Equação 32. Os tempos de relaxação aumentam com o aumento de pH, até pH 9, assim como o tempo de escoamento (observado na Figura 28). Os valores de  $\tau_R$  e  $G_0$  calculados estão na Tabela 3, junto com os tempos de escoamento. Pelo ajuste do modelo de Maxwell, cada curva (de  $G'$  e  $G''$ ) fornece um valor tanto para  $\tau_R$  como para  $G_0$ , então é feita uma média desses dois valores. Foi estimado um valor através do ponto de cruzamento das curvas para o tempo de relaxação para a amostra em pH 10 mas esse valor é meramente ilustrativo.

Tabela 3: Tempos de relaxação e módulo no platô calculados e tempo de escoamento estimados das amostras de OHCA/CTAB 100 mM:100 mM em vários pHs.

	<b>pH 6</b>	<b>pH 7</b>	<b>pH 8</b>	<b>pH 9</b>	<b>pH 10</b>
<b><math>\tau_R</math> (s)</b>	2,4±0,2	7,82±0,06	18,8±0,09	1200±294	~0,5s
<b>Tempo de escoamento</b>	1290s	8790s	>6h	>>6h	5s
<b><math>G_0</math> (Pa)</b>	89±7	102,2±0,4	120±1	70±20	-

De acordo com a Equação 35, quanto maior o tempo de relaxação, maiores são as micelas, portanto, em princípio, as micelas em pH 9 são as maiores da série. O item (f) da Figura 29 mostra então, indiretamente, o crescimento das micelas em função do pH, até pH 9.

A intensificação da coloração amarelada dos géis em pHs superiores a 9 se deve à contribuição do OHCA quando está duplamente ionizado. Isso causa uma aproximação energética entre o HOMO e o LUMO do OHCA, diminuindo a energia necessária para a transição, passando do ultravioleta parcialmente para o visível, perto de 400nm, o que resulta na coloração amarelada, além da



fluorescência<sup>33</sup>. Portanto o aumento do tempo de relaxação se deve de alguma forma ao grau de ionização do OHCA.

No entanto, dois aspectos chamam a atenção. Em pHs maiores que 10 os sistemas são praticamente líquidos e, de acordo com os resultados de ITC, a formação mais favorável de micelas ocorre em pH 6.

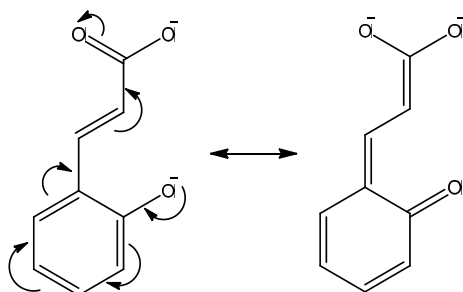


Figura 31: Uma possível estrutura de ressonância que permite que o OHCA absorva no visível. A absorvidade molar do OHCA é muito alta, cerca de  $7500 \text{ M}\cdot\text{cm}^{-1}$ <sup>33</sup>, então não é possível realizar espectros de UV-Vis para determinar as proporções das espécies em concentrações maiores que, por exemplo, 1 mM.

Se o tamanho das micelas depende do grau de incorporação de OHCA, e as micelas em pH 9 são muito maiores que as outras, é possível que mais OHCA esteja incorporado nessas micelas. Além disso, o grau de incorporação do OHCA parece estar relacionado com seu segundo pKa (9,71). Como não é possível associar o pH do meio da solução com o pH da superfície micelar, a razão ótima de  $\text{OHCA}^{2-}/\text{OHCA}^-$  não pode ser calculada diretamente a partir do desenvolvimento de equações de equilíbrio ácido/base.

Abaixo do segundo pKa, o OHCA forma micelas gigantes assim como os outros cossolutos estudados, mas na medida que o pH do bulk se aproxima (por baixo) de 9,71, a consistência e o comprimento das micelas aumenta até um

valor máximo. O aumento de uma unidade pH da solução a partir desse ponto causa o desaparecimento total das propriedades rígidas do material. Isso ocorre provavelmente porque muito OHCA está duplamente ionizado e, por ficar muito hidrofílico, uma pequena fração fica inserida na micela.

Para entender estes resultados, em especial os dois pontos anteriormente mencionados, deve ser considerado que neste estudo reológico, a proporção utilizada para fazer os géis (1:1) está além da região de mínimo dos entalpogramas. Seria interessante preparar amostras no regime semidiluído, com TTAB e OHCA, nesses mínimos e nos vários pHs e comparar suas propriedades reológicas.

Por exemplo, nos experimentos de ITC, os mínimos para formação de micelas gigantes ( $\zeta_{MG}$ ) variaram de 0,3 e 0,6 para TTAB e OHCA nos pHs 6 e 9, respectivamente. Se for considerado que essas mesmas proporções seriam observadas para CTAB, então, de acordo com os resultados calorimétricos, na proporção 1:1 (Figura 20) no pH 6 as micelas já estariam bem menores que na proporção 0,3. Mas as micelas ainda não teriam diminuído tanto em pH 9, pois 0,6 está mais próximo de 1. Possivelmente, se mantivéssemos a mesma concentração de CTAB utilizada (100 mM) e adicionássemos OHCA nas concentrações  $\approx$  333 e 167 mM (proporções de 0,3 e 0,6), respectivamente para pHs 6 e 9, então resultados reológicos parecidos poderiam ser obtidos.

Poderíamos esperar que em pH (preparado) 9, o potencial elétrico positivo na superfície da micela concentraria íons  $\text{OH}^-$ , aumentando a concentração da forma dianiônica do OHCA. No entanto, pelos resultados obtidos, a fração da espécie dianiônica não deve ser grande, pois como observado por *Olsson et al.*<sup>39</sup> as micelas gigantes se formam quando o potencial elétrico da superfície é

próximo da condição de neutralidade. Este aspecto é reforçado pelo fato de que a espécie dianiônica parciona mais em água que no interior da micela.

### *Efeito de NaCl na reologia de micelas gigantes*

Durante a preparação das soluções de pH controlado, frequentemente é necessário realizar adições de HCl e NaOH consecutivas, gerando NaCl. É conhecido que o sal tem efeito nas micelas gigantes, pois é possível preparar micelas gigantes somente com CTAB e NaCl, mas as concentrações necessárias são muito altas (maior que 3 M de NaCl para 100 mM de CTAB). De qualquer maneira, testou-se o efeito de NaCl nas concentrações iguais (~1 mM) às provenientes do ajuste de pH em micelas de CTAB/Salicilato de sódio, que são adotadas como padrão muito bem conhecido de micelas gigantes<sup>24</sup>, e admitiu-se que o efeito de NaCl em micelas com salicilato e nos cossolutos estudados é igual. A Figura 32 mostra as reologias oscilatórias dos dois géis.

