

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM FÍSICA - MESTRADO

SENDY MELISSA SANTOS DO NASCIMENTO

Caracterização Termo-Óptica de Surfactantes Catiônicos

Maceió
2018

SENDY MELISSA SANTOS DO NASCIMENTO

Caracterização Termo-Óptica de Surfactantes Catiônicos

Dissertação apresentada no Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas como requisito necessário para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Italo Nunes de

Maceió

2018

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho

N244c Nascimento, Sendy Melissa Santos do.
Caracterização termo-óptica de surfactantes catiônicos / Sendy Melissa Santos do Nascimento. – 2019.
64 f. : il. color.

Orientador: Ítalo Nunes de Oliveira.
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Programa de Pós Graduação em Física. Maceió, 2018.

Bibliografia: f. 62-64.

1. Surfactantes (Físico-química). 2. Nanopartículas metálicas. 3. Micelas. 4. Termodinâmica. 5. Indústria químicaI. Título.

CDU:661.185



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL. Brasil
FONE : (82) 3214-1423/FAX 3214-1645

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“Caracterização Termo-Óptica de Surfactantes
Catiônicos”

por

Sendy Melissa Santos do Nascimento

A Banca Examinadora composta pelos professores Italo Marcos Nunes de Oliveira (orientador e presidente da banca), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Maria Socorro Seixas Pereira, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas e Lidiane Maria Omena da Silva, do Campus Arapiraca da Universidade Federal de Alagoas consideram a **candidata aprovada com grau “B”**.

Maceió, 23 de julho de 2018

Italo Marcos Nunes de Oliveira
Prof. Dr. Italo Marcos Nunes de Oliveira

Maria Socorro Seixas Pereira
Profa. Dra. Maria Socorro Seixas Pereira

Lidiane Maria Omena da Silva
Profa. Dra. Lidiane Maria Omena da Silva

A minha filha, Alice. A minha mãe, Zélia.

As minhas avós, Josefa e Josete (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a minha mãe, minha filha e meu pai.

Agradeço eternamente a confiança do prof. Dr. Marcelo Leite Lyra.

Agradeço a orientação do prof. Dr. Italo de Oliveira.

Agradeço ao GCaR, especialmente a profa. Dra. Monique Ângelo e a aluna Cláudia Calado.

Agradeço aos meus eternos amigos, Andressa Emanuely e Renor Bernardo.

Agradeço a todas as mulheres que lutaram antes de mim e a todas as mulheres negras que resistiram antes de mim.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

“Quem foi que disse que isso aqui não era pra mim se equivocou.”

É O PODER, de Karol Conka

“Por diferente motivos, a maioria das pessoas é tão absorvida pelo cotidiano que a admiração pela vida acaba sendo completamente reprimida.”

O MUNDO DE SOFIA, de Jostein Gaarder

RESUMO

Nas últimas décadas o crescente número de pesquisas em matéria condensada vem resultando em novas discussões e questionamentos; fornecendo tecnologia em vários setores industriais. Uma atenção especial está sendo dada ao desenvolvimento de nanomateriais, sobretudo ao controle morfológico na escala nanométrica. As aplicações são diversas, desde a indústria medicofarmacêutica, no qual os agregados são utilizados em sistema de transporte e liberação de fármaco, até a indústria eletrônica, onde os agregados são utilizados para desenvolver circuitos e dispositivos nanométricos [?]. Diversos trabalhos foram realizados afim de compreender as características físico-químicas das nanopartículas de ouro com formatos distintos. Em particular mostra-se que uma grande variedade de formatos para as nanopartículas de ouro podem ser resultadas devido a mudança de surfactantes no processo de síntese. Contudo, não se compreende ainda como surfactantes de estruturas e propriedades químicas similares produzem, no processo de síntese, nanopartículas com formas diferentes. Neste trabalho estudamos a concentração micelar crítica (CMC) dos surfactantes com finalidade de entendermos o processo de formação de micelas que atuam durante o processo de síntese de nanopartículas de ouro. Também investigaremos como a estrutura química do surfactante afeta na formação de micela e descreveremos como podemos caracterizar a CMC.

Palavras-chave: Surfactante. Nanopartículas de Ouro. CMC.

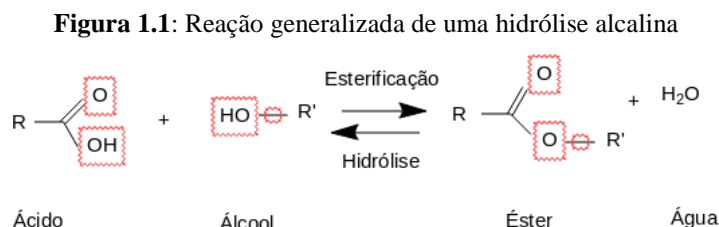
SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
1.1 Surfactantes: Uma Breve História	10
1.2 Classificação dos Surfactantes	11
1.2.1 Aniônicos	12
1.2.2 Catiônicos	12
1.2.3 Não-iônicos	12
1.2.4 Anfôteros ou Zwitteriônicos	13
1.3 Aplicações	13
1.4 Definições Básicas	15
1.4.1 Potenciais Termodinâmicos	15
1.4.2 Propriedades Molares Parciais	17
1.4.3 Definindo Solução	17
1.4.4 Micelas	19
1.5 Termodinâmica de micelização	21
1.5.1 Variação do Tamanho das Micelas e CMC	23
1.5.2 Transição de Esfera para Esferocilíndrica	25
1.5.3 Determinação das Propriedades em Equilíbrio	27
1.6 Características Geométricas das Micelas	28
1.6.1 Micelas Esféricas	28
1.6.2 Micelas Globulares	28
1.6.3 Micelas Esferocilíndricas	29
1.7 Energia Livre de Micelização	29
1.7.1 Energia livre da transferência da cauda do surfactante	30
1.7.2 Energia livre da deformação da cauda do surfactante	31
1.7.3 Energia livre da interface água-agregado	32
1.7.4 Energia livre da interação de dipolo	32
1.7.5 Energia livre da interação iônica	33

1.8 Apresentação Geral do Trabalho	34
2 METODOLOGIA	35
2.1 Lente Térmica	35
2.1.1 Laser	35
2.1.2 Óptica Não Linear.....	40
2.1.3 Efeito Kerr	41
2.1.4 Automodulação de fase.....	43
2.1.5 Varredura Z.....	44
2.1.6 Técnica de Varredura Z Resolvida no Tempo	46
2.1.7 Modelo Teórico de Lente Térmica	47
2.2 Tensiometria óptica	49
2.2.1 Tensão Superficial	50
2.2.2 Gota Pendente	50
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	53
3.1 Amostra	53
3.2 Tensiometria Óptica	54
3.2.1 Calibração	55
3.2.2 Gota Pendente	55
3.3 Varredura Z	57
3.3.1 Cintura do Feixe	58
4 RESULTADOS	60
4.1 Amostras	60
4.2 Gota Pendente	60
4.3 Varredura Z	65
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	73
REFERÊNCIAS	74

1 INTRODUÇÃO

A adição de um éster em uma solução básica inorgânica ou de um sal básico, origina um sal orgânico e um álcool. Nomeia-se essa reação de *hidrólise alcalina*. Simplificadamente, podemos ter:

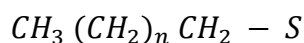


Fonte: Autora, 2018.

O processo inverso é conhecido como esterificação. A hidrólise alcalina de um éster proveniente de um ácido graxo é chamado, genericamente, por reação de saponificação. Essa reação resulta em um sal orgânico popularmente conhecido como sabão [1].

De modo geral, o sal orgânico resultante de uma hidrólise alcalina é denominado por *surfactante*. O surfactante é uma molécula orgânica que é classificada em relação a polarização química como *anfifílica*, isto é, possui na mesma molécula uma região polar e outra apolar. A palavra anfifílica vem do grego, onde *amphi* significa “em ambos os lados” e *phileein* significa “amar”, sendo assim teria uma tradução semelhante a “amar ambos os lados”. E o termo surfactante vem do inglês *surfactant – SURface ACTIVE AgeNT*, traduzindo literalmente seria agente ativo de superfície [2].

A região apolar de um surfactante é comumente originada de uma cadeia carbônica (podendo essa ser, linear, ramificada ou cíclica), apesar dos carbonos dessa cadeia serem mais eletronegativos que os átomos de hidrogênio, não formam pólos de concentração eletrostática. Átomos, representado por S, que apresentam uma concentração de carga são responsáveis por formar a parte polar desse sal orgânico, criando um pólo que pode ser positivo ou negativo. A estrutura química geral de um surfactante pode ser representada por:



Um fenômeno resultante desse tipo de polarização é a solubilidade em diversos meios, como por exemplo, é a parte polar que tem a função de solubilizar a molécula anfifílica na água, pois as cargas (negativas ou positivas) apresentam interação eletrostática pelas moléculas de água próximas.

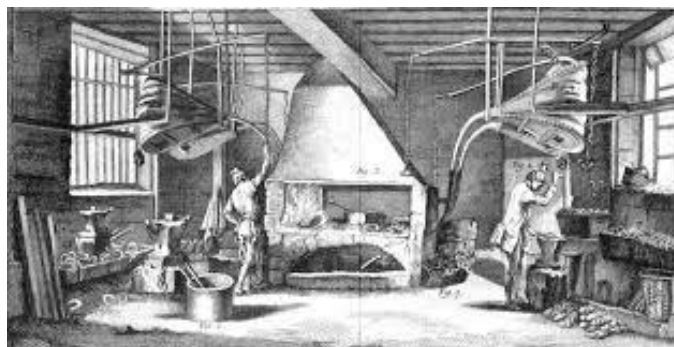
Devido a essa interação com as moléculas de água, os surfactantes tem uma característica peculiar, eles conseguem minimizar a tensão superficial da água, essa

particularidade pode acontecer com outras substâncias, não se restringindo apenas a água. Por esse motivo é que os surfactantes também são conhecidos por *tensoativos*. Diz-se que os surfactantes possuem a tendência de se adsorverem em interfaces diversas como: água-ar, óleo-ar e sólidos.

1.1 Surfactantes: Uma Breve História

O ancestral da indústria de surfactante sintético é o sabão. O sabão é o produto principal de uma hidrólise alcalina com um éster de ácido graxo, essa reação é conhecida como reação de saponificação. Infelizmente não se sabe ao certo quando a sintetização desse material começou a ser produzida em escala industrial. Os sabões formados a partir de metais alcalinos tem sido fabricados a aproximadamente 2600 anos. Existem vestígios de que o primeiro povo a produzir esse sabão mais primitivo foram os Fenícios, acerca de 600 a.C.. Isso pode ter sido possível devido ao desenvolvimento comercial desse povo, por ter poucas terras férteis e um vasto litoral que possibilitava a navegação, os fenícios produziam muitos artefatos e novos materiais com a finalidade de exportar. Posteriormente, esse povo começou a construir pequenas indústrias para produção de sabão figura 1.2 Sabe-se também que esses sabões eram usados pelos Romanos, contudo, diz-se que o conhecimento da síntese desse produto veio da cultura Celta ou de alguma região do Mediterrâneo. Esses iniciantes na produção de sabão utilizavam, como matéria prima, gordura de animais ou cinzas de madeiras ou plantas [2].

Figura 1.2: Fenícios em produção de sabão originado a partir de gordura animal.



Fonte: David Darling, 2016.

Também existem vestígios da produção de sabão em tribos indígenas brasileiras, como o sabão de tingui, uma planta venenosa, não podendo ser consumida, produzido pela tribo Cariri [4]. Um sabão produzido há tempos é o sabão Preto, ou Dudu Osun, na África Ocidental, originado nas tribos Yorubá no território da Nigéria, difundido pelo povo de Gana. Uma outra nomenclatura para o sabão Preto é *Alata Samina*, diz a lenda que as mulheres de Youruba que vendiam pimenta para os ganenses, foram as responsáveis por vender esse tipo

de sabão. Elas eram chamadas de *Alatas*, que significa “vendedoras de pimenta”, enquanto *Samina*, em Akan, significa “sabão”, portanto, ‘*Alata Samina* traduzido como “as comerciantes de pimenta e sabão”. A preparação de sabões feitos a partir de cinzas, ou suas lixívias, parece ter ocorrido primeiro no século I d.C., conforme registro de Plínio, citado por Gibbs (1939) [5]. Gibbs menciona que os descobridores do sabão de cinzas foram os Gauleses e o povo Fanti da África Ocidental, na mesma época e de modo independente, mas, o seu uso na limpeza começou a ocorrer somente no século II d.C.

O primeiro material, com propriedade de alterar ativamente a superfície de um outro material de polarização qualquer e sintético, a ser produzido (diferente do sabão) foram os óleos sulfatados. Os óleos dessa classe eram utilizados para tingir tecidos durante o final do século 19, alguns destes, são utilizados até hoje em indústrias têxteis. Já os primeiros tensoativos sintéticos para aplicação geral foram sintetizados na Alemanha durante a Primeira Guerra Mundial. Eram sulfonatos de alquil naftaleno de cadeia curta preparado a partir de um propanol ou butanol seguido de uma sulfonação [2].

Entre os anos de 1920 e 1930 houveram algumas mudanças na produção desses agentes. Durante a Segunda Guerra Mundial, por falta de algumas matérias-primas, certos componentes para a produção de materiais de limpeza foram substituídos, nessa mesma época começaram a produzir os detergentes em grande escala. Também desenvolveu-se o uso dos surfactantes para a produção do xampu e produtos de cuidados pessoais.

Inicialmente, em especial na área de produtos para limpeza geral, o desenvolvimento dos surfactantes e a forma que ocorria o processo de sintetização do mesmo era avaliado através do custo e desempenho. Posteriormente, surge uma nova preocupação, a degradação desses tensoativos. E assim, o rumo do desenvolvimento desses materiais adquiria mais um aspecto de avaliação, e começou-se a buscar formulações para gerar surfactantes biodegradáveis [6].

Atualmente, embora as áreas de aplicação em detergentes e produtos de limpeza continue grande, as demandas do uso desses tensoativos em outras áreas tecnológicas cresce cada vez mais, realçando a importância desses materiais na vida moderna.

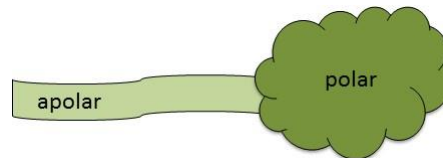
1.2 Classificação dos Surfactantes

Na terminologia padrão dos surfactantes, a “cabeça” refere-se a região hidrofílica (que interage com a água) do surfactante, enquanto que para a parte hidrofóbica (que tem repulsa da água) é denominado de “cauda”. Essa nomenclatura foi utilizado devido ao formato estrutural das moléculas de tensoativo, como podemos ver em 1.3. O grupo hidrofóbico, em

geral, pode ser um hidrocarboneto de cadeia longa, fluorocarbono ou uma cadeia polimérica curta, enquanto que o grupo hidrofílico será um composto iônico ou um grupo altamente polar [1].

A classificação mais utilizada para os tensoativos é a formada em função da natureza química da região hidrofílica, com 4 classes básicas de surfactantes, é possível defini-los como:

Figura 1.3: Representação de uma Molécula de Surfactante e sua Polarização



Fonte: Autora, 2016.

1.2.1 Aniônicos

A característica dessa classificação é que o grupo hidrofílico encontra-se carregado negativamente, podendo ser carboxilato ($-\text{CO}_2^-$), sulfonato ($-\text{SO}_3^-$), sulfato ($-\text{OSO}_3^-$) ou fosfato. Devido a essa carga os aniônicos são mais sensíveis a água dura, podendo até se precipitar. As propriedades físico-químicas são fortemente influenciadas pela presença de eletrólitos em solução, resultante de sais solubilizados ou pH extremos [2].

No grupo dos aniônicos encontra-se os sabões tradicionais e os detergentes sintéticos. O consumo desse tipo de surfactante no mundo constitui de 70 a 75% dos surfactantes utilizados [7].

1.2.2 Catiônicos

Quando a carga da cabeça de um tensoativo é positiva o classificamos como catiônicos. Como componentes dessa parte é possível encontrar os do conjunto de amônio quaternário, imidazolinio ou compostos de alquil piridínio. Por ser carregado positivamente são utilizados no tratamento de tecidos e como agentes condicionantes de cabelo [1].

São os tensoativos mais tóxicos em água. Apresentam uma capacidade considerável de adesão em superfície sólidas, utilizados como aditivos de lubrificantes, amaciantes e anticorrosivos [2].

1.2.3 Não-iônicos

Os surfactantes classificados como não-iônicos não apresenta em sua região hidrofílica nenhuma carga efetiva. Sendo assim não possuem compostos iônicos que, ao serem dissolvidos em água, liberam íons que formariam as cargas livres. Contudo, este tipo de tensoativo consegue solubilizar-se em água pois possui grupos polares, como o polioxietileno ou o polioliol. Diferentemente dos demais surfactantes, a maioria nesta classe tem a solubilidade

minimizada com o aumento da temperatura e também não sofrem alterações a partir da presença de eletrólitos [7] [2].

1.2.4 Anfôteros ou Zwitteriônicos

A molécula de tensoativo classificada como anfôtera possui ambas as cargas, negativa e positiva, como os betainos ($-N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$) ou os sulfobetainos ($-N^+(CH_3)_2CH_2SO_3^-$). Atuam de forma mais leve na pele se comparado aos aniônicos e reduzem o efeito de irratibilidade ocular, sendo muito utilizados nos xampus infantis [1] [2].

Na tabela a seguir lista-se os principais surfactantes para cada classe e suas respectivas aplicações:

Tabela 1: tipos de surfactantes, representação química da região polar e aplicações.

Aniônico	$-CO_2^-Na^+$	Sabão
	$-SO_3^-Na^+$	Detergente
	$-O-SO_3^-Na^+$	Detergentes e produtos de cuidados pessoais
	$-O-PO_3^-Na^+$	Inibidores de corrosão e emulsificantes
Catiônico	$-N(CH_3)_3^+Cl^-$	Emulsões
	$-N(CH_3)_2^+Cl^-$	Tecidos e condicionadores de cabelo
Zwitteriônico	$-N^+(CH_3)_2-CH_2-CO_2^-$	Xampús e cosméticos
	$-N^+(CH_3)_2-CH_2-SO_3^-$	Xampús e cosméticos
Não-iônicos	$-(OCH_2CH_2)_nOH$	Detergentes e emulsificantes

1.3 Aplicações

Os compostos orgânicos anfífilos possuem aplicações que vão além das tradicionais, como sabão e produtos de limpeza em geral. Faz-se necessário observar a importância e a utilidade desta substância na nossa rotina, o impacto sobre a sociedade, o meio ambiente, a indústria e a academia [7].

Para além do uso como produto de limpeza eficaz, os estudos atuais buscam sabões e detergentes com capacidade de se degradar facilmente na natureza, os chamados surfactantes biodegradáveis. Isso implica, principalmente, na indústria que utiliza frequentemente produtos de limpeza em grande escala para higienização, e descarta estes em efluentes próximos, muitas vezes contaminando essas fontes naturais de água [6].

Produtos de cuidados pessoais e cosméticos mobilizam milhares de dólares pelo mundo. Este vem sendo um mercado que está crescendo, tanto para mulheres quanto para

homens. Tradicionalmente, os materiais básicos utilizados nesses produtos são gorduras e óleos naturais, trazendo uma vantagem pois diminuem drasticamente qualquer forma de toxicidade, alergias e reações adversas ao entrar em contato com a epiderme. Obviamente, essa percepção de que produtos naturais são 100% liberados para uso humano nem sempre é correto, visto que existem muitos produtos naturais venenosos.

É correto afirmar que em qualquer cosmético, em sua formulação, há algum tipo de surfactante, e que a função nem sempre é de limpeza, muitas vezes é utilizado para melhorar a performance de um produto, funcionando como um estabilizante, um ligante ou um direcionador. Infelizmente, como já citado, as reações químicas e interações dos tensoativos com as membranas biológicas, outros componentes e estruturas, ainda não é compreendida o suficiente para prever as reações do contato com essas substâncias.

Historicamente, um dos primeiros usos dos tensoativos fora do âmbito de limpeza foi na indústria têxtil, utilizados para auxiliar a dispersão dos corantes que tingiriam os tecidos e fibras. Posteriormente, observou-se que a atividade dos surfactantes em tecidos iria além disso, encaminhava na penetração dos corantes, aumentava a fixação e minimizava o processo de descoloração. Até hoje os surfactantes são utilizados para estes fins contudo, ao longo do tempo, houveram algumas substituições devido a toxicidade destes em contato com o ser humano. Também é possível encontrar esses compostos no tratamento de finalização têxtil, a depender da característica desejada do produto, como por exemplo, reduzir ou eliminar problemas de estática. Também devido a essa função de auxiliar na dispersão e fixação de corantes é muito utilizado nas tintas, sejam estas utilizadas em pinturas artísticas bem como, na construção civil. Também atua na produção de novas cores e tons [2].

Uma outra atuação desses materiais é na proteção de plantações e controle de pragas, agindo de várias formas diferentes, desde um humidificador e agente de penetração para fórmulas ativas contra pragas, até mesmo como próprio ativo. Facilita o transporte do agente ativo, por exemplo, um inseticida transportar-se pelos poros e membranas das plantas. A escolha dos surfactantes neste caso, vai depender das cargas presentes nos agentes que atuaram na planta, se um agente apresentar uma carga efetiva positiva, logo o tensoativo escolhido será do tipo aniônico. Nesta mesma linha, os surfactantes são amplamente utilizados em fármacos, na indústria de base, na indústria química e muitas outros processos.

Na área tecnológica o uso dos tensoativos é diversificado, como por exemplo, na manufatura de minicircuitos eletrônicos, de displays, de materiais supercondutores, de meios de armazenamento óptico e magnético, de nanofibras e nanomateriais diversos. Sendo este último a maior motivação do trabalho aqui apresentado. Visto que, já se entende que o

surfactante na síntese de nanopartículas metálicas é essencial para a homogeneidade do sistema, desde um agente estabilizante, evitando um crescimento além da nanoescala, até um agente direcionador, auxiliando no formato das nanopartículas.

1.4 Definições Básicas

Para a descrição mais detalhada dos modelos de organização espontânea dos surfactantes será introduzido alguns formalismos e termos que estarão nesse trabalho para melhor compreensão das teorias e resultados discutidos.

1.4.1 Potenciais Termodinâmicos

Considerando a descrição do sistema micelar um trabalho pioneiro, faz-se necessário utilizar de dados experimentais, sendo assim torna-se conveniente trabalhar com variáveis independentes de acesso experimental possível. Assim é preciso realizar uma transformação entre variáveis termodinâmicas, para tanto, considera-se uma função $y = y(x)$ com derivada $p = dy/dx$, onde encontraremos $\psi = \psi(p)$, e isso é obtido a partir de uma transformação de Legendre [8], apresentado a seguir na equação 1:

$$\psi = \psi(p) = y(x) - p \cdot x \quad (1)$$

Utilizando as diversas variáveis termodinâmicas, encontramos várias funções resultantes deste tipo de transformação. E essas “novas” funções são conhecidas como potenciais termodinâmicos, como por exemplo, a entalpia, H; a energia livre de Helmholtz, F; a energia livre de Gibbs, G; entre outros [9]. O potencial mais utilizado neste trabalho, bem como nos diversos artigos relacionados ao tema, será a energia livre de Gibbs, no qual é realizado uma dupla transformação de Legendre, resultando em:

$$U[T, p] = G = U - TS + pV \quad (2)$$

Sendo:

T = temperatura

S = entropia

p = pressão

V = volume

É bom ressaltar que a transformação de Legendre em relação as três variáveis independentes (T, V e N), resulta numa função identicamente nula:

$$U[T, p, \mu] = G = U - TS + pV - \mu N = 0 \quad (3)$$

Sendo μ a representação do potencial químico. E portanto,

$$U = TS - pV + \mu N \quad (4)$$

Esta é a famosa relação de Euler da termodinâmica. Observe também que usando a

equação 2 podemos obter:

$$G = U - TS + pV - \mu N + \mu N = U - U + \mu N = \mu N \quad (5)$$

Ou então:

$$G(T, p, N) = N\mu(T, p) \quad (6)$$

E portanto, podemos concluir que o potencial químico, μ , nada mais é que a energia livre de Gibbs por partícula [8]. É ainda compreendido que a variação dessa forma de energia informa se uma dada transformação é espontânea ou não, se a variação for negativa, a transformação será espontânea e portanto, não será necessário impor nenhuma energia ao sistema. No caso em que essa alteração for maior que zero a mudança desejada decorrerá, se e somente se, houver um fornecimento de energia no meio. Essa variação, no geral, é resultante de dois efeitos: das interações atômicas e/ou moleculares e o aumento ou diminuição das possibilidades de configuração do sistema[9].

As funções padrões que serão neste trabalho citadas, bem como estarão implícitas nos cálculos, são definidas como sendo funções independentes da pressão. Isso somente é possível, e torna-se uma vantagem, além de matemática, física, pois a maioria das atividades experimentais, e todas as apresentadas neste texto, são realizadas em pressão atmosférica, e, felizmente, nossa atmosfera é um excelente manostato. É comum e será nosso padrão aqui usar:

$$\mu(H^+, aq.) = 0kJ/mol \quad (7)$$

Ou seja, o potencial químico padrão do cátion de hidrogênio na fase líquida é nula.

Já mostramos que, em um dado sistema, o potencial químico de uma substância é a energia livre de Gibbs (G) molar, isto é, por partícula da mesma. A experiência mostra que o potencial químico de uma substância tem uma dependência com diversos fatores, como:

- a) natureza da substância;
- b) quantidade relativa da substância;
- c) estado de agregação;
- d) temperatura e pressão, entre outros.

Assim, para se estabelecer as condições de equilíbrio em termos da composição do sistema, é necessário que se conheça a relação do potencial químico com grandezas associadas a esses fatores, o que só é possível usando dados experimentais ou modelos teóricos. Em ambos os casos para sistemas complexos tal como os surfactantes em solução aquosa, é um grande desafio [9]. Tenta-se encontrar bons modelos para estes sistemas, como os que surgem neste trabalho, onde a obtenção dos dados experimentais é uma tarefa difícil e

custosa, mas que tentaremos apresentar algumas contribuições.

1.4.2 Propriedades Molares Parciais

A ideia de propriedades molares parciais é comumente trabalhado nos modelos termodinâmicos de micelização. Para uma substância B, pura, B^* , é possível definir como propriedade molar:

$$X(B^*) = [X/n(B)] \quad (8)$$

Podemos facilmente compreender se, por exemplo, pensarmos em massa molar. A massa molar de B é a massa de B dividido pela quantidade química de B.

Já a propriedade molar parcial pode ser definida quando temos uma fase, constituída de A,B,...,Z em temperatura e pressão constantes, da espécie B como:

$$X(B) = \left[\frac{\partial X}{\partial n(B)} \right]_{T, p, n} \quad (9)$$

Observe que $X(B^*)$ e $X(B)$ são, ambos, propriedades intensivas. Para o caso de uma fase ter apenas uma componente (fase pura), obviamente teremos:

$$X(B) = X(B^*) \quad (10)$$

Agora, considerando que o sistema trabalhado, bem como a maioria dos sistemas reais, em uma fase temos dois componentes, A e B, seguindo com temperatura e pressão constantes, a propriedade extensiva X é, obviamente, função das quantidades A e B:

$$X = X[n(A), N(B)] \quad (11)$$

E então,

$$dX(B) = \left[\frac{\partial X}{\partial n(A)} \right]_{T, p, n(B)} dn(A) + \left[\frac{\partial X}{\partial n(B)} \right]_{T, p, n(A)} dn(B) \quad (12)$$

As expressões aqui apresentadas para dois componentes, claramente podem ser generalizadas para uma quantidade qualquer de espécies [9].

1.4.3 Definindo Solução

Neste trabalho, além das nossas amostras serem compostas de mais de um componente, e que estes encontram-se todos em uma mesma fase, ressalta-se que todos são definidos como soluções. No nível molecular, existem duas definições para soluções amplamente utilizadas e diferentes do que é uma solução ideal. A primeira é uma condição suficiente e necessária, enquanto a segunda, é suficiente, mas não necessária [10].

Inicialmente, seja uma amostra com componentes A e B, define-se H_{AB} como uma medida de afinidade entre as componentes A e B que fazem parte da mistura. E apresenta-se:

$$\Delta_{AB} = H_{AA} + H_{BB} - 2H_{AB} \quad (13)$$

Sendo assim, a primeira condição diz que a mistura só será ideal se todas as afinidades

entre as moléculas presentes no sistema, isto é Δ_{AB} , for nulo [10]. Esta definição de mistura ideal não requer que as interações intermoleculares das componentes A e B sejam iguais, mas que sejam similares e então usa-se:

$$H_{AB} = (1/2)(H_{AA} + H_{BB}) \quad (14)$$

Enquanto a segunda condição, apresenta que as interações intermoleculares aos pares entre moléculas de diferentes espécies são idênticas [10]. Considerando as propriedades termodinâmicas de um fluido isotrópico puro e homogêneo com moléculas aproximadamente rígidas, no ensemble canônico, a relação fundamental é que a energia livre de configuração seja dada por:

$$A_c = -kT \ln \left(\frac{1}{\prod_A N_A! \Omega_A^{N_A}} \right) \int dr^N dw^N \exp[-\beta U(r^N, w^N)] \quad (15)$$

A saber, o termo que está dentro do logaritmo natural, Ω , é denominado de função de partição configuracional, podendo assumir valores como: $\Omega = 4\pi$ ou $8\pi^2$ para moléculas lineares e não lineares, respectivamente, e $\beta = 1/kT$. Sabe-se que para uma mistura, a energia potencial não dependerá apenas das coordenadas moleculares $r_1, r_2, w_1, w_2, \dots$ mas também em como estas várias componentes moleculares estão distribuídas nessas coordenadas. Contudo, nesse caso restringiremos a definição de mistura ideal com uma energia potencial $U(r_N, w_N)$ independente da localização das espécies constituintes. Na prática, isso implica que tal como os pares de interações intermoleculares, tanto quanto os “sem pares”, para as várias espécies serão iguais. Isso não é exatamente o que ocorre, mas é uma excelente aproximação para o caso de misturas isoméricas e similares [10].

Com esta análise, segue-se que a integral torna-se independente da composição, e assim a única dependência da composição do meio está na expressão combinatória do denominador que multiplica a integral. Se chamarmos a integral da equação 15 de $F = F(N, V, T)$ e desenvolvermos, teremos:

$$A_c = -kT \ln F + kT \sum_A \ln N_A! + kT \sum_A N_A \ln \Omega_A \quad (16)$$

O potencial químico para espécie B será dado por:

$$\mu_{Bc} = \left(\frac{\partial A_c}{\partial N_B} \right)_{T,V,N} = -kT \left(\frac{\partial \ln F}{\partial N_B} \right)_{T,V,N} + kT \sum_A \frac{\partial \ln N_A}{\partial N_B} + kT \ln \Omega_B \quad (17)$$

Usando a regra de Stirling [8] temos:

$$\mu_{Bc} = -kT\left(\frac{\partial \ln F}{\partial N_B}\right)_{T,V,N} + kT \ln N + kT \ln \Omega_B \quad (18)$$

Note que (i) F é a energia livre de Helmholtz, um dos potenciais termodinâmicos citado anteriormente, e é válido para a componente B em uma mistura ou sozinho (fluido puro), desde que usemos a consideração da negligência da localização das espécies e (ii) segue que para ser válido a igualdade, a substância pura B deverá estar nas mesmas condições (N,V,T) que a mistura que contém B. Então o potencial dado é:

$$\mu_B = \mu_B^0 + kT \ln(X_B) \quad (19)$$

Onde X_B é a fração molar parcial da espécie B em relação a quantidade de espécies total da mistura (como já foi explicado anteriormente):

$$X_{B_B} = N_B / N \quad (20)$$

A equação 20 é a definição clássica para uma mistura ideal.

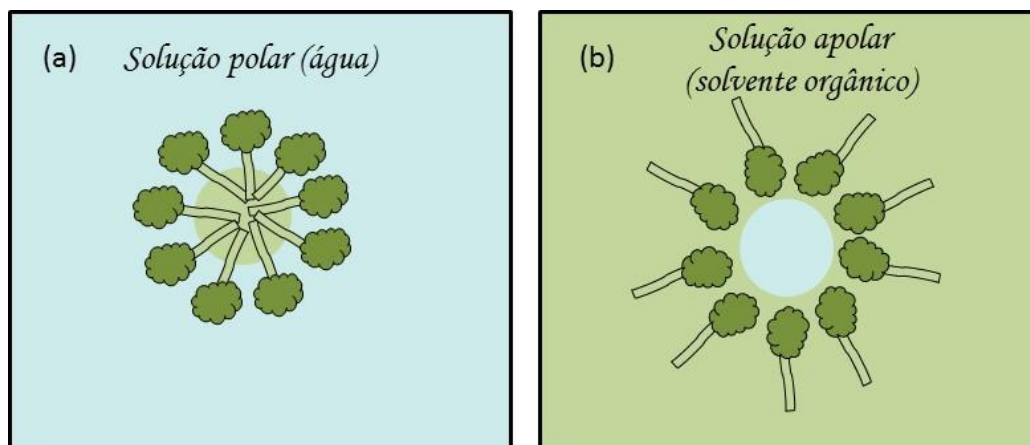
1.4.4 Micelas

Os surfactantes são moléculas anfífilas que em solução aquosa, ou mesmo de qualquer outra natureza, tem a característica de aderir as interfaces, resultando no já conhecido fenômeno de minimização da tensão superficial. Quanto maior a concentração desta substância numa dada solução, a variação da tensão irá aumentando, visto que aumenta o número de moléculas adsorvidas na interface, influenciando na interação entre as moléculas do solvente.

Contudo, existe um limite de adesão que varia a depender de vários aspectos. Ao passar de um determinado número de moléculas, os surfactantes passam a apresentar uma crescente configuração peculiar, se auto-organizando, formando aglomerados inicialmente, esféricos, denominados de micelas [12]. A ordem da formação vai depender do solvente no qual o tensoativo foi imerso:

No caso da figura 1.4 no item (a), temos a representação de uma micela direta onde a região hidrofóbica, as caudas, com a finalidade de minimizar a energia do sistema, irão se manter unidas, formando uma espécie de fluido hidrofóbico, diminuindo o contato com o solvente polar, como por exemplo, a água. Enquanto a cabeça, que é a região hidrofílica mantém o contato com o solvente, visto que ambos apresentam polaridade. No item (b) um fenômeno oposto ocorre, daí a nomenclatura utilizada para identificar esse tipo de micela: micela inversa.

Figura 1.4: Micelas Esféricas (a) em solvente polar; (b) solvente apolar

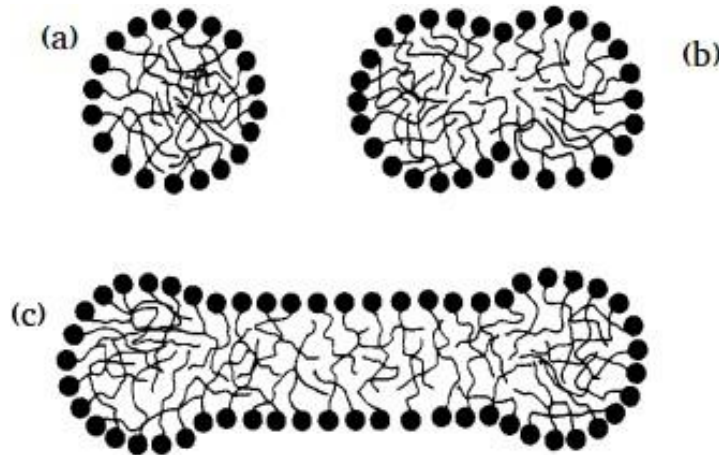


Fonte: Autora, 2016.

O limite da quantidade de surfactantes em uma dada solução, onde ocorre a formação de um número expressivo de micelas, é denominado de primeira concentração micelar crítica, ou 1°CMC , esta é caracterizada por apresentar um formato esférico. Anterior a essa concentração de surfactantes, apresenta-se algumas poucas micelas e um número expressivo de monômeros de tensoativos dispersos. Diz-se que na 1°CMC , ocorre uma igualdade em concentração de moléculas dispersas e agregados dessas. Vale salientar que os monômeros presentes nas micelas não estão presos, existe uma dinâmica entre moléculas presentes nestes agregados e aquelas que estão livres. Além disso, o tamanho e o número de surfactantes por micela é limitado.

Após esta 1°CMC , em uma determinada concentração, que varia a depender de vários fatores, especialmente da natureza do surfactante, um novo limite surge. As micelas esféricas passam a ficar cada vez mais “cheias”, atingindo um número de moléculas limite dentro dessas estruturas e passam, em alguns casos, a se deformar, formando configurações semelhantes a glóbulos, daí chamadas de micelas globulares. Para além desse limite, com um acréscimo muito acentuado na concentração de tensoativo em solução temos o surgimento de um novo formato, são as chamadas micelas esferocilíndricas. Tal como as micelas esféricas, essas micelas têm sua presença acentuada após um novo pequeno intervalo de concentração, visto muitas vezes como simplesmente um ponto, esta é denominada de segunda concentração micelar crítica, ou 2°CMC . Podemos ver esses formatos na figura 1.5.

Figura 1.5: Micelas (a) esféricas; (b) globulares e (c) esferocilíndricas.



Fonte: Nargarajan, 1991.

Na próxima sessão, uma análise mais cuidadosa referente ao processo de micelização, isto é, de formação das micelas será melhor tratado, bem como suas respectivas transformações.

1.5 Termodinâmica de micelização

A termodinâmica molecular descreve e prevê o comportamento de um sistema através de algumas condições microscópicas. Na termodinâmica de micelização esse estudo é realizado para melhor compreensão da formação micelar em soluções, geralmente pelo cálculo da energia livre de Gibbs mínima, correspondendo ao estado de maior estabilidade. Propõe calcular também os tamanhos das micelas, a quantidade de surfactantes em cada micela e as possíveis geometrias, especialmente as mais comuns: esféricas e esferocilíndrica [10] [11].

O processo de micelização é visto como um processo de auto organização, isto é, uma organização espontânea das substâncias sobre condições e proporções apropriadas. Considera-se como um processo reversível e representa um ponto de equilíbrio termodinâmico. As propriedades termodinâmicas e de transporte das soluções de surfactantes são afetadas pelo tamanho e formato das micelas [13]. E então, a micelização passa a ser um fenômeno de interesse acadêmico e industrial, por isso é tão urgente a compreensão do seu processo de formação, bem como suas possíveis alterações.

A abordagem termodinâmica de micelização, isto é, de formação das micelas, foi idealizado e produzido pela primeira vez por Tanford em 1974 [11]. Neste trabalho Tanford analisa a adequação do equilíbrio termodinâmico de Gibbs para descrição da auto organização dos monômeros de surfactantes, estimando separadamente as contribuições para esse fenômeno. Calcula-se o estado de equilíbrio por imposição de estequiometria dos potenciais

químicos de todas as espécies envolvidas. Implicando que a soma das energias livres de Gibbs dos reagentes (monômeros de surfactantes dispersos) deve ser igual a soma das energias livres de Gibbs do produto (micelas).

Posteriormente, outros pesquisadores trabalharam nessa área. Puvvada e Blankstein sugeriram um modelo molecular para prever as configurações dos sistemas micelares. Também calculou meticulosamente a magnitude e dependência dos fatores físicos relacionados com a micelização e formou uma nova e mais complexa abordagem preditiva desse tipo de sistema [14].

Um ano depois Nagarajan e Ruckenstein desenvolve a termodinâmica molecular para descrever a auto organização das moléculas anfifílicas. A descrição é feita para micelas pequenas e monodispersas, e para além disso eles tratam da transição entre as geometrias possíveis nas configurações micelares [15].

Kuni *et. al.* trabalham minuciosamente as relações entre as concentrações dos monômeros anfifílicos e as possíveis configurações. Foram os primeiros a estudar uma região mais complexa dos sistemas micelares, tratando sistematicamente a segunda concentração micelar crítica, que até então era apenas conhecida e citada, e foi além dessa, prevendo o que poderia ocorrer acima desta segunda concentração crítica [16].

Também existem outros que analisaram o desenvolvimento em determinadas propriedades em relação a diferenças nas micelas, como por exemplo, as transições no formato alteram significativamente a viscosidade da solução [17], enquanto o tamanho das micelas alteram a solubilidade da solução [18].

De modo geral, o tratamento termodinâmico da auto montagem dos surfactantes em meio aquoso é desenvolvido para obter uma predição do comportamento de agregação destes, analisando suas estruturas moleculares e as condições nas quais a solução se encontra. O tratamento, assim, é uma combinação de princípios da termodinâmica geral de auto organização com modelos moleculares detalhados, considerando combinações variadas de energia livre.

Este tipo de modelo é utilizado para prever o comportamento de agregação dos monômeros de tensoativos gerando agregados estreitos, pequenos, esféricos ou globulares; as transições de pequenas esferas para um formato maior, polidisperso, esfero-cilíndrico; a solubilização de moléculas hidrofóbicas e a dependência da temperatura na micelização das moléculas anfifílicas.

Para o desenvolvimento de um modelo molecular para a energia de agregação, considera-se algumas contribuições: (i) a transferência da cauda dos monômeros de

surfactantes da água para o núcleo hidrofóbico do agregado (micela); (ii) a conformação da energia livre da cauda dentro do agregado devido a restrição local pelas cabeças que se encontram na superfície; (iii) a energia livre de formação dos agregados na água; (iv) as interações entre as cabeças dos surfactantes na superfície micelar [15].

Este tratamento termodinâmico desenvolvido é estritamente predictivo, no sentido que é uma informação extraída do comportamento de agregação dos tensoativos. Apenas os parâmetros que são constantes moleculares podem ser determinados a partir do conhecimento básico das estruturas moleculares.

1.5.1 Variação do Tamanho das Micelas e CMC

Uma solução aquosa de surfactante é constituída de água, moléculas de surfactantes isolados e dispersos (monômeros) e ainda, agregados desses monômeros. É comum descrever cada tamanho e formato dos agregados como componentes químicos distintos, e a solução total como uma solução de multicomponentes. Como vimos, é comum chamar estes agregados formados por surfactantes de micelas. As interações entre essas “espécies” do soluto são desconsideradas, contudo as interações entre esses componentes e a água devem ser levadas em conta.

A energia livre de Gibbs da solução deve ser mínima no equilíbrio e assim para a concentração total de surfactante, temos:

$$\mu_g + kT \ln(X_g) = g[\mu_1^0 + kT \ln(X_1)] \quad (21)$$

Denominou-se μ_g como o potencial químico do agregado contendo uma quantidade g de moléculas de surfactantes e X_g , é a fração molar parcial dos agregados em solução.

A expressão para a distribuição dos tamanhos possíveis dos agregados em solução é dado por:

$$x_g = x_1^g \exp\left(\frac{-\mu_g^0 + g\mu_1^0}{kT}\right) = x_1^g \exp\left(\frac{-g\Delta\mu_g^0}{kT}\right) \quad (22)$$

No qual $\Delta\mu_g^0$ é a diferença do potencial química entre a molécula de surfactante presente no agregado de tamanho g e uma molécula de surfactante individual disperso em água.

A distribuição de tamanhos pode ser dada como a média das quantidades destes agregados:

$$g_n = \frac{\sum g X_g}{\sum X_g} \quad (23)$$

$$g_w = \frac{\sum g^2 X_g}{\sum g X_g} \quad (24)$$

Nos quais g_n e g_w é o número e peso médio da quantidade de agregados. A concentração micelar crítica (CMC) X_{CMC} pode ser, então, obtida a partir das funções X_1 , $\sum g X_g$ e $\sum g^2 X_g$ em relação a concentração total X de tensoativos em solução:

$$X = X_1 + \sum g X_g \quad (25)$$

Na prática, a CMC é reconhecida quando a concentração de moléculas de surfactantes dispersas for igual a de agregados:

$$X_1 = \sum g X_g = X_{CMC} \quad (26)$$

É possível reescrever a expressão para a energia livre de Gibbs considerando X_1 da mesma ordem de magnitude de X_g :

$$\frac{\mu_0}{g} = \mu_1^0 + kT \ln x_1 \quad (27)$$

Essa afirmação implica que os agregados constituem em uma pseudofase em equilíbrio com os monômeros de tensoativos livres. A energia livre de Gibbs desta pseudofase depende do tamanho g das micelas, como é esperado de sistemas tão pequenos quanto os agregados formados por surfactantes.