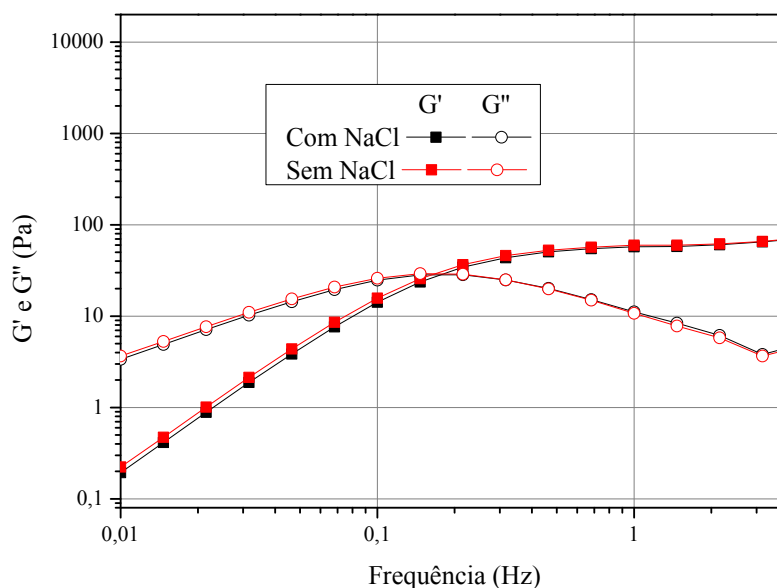


Figura 32: Reologia oscilatória de dois géis de CTAB/NaSal com e sem ~0,1 mM de NaCl para simular o efeito de adição de sal a partir de uma titulação.

É possível ver que a presença de NaCl em pequenas concentrações (alguns mM) não afeta significativamente a reologia das micelas. Não há alterações nem no tempo de relaxação nem no módulo no platô ( $G_0$ ).

### *Efeito da estrutura e do pH na redução de atrito hidrodinâmico*

Para avaliar a estabilidade térmica das micelas gigantes, foi medida sua capacidade de reduzir atrito hidrodinâmico em função da temperatura. A Figura 33 mostra os resultados de redução de atrito de alguns cossolutos.

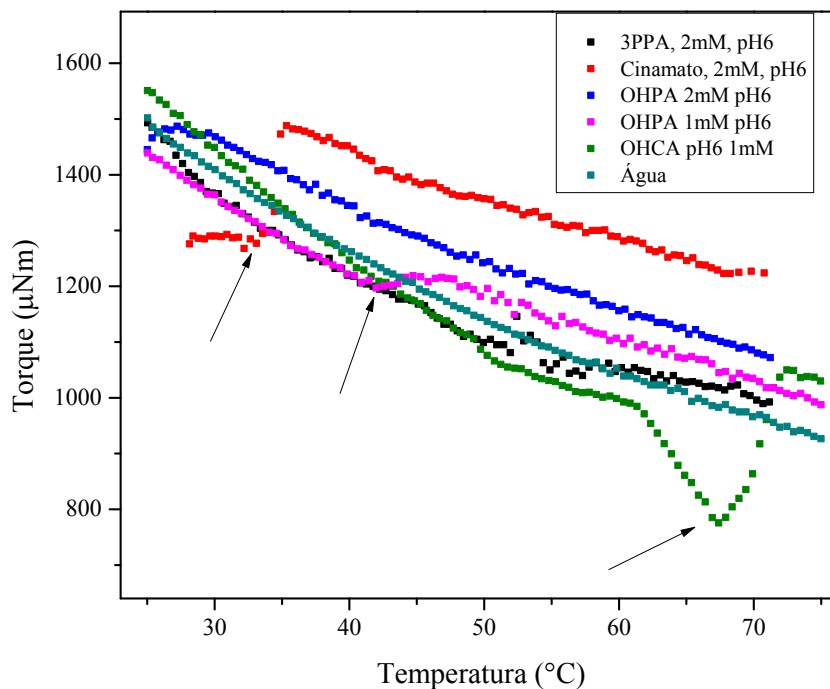


Figura 33: Redução de atrito para micelas gigantes formados com CTAB e 4 cossolutos (OHCA, OHPA, 3PPA e cinamato). A razão entre Cossoluto/CTAB é 1:1. As  $T_2$  estão indicados por setas.

Como pode ser observado, as micelas gigantes se rompem em temperaturas diferentes. O OHCA 1 mM possui o maior  $T_2$ , ao redor de 65 °C, seguido do OHPA 1 mM (42 °C) e do Cinamato 2 mM (34 °C). O OHPA 2 mM e o 3PPA 2 mM não mostraram nenhuma região indicativa de  $T_2$ .

Para avaliar a reprodutibilidade das medidas, foram realizados experimentos em triplicata, com OHCA e cinamato, mostrados na Figura 34.

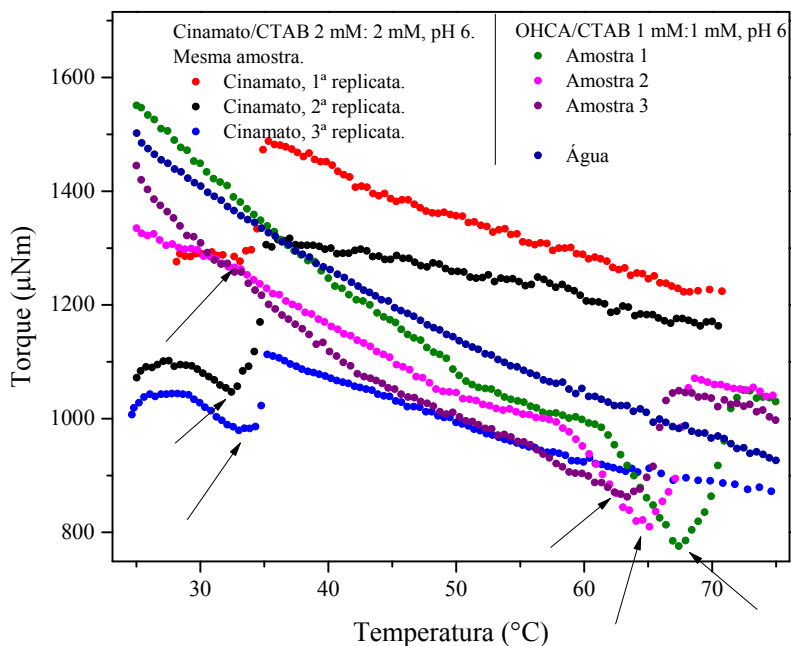


Figura 34: Reduções de atrito de soluções de OHCA e de cinamato. Uma mesma amostra de cinamato foi submetida ao experimento de redução de atrito três vezes em sequência. Também foram preparadas 3 amostras de

OHCA/CTAB e observou-se que  $T_2$  variou de alguns graus de amostra para amostra. Os  $T_2$  estão indicados por setas.