Quando essas micelas forem globulares, usualmente a variação no tamanho entre elas é pequena. Para estas condições, é possível identificar dois limites bem definidos, para o número de agregação médio e a CMC.

Um dos limites é dado pela concentração crítica teórica correspondente a um ponto de inflexão em função da distribuição de tamanho. O ponto crítico é dado por:

$$\frac{dX_g}{dg} = \frac{d^2 X_g}{dg^2} = 0 \quad (28)$$

Esta é satisfeita para o número de agregação crítica. E este número pode ser dado por:

$$\frac{d^2}{dg^2} \left[\frac{g \Delta_g^0}{kT} \right] = 0 \quad (29)$$

Com $g = g_{crit}$ o número de agregação médio.

O segundo limite bem definido para a CMC e o número de agregação médio é dado pela descrição de pseudofase dos agregados. Desde que as micelas sejam vistas como uma fase diferente, a energia livre por molécula desta fase deve ser mínima no equilíbrio. Portanto, o número de agregação micelar em equilíbrio, g_{opt} , é obtido pela condição:

$$\frac{d}{dg} \left[\frac{\Delta\mu_g^0}{kT} \right] = 0 \quad (30)$$

Com $g = g_{opt}$. Combinando as expressões, é possível obter a concentrações micelar:

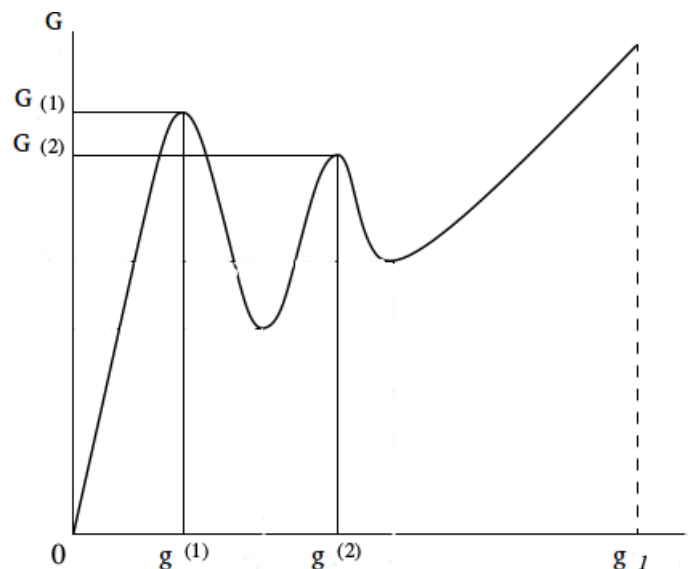
$$\ln X_{opt} = \frac{\Delta_g^0}{kT} = \frac{d}{dg} = \frac{d}{dg} \left[\frac{g\Delta\mu_g^0}{kT} \right] \quad (31)$$

1.5.2 Transição de Esfera para Esferocilíndrica

A habilidade das moléculas de surfactantes de formar agregados, isto é, micelizar, é responsável pelo interesse do estudo desse composto pois resulta em diversas aplicações. Para tanto, existem algumas aproximações para o arranjo da teoria de micelização. Na 1° CMC diz-se que o número de micelas é igual a quantidade de monômeros dispersos, nesse caso apresenta-se o primeiro pico de energia, $G(1)$. Excedendo esse valor a energia retorna a diminuir, contudo se aumentamos demais a concentração de surfactantes a energia retorna a crescer.

A formação das micelas cilíndricas ocorre ao ultrapassar uma segunda barreira de energia de formação de agregados, $G(2)$. Este processo se torna nitidamente notável quando a concentração de surfactante excede um valor que é conhecido como 2° concentração micelar crítica, 2° CMC [16].

Figura 16: Energia de um sistema constituído por surfactantes em função da quantidade.



Fonte: Kuni, 2014.

Acima da CMC, já vimos que ocorre um aumento do número de moléculas de tensoativos nas micelas esféricas. E espera-se, obviamente, que as micelas esferocilíndricas tenham um número de agregação muito maior. Essa mudança é conhecida como

transformação polimorfa [16].

Faz-se necessário observar que para micelas esféricas ou globulares, os tamanhos não variam muito entre si. Contudo, um comportamento diferente ocorre quando as micelas crescem e as esferocilíndricas são formadas. Estes agregados possuem uma região cilíndrica central e duas esféricas nas extremidades[15].

O potencial químico padrão de um agregado esferocilíndrico de tamanho g contendo g_{ca} moléculas nas extremidades e $g_c = g - g_{ca}$ moléculas na região central cilíndrica, é dado como:

$$\mu_g^0 = (g - g_{cap})\mu_{cil} + g_{cap}\mu_{cap}^0 \quad (32)$$

Usando a relação que vimos anteriormente é possível escrever:

$$X_g = \left[X_1 \exp\left(-\frac{\Delta\mu_{cil}^0}{kT}\right) \right]^g \exp\left[-g_{cap}\left(\frac{\Delta\mu_{cap}^0 - \Delta\mu_{cil}^0}{kT}\right)\right] \quad (33)$$

No qual $\Delta\mu_{cap}^0$ e $\Delta\mu_{cil}^0$ é a diferença entre os potenciais químicos entre as moléculas que encontram-se na região das extremidades e na região cilíndrica em relação aos monômeros dispersos. Denomina-se ainda:

$$Y = \left[x_1 \exp\left(-\frac{\Delta\mu_{cil}^0}{kT}\right) \right] \quad (34)$$

$$K = \exp\left[g_{cap}\left(\frac{\Delta\mu_{cap}^0 - \Delta\mu_{cil}^0}{kT}\right)\right] \quad (35)$$

E assim, a expressão da distribuição do tamanho das micelas esferocilíndricas é apresentada como:

$$X_g = (1/K)Y^g \quad (36)$$

Pode-se entender K como a “vantagem” da energia livre das moléculas presentes na porção cilíndrica da micela comparado com as regiões esféricas das extremidades. Enquanto o parâmetro Y indica a possibilidade de ocorrer agregados esferocilíndricos em uma dada concentração de monômeros de tensoativos dispersos. E então podemos obter o número de agregação médio para esse formato:

$$g_n = g_{cap} + \left(\frac{Y}{1-Y}\right) \quad (37)$$

$$g_w = g_{cap} + \left(\frac{Y}{1-Y}\right) \left[1 + \frac{1}{Y + g_{cap}(1-Y)}\right] \quad (38)$$

A concentração total de surfactante presente no estado agregado nesse formato pode

ser dado analiticamente como:

$$\sum gX_g = \frac{1}{K} \left(\frac{g_{cap} Y_{cap}^g}{1-Y} \right) \left[1 + \frac{Y}{g_{cap}(1-Y)} \right] \quad (39)$$

Quando Y se aproxima de 1 as equações acima mostram que os agregados formados são muito longos, isto é, a região cilíndrica possui muitas moléculas de surfactantes. E então teremos:

$$\sum gX_g = \frac{1}{K} \left(\frac{1}{1-Y} \right)^2 = X - X_1 \quad (40)$$

$$g_n = g_{cap} + \left(\frac{1}{1-Y} \right) = g_{cap} + [K(X - X_1)]^{\frac{1}{2}} \quad (41)$$

$$g_w = g_{cap} + 2 \left(\frac{Y}{1-Y} \right) = g_{cap} + 2[K(x - x_1)]^{\frac{1}{2}} \quad (42)$$

Da última expressão podemos notar que os tamanhos dos agregados são bem diversos, como havíamos citado no início, para o caso do formato de micelas esferocilíndricas. Para sistemas que formam micelas esferocilíndricas, a 2° CMC pode ser calculada quando Y tende a unidade, sendo assim:

$$X_1 = X_{2CMC} = \exp \left(\frac{\Delta \mu_{cil}^0}{kT} \right) \quad (43)$$

1.5.3 Determinação das Propriedades em Equilíbrio

Existem vários aspectos que podem caracterizar e estimar as propriedades dos surfactantes em equilíbrio, tais como a CMC e o número de agregação médio. Nesse estudo utiliza-se uma aproximação para o caso de dispersões muito pequenas, como são os casos propostos aqui. Aproxima-se o total da distribuição de tamanhos por um tamanho único que é correspondente ao maior possível, sendo assim considerando a cauda, no caso de alongamento máximo, como raio, para as micelas esféricas, ou ainda:

$$\sum X_g = X_g(\text{maximo}) \quad (1.44)$$

Logicamente, essa aproximação não poderá ser realizada para os agregados esferocilíndricos, visto que como foi apresentado, os tamanhos existentes nesse formato são amplos. Nesse caso é necessário realizar todo o cálculo e faz-se preciso conhecer pelo menos $\Delta \mu_{cap}^0$, g_{cap}^0 e $\Delta \mu_{cil}^0$.

1.6 Características Geométricas das Micelas

Já sabemos que a região interna hidrofóbica dos agregados formados por surfactantes em solução aquosa é constituído pelas caudas. E ainda, independentemente do formato da micela, em nenhum ponto pode, tendo como referência a região central, ir além de l_s (comprimento da cauda do surfactante).

Já para as micelas esferocilíndricas, as regiões cilíndrica e as extremidades esféricas possuem diferentes diâmetros, os valores só poderão ser determinados pela energia livre quando for minimizada.

Observem ainda que, quando os agregados não podem mais ser empacotados em esferas, pois o número de agregação exige um raio maior que l_s e se, concomitantemente, as micelas esferocilíndricas ainda não são favorecidas para formação, a energia ainda não ultrapassou a segunda barreira mas está próxima, então pequenos agregados globulares começam a se formar.

1.6.1 Micelas Esféricas

Micelas pequenas são consideradas esféricas com raio R_s , menor ou igual a l_s . Com g moléculas de surfactantes podemos obter esferas de volume V_g , e área total A_g , tal que:

$$V_g = \frac{4\pi R_s^3}{3} = gv_s \quad (45)$$

$$A_g = 4\pi R_s^2 = ga_s \quad (46)$$

No qual v_s e a_s é o volume da cauda e a área de um único surfactante, respectivamente. Uma área diferente, dita como área por molécula, é a_δ , onde δ é a distância do centro hidrofóbico até um ponto qualquer, podendo ser interno ao agregado ou ir além deste, e assim:

$$A_{g\delta} = 4\pi(R_s + \delta) = ga_\delta \quad (47)$$

Uma razão geométrica que é muito utilizada em aglomerados é o P , que caracteriza o empacotamento molecular médio e é dado por:

$$P = \frac{V_g}{A_g R_s} = \frac{v_s}{a_s R_s} \quad (48)$$

Este parâmetro afeta a energia livre de deformação das caudas dos surfactantes na região central. Para o caso de agregados esféricos já foi verificado que $P = 1/3$.

1.6.2 Micelas Globulares

Após alcançar o número limite de monômeros de tensoativos em uma micela, ao adicionar mais moléculas o sistema inicia uma mudança no formato micelar, os agregados, então passam a ser globulares, onde o semi eixo menor deve ser igual a l_s e o semi eixo maior

será denotado por b [15]. A excentricidade dos glóbulos formados será apresentado por:

$$E = [1 - (R_s/b)^2]^{1/2} \quad (49)$$

O volume do centro hidrofóbico será:

$$V_g = \frac{4\pi R_s b}{3} = gv_s \quad (50)$$

E a área superficial:

$$A_g = 2\pi R_s^2 \left[1 + \frac{\text{sen}^{-1}(E)}{E(1 - E^2)^{1/2}} \right] = ga_s \quad (51)$$

Neste caso, o parâmetro P, calculado como na equação 1.48, será maior que 1/3.

1.6.3 Micelas Esferocilíndricas

Como já foi descrito, ao aumentarmos a quantidade de monômeros em solução aquosa após a 1° CMC, o nível da energia livre volta a aumentar, e ao ultrapassar uma segunda barreira, as micelas tornam-se esferocilíndricas, isto é, com uma região cilíndrica central e extremidades esféricas [15]. A seguir descreve-se cada parte dessa estrutura:

(i) Região cilíndrica

O raio dessa região é dado por R_c , assim podemos representar o volume e a área superficial como segue:

$$V_g = \pi R_c^2 L = gv_s \quad (52)$$

$$A_g = 2\pi R_c L = ga_s \quad (53)$$

O parâmetro P, equação 1.48, nesse caso é 1/2 [20].

(ii) Região esférica (extremidades)

Nestes extremos os raios R_s podem diferenciar de R_c . Aqui, o volume e a área dessa região é dada por:

$$V_g = \left[\frac{8\pi R_s^3}{3} - \frac{2^2}{3}(3R_s - H) \right] = gv_s \quad (54)$$

$$A_g = [8\pi R_s^2 - 4\pi R_s H] = ga_s \quad (55)$$

Considera-se a seguinte expressão para o parâmetro H:

$$H = R_s [1 - [1 - (R_c/R_s)^2]^{1/2}] \quad (56)$$

O fator P será maior que 1/3.

1.7 Energia Livre de Micelização

Já vimos que é possível escrever a distribuição de agregados por tamanho, e pode ser dado como:

$$x_g = x_1^g \exp\left(-\frac{g\Delta\mu_g^0}{kT}\right) \quad (57)$$

O fator $\Delta\mu_g^0$ é a soma de várias contribuições de energia livre do sistema analisado.

$$\Delta\mu_g^0 = (\Delta\mu_g^0)_{tr} + (\Delta\mu_g^0)_{def} + (\Delta\mu_g^0)_{int} + (\Delta\mu_g^0)_{dip} + (\Delta\mu_g^0)_{ion} + (\Delta\mu_g^0)_{ste} \quad (58)$$

A variação apresentada é referente a diferença do potencial químico padrão entre a molécula apresentada em um agregado e uma molécula de surfactante dispersa. Cada termo representa uma variação de potencial relacionado a alguma região ou atividade de um tensoativo.

Tabela 2: variações de potenciais químicos relacionado ao processo de micelização.

$(\Delta\mu_g^0)_{tr}$	Energia livre da transferência da cauda do surfactante
$(\Delta\mu_g^0)_{def}$	Energia livre da deformação da cauda do surfactante
$(\Delta\mu_g^0)_{int}$	Energia livre da interface água-agregado
$(\Delta\mu_g^0)_{dip}$	Energia livre da interação de dipolo
$(\Delta\mu_g^0)_{ion}$	Energia livre da interação iônica
$(\Delta\mu_g^0)_{ste}$	Energia livre da interação estérica

Nem todos os tipos de surfactantes possuem essas variações de potencial químico, visto que, dependendo da sua classificação alguns fenômenos podem ou não ocorrer. Por exemplo, a variação referente ao dipolo refere-se aos surfactantes do tipo não-iônico, enquanto que o termo iônico é para tensoativos iônicos (aniônicos ou catiônicos) [15].

1.7.1 Energia livre da transferência da cauda do surfactante

Quanto os surfactantes iniciam o processo de auto-montagem, resultando em formação de micelas, existe uma transferência do local em que se encontra a cauda deste, translatando da água para um meio hidrofóbico, onde entra em contato com as caudas das demais moléculas de surfactantes presentes no agregado. A contribuição de energia livre devido a essa translação é estimada considerando que a região central de uma micela se comporta como um líquido hidrofóbico.

A energia livre de transferência da cauda pode ser obtida através de uma estimativa experimental da solubilidade de hidrocarbonetos em água, visto que as caudas são formadas por essas moléculas orgânicas. Utilizando dados de solubilidade de hidrocarbonetos variando de metano até octano em função da temperatura, com pressão atmosférica constante, a energia livre foi calculada entre os estados aquoso e gasoso [21] [22]. E através de algumas análises, foi possível obter a variação de potencial químico relacionado a translação das caudas em

função da temperatura para o grupo metileno:

$$(\Delta\mu_g^0)_{tr}/kT = 5,85\ln T + 896/T - 36,15 - 0,0056T \quad (59)$$

Agora, para o grupo metil em uma cadeia alifática teremos:

$$(\Delta\mu_g^0)_{tr}/kT = 3,38\ln T + 4064/T - 44,13 - 0,02595T \quad (60)$$

1.7.2 Energia livre da deformação da cauda do surfactante

A cauda de uma molécula de tensoativo que está dispersa em uma solução possui um comportamento diferente daquele que está localizado em uma micela. Isto ocorre principalmente porque, neste segundo caso, a cauda encontra-se condicionada numa determinada região, o centro da micela. Essa restrição está sujeita a diferença da energia livre interfacial entre o agregado e a água, e ainda há uma tendência em manter-se uma densidade uniforme em um líquido de hidrocarbonetos, tal como a região central micelar. Assim, a energia livre da deformação da cauda é dependente do comprimento da mesma, e considera-se para este modelo, uma independência do formato [15] [23]. E a expressão para esse tipo de potencial químico é dado por:

$$(\Delta\mu_g^0)_{def} = -0,50 + 0,24n_c \quad (61)$$

Definida de acordo satisfatório com dados experimentais relacionados a 1°C_{MC}. Em alguns trabalhos na literatura científica é possível encontrar algumas expressões diferentes, seja por uma mudança de procedimento computacional [24] [25], ou seja por um modelo configuracional diferente, como o tratamento dos surfactantes em uma micela como uma rede [26] [27], ou então usando algumas outras características, como uma rotação [28] [29], e ainda uma integração dessas variações de modelos para melhor explicar a micelização e suas transformações [14]. Então, observa-se que para o termo de potencial químico referente a deformação ainda faz-se necessário uma aproximação analítica mais razoável.

Assim, utilizando-se da teoria que seria mais completa para tal caso, a representação em rede das caudas de uma molécula é utilizada [15] [14]. Define-se uma expressão da extensão local, dependente da variação do comprimento em relação ao número de segmentos, e relaciona-se com a deformação local da energia livre de um meio isotrópico [19] [30]. Com essas contribuições calcula-se a função densidade de distribuição da cauda de uma molécula. Observe que desta forma é necessário analisar as variações de comprimento e energia que será alterada a depender do formato do agregado [19] [15]. Nota-se também que há uma dependência da variação de energia com o número de moléculas por agregado, g , sendo assim mais uma dependência com o formato micelar. E por fim, obtemos expressões

diferentes para cada formato de micela, considerando um agregado esférico teremos:

$$\frac{(\Delta\mu_g^0)_{def}}{kT} = \frac{9P\pi^2 R_c^2}{80NL^2} \quad (62)$$

Esta relação também pode ser utilizada para micelas globulares e para as regiões esféricas das extremidades das micelas esferocilíndricas. E a relação para a região cilíndrica dos agregados esferocilíndricos é dado por:

$$\frac{(\Delta\mu_g^0)_{def}}{kT} = \frac{10P\pi^2 R_c^2}{80NL^2} \quad (63)$$

1.7.3 Energia livre da interface água-agregado

Com o processo de micelização, surge uma interface entre o agregado e o meio, neste caso a água. A energia livre associada a formação desta interface é dado pelo produto da área deste pela tensão superficial macroscópica [31] [32] [33].

$$(\Delta\mu_m^0)_{int}/kT = (\sigma_{agg}/kT)(a - a_0) \quad (64)$$

Aqui σ_{agg} representa a tensão interfacial entre o agregado e o meio, a água, a é a área superficial da região da cauda por molécula e a_0 é a área superficial por molécula da cabeça do surfactante, a região polar.

A tensão superficial dos agregados em água é equivalente a tensão interfacial entre os hidrocarbonetos e a água, representado por σ_{sw} . Essa grandeza pode ser calculada pela tensão superficial da cauda de um tensoativo, σ_s e a tensão superficial da água, σ_w , como segue:

$$\sigma_{sw} = \sigma_s + \sigma_w - 2\psi(\sigma_s\sigma_w)^{1/2} \quad (65)$$

No qual ψ é uma constante de valor 0,55 [34] [35]. Para calcular a tensão superficial da cauda foi constatado que há uma independência com o comprimento da mesma, contudo há uma relação direta com a temperatura. Utilizando dados experimentais na temperatura de 20°C foi obtido as relações para ambas as tensões [34] [36].

$$\sigma_s = 35,0 - 325M^{-2}/3 - 0,098(T - 298) \quad (66)$$

Sendo M a massa molecular da cadeia de hidrocarbonetos que formam a cauda do surfactante e T a temperatura em Kelvin. Para a água teremos:

$$\sigma_w = 72,0 - 0,16(T - 298) \quad (67)$$

1.7.4 Energia livre da interação de dipolo

Se o grupo polar do surfactante o caracteriza como um não-iônico, então a polaridade

está associada a formação de um dipolo permanente de magnitude apreciável. Observe que os dipolos do surfactantes formando as micelas estão próximos e assim ocorre uma interação de contribuição importante para o processo de micelização. Observa-se que neste caso, as interações de dipolo-dipolo são repulsivas. Assim, quanto maior essa repulsão maior será a CMC do surfactante. Um importante fator a ser computado é a distância de separação das cargas dos dipolos [32] [15]. Assim para as micelas esféricas a variação do potencial químico relacionado a interação estérica é dado por:

$$\frac{(\Delta\mu_g^0)_{dip}}{kT} = \frac{2\pi e^2 R_s}{\epsilon a} \ln \left[1 + \frac{d}{d + R_s} \right] \quad (68)$$

No qual e é a carga eletrônica, ϵ é a constante dielétrica do solvente e R_s é o raio da micela esférica. Essa relação também serve para micelas globulares e a região extrema dos agregados esferocilíndricos. Para a região cilíndrica teremos:

$$\frac{(\Delta\mu_g^0)_{dip}}{kT} = \frac{2\pi e^2 R_c}{\epsilon a} \ln \left[1 + \frac{d}{R_c} \right] \quad (69)$$

Neste caso o R_c refere-se ao raio da região cilíndrica. A constante dielétrica utilizada é para a água pura, visto que esse é o meio o qual os surfactantes se encontram.

1.7.5 Energia livre da interação iônica

Somente há interações iônicas nas micelas se, e somente se, os surfactantes forem classificados como iônicos, sendo a cabeça uma região carregada. Devido ao grande número de fatores relacionado a esta interação os modelos teóricos computacionais são de extrema complicação. Utiliza-se uma solução analítica aproximada da equação de Poisson-Boltzmann, resultando na energia de interação iônica. Também considera-se que, em solução aquosa, as moléculas de surfactantes são completamente dissociadas [37], sendo assim temos:

$$\frac{(\Delta\mu_g^0)_{ion}}{kT} = 2 \left[\ln \left(\frac{s/2 + (1 + (s/2)^2)^{1/2}}{s} \right) - \left(\frac{2}{s} \right) \left[(1 + (s/2)^2)^{1/2} - 1 \right] - \left(\frac{2C}{\kappa s} \right) \ln \left[\left(\frac{1/2 + (1/2)(1 + (s/2)^2)^{1/2}}{s} \right) \right] \right] \quad (70)$$

No qual temos as seguintes relações:

$$s = \frac{4\pi e^2}{\epsilon \kappa a_\delta kT} \quad (71)$$

C é um fator de curvatura que modifica a depender do formato micelar:

$$C = \frac{2}{R_s + \delta}, \frac{2}{R_{eq} + \delta}, \frac{1}{R_c + \delta} \quad (72)$$

Acima apresenta-se a expressão de C para micelas esféricas/extremidades esféricas, globulares e cilíndricas, respectivamente. Utiliza-se também a definição de comprimento de

Debye, representado por κ , que dependerá do número de contra-íons em solução por volume:

$$\kappa = \left[\frac{8\pi n_0 e^2}{\epsilon k T} \right]^{1/2} \quad (73)$$

$$n_0 = \frac{(C_1 + C_{add}) N_{Av}}{10^3} \quad (74)$$

No qual C_1 é a concentração molar de moléculas dispersas e C_{add} é a concentração molar de sal adicionada na solução de surfactante e N_{Av} é o número de Avogadro.

1.8 Apresentação Geral do Trabalho

No presente trabalho foi realizado um estudo referente a algumas propriedades físicas de alguns materiais de interesse nanotecnológico, os surfactantes. Amplamente utilizado nas sínteses de nanopartículas metálicas, este é responsável pela estabilização e controle morfológico, conseqüentemente, na homogeneidade das nanopartículas produzidas. Devido a estas funções, viu-se necessário um estudo mais profundo desse tipo de composto orgânico, especialmente, referente as suas concentrações micelares críticas. Assim, tentamos reproduzir novos dados da CMC para surfactantes utilizados neste processo.

No próximo capítulo apresentarei a metodologia selecionada para a realização do presente trabalho. Iniciarei com breves históricos, esclarecerei alguns conceitos e comportamento, bem como a teoria sobre os experimentos utilizados para a caracterização das propriedades físicas do material posto em discussão, os surfactantes.

No terceiro capítulo apresentarei mais especificamente o grupo de amostras que estive trabalhando ao longo da minha formação do mestrado. Irei destrinchar a parte experimental, descrevendo o aparato, as respectivas calibrações e especificações de cada método experimental utilizado. E apresentarei os dados de calibração e obtenção de características básicas numéricas dos experimentos.

Durante o quarto capítulo desta dissertação apresentarei todos os dados obtidos por cada método dos experimentos em que as amostras foram analisadas. Farei uma discussão dos resultados obtidos, mostrando, avaliando e discutindo todos os resultados obtidos, explorando as razões dos mesmos e associando as teorias apresentadas durante os capítulos 1 e 2.

2 METODOLOGIA

2.1 Lente Térmica

O modelo de lente térmica parte da incidência de um feixe de alta intensidade, tal como um laser de perfil gaussiano, em um meio pouco absorvedor. Um aquecimento na região iluminada é resultante da energia do feixe, visto que a intensidade será bem maior no centro, cria-se uma variação de temperatura radial, produzindo uma alteração no índice de refração em função do aquecimento, e por consequência o caminho óptico percorrido pelo laser é alterado. Esse processo faz com que a região que recebe o feixe atue como uma lente. Daí a nomenclatura do modelo, pois temos uma lente formada por um processo de aquecimento, lente térmica.

Essa alteração dependerá das propriedades térmicas e ópticas do material analisado, tais como coeficiente de absorção óptica, difusividade térmica e condutividade. A formação dessa “lente” ocorre num intervalo de milissegundos, tempo onde ocorre também o equilíbrio térmico. Na maioria dos líquidos, a temperatura altera o índice de refração devido a um decréscimo da densidade na região em que o feixe se propaga [38] [39]. Para este caso, teríamos uma variação do índice de refração com a temperatura sendo negativa, resultando em um feixe divergente.

Este efeito foi descoberto em 1965 por Gordon et al, no qual observaram que a incidência de um laser de He:Ne provocava um aquecimento que alterava o diâmetro do feixe ao sair da amostra [40]. Posteriormente, os aparatos experimentais foram se desenvolvendo, utilizando desde um único laser [41] até dois lasers descasados [42] [43].

2.1.1 Laser

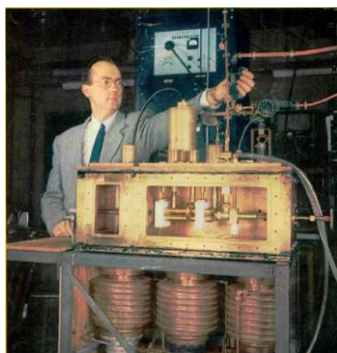
Laser é um acrônimo, do inglês, *light amplification by stimulated emission of radiation*, ou seja, em português seria: amplificação da luz por emissão estimulada de radiação, sendo um dispositivo fonte de radiação eletromagnética cuja emissão pode abranger toda a faixa do espectro. Possui características bem definidas: monocromático, colimado e coerente. É uma ferramenta para solução de diversos problemas, mas também, possui muitas aplicações técnicas.

A invenção do laser deu-se graças a várias contribuições, começando pelo conceito de quantização, em 1900, pelo físico Max Planck através da teoria do corpo negro; posteriormente a ideia de fóton como a menor quantidade de energia que pode ser transferida foi apresentada em 1905 por Einstein, o efeito fotoelétrico. Mas, foi em 1917, que o próprio Einstein publicou “Sobre a Teoria da Radiação” onde descreve o processo de emissão

estimulada, a base teórica do laser. Neste tipo de emissão os fótons estimulados possuem todos a mesma frequência, direção e fase dos fótons que os estimularam, deste processo resulta as características desse tipo de radiação. A partir daí forma-se um processo repetitivo de fótons estimulados e que estimulam, e essa realimentação pode ser obtida colocando o meio fonte dentro de uma região ressonante, e assim é obtido um efeito cascata cuja formação é o princípio de um laser.

No entanto essa ideia do laser foi por muito tempo apenas teórica. Apenas em 1953, os físicos, Charles Townes, J. Gordon e Zeigner Herbert produziram um amplificador de ondas, mesma ideia básica do laser, contudo referente a microondas, sendo este novo dispositivo batizado de *maser*, ver figura 2.1, pois ao invés de luz visível era outro tipo de onda trabalhada[44]. Gordon foi o primeiro a utilizar o termo *laser* para nomear o dispositivo com essas características, isso ocorreu em 1959 durante uma conferência onde descreve-se a importância e as futuras aplicações do laser [51].

Figura 2.1: Charles Townes e o aparato de produção de *laser*.



Fonte: Radio-Electronic Engineering magazine, 1955.

Figura 2.2: Theodore Maiman com o laser de rubi.



Fonte: Kathleen Maiman, 1962.

Só em 1960, na Califórnia, T. H. Maiman produziu o primeiro laser, podemos observar o inventor e sua invenção na foto 2.2, usando uma lâmpada espiral de alta potência para estimular a emissão em um cilindro de rubi coberto por prata [52]. Logo depois os dispositivos foram desenvolvidos por vários pesquisadores, como o laser de gás no fim do ano de 1960 [53] e o laser de estado sólido contínuo de rubi em 1961 [54].

Essa forma de radiação permitiu, devido suas características únicas, o estudo de linhas espectrais atômicos e moleculares com alta resolução e ainda, foi graças a esse advento que iniciou-se o campo de estudo na física chamado de óptica não linear, onde analisa-se a resposta não linear de vários meios em resposta a feixes de luz de alta intensidade.

Um laser é basicamente composto por três componentes: o meio ativo, a fonte de energia de bombeio e o ressonador óptico. Existem diferentes tipos de lasers que podem ser classificados de acordo com o meio ativador como: laser de estado sólido, laser líquido e laser a gás. Para cada tipo de laser pode existir uma operação de modo diferente, podendo ser contínuo ou pulsado.

Para um laser sólido, como utilizado neste trabalho, temos barras cilíndricas de vidro ou monocristais dopados que são bombeados opticamente para um estado excitado. Os mais comuns são:

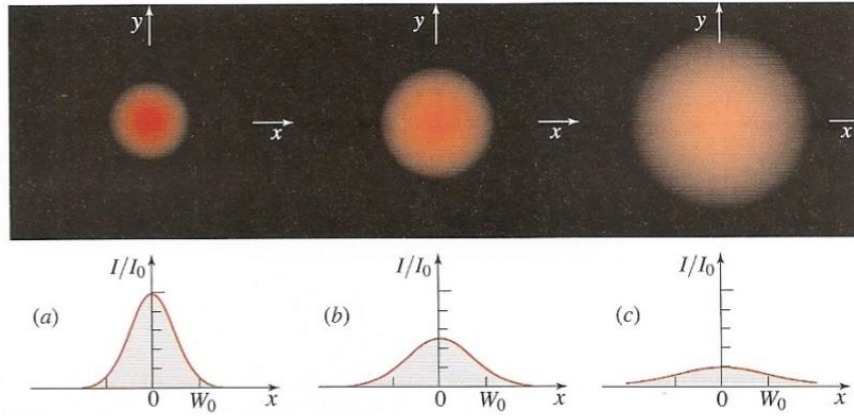
Tabela 3: Especificações dos lasers.

Tipos	Meio ativo	Cristal da matriz	Comprimento de onda (μm)
Rubi	Cr^{+++}	Al_2O_3	0,6943
Neodímio YAG	Nd^{+++}	$Y_3Al_5O_{12}$	1,06
		CaF_2, CaF_3	0,9 - 1,1
Titânio Safira	Ti^{+++}	Al_2O_3	0,6 - 1,1

O laser é descrito como um feixe gaussiano, isto porque a intensidade da luz é uma função das posições radial e axial, no qual possui um valor máximo no eixo z e quando o raio for zero, isto é, no centro da circunferência formada pelo feixe, e decresce lentamente com o crescimento, como podemos observar na figura 2.3.

Figura 2.3: Intensidade normalizada do feixe em função da distância radial e de diferentes distâncias axiais. (a)

$z = 0$; (b) $z = z_0$; (c) $z = 2z_0$



Fonte: Saleh, 2007 [48].

A intensidade óptica pode ser expressa pela equação 75.

$$I(\rho, z) = I_0 \left[\frac{W_0}{W(z)} \right]^2 \exp \left[-\frac{2\rho^2}{W^2(z)} \right] \quad (75)$$

No qual $I_0 = |A_0|^2$, onde A_0 é um parâmetro dado por $A_0 = A_1/iz_0$ com z_0 sendo o comprimento Rayleigh e W_0 largura da cintura do feixe gaussiano no ponto $z = 0$, dado por:

$$W_0 = \sqrt{\frac{\lambda z_0}{\pi}} \quad (76)$$

com λ sendo o comprimento de onda do feixe incidido, por fim, ρ representa o raio da circunferência formada pelo feixe laser, chamado também de cintura [55]. No eixo do feixe, isto é $\rho = 0$, a intensidade passa a ser escrita como:

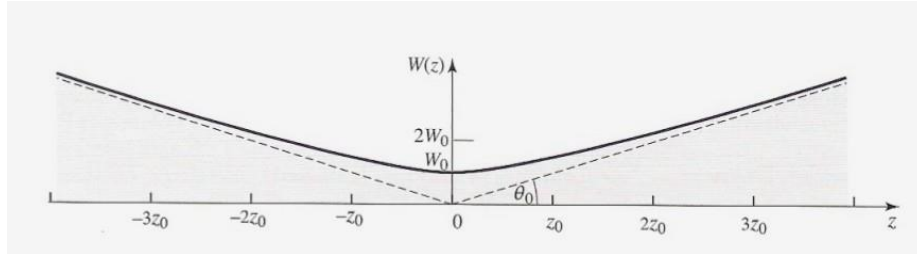
$$I(\rho, z) = I_0 \left[\frac{W_0}{W(z)} \right]^2 = \frac{I_0}{1 + (z/z_0)^2} \quad (77)$$

Cujo máximo valor de I ocorre em $z = 0$, sendo igual a I_0 , e decai lentamente com o aumento de z , chegando na metade do valor quando $z = \pm z_0$, conforme 77. Podemos obter também a relação entre a largura do feixe gaussiano e z :

$$W(z) = W_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2} \quad (78)$$

– Observe que W_0 é o valor mínimo, para $z = 0$. Denomina-se $W(z)$ a cintura do feixe, enquanto W_0 é a cintura radial [55] [56]. A largura do feixe aumenta em função de z , e assume $\sqrt{2}W_0$ em $z = \pm z_0$, como na figura 2.4.

Figura 2.4: Largura do feixe



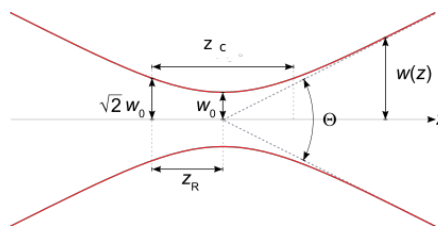
Fonte: Saleh, 2007 [48].

Mas já vimos a relação da cintura do feixe anteriormente, organizando a expressão e utilizando os parâmetros convenientemente temos:

$$\left(\frac{W(z)}{W_0}\right)^2 = 1 + \frac{z^2}{z_0^2} \quad (79)$$

No qual temos a expressão da fração que é relacionada a intensidade do feixe gaussiano, $I(z,0)$, escrita a partir das distâncias apresentadas em relação ao foco. Sendo z a distância o qual analisa-se e z_0 a distância Rayleigh [55] [56] [57]. A distância Rayleigh é definida como a distância do entre o foco até onde a secção transversal duplica ($R^2 = (2W_0)^2 = 2W_0^2$) [48]. O dobro da distância Rayleigh é chamada de distância confocal. Podemos visualizar melhor essa relação na figura 2.5.

Figura 2.5: Cintura de um feixe gaussiano.



Fonte: Autora, 2018.

Conseguimos então encontrar uma relação entre a intensidade normalizada a partir das distâncias características:

$$\frac{I}{I_0} = \left[1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right]^{-2} \quad (80)$$

E a partir do comprimento Rayleigh que torna-se possível calcular a cintura radial do feixe:

$$z_0 = \frac{\pi W_0^2}{\lambda} \quad (81)$$

Sendo λ o comprimento de onda do feixe laser [48].

2.1.2 Óptica Não Linear

O surgimento da óptica não linear só foi realmente possível após o advento do laser, isso porque só assim tornou-se possível alcançar campos elétricos da ordem dos interatômicos ($108V/cm$) e então possibilitando a análise do resultado de uma interação dessa magnitude [58] [59]. Para elucidar tal comportamento, seja um laser com potência de 100mW de pico, focalizado num diâmetro de $100\mu m$, produz no vácuo um campo elétrico da ordem de $107V/m$.

Em materiais incolores, quando a luz se propaga o campo eletromagnético oscilante exerce uma força sobre os elétrons do meio. Como os elétrons estão fortemente ligados ao núcleo, a maior resposta que teremos será daqueles que ocupam a camada de valência. Com fontes de luz ordinária o campo radiante é muito pequeno em relação ao interatômico produzindo apenas uma pequena perturbação. As cargas do sistema então se comportam como osciladores harmônicos e a polarização, \vec{P} , tem um comportamento linear em função da amplitude do campo elétrico, \vec{E} [60].

Já ao incidir uma luz de intensidade elevada, como é o caso do laser, as cargas começam a reagir a este campo e se comportam como osciladores não harmônicos, a polarização induzida não apresenta mais um comportamento linear em função do campo elétrico, \vec{E} , passando a ser expressa como uma série de potência:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi(\vec{E}) \vec{E} = \epsilon_0 (\chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E}^2 + \dots) \quad (82)$$

Observe que a susceptibilidade do material passa a ser uma grandeza tensorial dependente do campo elétrico que é incidido sobre o mesmo e também, depende da natureza estrutural dos átomos e moléculas que constituem o meio. Assim, ocorre algumas mudanças de propriedades da amostra que recebe essa luz intensa, que por sua vez afeta a propagação da onda que a causou.

Este tipo de desenvolvimento da expressão para a polarização só é válida para meios transparentes com presença de efeitos não lineares pequenos. Descreve-se que para materiais centrossimétricos, os termos de $\chi_{(2n)}$ são nulos e assim, o termo não linear mais importante é o de terceiro grau, $\chi^{(3)}$, que resulta em vários efeitos já conhecidos.

O termo de primeira ordem da susceptibilidade, $\chi^{(1)}$, é responsável pelos efeitos

naturais que observamos no dia a dia, presentes nos materiais que nos cerca em resposta a luz solar ou luz não natural, como as lâmpadas. Esses efeitos são resultantes das propriedades ópticas lineares do meio. O índice de refração linear, n_0 , e a absorção linear, α , estão relacionadas com as partes reais e imaginárias da susceptibilidade linear [61], como segue:

$$n_0 = \sqrt{1 + \text{Re}\chi^{(1)}} \quad (83)$$

$$\alpha = \frac{\omega}{n_0^2 c} \text{Im}\chi^{(1)} \quad (84)$$

Estas relações são válidas quando o campo eletromagnético incidente é muito menor do que as interações intermoleculares, como já apresentamos, sendo assim, fazendo parte da Óptica Linear. A saturação de um processo óptico linear é denominado como óptico não-linear e descrito por termos de mais alta ordem da susceptibilidade, que como já explicado, está principalmente, em materiais comuns, relacionado a susceptibilidade de terceira ordem [60]. Alguns dos efeitos apresentados devido a esse termo são: a absorção de dois fótons, o efeito Raman estimulado, o efeito Kerr, entre outros.

Faz-se necessário comentar que efeitos associados a susceptibilidade de mais alta ordem, isto é maior que 3, são mais difíceis de serem observados em sólidos e líquidos, pois necessitam de intensidades da campo tão altas que chegam próximas ao limite de rigidez dielétrica desses materiais, e portanto, formando processos mais complexos e de outras naturezas, como por exemplo, os plasmas [60].

2.1.3 Efeito Kerr

A mudança do índice de refração de um meio sob a influência de um campo eletromagnético de alta intensidade é provocada pela reorientação das moléculas ao longo deste campo incidente, devido a variação na densidade do meio pela eletrostricção (deformação do meio dielétrico sob a influência do campo elétrico, \vec{E}) ou como resultado de uma alteração local na temperatura do meio ocasionada pela absorção.

Como já foi descrito, uma luz intensa, como o laser, pode alterar as propriedades ópticas do material, mas não apenas isso. A luz assim induzirá também mudanças na sua própria propagação. Materiais que apresentam essa característica são responsabilizados pelo efeito Kerr.

Este efeito foi observado pela primeira em 1875 pelo físico escocês John Kerr e trata-se da alteração no índice de refração de um material em resposta da alta intensidade de um campo elétrico incidido sobre este e ainda, alterando a propagação dessa luz. Sendo assim, esse efeito só é perceptível para radiação de luz intensa, tais como aquelas oriundas de lasers.

O campo elétrico do laser provoca uma variação no índice de refração que age sobre a própria luz, e devido a dependência com a intensidade, efeitos ópticos não lineares de auto focalização são obtidos.

Podemos, simplificadamente, escrever a polarização do meio para este caso, seguindo todas as condições já analisadas, como a seguir:

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(3)}E^3 = \chi^{(1)}E + P_{NL} \quad (85)$$

A componente da polarização linear corresponde a um pequeno incremento na susceptibilidade $\Delta\chi$ com uma frequência ω :

$$\epsilon_0\Delta\chi = \frac{P_{NL}}{E(\omega)} = \frac{3}{4}\chi^{(3)}|E(\omega)|^2 = \frac{3}{2}\frac{\chi^{(3)}}{n\epsilon_0c}I \quad (86)$$

No qual I é a intensidade do campo elétrico inicial, aquele que está incidindo sobre o meio. Observa-se que o índice de refração pode ser obtido como:

$$n^2 = 1 + \chi \quad (87)$$

Isto resulta em um incremento no índice de refração tal como:

$$\Delta n = \frac{dn}{d\chi}\Delta\chi = \frac{\Delta\chi}{2n} \quad (88)$$

E substituindo pela expressão anterior, teremos:

$$\Delta n = \frac{3}{4}\frac{\chi^{(3)}}{n^2\epsilon_0c}I = n_2I \quad (89)$$

A grandeza n_2 é conhecida como índice de refração não linear. Daí podemos notar que a variação no índice de refração, n , é diretamente proporcional a intensidade. E portanto, o índice de refração total é uma função linear da intensidade, isto é:

$$n(I) = n_0 + n_2I \quad (90)$$

Na qual o índice não linear será dado pelo termo da expressão relacionada ao incremento:

$$n_2 = \frac{3}{4}\frac{\chi^{(3)}}{n^2\epsilon_0c} \quad (91)$$

O efeito Kerr óptico é portanto, um efeito auto induzido no qual a velocidade de fase da onda depende da própria intensidade da onda e da polarização, além de ser sensível ao comprimento de onda [48].

Como já citamos, esse efeito também causa uma alteração no próprio feixe, vamos elucidar como ocorre essa alteração. Seja um laser de perfil gaussiano que se propaga em um meio linear, se o índice de refração não linear deste meio for positivo, $n_2 > 0$, o feixe vai se

autofocalizar isso porque o aumento da intensidade causou um aumento no índice de refração total, n , provocando um atraso na propagação do centro em relação as bordas. Esse acréscimo no caminho óptico do centro resultará em um feixe transmitido com uma distorção de fase semelhante aquela causada por uma lente convergente. E assim, para um índice de refração não linear positivo dizemos que o feixe é convergido. Caso o $n_2 < 0$ ocorrerá o efeito oposto e portanto, o feixe transmitido diverge.