As micelas de OHCA, concordando com os resultados anteriores, são as mais estáveis termicamente, o que pode ser devido à maior partição do OHCA na micela, devido à sua forte interação com a mesma. Quando a interação do cossoluto é mais fraca, como nos casos do cinamato e o OHPA, as micelas se quebram mais facilmente. Além disso, no caso do 3PPA, não há estruturas de tamanho que consiga reduzir o atrito hidrodinâmico. Aqui, as diferenças entre os cossolutos são maiores que no ITC, mas os experimentos não são diretamente comparáveis porque utiliza-se proporções diferentes na reologia e no ITC. Como foi dito, seria interessante reformular os experimentos de reologia para fazer comparações mais diretas com os ITCs.

A Figura 35 mostra ensaios de redução de atrito de amostras de OHCA/CTAB em vários pHs.

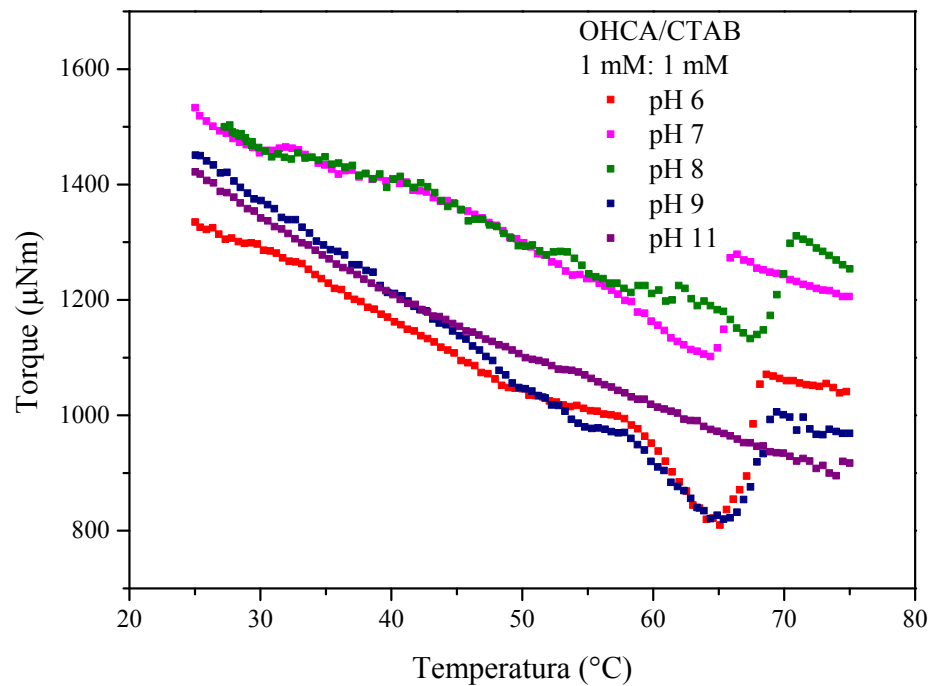


Figura 35: Experimentos de redução de atrito de soluções OHCA/CTAB 1 mM:1mM nos pHs 6, 7, 8, 9 e 11.

Observa-se que o tempo de quebra das micelas gigantes é aproximadamente o mesmo nos pHs 6-9, e que em pH 11 não há a temperatura  $T_2$  característica, assim como no caso do 3PPA; portanto não devem existir micelas suficientemente longas para reduzir o atrito em pH 11 e com o 3PPA.

A invariância de  $T_2$  com o pH pode estar associada, como mencionado nos experimentos de reologia oscilatória, a diferenças nas proporções entre surfactante e OHCA nos diversos pHs. Portanto, a condição de 1:1 utilizada nos experimentos de redução de atrito está razoavelmente distante da proporção de mínimo do ITC e as diferenças de incorporação de OHCA se tornam pequenas

o suficiente para não ser possível observar mudanças no valor de  $T_2$ . É importante também ressaltar que o aumento da temperatura durante os experimentos de redução de atrito hidrodinâmico, resulta em mudanças de outras propriedades, como pH, pKa do OHCA, partição, etc. Portanto, esses resultados são mais complicados para serem analisados.



## Capítulo 5: Técnicas complementares

### Espalhamento de Raios X em baixo ângulo (SAXS)

#### *Introdução*

O espalhamento de ondas eletromagnéticas está relacionado com a heterogeneidade do sistema, isto é, variações na densidade eletrônica<sup>50</sup>. Quando a radiação eletromagnética incide num objeto, que pode ser desde um único elétron até um conjunto de átomos, o(s) elétron(s) desse corpo começam a vibrar na mesma frequência da onda incidente, e liberam radiação para todas as direções, criando um padrão de espalhamento. Se o material é homogêneo, não são observadas diferenças no padrão de luz espalhada. Na medida que começam a aparecer heterogeneidades, um padrão começa a surgir que depende do formato dos corpos e na organização dos corpos no espaço.<sup>51</sup>

A diferença na densidade eletrônica de duas regiões é conhecida como contraste, e pode ser visualizada por diferenças no índice de refração dos materiais. Quando o contraste é alto, por exemplo, numa dispersão de nanopartículas de ouro em água, a intensidade de luz espalhada também é alta. No caso das micelas gigantes estudadas, os elementos principais que as compõem, H, C, N, O possuem uma quantidade de elétrons muito semelhante à do solvente, H<sub>2</sub>O, e a maior parte do contraste observado advém da presença dos contraíons brometo (Br<sup>-</sup>) mas, mesmo assim, esses sistemas espalham pouco.