2.1.4 Automodulação de fase

Como vimos, um dos resultados do efeito Kerr é a formação de uma auto indução na fase da onda do laser transmitido por um meio que apresenta não linearidade no índice de refração. A diferença pode ser dada por:

$$\Delta\phi = 2\pi n_2 \frac{L}{\lambda_0 A} P \quad (92)$$

Com L sendo a distância que o feixe se propaga dentro da amostra cuja a não linearidade será analisada, P é a potência do laser que chega nesta e A é a seção reta do feixe (área circular). Associado a esta mudança na fase da onda que é incidida sobre o meio está o efeito de auto focalização.

Na óptica linear, as alterações na modulação da fase são causadas por lentes, podendo ser divergente ou convergente, neste caso temos uma variação induzida por um fator externo. Quando ocorre a automodulação é a própria luz que induzirá essa mudança na modulação de fase. E isso resulta numa contração ou ampliação no diâmetro do feixe que é conhecido como efeito de autofocalização da luz [59].

Esse efeito foi discutido pela primeira vez em ondas do tipo microondas pelo cientista Akar'yan [63]. Posteriormente, surgiram discussões relacionados a feixes ópticos [62]. Este efeito ocorre devido a variação no índice linear total do meio sobre o qual o feixe é incedido, e este, como vimos, varia com a intensidade (grande) do feixe de luz [60], pela relação:

$$n(I) = n_0 + n_2 I \quad (93)$$

Considera-se um feixe gaussiano propagando-se em um meio não linear com n se comportando como na expressão acima, segue que a relação:

$$\Delta n = n_2 I \quad (94)$$

representa a mudança no índice de refração induzida pelo campo elétrico da luz [60]. Se este Δn for positivo o feixe se autofocaliza, pois devido a variação radial da intensidade do feixe na amostra, faz com que na parte central n seja maior se comparado as bordas, que recebe uma intensidade de luz menor, e assim viaja com uma velocidade de fase mais lenta do que

nas bordas, acarretando uma distorção no feixe de saída. Para o caso de Δn negativo, o efeito será oposto, pois n diminui, e a amostra se comportará como uma lente divergente, defocalizando o feixe de luz.

Vimos que para que esse efeito ocorra a intensidade de luz deve ser muito alta, tal como a encontrada em um feixe de laser, sendo assim a potência de entrada deste deve atingir um valor dado por:

$$P_e = \frac{(1,22)^2 \pi \lambda_0^2}{32 n_0 n_2} \quad (95)$$

Essa relação serve para um feixe com perfil gaussiano, tal como um laser.

Assim, o meio agirá como uma lente, dependendo do sinal de Δn , sendo a distância focal efetiva dada por:

$$z_0 = \frac{\omega}{2} \sqrt{\frac{n_0}{n_2 I}} \quad (96)$$

Sendo o raio do feixe de entrada representado por ω .

Portanto, a autofocalização/defocalização está interligada com a variação no índice de refração total do meio e com a intensidade do campo elétrico da luz aplicada. Existem vários mecanismos que podem ser responsáveis por este tipo de variação, como por exemplo: a polarização eletrônica, efeitos térmicos e reorientação molecular. Para o caso da não-linearidade for resultante de um efeito térmico, a fase não-linear, ϕ_{NL} , em meios transparentes é dado por:

$$\phi_{NL} = kL \frac{dn}{dT} \Delta T \quad (97)$$

Onde k representa o módulo do vetor de onda, dn/dT é a variação do índice de refração com a temperatura, ΔT é a variação de temperatura induzida e L o comprimento da célula da amostra.

2.1.5 Varredura Z

A técnica de varredura Z foi desenvolvida em 1989 pelo físico Sheik-Bahae et al. para determinar o sinal e a magnitude do índice de refração não linear relacionada a susceptibilidade de terceira ordem. Tem como base a distorção espacial do feixe, tal como a autofocalização do mesmo. Este índice é determinado através da transmitância da potência.

A potência transmitida é recebida por um fotodetector através de uma abertura S, após o feixe gaussiano atravessar uma amostra que se movimenta ao longo do eixo de propagação denominado de Z. O movimento da amostra ocorre em torno do foco, permitindo assim que

este meio receba diferentes quantidades de intensidade, que poderá acarretar no efeito não linear.

Contudo, faz-se necessário eliminar efeitos lineares para possível observação dos efeitos de origem não linear, isso é possível normalizando a intensidade do feixe, $I(z)$, numa dada posição z , próxima do foco, pela intensidade quando a amostra encontra-se distante da posição focal, $I(z \rightarrow \infty)$. Outra vantagem é a eliminação de efeitos provenientes de mau polimento ou paralelismos das faces da amostra. Tal quantidade é denominada de transmitância normalizada:

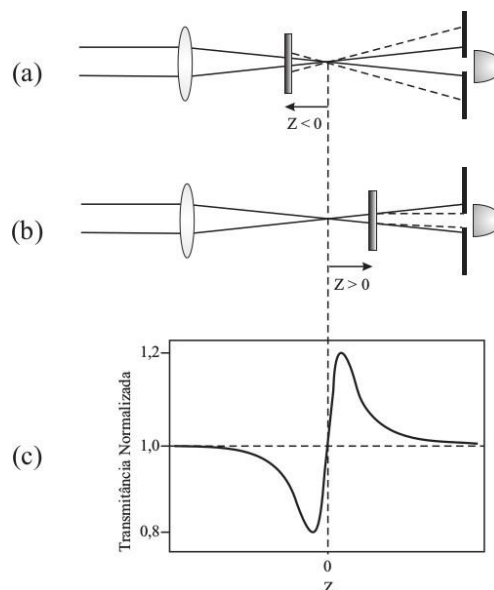
$$T(z) = \frac{I(z)}{I(z \rightarrow \infty)} \quad (98)$$

Na técnica são coletados vários pontos desta relação formando uma curva de transmitância normalizada em função da posição z da amostra. A análise realizada nesse experimento é justamente a de focalização e defocalização do feixe incidente, dependendo como vimos do índice de refração não linear.

Quando esse índice é positivo, $n_2 > 0$, teremos um efeito de autofocalização resultando no gráfico da transmitância normalizada uma diminuição da intensidade sobre o fotodetector quando a amostra estiver posicionada antes do foco, e o efeito oposto ocorre após a posição focal, a intensidade aumenta.

A partir de um ajuste realizado na curva de transmitância é possível determinar o índice de refração não linear, n_2 . Inicialmente teremos a seguinte relação:

Figura 2.6: Transmitância normalizada para o caso de $n_2 > 0$.



Fonte: Juvêncio, 2013.

$$T(x) = 1 + \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 1)(x^2 + 9)} \quad (99)$$

Foi utilizado $x=z/z_0$, lembrando que z_0 representa o comprimento Rayleigh; e $\Delta\Phi_0$ é a variação de fase do feixe incidente causado pela variação do índice de refração, e que resulta nos efeitos de autofocalização.

Com a variação de fase do feixe podemos então determinar o índice de refração não linear da amostra:

$$\Delta\Phi_0 = \frac{2\pi n_2 L_{ef} I_0}{\lambda} \quad (100)$$

Com I_0 representando a intensidade do laser incidente sobre a amostra e L_{ef} é o comprimento efetivo da amostra, e é dado por:

$$L_{ef} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \quad (101)$$

No qual α representa o coeficiente de absorção linear e L é a espessura em que a amostra ocupa.

E portanto, temos um pequeno conjunto de equações que nos permite obter o índice de refração linear de uma amostra a partir das medidas de transmitância de um feixe gaussiano aplicado sobre a mesma.

2.1.6 Técnica de Varredura Z Resolvida no Tempo

Esta variação da técnica de varredura Z pode ser aplicada em meios com tempo de resposta rápido, tornando viável analisar a evolução temporal do sinal de transmitância usando radiação pulsada. Para resultar numa modulação de um feixe laser é utilizado um modulador mecânico, conhecido como *chopper*. Essa técnica é muito utilizada em materiais semicondutores [47], vidros dopados [64], filmes finos [65] entre outros, pouco se encontra na literatura sobre esta técnica aplicada em amostras de surfactantes.

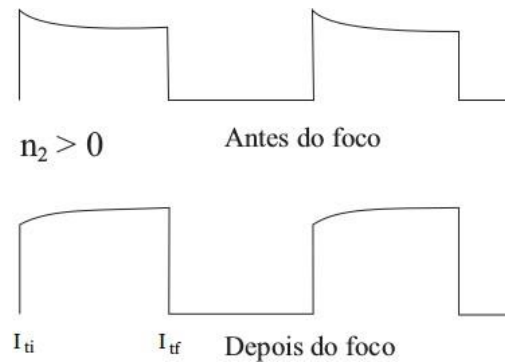
Essa variação da varredura Z permite analisar meios absorvedores saturáveis, visto que as equações que governam o método não prevê essa saturação, tornando a determinação da fase impossível na saída da amostra por alterar o perfil gaussiano de forma imprevisível impedindo o uso da teoria desenvolvida por Sheik-Bahae [66].

O problema é sobrepujado usando uma transformada de Hankel, uma teoria alternativa do cálculo padrão de difração de um feixe que se propaga num meio não linear. Para utilizar essa teoria é necessário “encurtar” o tempo de exposição contudo, mantendo-o dentro do tempo de manifestação do efeito não-linear, obviamente.

Usando o chopper para modular o sinal e um osciloscópio para monitorar a evolução temporal da transmitância obtemos curvas com tempo limite. O intervalo de tempo, t , definido pelo chopper, através da frequência escolhida, deve ser tal que $t = \tau > t_1$, no qual t_1 é o tempo característico da manifestação completa do efeito não linear.

O sistema de aquisição do aparato experimental mede a intensidade em um tempo inicial, $t = 0$, isto é I_{ti} , e antes do fechamento da “pá” do modulador mecânico em $t = \tau$, I_{tf} (quando os efeitos não lineares já se apresentou). Calcula-se a razão entre esses valores, fornecendo a transmitância em cada ponto. Além disso, o próprio osciloscópio reproduz a média de vários pontos coletados em uma mesma posição, melhorando significativamente a razão sinal/ruído. Esta extensão do método de varredura Z permite medir distorções não lineares na frente de onda da ordem de λ .

Figura 2.7: Gráfico do osciloscópio para o caso de $n_2 > 0$.



Fonte: Juvêncio, 2013.

Observe que, como já foi dito, I_{ti} é a intensidade medida logo após a abertura do chopper, enquanto I_{tf} é a intensidade logo após o feixe ter sua passagem bloqueada.

Entende-se que logo após a abertura do chopper, em $t = 0$, os estados excitados com tempos de vida longos ainda não foram populados e/ou a amostra não recebeu energia suficiente para ter um aumento razoável da temperatura. Com a evolução temporal os estados excitados passam a ser populados e/ou há um aquecimento da amostra suficiente para os efeitos não lineares (eletrônicos ou térmicos) surgirem. Assim, quando $t > \tau$ a transmitância já apresenta contribuições lineares e não lineares.

2.1.7 Modelo Teórico de Lente Térmica

Já foi descrito que um feixe gaussiano pode causar um aquecimento local devido a absorção do material resultando no efeito de lente térmica. Esse efeito ocorre na ordem de milissegundos, por isso é utilizado o método da varredura Z resolvida no tempo. Contudo, existem vários modelos que descrevem esse comportamento térmico. De modo geral, o modelo de lente térmica é utilizado quando há não linearidades de origem térmica.

Os modelos de Gordon [40] [67] tem como base uma aproximação em que a lente gerada possui um perfil de índice de refração parabólico de tal modo que poderia ser tratada como uma lente fina sem aberrações, ficando conhecidos como modelo parabólico. Esse modelo é preciso em certas limitações. Observou-se que para meios pouco absorvedores o modelo necessitava de algumas correções [68]

Os modelos mais utilizados nesses casos trabalham com a integral de difração de Kirchhoff, usada para calcular o perfil do laser no campo distante considerando que a frente de onda não possui um caráter parabólico induzido pelo efeito de lente térmica. Este modelo foi apresentado por Sheldon e colaboradores no início da década de 80, ficando conhecido como modelo aberrante [69].

Como foi exposto, o efeito de lente térmica é decorrente do aquecimento local da amostra por conta da absorção de um feixe laser com perfil Gaussiano. Assim, é possível estabelecer um perfil transversal da temperatura, $\Delta T(r, t)$. A difusão do calor ocorre na forma radial fazendo com que no centro do feixe a variação da temperatura, $\Delta T(r, t)$, seja maior do que na extremidade. Nota-se que a temperatura aumenta gradativamente com o tempo, até atingir o estado estacionário em $t = \tau > t_1$ [101pj] com W o raio do feixe na amostra e t_1 é o tempo característico da formação da lente térmica dado por:

$$t_1 = W^2/4D \quad (102)$$

onde D é a difusividade térmica [70].

Winnery e colaboradores introduziram uma aproximação parabólica para a distribuição de temperatura incluindo a natureza aberrante das lentes térmicas na amostra permitindo a obtenção dos parâmetros termo-ópticos do sistema e uma melhor descrição do fenômeno. A partir da equação de difusão de calor é possível obter uma expressão para a variação da intensidade no centro do feixe medida na região de campo distante, obtendo expressões para a dependência da intensidade do feixe em função da posição z da amostra e do tempo transiente t [42] [39], dadas por:

$$\frac{I(0) - I(\infty)}{I(\infty)} = -1 + \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} t g^{-1} \left(\frac{2\gamma}{3 + \gamma^2} \right) \right]^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{1 + \gamma^2}{9 + \gamma^2} \right) \right]^2 \right\}^{-1} \quad (103)$$

e

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} t g^{-1} \left[\frac{2\gamma}{(3 + \gamma^2) + (9 + \gamma^2)(t_1/2t)} \right] \right\}^2 \quad (104)$$

No qual $\gamma = z/z_R$, e z_R o comprimento de Rayleigh do laser. O parâmetro θ corresponde a diferença de fase do feixe que é induzida pela formação da lente térmica entre r

= 0 até $r = \sqrt{2}W_0$. Esse parâmetro θ da equação pode ser escrito como [68]:

$$\theta = -2,303\alpha \frac{P_{abs}}{k\lambda} \frac{dn}{dT} \quad (105)$$

Em que λ é o comprimento de onda do feixe incidente, k é a condutividade térmica, dn/dT é o coeficiente termo-óptico e P_{abs} é a potência de excitação absorvida, que pode ser determinada por:

$$P_{abs} = P_{in}[1 - \exp(-\alpha L)] \quad (106)$$

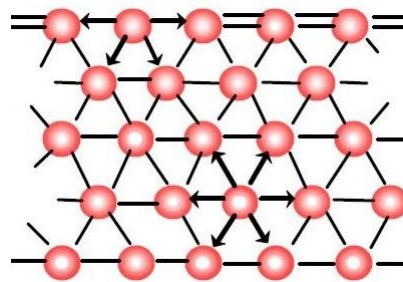
sendo P_{in} a potência de entrada do feixe de excitação, α é o coeficiente de absorção para o comprimento de onda de excitação e L é a espessura da amostra.

2.2 Tensiometria óptica

A tensão superficial é uma propriedade física que ocorre na interface entre duas fases da matéria, como: líquido-gás, líquido-sólido ou gás-sólido. Usualmente, quando se fala de tensão superficial, refere-se a energia coesiva presente entre átomos e/ou moléculas que estão presentes numa dada superfície.

No interior de um fluido, numa região central, as interações intermoleculares são completamente balanceadas, de maneira que a força resultante sobre uma molécula desse bulk é nula. Contudo, moléculas presentes na superfície não apresentam tal equilíbrio, visto que abaixo delas temos mais moléculas idênticas, que aplica uma força de igual intensidade, contudo acima destas existe um outro tipo de composto, que, portanto, exerce uma força diferente resultando em um diferencial de energia.

Figura 2.8: Representação de uma interface e os vetores de força.



O excesso de energia presente nessa interface é a chamada energia livre superficial. Isto possibilita descrever tal configuração como uma linha de tensão, ou tensão superficial, com medida de força/unidade de comprimento, no SI apresenta-se por N/m (newton por metro), porém nesse trabalho vale salientar que a energia superficial entre fluidos é dada em mN/m (milinewton por metro). Qualquer fator que minimize a força de interação, conseqüentemente diminuirá a tensão superficial. Por exemplo, um aumento de temperatura resulta numa agitação das moléculas e diminui a interação entre as mesmas, portanto ocorre

um decréscimo no valor da tensão superficial.

2.2.1 Tensão Superficial

Muitos efeitos de superfície já são conhecidos empiricamente, como por exemplo, o aumento da superfície de um sólido facilita algumas reações, permitindo que se chegue ao ponto de equilíbrio mais rápido, esse é o processo denominado de efeito cinético. Ou ainda, diversos sólidos que possuem a função de adsorver tornam-se necessários em algumas formas de separação ou catálise. E também, alterações no umedecimento de alguns materiais são estudados modificando vários aspectos [9].

Para tal discussão segue um novo potencial termodinâmico: a tensão interfacial ou superficial, entre duas fases α e β :

$$\gamma^{\alpha\beta} = \left(\frac{dU}{dA^{\alpha\beta}} \right)_{SVn(\beta)} \quad (107)$$

Sendo A a área da superfície entre as duas fases. Agora a equação fundamental pode ser reescrita como:

$$dU = TdS + pdV + \gamma^{\alpha\beta} dA^{\alpha\beta} + \sum_{\beta} \mu_{\beta}^{\alpha} dn_{\beta}^{\alpha} + \dots \quad (108)$$

A tensão superficial entre fases líquida e sólida pode ser facilmente medida por vários métodos experimentais, tais como, ascensão capilar, Du Nouy, gota pendente, ângulo de contato, entre outros. (colocar referências)

Para facilitar a escrita vamos omitir os expoentes α e β . Dentre as relações que podem ser obtidas temos:

$$\gamma = \left(\frac{dU}{dA} \right)_{SVn} = \left(\frac{dH}{dA} \right)_{SVn} = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{SVn} \quad (109)$$

E portanto a energia livre de Gibbs terá mais uma componente, relacionada a tensão:

$$dG = -SdT + Vdp + Ad\xi + \gamma dA \quad (110)$$

Podemos entender ainda a tensão como um dos módulos de elasticidade que são usados para descrever o comportamento de um objeto sob a influência de uma força externa, que é definida como uma força deformadora. Quando esta força deformadora é exercida por um fluido costuma-se chamá-lo de tensão hidrostática. Agora, quando a força analisada é em uma linha tênue entre dois fluidos, esta é denominada como tensão superficial.

2.2.2 Gota Pendente

Diz-se que em 1964, Tate foi o primeiro a utilizar um método para medir a tensão superficial de fluidos muito semelhante ao método que usaremos neste trabalho: método da

gota pendente. Também em 1964, Stauffer e colaboradores descreveram o método da gota pendente a partir da equação de Laplace, estimando os possíveis erros obtidos por este método [49]. Em 1966, Boucher apresentou um trabalho pioneiro no uso da técnica de gota pendente para caracterização de soluções de surfactantes [50], comparando os resultados obtidos por goniometria, com aqueles obtidos por placa de Wilhelmy e volumetria da gota de Gaddum e Adams.

A goniometria, de forma geral, analisa o formato de uma gota fluida, podendo ela estar em contato com um substrato (método do ângulo de contato) ou mesmo suspensa (método da gota pendente). Independentemente do método, utiliza-se um equipamento chamado goniômetro, formado por uma câmera alinhada a uma base ajustável mecanicamente e um dispositivo para armazenamento e ejeção do fluido, semelhante a uma seringa.

Os modelos atuais contêm uma câmara digital acoplada a uma placa de aquisição de dados, que possibilita a análise goniométrica da gota por meio de um software especializado e que pode ser ajustado a depender do método que se deseja.

Em um sistema em equilíbrio, o software permite estimar o perfil geométrico da gota, reproduzindo-a com uma curva teórica que se ajusta da melhor maneira a imagem obtida. O perfil geométrico da gota, como mostra a figura 2.9, é reproduzido associando-se a algumas grandezas físicas que podem ser calculadas por meio de 3 métodos analíticos distintos: Young-Laplace, Polinomial ou Bash-Forth/Adams. A escolha do método analítico depende da simetria da gota e das propriedades do fluido a ser analisado. Para as medidas realizadas neste trabalho utilizou-se o método de Young-Laplace para a determinação da propriedade física de interesse: a tensão superficial, λ .

Esse último fator é calculado através das equações de Young-Laplace expressa por três equações que utilizam os termos apresentados na figura 2.9:

As equações são:

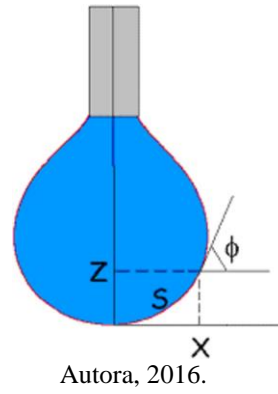
$$dx ds = \cos\phi \quad (111)$$

$$dz ds = \sin\phi \quad (112)$$

$$d\phi ds = 2 + \beta z - \frac{\sin\phi}{x} \quad (113)$$

Sendo assim, o método da gota pendente consiste numa análise geométrica de uma gota suspensa, 2.9. Em geral, a gota encontra-se em um meio gasoso, por exemplo, o ar. Contudo, também é possível calcular a tensão superficial quando a gota se encontra envolta por um meio líquido.

Figura 2.9: Perfil geométrico da gota pendente.

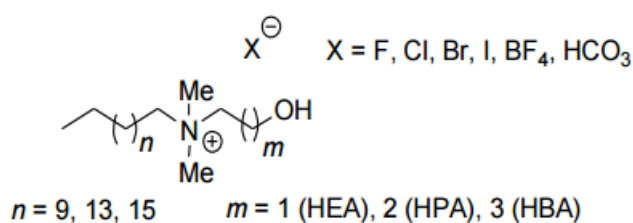


3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Amostra

Os surfactantes analisados neste trabalho são sintetizados usando sais de amônio quartenário N,N-dimetil-N-cetil-N-(hidroxialquil), que consiste na quartenarização de um amino-álcool em relação a um haleto de alquila de cadeia longa. Estes sais possuem parâmetros estruturais que podem ser alterados de acordo com os precursores utilizados durante o processo da síntese: i) o comprimento da cadeia carbônica lipofílica ($n= 9, 13, 15$), ii) a natureza do contra-íon ($X= F, Cl, Br, I, BF_4$ e HCO_3) e iii) o grupo polar hidroxilado ($m = 1, 2, 3$).