No experimento de SAXS, uma amostra é colocada no caminho de um feixe de raios X, que incide na amostra pelo vetor incidente  $k_i$ . A amostra espalha os raios X em vários vetores  $k_s$  (*s* de *scattered* – espalhado), em ângulos  $\theta$  em relação à direção inicial. Esses feixes espalhados são detectados por um

detector posicionado de forma apropriada. Um aparador de feixe é colocado no ponto de incidência do feixe inicial de raios X, que é muito intenso, de modo a não danificar o detector. O experimento é feito preferencialmente em vácuo para minimizar a perda de sinal causada pelo espalhamento do ar. A Figura 36 ilustra o experimento.<sup>51</sup>

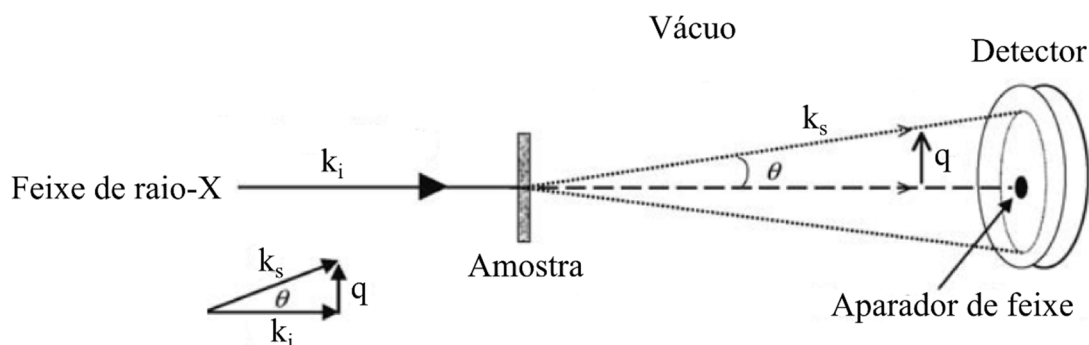


Figura 36: Ilustração do experimento de SAXS. Um feixe de raios X é incidido numa amostra, que espalha o feixe em vários ângulos e o padrão resultante incide no detector e é gravado. Adaptado de *Narayanan*<sup>51</sup>.

O vetor de espalhamento  $q$  é a subtração dos vetores  $k_s$  e  $k_i$ . O módulo de  $q$  é dado pela Equação 36 e depende do comprimento de onda dos raios X ( $\lambda$ ) e do ângulo de medida  $\theta$ <sup>51</sup>.

$$\text{Equação 36: } q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen} \left( \frac{\theta}{2} \right)$$

O padrão de espalhamento bidimensional obtido no detector é geralmente convertido em uma curva de espalhamento unidimensional através de programas como o Fit2D, que calculam a média da intensidade de luz espalhada em função do ângulo no plano do detector.<sup>52</sup> Isso facilita o tratamento e interpretação dos dados.

A intensidade de luz espalhada  $I(q)$  depende do formato do objeto espalhador,  $P(q)$ , da estruturação  $S(q)$  e do número  $N$  de agregados em solução (Equação 37).<sup>51</sup>

$$\text{Equação 37: } I(q) \propto NS(q)P(q)$$

Quando as soluções são diluídas, o fator estrutura é pouco relevante, e a curva de espalhamento se refere exclusivamente à forma dos agregados. Existem vários modelos que descrevem  $S(q)$  e  $P(q)$ , considerando o tamanho, o formato e a polidispersão, dentre outros fatores. Um método de análise de dados de SAXS consiste na aplicação e ajuste numérico desses modelos de modo a obter os parâmetros estruturais<sup>51</sup>, mas dependendo da complexidade do sistema, esses ajustes podem ser pouco triviais.<sup>51</sup>

A faixa de tamanho de objetos que pode ser observada no SAXS depende do comprimento de onda dos raios X e do ângulo de medida. Combinando-se a Lei de Bragg<sup>53</sup> (Equação 38) e a Equação 36, obtém-se a expressão que relaciona  $q$  com o tamanho aproximado dos objetos observados (Equação 39).

$$\text{Equação 38: } \lambda = 2d \operatorname{sen}(\theta)$$

$$\text{Equação 39: } q = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \left(\frac{\lambda}{2d}\right) = \frac{2\pi}{d}$$

Portanto, quanto menor o ângulo (menor  $q$ ), maiores serão as estruturas observadas e vice-versa. É por esse motivo que essa técnica é feita em baixos ângulos. Se fosse feita em ângulos maiores, seriam observadas estruturas do tamanho de comprimentos de ligação, não da faixa coloidal.

### *Parte experimental*

Prepararam-se amostras de OHCA/CTAB 1:1 nas concentrações de 5, 10, 15 e 20 mM nos pHs 6, 9 e 11 (total de 12 soluções), que foram colocadas na

linha de D11A-SAXS1 do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), com faixa de  $q$  de 0,06 a 2,8  $\text{nm}^{-1}$  e comprimento de onda  $\lambda=0,1488\text{nm}$ . O tempo de acumulação foi de 120s e foram feitos brancos em mica e em água. As distribuições de intensidades de espalhamento foram convertidas em 1D com o software Fit2D.

### Resultados e discussão

As curvas de espalhamento das amostras de OHCA e CTAB 15:15 mM obtidas nos 3 pHs estão na Figura 37.

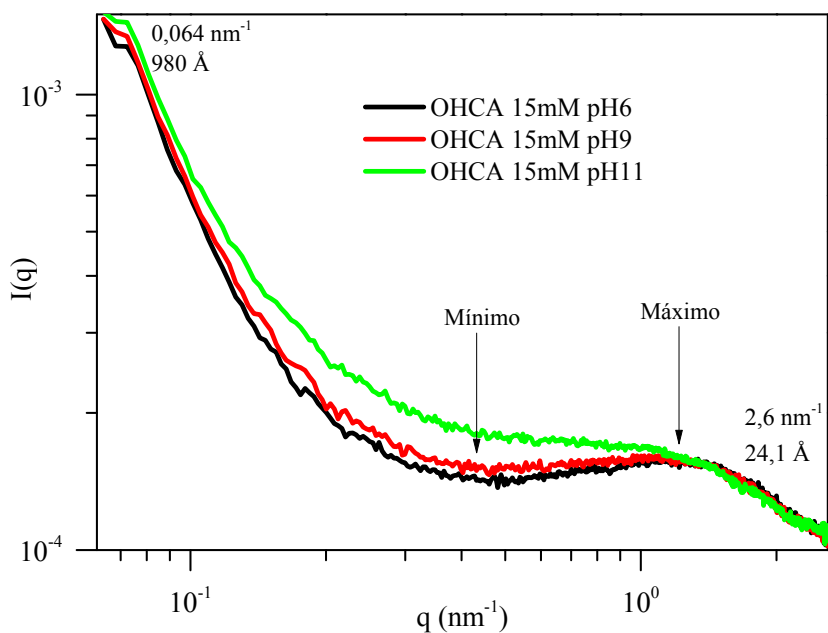


Figura 37: Curvas de espalhamento de raio-X das amostras de OHCA/CTAB 15 mM:15 mM nos pHs 6, 9 e 11. Os pontos de mínimo e máximo locais mencionados no texto estão indicados por setas.

A faixa de  $q$  estudada,  $0,06 \text{ nm}^{-1}$  a  $2,8 \text{ nm}^{-1}$  permite observar estruturas de  $980 \text{ \AA}$  a  $24,1 \text{ \AA}$ . Isto está na faixa de tamanho do raio de seção transversal e de comprimento de persistência de micelas gigantes.

Nas curvas de espalhamento das soluções em pHs 6 e 9, que são viscoelásticas, há um ponto de mínimo e um ponto de máximo, com uma queda em valores baixos e altos de  $q$ . Nas curvas de espalhamento das amostras em pH 11, não há esse máximo e mínimo, e as amostras não são viscoelásticas. É razoável, então, atribuir essa mudança no espalhamento à mudança estrutural das micelas.

A região no máximo está na faixa de  $50 \text{ \AA}$ , que é da mesma ordem de grandeza do diâmetro de seção transversal típico de micelas gigantes. A região do mínimo está na faixa de  $180 \text{ \AA}$ , que é menor que o tamanho típico do comprimento de persistência de micelas, de  $300\text{-}600 \text{ \AA}$ <sup>16</sup>. Caso a faixa de  $q$  abrangesse valores menores (digamos, dez vezes menor), seria observada a região de Guinier referente ao comprimento de persistência, como é visto no artigo de *Salentinig et al*<sup>54</sup>. Assim, os experimentos de SAXS não permitem obter informações estruturais conclusivas sobre o efeito do pH nas micelas de CTAB e OHCA.

No entanto, com base nessas informações, é razoável associar a alteração no espalhamento com uma mudança estrutural que ocorre em uma dimensão menor que aquela associada com o comprimento de persistência da micela. Em outras palavras, em pH 11, as micelas devem estar significativamente curtas, formando cilindros curtos, em concordância com os resultados apresentados anteriormente.

## Microscopia de transmissão eletrônica em temperaturas criogênicas (Cryo-TEM)

### *Introdução*

No microscópio de transmissão eletrônica (TEM), um feixe de elétrons é incidido numa amostra muito fina. Os elétrons interagem com a amostra e o feixe que atravessa o material é focalizado e ampliado por lentes e captado por um detector. Todo o equipamento necessita estar em alto vácuo ( $10^{-6}$  Pa) de modo a diminuir a chance de elétrons incidirem em moléculas no ar ao invés da amostra e atenuar o feixe.<sup>40</sup>

Sistemas com uma alta porcentagem de líquidos não podem ser analisados por TEM, pois a alta pressão de vapor dos líquidos é incompatível com o alto vácuo do microscópio (o solvente evaporaria). Além disso, é necessário frear o movimento das macroestruturas de modo a impedir que as imagens se tornem borradas. Esse processo é chamado de fixação.<sup>26</sup>

Na técnica de Cryo-TEM isso é feito por meio de um congelamento ultrarrápido ( $10^5$  K/s) de uma amostra fina (até 300 nm de espessura) de material, geralmente em etano sólido ou nitrogênio líquido. Isso causa a vitrificação da água e preserva o formato original das estruturas macromoleculares. É necessário congelar a amostra rapidamente para impedir a formação de água cristalina, que pode causar artefatos óticos, danos às estruturas macromoleculares e redistribuição dos solutos.<sup>21</sup>

As amostras precisam ser finas por vários motivos. Quanto mais fina a amostra, mais rápida é a taxa de congelamento. Além disso, em amostras grossas os elétrons podem sofrer espalhamento inelástico, o que deteriora a qualidade das imagens. Como a imagem obtida é uma projeção da estrutura

tridimensional na amostra, quanto maior a espessura da mesma, mais difícil é a interpretação dos resultados, pois podem existir várias estruturas em planos diferentes que são dificilmente distinguidas. Concentrações elevadas implicam no mesmo problema.<sup>21</sup>

A amostras são preparadas da seguinte maneira: Dentro de uma câmara de atmosfera controlada, uma gota de 3 a 5  $\mu\text{L}$  é colocada sobre um filme de carbono, suportado por uma chapa de cobre. A maior parte do líquido é removida (processo chamado de *blotting*) por um pedaço de papel filtro, restando somente uma camada fina. Antes de mergulhar o material no líquido criogênico, é necessário esperar que as estruturas relaxem de modo a observar as estruturas no equilíbrio, pois o *blotting* induz cisalhamento nas amostras, o que pode causar o aparecimento de artefatos na microscopia.<sup>21</sup>

Após o material ter relaxado, um braço mecânico mergulha o porta amostra no líquido criogênico, a amostra é então colocada em nitrogênio líquido para transporte e levada até o microscópio, que está resfriado em nitrogênio líquido também. Após essa etapa de preparação é então feita a análise microscópica do material.

### *Parte experimental*

Foram feitas análises microscópicas de soluções de OHCA/CTAB 2 mM:2 mM em pH 8,5 e em pH 11,5. Essa concentração é baixa o suficiente para obter micrografias sem muitos artefatos. As amostras e os experimentos foram feitos por Thiago H. Ito em Israel, no Instituto de Tecnologia de Israel Technion em Haifa. Os reagentes utilizados já foram descritos anteriormente.

### *Resultados e discussão:*

As micrografias obtidas estão na Figura 38.