Figura 3.1: Família de sais de amônio HAA n X.

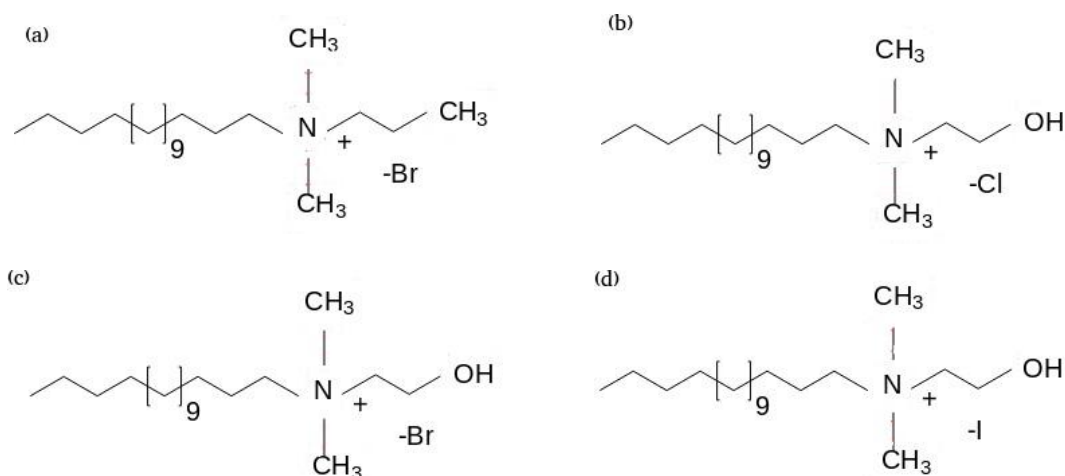


Foram entregues 3 surfactantes sintetizados pelo GCaR: HEA16Cl, HEA16Br e HEA16I, além do surfactante padrão, o CTAB. Os três primeiros tensoativos possuem uma cadeia carbônica apolar de dezesseis carbonos e uma cadeia carbônica hidroxilada de dois carbonos, diferenciando-se pelo ânion presente, como pode-se ver na figura 3.2 as estruturas químicas de cada um.

Cada um dos tensoativos analisados neste trabalho foram entregues em sua fase granulada, sendo a diluição e preparo das concentrações realizadas pela própria estudante de mestrado. Inicialmente, preparou-se três soluções usando a concentração em relação a quantidade de matéria, visto que, era conhecido a massa molar de cada tensoativo. A partir destas três concentrações foi realizado várias diluições com a finalidade de obter as concentrações desejadas. Para o preparo das soluções e diluições foram seguidos normas de segurança e técnicas de laboratório necessárias.

Ainda foi necessário a dopagem com um azocorante, o Vermelho do Congo, para melhor observação do efeito térmico apresentado na técnica de Varredura Z. Será apresentado que por meio da tensiometria não houve qualquer alteração nas características, especialmente na micelização, das amostras.

Figura 3.2: Representações estruturais: (a) CTAB, (b) HEA16Cl, (c) HEA16Br e (d) HEA16I.



Fonte: Autora, 2018.

Esses surfactantes, tal como o CTAB, estão sendo utilizados para síntese de nanopartículas de ouro, contudo faz-se uma melhor compreensão de como esses sistemas se comportam e, portanto como atuam nesse tipo de processo. Com esses novos dados, apresentados neste trabalho, poderá ser realizado novas sínteses e avaliações necessárias para a produção de nanopartículas de ouro.

3.2 Tensiometria Óptica

O equipamento utilizado para tensiometria óptica foi o tensiômetro óptico Attesion Theta, que consiste em um tensiômetro controlado por computador, 3.3. Este aparelho possui uma base ajustável, podendo ter a altura, ângulo ou posição alterados. Também possui um caminho de curto alcance no qual a base pode ser movimentada. Uma fonte de luz LED com lente de foco e zoom ajustável. Base para a amostra, no caso da técnica de umedecimento. Alguns aparatos podem ser retirados do aparelho, podendo ser trocados, como a seringa, agulha e mangueira. Ao encaixar estes aparatos também existem a possibilidade de mudar suas posições e níveis, manualmente ou através do software.

One Attension é o software que acompanha este instrumento, é de fácil operação e constitui, como vimos na seção anterior, de experimentos pré-programados que podem ser alterados através da interface. Os dados são salvos automaticamente e podem ser recuperados, restaurados e analisados a qualquer momento, também podem ser exportados para qualquer pasta do computador.

Figura 3.3: Tensiômetro óptico Attension Theta



Fonte: Autora, 2016.

3.2.1 Calibração

Para calibração faz-se necessário ativar a câmera, e a partir do software incluso no experimento acessa o programa e inicia a calibração no menu principal. Usa-se o Adj para ajustar as configurações da câmera.

Tabela 4: Parâmetros ajustados da câmera para calibração.

Imaging Source	DMK21F04 / AFWCAMWM
Brightness	0
Gain	0
Exposure	-9

Uma esfera magnética de calibração é inserida na base onde ficam as amostras. Visualiza-se no programa a imagem da esfera e é configurada de tal forma para obter a otimização do foco da imagem, este é observado após aparecer uma linha verde no topo da imagem, assim grava-se a configuração (Record).

3.2.2 Gota Pendente

Para iniciar o método da gota pendente no aparato de tensiometria óptica deve-se limpar a mangueira e a seringa onde será armazenado a amostra. Escolhe quais serão os dois meios em que haverá a análise, neste trabalho será a água, no qual os surfactantes são solubilizados, e o ar, que é o meio no qual a gota pendente terá contato, estes serão selecionados e arquivados no software.

Como já descrevemos o equipamento utilizado foi o tensiômetro óptico Attension Theta, que consiste em um tensiômetro controlado por computador. Neste equipamento, as imagens são gravadas por uma câmera CCD, numa taxa de 60 frames por segundo. A gota é

injeta por uma agulha, com auxílio de um software, mantendo o volume da gota da ordem de 10 microlitros. A imagem da gota é captada pela câmera CCD e analisada em tempo real por meio de uma software, como mostrada na figura:

Figura 3.4: Imagem da gota pendente obtida pelo tensiômetro Theta

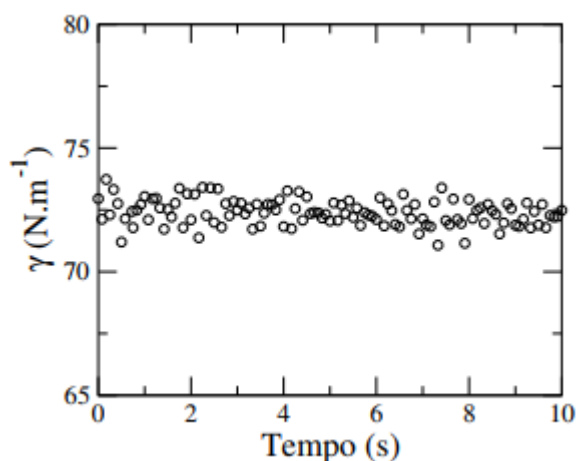


Fonte: Autora, 2016.

A linha vermelha representa a divisão entre o final da agulha e o início da gota, a linha tracejada identifica a área reconhecida pelo aparato para análise da gota e a luz central é a luz LED do tensiômetro.

A primeira análise deve ser feita no solvente da amostra, como já citado, a água, que já é bem caracterizado na literatura com tensão superficial de aproximadamente 72,5 mN/m (a temperatura de 23°C), e como é possível ver na figura 3.5 a calibração com a água deionizada resultou na média uma tensão superficial de 72,45 mN/m.

Figura 3.5: Calibração do tensiômetro através de uma amostra de água deionizada.



Fonte: Autora, 2018.

Os dados do método da gota pendente obtidos pelo aparato, para a água e as demais amostras, é uma curva da tensão superficial através do tempo, sendo este podendo ser alterado convenientemente. Também é possível a modificação de diversos parâmetros, como por exemplo, o volume da gota, a velocidade de injeção da mesma, os meios leve e pesado (neste caso, ar e água, respectivamente), a altura da agulha, entre outros.

3.3 Varredura Z

Há na literatura diversas maneiras de obter dados de varredura Z. Neste trabalho usamos a técnica com um único laser e com um formato de varredura resolvido no tempo [?]. Não foi utilizado a montagem experimental original, desenvolvida por Sheik Bahae et. al. [47], pois a mesma é sensível a erros resultantes de mau polimento e/ou desvio angular na superfície das amostras.

A técnica consiste em transladar uma amostra ao longo da direção de propagação do feixe de laser focalizado, cujo comprimento de onda utilizado nesse trabalho foi de $\lambda = 532\text{nm}$, produzido por um laser de Nd:YAG que possui potência máxima de 6 Watts e opera no modo fundamental TEM_{00} e possui alta estabilidade. A análise realizada é sobre o feixe transmitido após passar pela amostra, observando para cada posição da mesma em relação a posição focal através do eixo.

A posição da amostra em relação ao plano focal foi modificada no eixo denominado de z, e pode ser deslocado, em módulo, de 0 mm até 255mm. O passo ou a variação da distância percorrida para ocorrer cada medida pode ser configurada através do software, neste trabalho definimos por -5mm (observe que o aparato realiza o caminho de 0 a -255mm). Também é possível editar a quantidade de medidas que será realizada em cada ponto, utilizamos 5 medidas por posição. A modulação do feixe foi feita com um modulador mecânico, comumente chamado de “chopper” de 4 “pás” de frequência variável, sendo utilizado nas medidas aqui apresentadas uma frequência de 7 hertz para todas as amostras estudadas.

No experimento ocorre uma focalização do feixe laser e em um ponto distante do foco, denominado como campo distante, o feixe transmitido pela amostra diverge e através de uma abertura ,finita e menor que o raio do feixe neste ponto, chega em um fotodetector que mede a intensidade como função da posição da amostra.

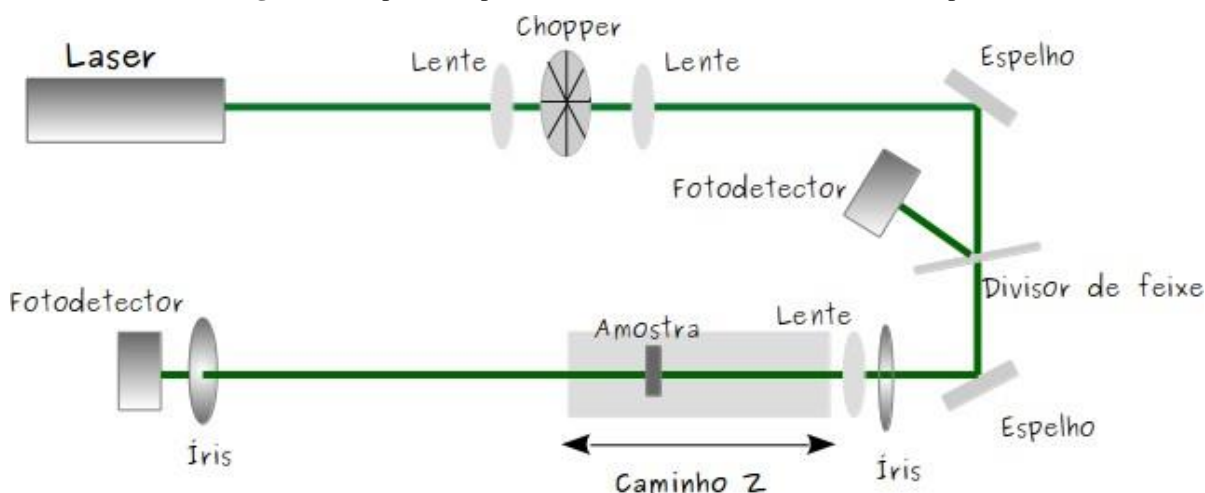
O sinal captado pelo fotodetector é enviado a um circuito que amplifica o mesmo e encaminha a um osciloscópio via cabo BNC. No osciloscópio define-se o tempo em que será analisado o efeito, o tempo inicial, t_i , e o tempo final, t_f . Ao realizar a análise posteriormente, desconsidera-se a súbita subida e descida pois, representa apenas a abertura da janela do chopper e o fechamento, respectivamente. Cada medida é enviada ao computador através da interface RS232 que por meio de um software próprio do osciloscópio captura as intensidades em t_i e t_f em cada posição da amostra. Esses dados são exportados para o computador que com um auxílio de um software de gráfico reproduz a medida que será analisada e ajustada a um modelo teórico. Para que os efeitos não lineares sejam cancelados a

intensidade nesse gráfico é normalizada e formada em relação a posição da amostra.

O fotodetector de campo distante, como vimos, mede as variações nessa intensidade do feixe decorrente de efeitos de origem linear e não-linear, bem como de flutuações do laser. Os efeitos não desejados, como os lineares e as flutuações, são eliminadas a partir da normalização que é feita e de um segundo fotodetector, chamado de detector de referência, que é posicionado e recebe o laser antes de passar pela amostra.

Neste trabalho utilizou-se uma lente para formar o foco que será utilizado, dois fotodetectores, um telescópio, espelhos, entre outros acessórios, como podemos ver na figura a seguir:

Figura 3.6: Aparato experimental da Varredura Z resolvida no tempo.



Fonte: Autora, 2018.

3.3.1 Cintura do Feixe

A determinação experimental do comprimento Rayleigh e da cintura do feixe foi feita com o auxílio de um pinhole de $25\mu\text{m}$ (High-Energy Pinhole Aperture, $25 \pm 2.5\mu\text{m}$, da empresa Newport, modelo 900PH-25). O pinhole foi posicionado sobre o carrinho do caminho óptico e deslocado ao longo da direção de propagação do feixe. A posição foi modificada em passos de 1 mm, a potência máxima transmitida pelo pinhole foi medida. Desta forma, foi possível montar um gráfico da intensidade transmitida como função da sua posição, como mostra em 3.7.

Os parâmetros obtidos foram ajustados usando as expressões que já apresentadas no capítulo anterior:

$$\frac{I}{I_0} = \left[1 + \left(\frac{z - z_0}{z_R} \right)^2 \right]^{-1} \quad (114)$$

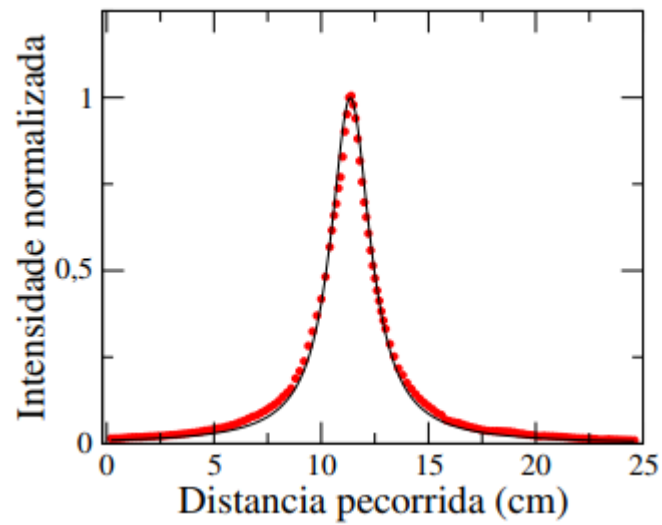
No qual z_0 é posição do foco da lente em relação a posição inicial do Pinhole. Desta forma, foi possível determinar o comprimento Rayleigh do feixe, z_R . E posteriormente, pode-

se calcular a cintura radial do feixe. Os dados obtidos foram:

Tabela 5: Parâmetros obtidos a partir da análise do perfil do feixe.

z_0	13,35 cm
z_R	1,11 cm
W_0	43,17 μm

Figura 3.7: Intensidade normalizada versus a posição.



Fonte: Autora, 2018.

4 RESULTADOS

4.1 Amostras

As amostras utilizadas foram surfactantes catiônicos, cuja cabeça possui carga positiva enquanto o contra-íon tem carga negativa. Estes tensoativos são amplamente utilizados em síntese de nanopartículas metálicas. Neste trabalho analisou-se aqueles que já atuaram na produção de nanopartículas de ouro pelo GCaR.

Os surfactantes antes de serem entregues para análise de suas características físicas foram caracterizados para avaliação de pureza através do método de ressonância magnética nuclear (RMN) de hidrogênio (^1H).

Foram entregues, pelo Grupo de Catálise e Reatividade, 4 surfactantes: CTAB, HEA16Br, HEA16Cl e HEA16I. O primeiro tensoativo, o CTAB, será utilizado para validar os experimentos aqui utilizados, visto que suas concentrações micelares críticas já são identificadas precisamente na literatura. Os outros três surfactantes possuem uma cadeia carbônica apolar de dezesseis carbonos e uma cadeia carbônica hidroxilada de dois carbonos, diferenciando-se pelo ânion presente. E é justamente a influência desse contra-íon na micelização que será avaliado.

Para cada tensoativo foi preparado uma série de concentrações que embarcam as possíveis 1° e 2CMC .

4.2 Gota Pendente

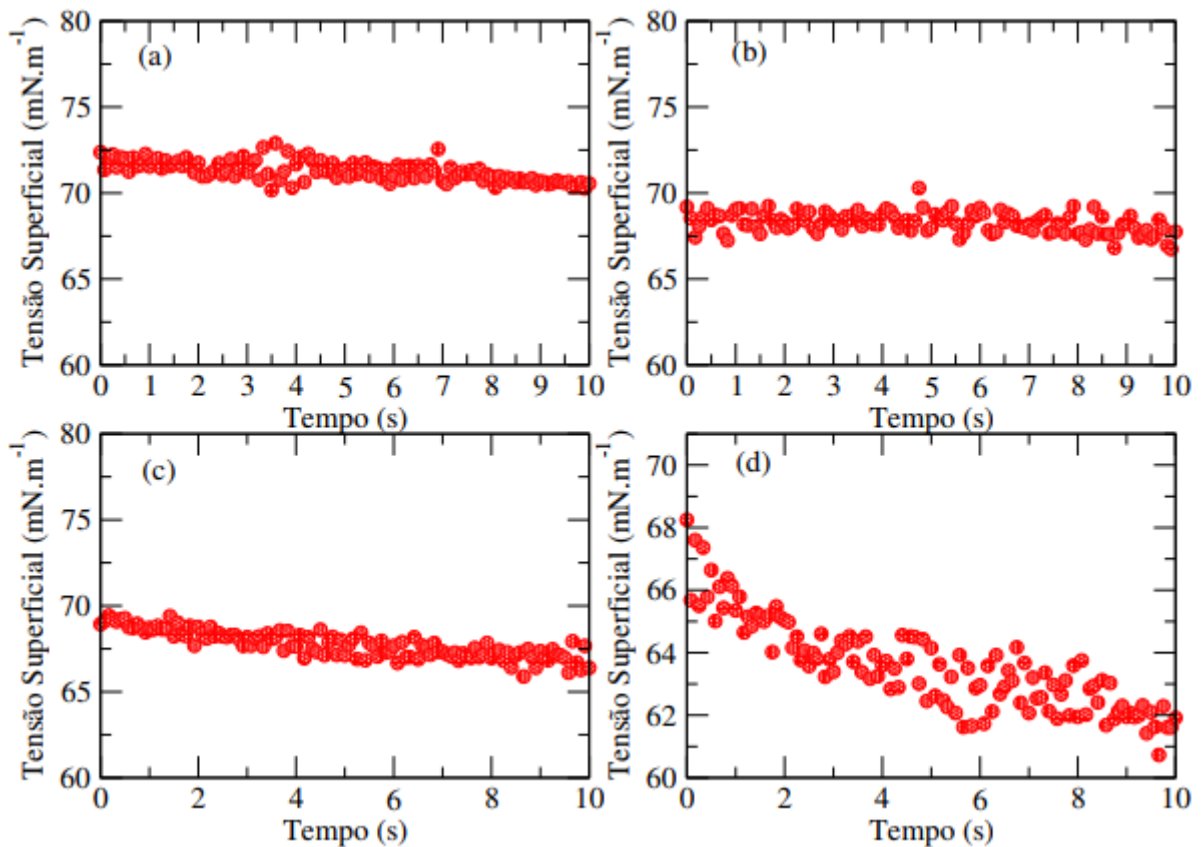
Um dos métodos possíveis de ser realizado a partir de um aparato de tensiometria óptica é o da gota pendente. Com este método é possível obter a tensão superficial de um composto. O dado resultante deste experimento é a relação da tensão superficial do material a ser estudado com o tempo. Como pode-se ver na figura 4.1, para os vários surfactantes analisados neste trabalho.

Os gráficos apresentados em 4.1 são referentes a concentração de $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ para cada um dos compostos anfífilicos descritos. Observe que essa é uma quantidade muito pequena, referente as analisadas, e portanto, a tensão superficial da água, que é o solvente, sofreu uma leve diminuição (comparando com a tensão superficial apresentada no Capítulo 3 deste trabalho).

Sendo assim, para cada concentração de cada tensoativo foi obtido uma curva semelhante. Posteriormente, através de um programa computacional, obteve-se um valor médio para cada uma das concentrações e o desvio médio, e com isso plota-se os gráficos a

serem avaliados a seguir.

Figura 4.1: Tensão superficial em função do tempo: (a) CTAB, (b) HEA16Cl, (c) HEA16Br e (d) HEA16I.



Fonte: Autora, 2017.