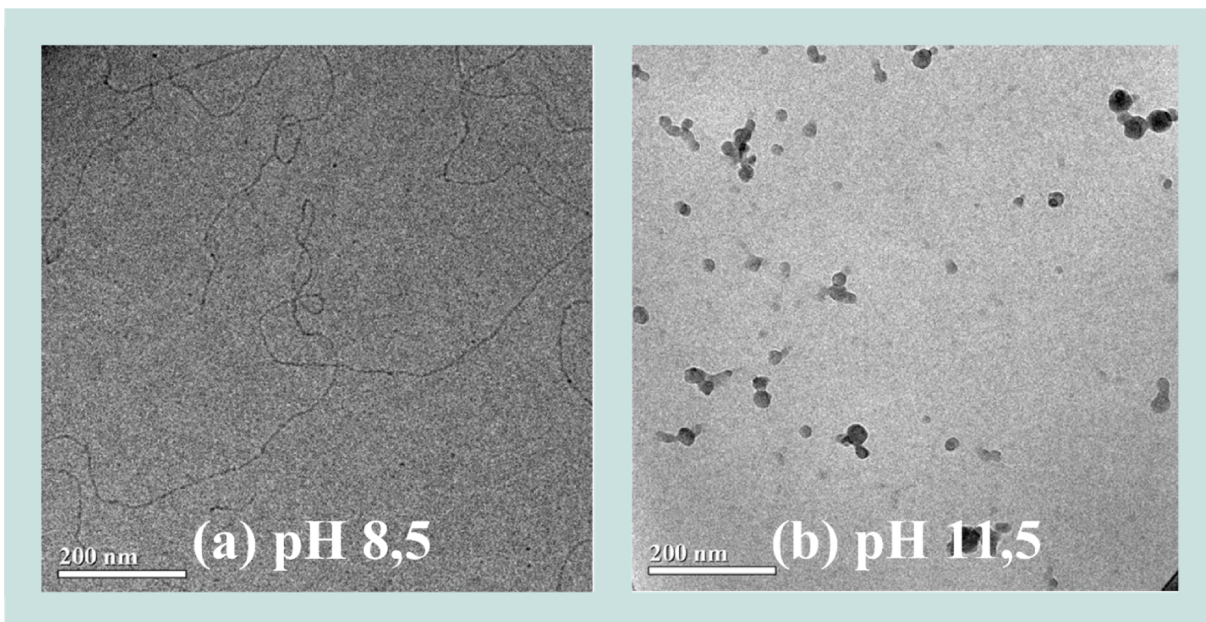


Figura 38: Micrografias de Cryo-TEM de amostras de OHCA/CTAB 2 mM:2 mM, nos pHs (a) 8,5 e (b) 11,5.

Em pH 8,5, claramente são observadas micelas gigantes e, em pH 11,5, nenhuma estrutura micelar (esférica, cilíndrica ou gigante) foi observada. De fato, as microscopias em pH 11,5 estão com muito baixa qualidade e precisariam ser refeitas para chegarmos a uma conclusão sobre as estruturas nesse pH. No entanto, os resultados parecem estar concordando com o que já foi apresentado.



## Capítulo 6: Conclusões

Nesse trabalho, conseguimos observar que a planaridade e a presença de uma hidroxila orto na estrutura do cossoluto são essenciais para a formação de micelas gigantes (Tabela 2). Quando o cossoluto é planar e possui uma hidroxila orto, mais cossoluto é incorporado (maior  $\Delta H_{MG}$  e menor  $\zeta_{MG}$ ), que é o caso do OHCA. Como pré-requisito, os cossolutos derivados de cinamato devem possuir ou uma ligação dupla ou uma hidroxila na posição orto do anel. Se o cossoluto não possui nenhum dos grupos desses pré-requisitos, micelas gigantes não são formadas.

Além disso, o pH do meio das micelas de OHCA é bastante importante, sendo que na razão de OHCA/CTAB 1:1, o tempo de relaxação/comprimento das micelas aumenta exponencialmente com o aumento de pH, de 6 a 9. Após isso, as micelas se desfazem, formando possivelmente cilindros relativamente curtos e polidispersos. Possivelmente, o comportamento observado se justifica, pelo fato de que a proporção 1:1 está longe de ser a ideal para a formação de micelas gigantes em pHs mais baixos. Conforme mostrado nos experimentos de ITC, nessa proporção, as micelas gigantes em pH 6 já sofreram grande encurtamento em comparação com a proporção do mínimo, onde são mais longas. É também possível que o coeficiente de partição do OHCA na sua forma dianiônica desfavorece sua incorporação na paliçada micelar. Quando a espécie está totalmente ionizada, não se observa a formação de micelas gigantes. Esta interpretação concorda com os experimentos realizados (calorimetria, reologia, SAXS e Cryo-TEM).



## Referências bibliográficas

- (1) Tanford, C. The Hydrophobic Effect and the Organization of Living Matter. *Science* (80-). **1978**, *200*, 1012–1018.
- (2) Menger, F. M.; Shi, L.; Rizvi, S. A. A. Re-Evaluating the Gibbs Analysis of Surface Tension at the Air/Water Interface. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10380–10381.
- (3) Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*; John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, 2002; pp. 0–471.
- (4) Yang, J. Viscoelastic Wormlike Micelles and Their Applications. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 276–281.
- (5) Dreiss, C. A. Wormlike Micelles: Where Do We Stand? Recent Developments, Linear Rheology and Scattering Techniques. *Soft Matter* **2007**, *3*, 956–970.
- (6) Evans, F.; Wennerström, H. *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*; 2nd ed.; Wiley - VCH, 1999.
- (7) Magid, L. J.; Li, Z.; Butler, P. D. Flexibility of Elongated Sodium Dodecyl Sulfate Micelles in Aqueous Sodium Chloride: A Small-Angle Neutron Scattering Study. *Langmuir* **2000**, *16*, 10028–10036.
- (8) Khatory, A.; Lequeux, F.; Kern, F.; Candau, S. J. Linear and Nonlinear Viscoelasticity of Semidilute Solutions of Wormlike Micelles at High Salt Content. *Langmuir* **1993**, *9*, 1456–1464.
- (9) Aït Ali, A.; Makhloufi, R. Effect of Organic Salts on Micellar Growth and Structure Studied by Rheology. *Colloid Polym. Sci.* **1999**, *277*, 270–275.
- (10) Rehage, H.; Hoffmann, H. Rheological Properties of Viscoelastic Surfactant Systems. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4712–4719.
- (11) Hoffmann, H.; Ebert, G. Surfactants, Micelles and Fascinating Phenomena. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1988**, *27*, 902–912.

- (12) Liu, S.; Gonza, Y. I.; Danino, D.; Kaler, E. W.; González, Y. I. Polymerization of Wormlike Micelles Induced by Hydrotropic Salt. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2482–2491.
- (13) Ohlendorf, D.; Interthal, W.; Hoffmann, H. Surfactant Systems for Drag Reduction: Physico-Chemical Properties and Rheological Behaviour. *Rheol. Acta* **1986**, *25*, 468–486.
- (14) Balasubramanian, D.; Srinivas, V.; Gaikar, V. G.; Sharma, M. M. Aggregation Behavior of Hydrotropic Compounds in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3865–3870.
- (15) Schubert, B. A.; Kaler, E. W.; Wagner, N. J. The Microstructure and Rheology of Mixed Cationic/ Anionic Wormlike Micelles. *Langmuir* **2003**, *19*, 4079–4089.
- (16) Bombelli, F. B.; Berti, D.; Keiderling, U.; Baglioni, P. Giant Polymerlike Micelles Formed by Nucleoside-Functionalized Lipids. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11613–11621.
- (17) Walker, L. M. Rheology and Structure of Worm-like Micelles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, *6*, 451–456.
- (18) Magid, L. J. The Surfactant–Polyelectrolyte Analogy. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4064–4074.
- (19) Ezrahi, S.; Tuval, E.; Aserin, a. Properties, Main Applications and Perspectives of Worm Micelles. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *128-130*, 77–102.
- (20) Gravsholt, S. Viscoelasticity in Highly Dilute Aqueous Solutions of Pure Cationic Detergents. *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, *57*, 575–577.
- (21) Zana, R.; Kaler, E. W. *Giant Micelles: Properties and Application*; Kaler, E.; Zana, R., Eds.; Surfactant Science; CRC Press: Boca Raton, 2007; Vol. 20074445.
- (22) May, S.; Bohbot, Y.; Ben-shaul, A. Molecular Theory of Bending Elasticity and Branching of Cylindrical Micelles. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *5647*, 8648–8657.

- (23) May, S.; Ben-Shaul, A. Molecular Theory of the Sphere-to-Rod Transition and the Second CMC in Aqueous Micellar Solutions. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 630–640.
- (24) Jean-François Berret. Chapter 19 Rheology of Wormlike Micelles: Equilibrium Properties and Shear Banding Transitions. In *Molecular Gels*; Springer: Dordrecht, 2006; pp. 667–720.
- (25) Bernheim-Groswasser, A.; Wachtel, E.; Talmon, Y. Micellar Growth, Network Formation, and Criticality in Aqueous Solutions of the Nonionic Surfactant C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>. *Langmuir* **2000**, *16*, 4131–4140.
- (26) Danino, D. Cryo-TEM of Soft Molecular Assemblies. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2012**, *17*, 316–329.
- (27) Safran, S. A.; Pincus, P. A.; Cates, M. E.; Mackintosh, F. C. Growth of Charged Micelles. *J. Phys.* **1990**, *51*, 503–510.
- (28) MacKintosh, F. C.; Safran, S. A.; Pincus, P. A. Self-Assembly of Linear Aggregates: The Effect of Electrostatics on Growth. *Europhys. Lett.* **1990**, *697*, 697–702.
- (29) M.E. Cates; S.J. Candau. Statics and Dynamics of Worm-Like Surfactant Micelles. *J. Phys. Condens. Matter* **1990**, *2*, 6869–6892.
- (30) Ketner, A. M.; Kumar, R.; Davies, T. S.; Elder, P. W.; Raghavan, S. R. A Simple Class of Photorheological Fluids: Surfactant Solutions with Viscosity Tunable by Light. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1553–1559.
- (31) Ito, T. H. Reologia e Estabilidade de Micelas Gigantes, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 2011.
- (32) Ito, T. H.; Miranda, P. C. M. L.; Morgon, N. H.; Heerdt, G.; Dreiss, C. A.; Sabadini, E. Molecular Variations in Aromatic Cosolutes: Critical Role in the Rheology of Cationic Wormlike Micelles. *Langmuir* **2014**, *30*, 11535–11542.
- (33) Wolfbeis, O. S.; Begun, M.; Hochmuth, P. An Unusual Excited State Species of Ortho-Hydroxy-Cinnamic Acid. *Photochem. Photobiol.* **1986**, *44*, 551–554.

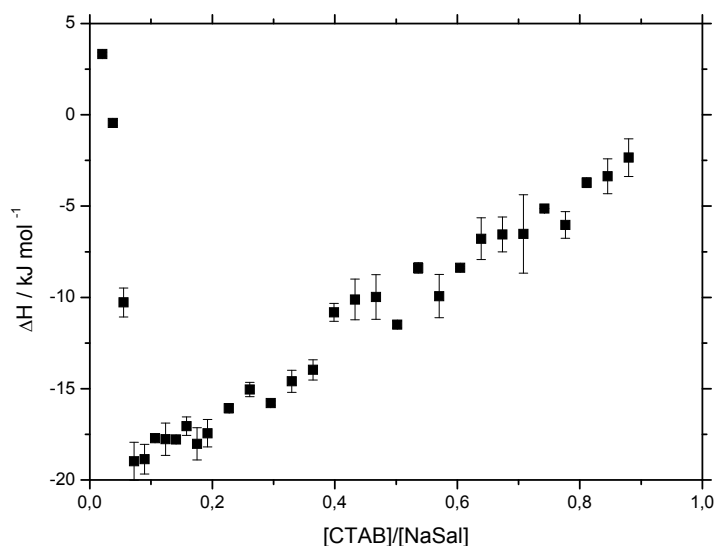
- (34) Kessler, A.; Zeeb, B.; Kranz, B.; Menéndez-Aguirre, O.; Fischer, L.; Hinrichs, J.; Weiss, J. Isothermal Titration Calorimetry as a Tool to Determine the Thermodynamics of Demicellization Processes. *Rev. Sci. Instrum.* **2012**, *83*, 1-5.
- (35) Olofsson, G.; Loh, W. On the Use of Titration Calorimetry to Study the Association of Surfactants in Aqueous Solutions. *J. Brazilian Chem. Soc.* **2009**, *20*, 577–593.
- (36) Bojan, S.; Me, G.; Ancian, B.; Bes, M. Salicylate Isomer-Specific Effect on the Micellization of Dodecyltrimethylammonium Chloride: Large Effects from Small Changes. *Langmuir* **2013**, *29*, 4460–4469.
- (37) Rodrigues, R. K. Reologia de Micelas Gigantes: Fundamentos e Aplicação na Exploração de Petroóleo, UNICAMP, 2013.
- (38) Ito, T. H. Micelas Gigantes: O Processo de Formação e a Influência da Estrutura Molecular dos Co-solutos, Tese de Doutorado, UNICAMP, 2015.
- (39) Olsson, U.; Soderman, O.; Gudringt, P. Characterization of Micellar Aggregates in Viscoelastic Surfactant Solutions. A Nuclear Magnetic Resonance and Light Scattering Study. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5223–5232.
- (40) Duncan J. Shaw. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*; Butterworth-Heinemann: Oxford, 1992.
- (41) Goodwin, J. W.; Hughes, R. W. *Rheology for Chemists*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2008; p. 264.
- (42) The 1991 Nobel Prize in Physics [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1991/press.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1991/press.html) (accessed Dec 23, 2014).
- (43) Cates, M. E.; Fielding, S. M. Rheology of Giant Micelles. *Adv. Phys.* **2006**, *55*, 799–879.
- (44) Cates, M. E. Reptation of Living Polymers: Dynamics. *Macromolecules* **1987**, *20*, 2289–2296.