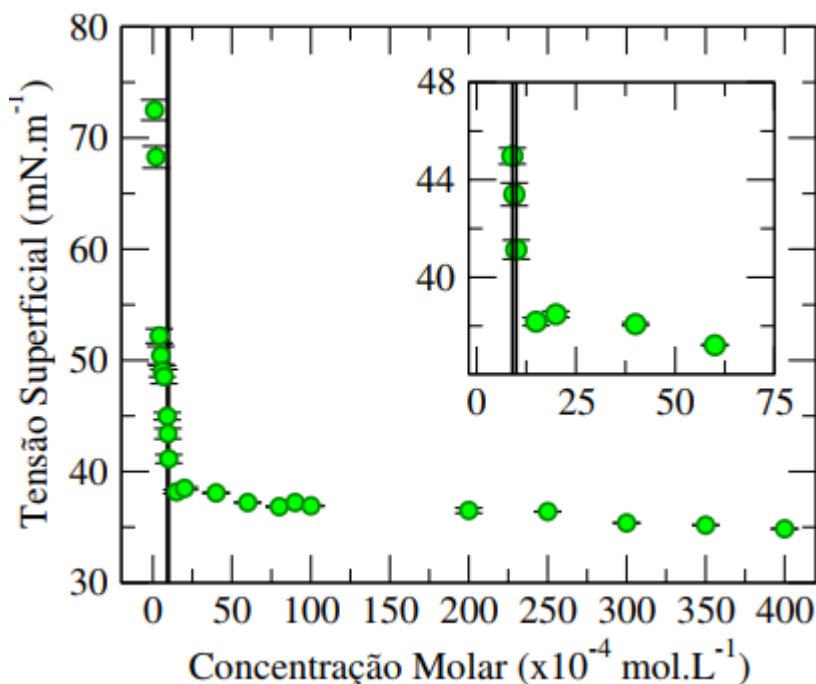
Este método já é amplamente utilizado para caracterização dos surfactantes, especialmente para a identificação da 1^o concentração micelar crítica. Contudo, este experimento mostra-se falho em relação a previsão da 2^o concentração micelar crítica, sendo necessário um método mais sensível.

Iniciamos uma análise com o tensoativo mais utilizado na síntese de nanopartículas metálicas e que já é bem caracterizado na literatura: o CTAB (brometo de cetiltrimetilamonio). Este surfactante é o que apresenta uma produção mais homogênea e controlada no processo da sintetização, além de já apresentar dados sobre algumas de suas características químicas e físicas nas CMCs.

Observa-se que com o aumento da concentração molar do CTAB em água ocorre uma decréscimo da tensão superficial da amostra, pode-se observar esse efeito na figura 4.2. Isso ocorre devido a característica anfífilica dos surfactantes, adsorvendo na interface para diminuir a energia, e rompendo com as ligações entre as moléculas de água da superfície. A faixa verde representa o intervalo em que ocorre a 1^oCMC deste tensoativo dado na literatura, nota-se a concordância com nossos dados experimentais. Contudo, não houve nenhuma

alteração na faixa da 2^oCMC, impossibilitando sua indentificação a partir deste método experimental. Deve-se salientar que a adição de azocorante não interferiu na identificação da concentração micelar.

Figura 4.2: Tensão superficial do CTAB



Fonte: Autora, 2017.

A faixa verde na figura 4.2 indica o intervalo em que ocorre essa concentração crítica, indo de $9 \cdot 10^{-4}$ até $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, de acordo com os resultados encontrados na literatura. A partir da confirmação da validade do experimento, iniciou-se uma série de medidas com várias concentrações de surfactantes que podem ser utilizados com a mesma função do CTAB.

O tensoativo analisado a seguir, usando a mesma técnica anterior, possui 16 carbonos na cadeia carbônica, e tem como contra-íon o cloro (Cl), sendo este o elemento de maior eletronegatividade (menor raio atômico) se comparado com os demais ânions utilizados neste trabalho como contra íon.

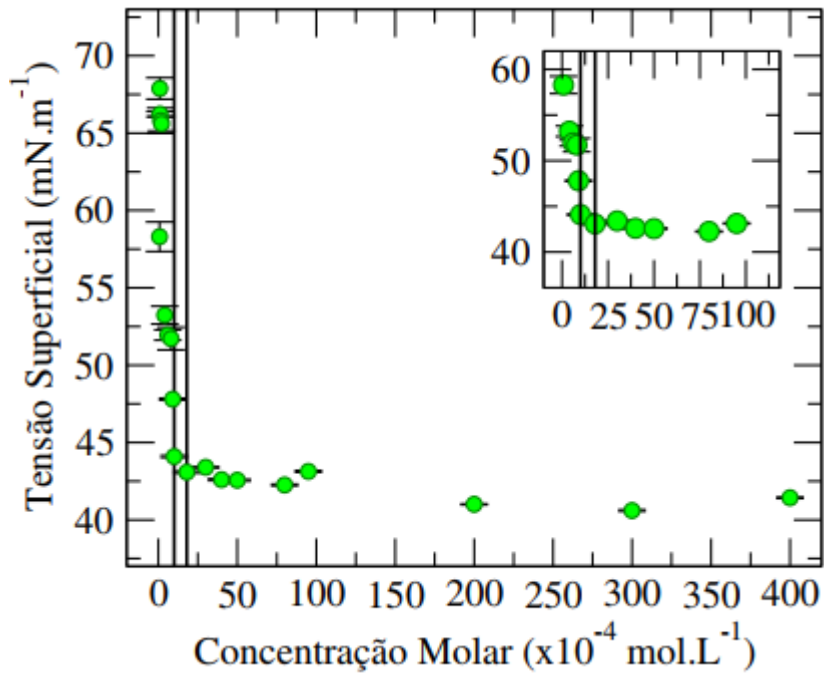
É possível identificar a 1^oCMC do HEA16Cl através do ponto de inflexão da curva da tensão superficial em função da variação da concentração deste surfactante em água, ver figura 4.3. E observa-se, claramente, que a partir desse ponto a tensão permanece praticamente constante. A faixa verde indica o intervalo em que temos a 1^o CMC entre os pontos $1 \cdot 10^{-3}$ e $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, em concordância com dados recentes apresentados em [?]. Sendo assim, novamente não foi possível obter dados sobre a segunda concentração micelar.

Posteriormente, com a mesma cadeia carbônica e estrutura geral, modificando o

contra-íon para o bromo, foi realizada a caracterização a partir da tensiometria para o HEA16Br, podendo ser observado na figura 4.4.

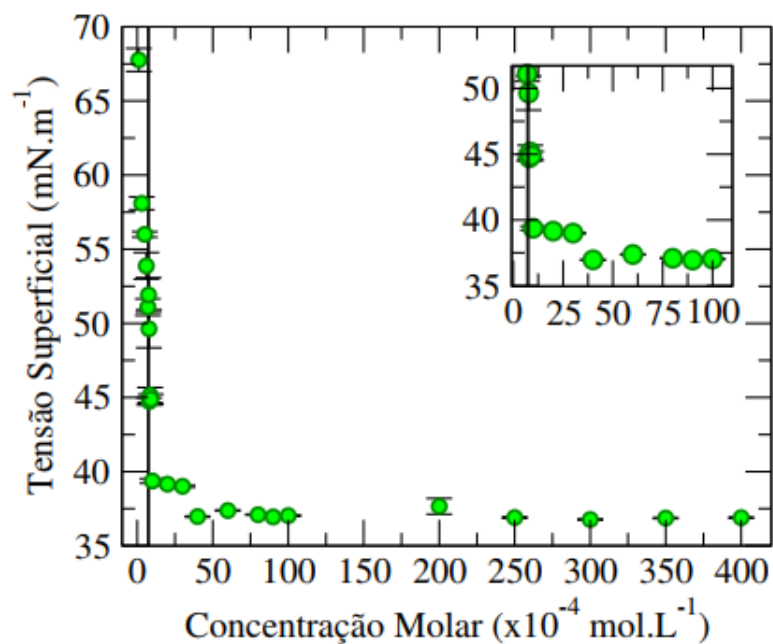
A faixa encontra-se nas concentrações molares de $7 \cdot 10^{-4}$ a $7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Considerando o surfactante cujo o contra-íon era o cloro, mostra-se uma diminuição na ocorrência dessa concentração crítica.

Figura 4.3: Tensão superficial do HEA16Cl



Fonte: Autora, 2018.

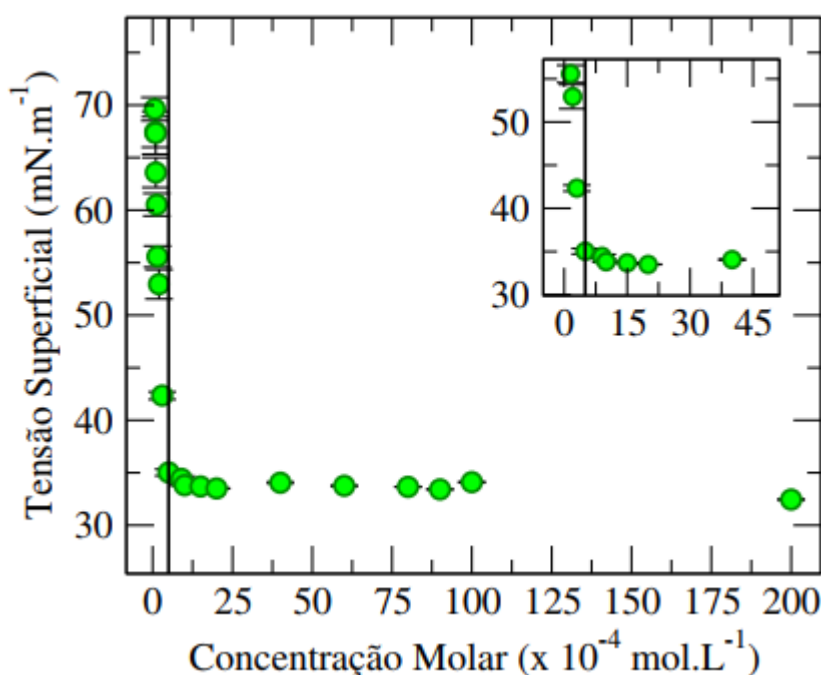
Figura 4.4: Tensão superficial do HEA16Br



Fonte: Autora, 2018.

Por último, continuando com a mesma estrutura química da cadeia apolar e alterando o contra-íon realizou-se novamente a técnica da tensiometria para várias concentrações do HEA16I. O novo contra-íon é o iodo, sendo o menos eletronegativo entre os elementos trabalhados e o de maior raio atômico. A seguir, apresenta-se a mudança na tensão superficial de uma solução aquosa para diferentes concentrações deste.

Figura 4.5: Tensão superficial do HEA16I



Fonte: Autora, 2018.

No caso deste surfactante não foi possível observar um intervalo de concentração onde ocorre o processo da micelização esférica, mas, identificou-se um ponto de inflexão, caracterizando assim a 1°CMC em $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

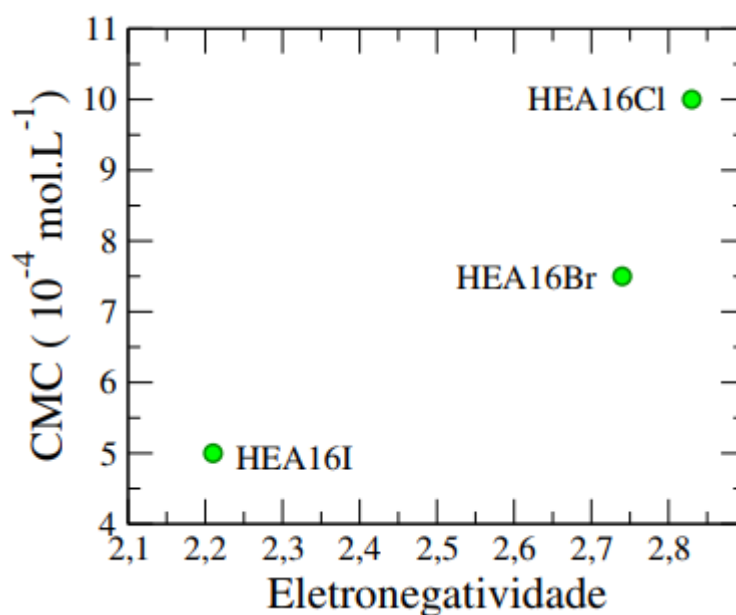
O CTAB, como já foi descrito, foi o surfactante padrão para validar a técnica de tensiometria óptica através do método de gota pendente que encontra-se no laboratório do GLAP, a partir de um resultado satisfatório deste foi possível afirmar as caracterizações realizadas nas demais amostras. Alguns dos resultados aqui presentes teve verossimilhança com trabalhos recentes, tais como os apresentados em ??.

Como a única alteração que ocorreu entre os tensoativos aqui analisados foi a troca dos contra-íons então, algumas energias livres apresentadas no Capítulo 1 deste trabalho deve, a princípio, não sofrer alteração. Sendo assim, a única influência sobre a energia total desses sistemas relacionada aos ânions. Teremos uma possível, e pequena, alteração na energia relacionada a deformação da cauda, devido a interação entre o ânion e o restante da cadeia,

ocasionando em uma facilidade ou não da dissociação em água; haverá uma alteração, ao compararmos, na energia livre da interface água-surfactante. E por fim, na energia livre iônica, que está diretamente relacionada a eletronegatividade dos surfactantes iônico, como os presentes nesse texto.

Observe que, quanto menor a eletronegatividade do ânion utilizado como contra-íon maior será a diminuição na tensão superficial comparando com o solvente (a água), isto ocorre porque aumenta a interação entre o surfactante e as moléculas de água. E ainda, quanto maior a eletronegatividade maior será a aversão das moléculas de surfactantes se reunirem, sendo assim dificultando o processo de micelização. Mas, com o aumento do número de moléculas de tensoativos o sistema vai ganhando energia e para diminuir é necessário com que as caudas destes se afastem ao máximo da água, portanto ocorrendo a formação das micelas. Mas, se a cabeça for muito eletronegativa esse fenômeno vai sendo adiado. Portanto, como foi apresentado nos resultados desta primeira parte do trabalho, quanto maior a eletronegatividade dos elementos que agem como contra-íon, maior foi a concentração que é caracterizada como a 1ª concentração micelar crítica.

Figura 4.6: Eletronegatividade e concentrações micelares críticas.



Fonte: Autora, 2018.

Os valores de eletronegatividade aqui propostos tem como base o modelo teórico da Eletronegatividade de Allred-Rochow.

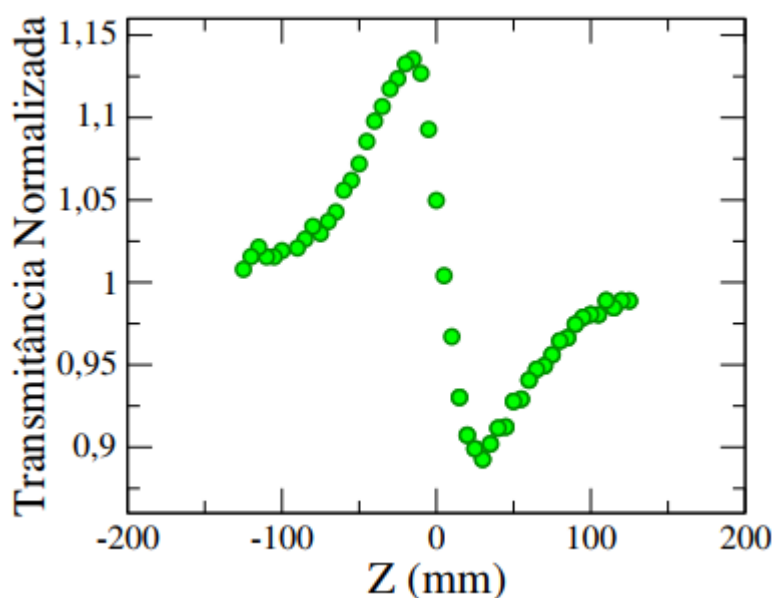
4.3 Varredura Z

Para a obtenção de dados resultantes da varredura Z para este tipo de amostra, foi necessário utilizar uma alta potência de saída do feixe laser, variando de 1 até 2 W. Contudo

devido ao aparato experimental, o feixe que incide sobre a amostra foi de 100 até 210 mW. Além disso, foi adicionado 0,3 mL de azocorante (Vermelho do Congo - solução diluída de concentração 0,01mg/mL) nas amostras de surfactantes para otimizar as medidas de Z-Scan.

Na figura 4.7, é exibida a curva da varredura Z característica de uma amostra com o índice de refração não linear negativo, isso corresponde a um pico seguido por um vale [47]. Cada ponto no gráfico representa a média de 5 medidas para a transmitância na mesma posição Z. O efeito de auto-focalização do feixe na amostra indica que os surfactantes estão atuando como lentes divergentes, visto que obteve-se uma curva semelhante a esta para todas as amostras.

Figura 4.7: Transmitância normalizada para em função da posição Z para uma amostra de surfactante de HEA16Cl em uma concentração $1,5 \cdot 10^{-4}$.



Fonte: Autora, 2018.

Novamente, por ser a solução padrão, iniciou-se as análises pelo surfactante CTAB. Identificou-se isso através do parâmetro theta que está diretamente relacionado com a variação do índice de refração total através de uma variação na temperatura, que é causada pela alta intensidade do laser.

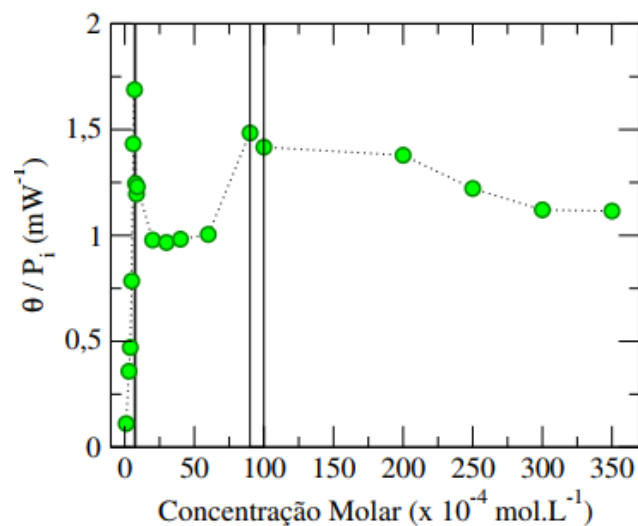
Observou-se que com o aumento da concentração do CTAB em água houve uma mudança nesse parâmetro. As linhas em verde na figura 4.8 identificam a 1° e 2° CMCs, respectivamente, encontrados na literatura para este tensoativo. Inicialmente, tem-se um aumento deste parâmetro na 1° CMC, este é o primeiro ponto de inflexão do gráfico, que pode ser atribuído ao aumento do número de agregados que são muito maiores que os monômeros dispersos causando um maior espalhamento da luz. Ocorre o mesmo durante a 2° CMC.

Sendo assim, para o CTAB identificou-se a 1° e 2° CMC através do parâmetro theta obtido no experimento de Varredura Z. Outro parâmetro obtido nesse método, utilizando o modelo da lente térmica, foi a difusividade térmica do meio. Esta grandeza é obtida através do tempo característico de formação do efeito de lente térmica e a cintura do feixe, usando a equação 2.28.

Posteriormente, observou-se o comportamento da difusão de calor em diferentes concentrações deste surfactante.

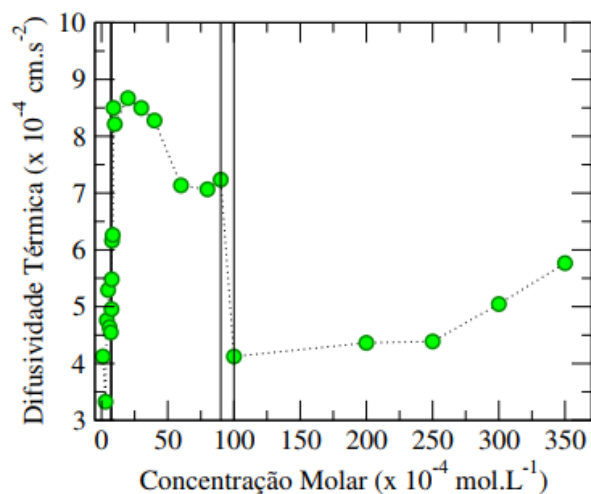
Inicialmente, nota-se um crescimento na difusão de calor, isto ocorre porque além do calor ser transferido por convecção das moléculas de água e surfactantes, apresenta-se a condução de calor entre os agregados, que neste intervalo de concentração chega a quantidade característica de 1°CMC. Contudo, observa-se um decaimento na difusão de calor

Figura 4.8: Parâmetro theta do CTAB.



Fonte: Autora, 2018.

Figura 4.9: Difusividade térmica do CTAB.



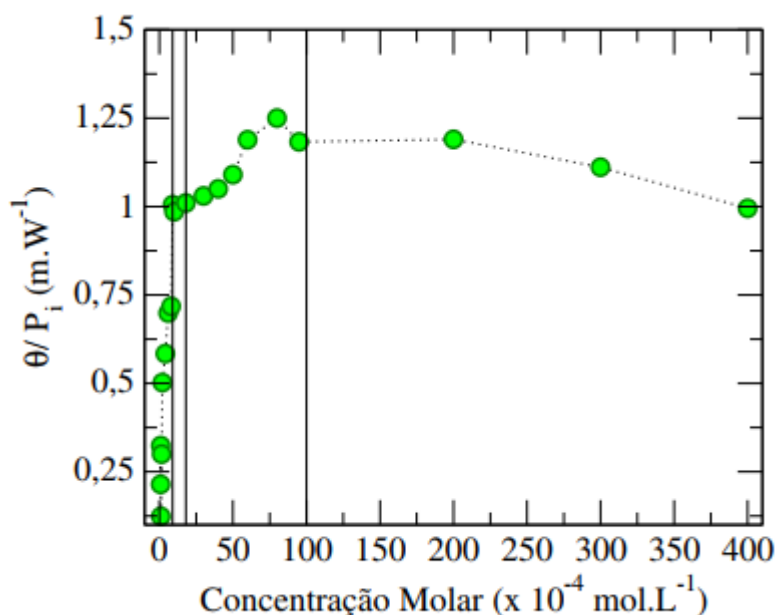
Fonte: Autora, 2018.

durante a 2° CMC, isto ocorre pois ao passar da segunda barreira de energia, as micelas mudam de forma e aumentam, ficam aproximadamente do tamanho de 3 micelas esféricas, assim ficando mais lentas e transferindo menos energia, se comparado as moléculas dispersas e os aglomerados esféricos.