- (45) Toms, B. A. Some Observations on the Flow of Linear Polymer Solutions through Straight Tubes at Large Reynolds Numbers. Em *Proceedings of the 1st Congr. on Rheology*; North-Holland Publishing Co.: Amsterdam, 1948; pp. 135–141.
- (46) Rodrigues, R. K.; da Silva, M. A.; Sabadini, E. Worm-like Micelles of CTAB and Sodium Salicylate under Turbulent Flow. *Langmuir* **2008**, *24*, 13875–13879.
- (47) Tabor, M.; Gennes, P. G. de. A Cascade Theory of Drag Reduction. *Europhys. Lett.* **1986**, *2*, 519–522.
- (48) Bizotto, V. C.; Sabadini, E. Poly(ethylene Oxide) × Polyacrylamide. Which One is More Efficient to Promote Drag Reduction in Aqueous Solution and Less Degradable? *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 1844–1850.
- (49) Rodrigues, R. K.; Ito, T. H.; Sabadini, E. Thermal-Stability of Mixed Giant Micelles of Alkyltrimethylammonium Surfactants and Salicylate. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *364*, 407–412.
- (50) Bohren, C. E.; Huffman, D. R. Chapter 1: Introduction. In *Absorption and Scattering of Light by Small Particle*; 2004.
- (51) Narayanan, T. Synchrotron Small-Angle X-Ray Scattering. In *Soft Matter Characterization*; 2008; pp. 899–952.
- (52) Hammersley, D. A. The Fit2D Homepage <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/> (accessed Dec 24, 2014).
- (53) B. D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*; 1956.
- (54) Salentinig, S.; Phan, S.; Darwish, T. A; Kirby, N.; Boyd, B. J.; Gilbert, E. P. pH-Responsive Micelles Based on Caprylic Acid. *Langmuir* **2014**, *30*, 7296–7303.

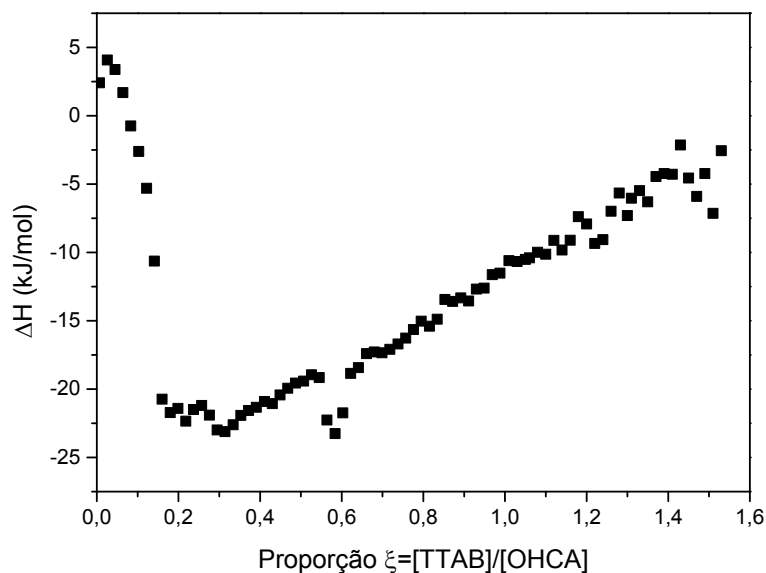




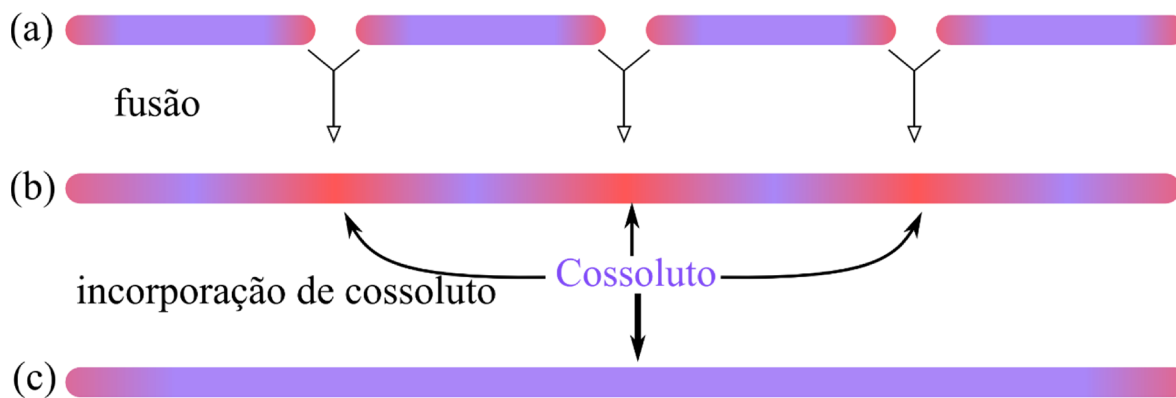
## Anexos:



Anexo 1: Entalpograma de CTAB com salicilato de sódio (NaSal), mostrando que utilizando o CTAB ao invés de TTAB, a proporção onde ocorre o mínimo diminui bastante. A proporção do mínimo para TTAB/NaSal é de cerca de 0,6 e aqui é menor que 0,2. As condições experimentais são: 28 °C. Seringa 5,0 mmol L<sup>-1</sup> CTAB; Cella 1,0 mmol L<sup>-1</sup> NaSal. Rotação de 307 rpm. 11 adições de 5  $\mu\text{L}$  e 20 de 10  $\mu\text{L}$ , com intervalo de 5 min entre cada adição. Potência mínima de  $\pm 2,5 \mu\text{W}$ . Esse experimento foi realizado por Eduardo Creatto.



Anexo 2: Entalpograma utilizando o modo de *low feedback* para remover o ruído no sinal após o ponto de mínimo.



Anexo 3: Possível explicação para o comportamento exotérmico durante a formação de micelas gigantes no experimento de ITC. As regiões azuis das micelas possuem mais cossoluto que as regiões vermelhas. As pontas estão vermelhas porque isso é necessário para sua curvatura. (a) Antes da região do mínimo do ITC. Nesse ponto a carga das micelas é baixa e é possível que as

micelas se fundam. (b) As micelas se fundiram mas as regiões equivalentes às pontas (em vermelho) ainda possuem a quantidade de cossoluto anterior, o que não é favorável para o empacotamento nessa região. De modo a contrabalancear isso, o cossoluto disperso na solução é incorporado no corpo micelar, o que libera energia (processo exotérmico). Quanto maior a força de interação, mais exotérmico é o processo, que é o caso do OHCA. (c) Micela gigante na situação de equilíbrio no fundo do poço do ITC.