A primeira CMC foi identificada entre os intervalos de $9 \cdot 10^{-4}$ até $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, que está de acordo com o resultado obtido no experimento de tensiometria óptica. A segunda CMC foi identificada nas proximidades de $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, esse também é o valor encontrado nos artigos para a 2°CMC do CTAB, utilizando-se de outros métodos. Após a verificação do método de varredura Z, bem como os parâmetros theta e difusividade térmica, sendo válido para identificação correta das concentrações micelares, iniciou-se a análise dos demais surfactantes cujas concentrações críticas ainda não foram caracterizadas na literatura.

O primeiro surfactante aniônico sintetizado pelo GCaR para identificação da 1° e 2° CMCs foi o HEA16Cl. O parâmetro theta foi analisado para diferentes concentrações desse tensoativo em solução aquosa.

Figura 4.10: Parâmetro theta do HEA16Cl.



Fonte: Autora, 2018.

Tal como no CTAB, vemos um acréscimo em ambas concentrações micelares, considerando que a maioria dos tensoativos passam pelo mesmo processo de micelização. Sendo, mais uma vez, analisado a contribuição do contra-íon nesse processo de formação de agregados.

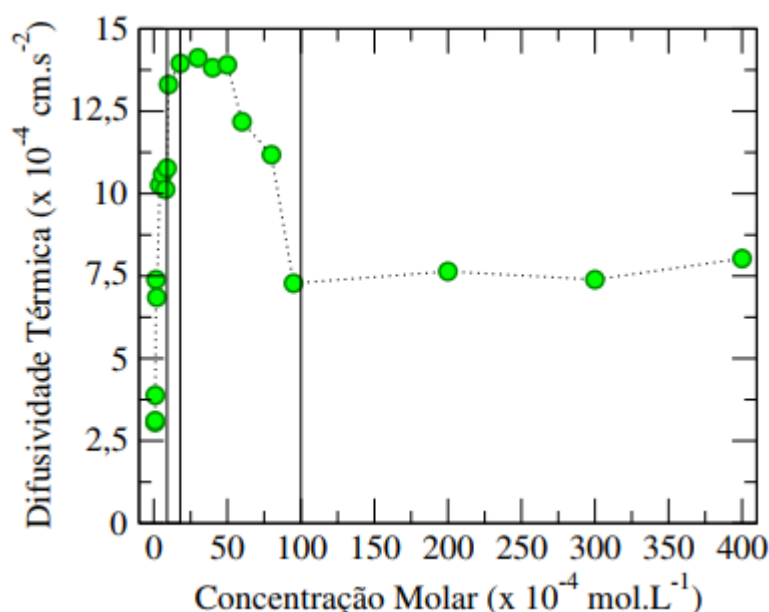
Os intervalos ou pontos críticos identificados para este tensoativo foi entre $1 \cdot 10^{-3}$ até $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ para a 1° CMC, e $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ para a 2° CMC. Também analisou-se o

comportamento da difusão térmica para as várias concentrações do HEA16Cl, como pode-se ver na figura 4.11.

No gráfico em 4.11 apresenta-se, primeiramente, um crescimento nessa difusividade até a formação equitativa das micelas esféricas e dos monômeros dispersos, seguindo de uma constância até uma queda. Essa nova alteração do gráfico foi identificada como a 2° CMC do HEA16Cl. E mais uma vez, isto ocorre pela formação de aglomerados maiores, e mais massivos.

O próximo surfactante analisado através da técnica de Varredura Z usando o método

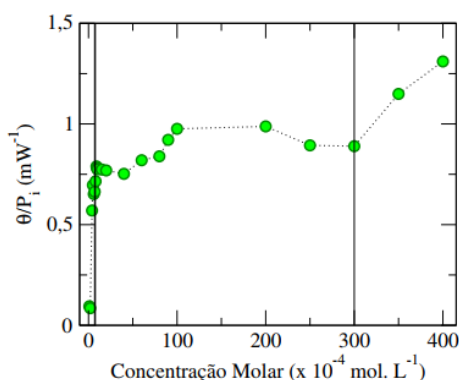
Figura 4.11: Difusividade térmica do HEA16Cl.



Fonte: Autora, 2018.

da lente térmica foi o HEA16Br, tal como já foi discutido, o mesmo possui a estrutura química da região apolar e de parte da cabeça idêntica ao tensoativo anterior, modificando apenas o contra-íon, de cloro para bromo. O primeiro aspecto estudado foi o parâmetro theta das soluções contendo este tensoativo, mostrado na figura 4.12.

Figura 4.12: Parâmetro theta do HEA16Br.

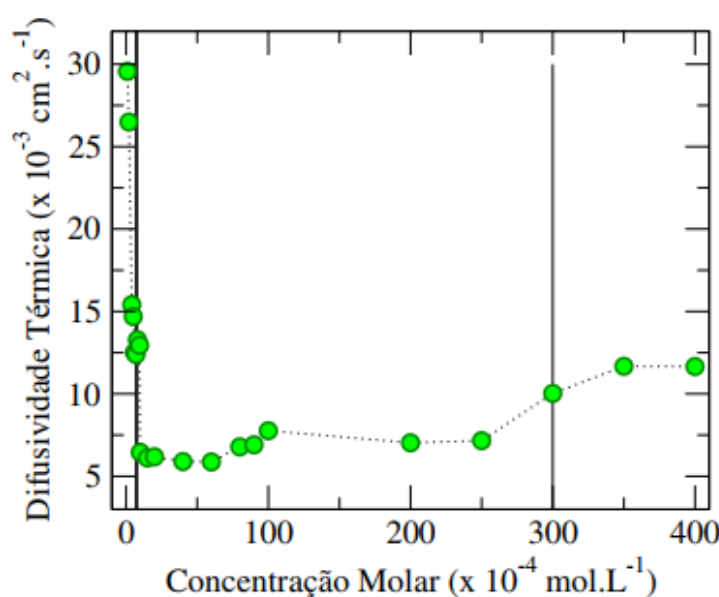


Fonte: Autora, 2018.

Enquanto na primeira concentração crítica, onde ocorre a primeira equivalência de micelas esféricas no meio, observa-se um aumento considerável neste parâmetro, na 2^o CMC apresenta-se um leve aumento, visto que as micelas continuam a existir, bem como as moléculas anfífilicas dispersas, ocorrendo apenas uma variação no formato, acarretando na presença de micelas esfero-cilíndricas.

Posteriormente, foi analisado a difusividade térmica deste tensoativo e foi possível obter variações, pontos de inflexão, que concordavam com os resultados anterior, bem como com o apresentado pela tensiometria.

Figura 4.13: Difusividade térmica do HEA16Br.



Fonte: Autora, 2018.

Para ambas as grandezas, a 1^o CMC foi identificada entre as concentrações de $7 \cdot 10^{-4}$ e $7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, e para a 2^o CMC foi apresentado uma variação do gráfico em $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, como pode-se identificar na figura ???. Observa-se que, felizmente, o intervalo que identificou-se a primeira concentração crítica através do método de Varredura Z, foi o mesmo que o obtido pela tensiometria ótica, corroborando os resultados aqui obtidos.

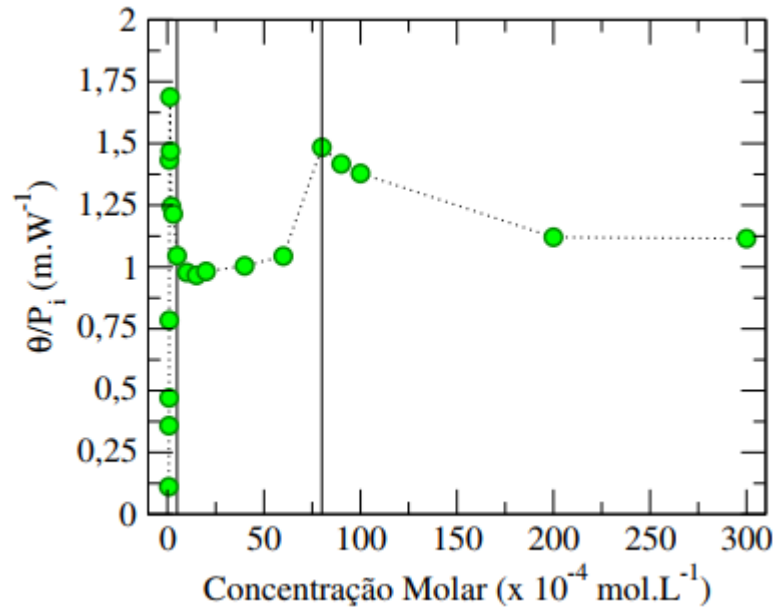
Por fim, o último surfactante analisado possui o contra-íon de menor eletronegatividade, dentre os que foram estudados neste projeto, o iodo. Foi então realizado uma análise sobre como o parâmetro theta varia com a mudança de concentração do HEA16I em água.

Como os outros surfactantes, também verificou-se o comportamento de difusão de calor do HEA16I para várias concentrações diferentes e foi possível observar pontos de mudanças no gráfico que identificam as CMCs através da figura 4.15.

A identificação da 1^o CMC do surfactante HEA16I mostrou que este possui o menor

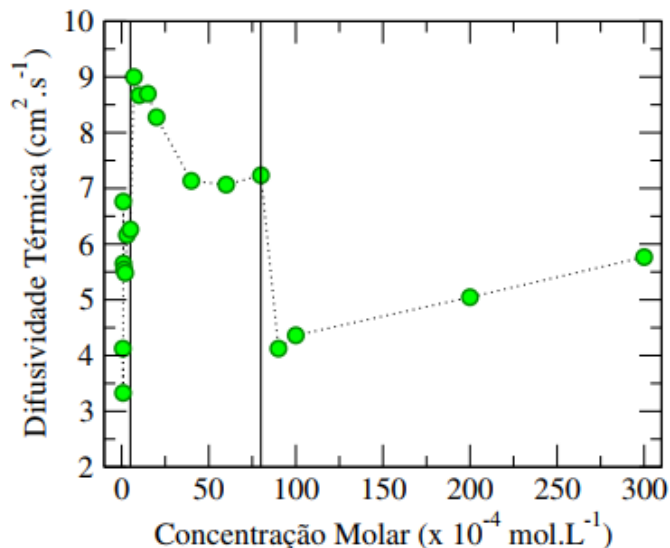
dentre todos os surfactantes estudados, também sendo o mais complicado no preparo das amostras e nas análises, isto ocorre pois o iodo possui o maior raio atômico (menor eletronegatividade), se comparado aos demais contra-íons, auxiliando na micelização do composto. Caracterizou-se a primeira CMC na concentração de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, estando

Figura 4.14: Parâmetro theta do HEA16I.



Fonte: Autora, 2018.

Figura 4.15: Difusividade térmica do HEA16I.



Fonte: Autora, 2018.

de acordo com a identificação através do método de tensiometria óptica. Enquanto que a 2ª CMC, tanto para a avaliação do parâmetro theta, quanto para a difusividade térmica, foi encontrada em $8 \cdot 10^2 \text{ mol.L}^{-1}$.

Os resultados apresentados pelo CTAB favoreceu o método de Varredura Z como técnica de identificação das concentrações micelares de surfactantes aniônicos. Assim como as medidas de tensão superficial indicaram a 1^oCMC desses surfactantes entrando de acordo com os dados obtidos nesta segunda etapa, através da análise do parâmetro theta e difusividade térmica. E a segunda concentração crítica pode ser validada pelo valor obtido para o CTAB que confere com alguns apresentados na literatura.

Para melhor visualização apresenta-se as CMCs obtidas neste trabalho por ambos os métodos aqui apresentados para os surfactantes estudados.

Tabela 6: 1^o e 2^o CMC obtida através da tensiometria e da varredura Z.

Surfactante	Tensiometria Óptica (1 ^o CMC)	Varredura Z (1 ^o CMC/2 ^o CMC)
CTAB	$9.10^{-4} - 1.10^{-3}$	$9.10^{-4} - 1.10^{-3}/1.10^{-2}$
HEA16Cl	$1.10^{-3} - 1, 8.10^{-3}$	$1.10^{-3} - 1, 8.10^{-3}/1.10^{-2}$
HEA16Br	$7.10^{-4} - 7, 7.10^{-4}$	$7.10^{-4} - 7, 7.10^{-4}$
HEA16I	5.10^{-4}	$5.10^{-4}/8.10^{-3}$

Observe que como já apresentou-se as 1^o CMCs obtidas por ambos os métodos, ao aumentar a eletronegatividade do contra-íon, a 1^o CMC também tinha um acréscimo ao compararmos, portanto concluindo que o contra-íon tem um papel essencial na formação das micelas esféricas dos tensoativos aniônicos. Contudo, a mesma conclusão não pode ser feita para a segunda concentração crítica, como mostra a tabela acima.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Os surfactantes aniônicos são amplamente utilizados na síntese de nanopartículas metálicas, contudo entende-se muito pouco sobre como atua esses agentes durante esse processo. Entende-se que as concentrações críticas micelares dos tensoativos podem auxiliar ou atrapalhar essas reações. O tensoativo mais utilizado para este fim é o CTAB, que por vários métodos já foi caracterizado suas respectivas CMCs. Contudo, existe um grupo de surfactantes que podem atuar, desenvolvendo novas formas de nanopartículas metálica, com o qual não há caracterizações referente as suas concentrações críticas.

Neste trabalho apresenta-se dois métodos que encontram-se nos laboratórios do GLAP (Grupo de Líquidos Anisotrópicos e Polímeros) que resultou em dados suficientes para a identificação das CMCs. O primeiro, com a tensiometria óptica foi possível identificar claramente a 1^o CMC de todos os surfactantes analisados. Enquanto que o segundo método, a Varredura Z, já bastante utilizada para caracterização de cristais líquidos, foi, de maneira pioneira, aplicada na caracterização desses compostos anfífilos. E através da análise do parâmetro theta, relacionado a variação do índice de refração total com a temperatura, e a difusividade térmica foi possível a identificação de ambas as concentrações micelares críticas para todos os surfactantes apresentados. E ainda, foi avaliado a contribuição dos contra-íons nos pontos de ocorrência da micelização para cada um dos tensoativos avaliados.

Sendo assim, torna-se possível a identificação das concentrações micelares críticas nos laboratórios do GLAP para qualquer outros surfactantes catiônicos, e possivelmente, outros tipo de surfactantes também.

REFERÊNCIAS

- [1] Bruice, P. Y. 4ed **Química Orgânica** São Paulo, Brasil (2006).
- [2] Myers, D. **Surfactant Science and Technology** United States of America 2006.
- [3] Darling, D. **Encyclopedia of Science** Dundee, Scotland 2016.
- [4] Saraiva, R. F.; Nogueira, M. R.; Cruz, T. S.; Riveira, R. **Saberes e Fazeres do Cerrado: Sabão de Tingui Brasília**, Distrito Federal 2012
- [5] Gibbs, F. W. **Journal Annals of Science** 4, 169 1939.
- [6] Clint, J. H. **Surfactant Agregation** Glasgow, London 1992.
- [7] Daltin, D **Tensoativos: Química, Propriedades e Aplicações** São Paulo, Brasil 2011
- [8] Salinas, S. R. A. **Introdução a Física Estatística** São Paulo, Brasil 2008
- [9] Chagas, A. P. **Termodinâmica Química** São Paulo, Brasil 1999
- [10] Gray, C. G., Gubbins, K. E., Joslin, C. G. **Theory of Molecular Fluids** New York, U.S.A. 2011
- [11] Tanford, C. **Theory Micelle Formation in Aqueous Solutions** 24, 78 1974
- [12] Tanford, C. **The Hydrophobic Effect** New York, USA 1980
- [13] Iyer, J., Blankschtein, D. **Journal of Physical Chemistry** 116, 6443-54 2012
- [14] Puvvada, S., Blankschtein, D. **Journal of Chemical Physics** 92, 3710-24 1990
- [15] Nagarajan, R. and Ruckenstein, E. **Langmuir** 7 2934-69 1991
- [16] Kuni, F. M., Shchekin, A. K., Rusanov, A. I., Grinin, A. P. **Colloid Journal** 66, 174-85

2004

[17] Kamranfar, P. and Jamialahmadi M. **Journal of Molecular Liquids** **198**, 286-91 2014

[18] Rusanov, A. I **Colloidal Journal** **76**, 21-6 2014

[19] Semenov, A. N. **Sov. Phys.** **88**, 1242-56 1985

[20] Israelachvili, J. N., Mitchell, D. J., Ninham, B. W. **Chem. Soc. Faraday Trans.** **72**, 1525 1976

[21] Abraham, M. H. J. **Chem. Soc.** **80**, 153 1984

[22] Abraham, M. H., Matteoli, E. J. J. **Chem. Soc.** **84**, 1985 1988

[23] Nagarajan, R. **Langmuir** **18**, 31-8 2002

[24] Ben-Shaul, A., Szeleifer, I., Gelbart, W. M. **Proc. Natl. Acad. Sci.** **81**, 4601 1984

[25] Ben-Shaul, A., Szeleifer, I., Gelbart, W. M. J. **Chem. Phys.** **83**, 3597 1985

[26] Dill, K., Flory, P. J. **Proc. Natl. Acad. Sci.** **78**, 676 1980

[27] Dill, K., Cantor, R. S. **Macromolecules** **17** 384 1984

[28] Gruen, D. W. R. **Biochem. Biophys. Acta** 595 161 1980

[29] Gruen, D. W. R. J. **Colloid Interface Sci.** 84 281 1981

[30] Flory, P. J. **Principles of Polymer Chemistry** New York, USA 1953

[31] Nagarajan, R., Ruckenstein, E. J. **Colloid Interface Sci.** **60** 221 1977

[32] Nagarajan, R., Ruckenstein, E. J. **Colloid Interface Sci.** **71** 580 1979

- [33] Ruckenstein, E. **Progress in Microemulsions** New York, USA 1989.
- [34] Girifalco, L. A., Good, R. **J. Phys. Chem.** **61** 904 1957
- [35] Good, R., Elbing, E. **Ind. Eng. Chem.** **62** 54 1970
- [36] Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Sherwood, T. K. **The Properties of Gases and Liquids** New York, USA 1977
- [37] Evans, D. F., Ninham, B. W. **J. Phys. Chem.** **87** 5025 1983
- [38] Sparks, M. **J. Appl. Phys.** **42** 5029-46 1994
- [39] Baesso, M. L., [42] [39], J., Snook, R. D. **J. Appl. Phys.** **75** 3732-37 1992
- [40] Gordon, J. P., Leite, R. C. C., Moore, R. S., Porto, S. P. S., Whinery, J. R. **J. Appl. Phys.** **36**, 3-8 1965
- [41] Leite, R. C. C., Moore, R. S., Whinery, J. R. **Appl. Phys. Lett.** **5**, 141-3 1964
- [42] Shen, J., Lowe, R. D., Snook, R. D. **Chem. Phys.** **165**, 385-96
- [43] Baesso, M. L., Shen, J., Snook, R. D. **Chem. Phys. Lett.** **197**, 255 1992
- [44] Friberg, S. R., Smith, P. W. **IEEE J. Quantum Electronics QE-23**, 2098 1986
- [45] Owyong, A. **IEEE J. Quantum Electronics QE-9**, 1064 1973.
- [46] Williams, W. E., Soileau, M. J., Van Stryland, E. W. **Opt. Commun.** **50**, 256 1984.
- [47] Sheik-Bahae, M., Said, A. A., Van Stryland, E. W. **Opt. Letters** **14**, 955 1989.
- [48] Saleh, B. E. A., Teich, M. C. **Fundamentals Of Photonics** 2007.

- [49] Stauffer, C. E. J. **Phys. Chem.** **18**, 1933 1965.
- [50] Boucher, E. A., Grinchuk, T. M., Zettlemoyer, A. C. **J. of Colloid and Interface Sci.** **23**, 600 1967.
- [51] R. Gordon The Ann Arbor **Conference on Optical Pumping**, Universidade de Michigan, EUA, 1959.
- [52] Maiman, T. H. **Nature** **187**, 493, 1960.
- [53] Javan, A., Bennett, W. R., Herriott, D. R. **Phys. Rev. Lett.** **6**, 106-110, 1961.
- [54] Boyle, W. S., Nelson, D. F. **Applied Optics** **1**, 99-101, 1962.
- [55] Siegman, A. E. **Lasers**, Califórnia, EUA, 1986.
- [56] Meschede, D. **Optics, Light and Lasers**, Universidade de Bonn, Inglaterra, 1999.
- [57] Kogelnik, H., Li, T. **Applied Optics** **5**, 1550, 1966.
- [58] Nalin, M., Ribeiro, S. J. L., Manzani, D., Gonçalves, R. R., Poirier, G., Cassan- ges, F. C., Matos, C. J. S., Mendonça, C. R., de Boni, Maltar, O., Ledemi, Y., Messaddeq, S., Messaddeq, Y. **Quim. Nova.**, 39, 340, 2016.
- [59] Silva, V. M. **Estudo Experimental da Refração Não Linear em Vapor de Césio Utilizando a Técnica Z-scan**, Paraíba, Brasil, 2011.
- [60] Boyd, R. W. **Nonlinear Optics**, Nova York, EUA, 2007.
- [61] Baldwin, G. C. **Plenum Press**, 1969.
- [62] Chia, R. Y., Garmire, E., Townes, C. H. **Phys. REv. Lett.** **13**, 479, 1964.
- [63] Askar'yan, G. A. **Soviet. Physics** **15**, 1088, 1962.

[64] Ma, H., Gomea, A. S. L., Araújo, C. B. **Appl. Phys. Lett.** **59**, 2666, 1991.

[65] Yarg, L. **Opt. Lett.** **17**, 323, 1993.

[66] Catunda, T., Cury, A. J. **Opt. Soc. Am. B7**, 1445, 1990.

[67] Hu, C., Whinnery, J. R. **App. Opt.** **12**, 72, 1973.

[68] Carter, c. a., Harris, J. M. **App. Opt.** **23**, 3, 1984.

[69] Sheldon, S. J., Knight, L. V., Thorne, J. M. **App. Opt.** **21**, 1663 1982.

[70] Lima, S. M. et al **J. of Non-Crys. Sol.** **273**, 215, 2000.

[71] Oliveira, L. C., Zilio, S. C. **App. Phys. Lett.** **65**, 2121, 1994.