

JÚLIO CÉZAR BARBOSA ROCHA

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE MICELAS REVERSAS DO
COPOLÍMERO TRIBLOCO (EO₁₃PO₃₀EO₁₃) EM P-XILENO: EFEITO
DA ADIÇÃO DE SOLUÇÃO SALINA

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das exigên-
cias do Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada, para obtenção do título
de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2012

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFRV**

T

R672e
2012

Rocha, Júlio César Barbosa, 1987-

Estudo da formação de micelas reversas do copolímero tribloco (EO₁₃PO₃₀EO₁₃) em p-xileno: efeito da adição de solução salina / Júlio César Barbosa Rocha. – Viçosa, MG, 2012.

xii, 71f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 68-71.

1. Coloídes. 2. Físico-química. 3. Luz - Espalhamento.
4. Calorimetria. 5. Ressonância magnética nuclear.
I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22. ed. 541.345

JÚLIO CÉZAR BARBOSA ROCHA

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE MICELAS REVERSAS DO COPOLÍMERO
TRIBLOCO (EO₁₃PO₃₀EO₁₃) EM P-XILENO: EFEITO DA ADIÇÃO DE
SOLUÇÃO SALINA**

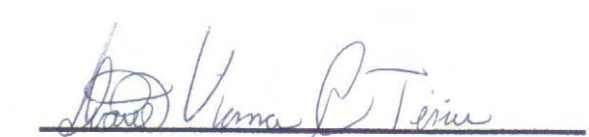
Dissertação apresentada à
Universidade Federal de
Viçosa, como parte das
exigências do Programa de
Pós-Graduação em Física
Aplicada, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 15 de fevereiro de 2012.


Luis Henrique Mendes da Silva
(Coorientador)


Marcos da Silva Couto


Renê Chagas da Silva


Alvaro Vianna Novaes de C. Teixeira
(Orientador)

Dedico aos meus pais

"Se a educação sozinha não pode transformar a sociedade, tampouco sem ela a sociedade muda."

Paulo Freire (1921 - 1997)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Jovelina Barbosa Rocha e Francisco de Assis Rocha por tanta dedicação e carinho ao longo da minha vida. Ao meu irmão Arley Nathan por todos os anos de boa convivência.

Aos meus familiares, em especial a tia Aurelina que me ajudou ainda antes de entrar na Universidade. Sem o apoio de tal, talvez não estivesse hoje, terminando o mestrado.

Ao professor e orientador Alvaro Vianna que me orientou e motivou por todos esses anos e sempre abriu espaço para as discussões acadêmicas.

Aos meus co-orientadores Luis Henrique, por ajudar nas discussões dos resultados e sempre me motivar, e Carminha por abrir as portas do seu laboratório e me ajudar em tudo que precisei.

Aos meus amigos do 1511 pela boa convivência e por proporcionarem muitos momentos divertidos, aos meus amigos da pós-graduação em física por sempre estarem do meu lado em todos os momentos. Ao pessoal do grupo Quivecom, pessoas com quem aprendi muito.

A professor Edivaldo da Unicamp, por abrir as portas do seu laboratório e me proporcionar uma experiência acadêmica inesquecível. Aos meus novos amigos da Unicamp. Em especial a Melisa que sempre me ajudou quando precisei e ao Marcus que me auxiliou: nas medidas de RMN nos sábados, domingos e feriados e na discussão dos resultados.

A todos os professores do DPF que de forma direta ou indireta contribuíram para a minha formação acadêmica.

A minha namorada Edna que sempre me apoiou e incentivou nos momentos mais difíceis.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
1 Introdução	1
1.1 Objetivo	5
2 Procedimentos Experimentais e Técnicas de Caracterização	6
2.1 Materiais e Preparação de amostras	6
2.2 Espalhamento de luz	7
2.2.1 Espalhamento Estático de Luz	7
2.2.2 Espalhamento Dinâmico de Luz	9
2.3 Microcalorimetria Isotérmica de Titulação (ITC)	12
2.4 Refratômetro diferencial	15
2.5 Ressonância Magnética Nuclear	16
3 Resultados e Discussão	25
3.1 Espalhamento de luz	25
3.2 Calorimetria	43
3.3 Ressonância Magnética Nuclear	49
3.4 Modelo Qualitativo para a Formação de Micelas Reversas	64
4 Conclusões e Perspectivas	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

LISTA DE FIGURAS

1.1	Diferentes tipos de copolimeros blocos.	3
1.2	Formula estrutural da macromolécula de L64.	3
1.3	Formula estrutural da molécula de p-xileno (a) e o-xileno (b).	4
1.4	Fórmula química do nitruprussiato de sódio (à esquerda) e quaternário de amônio (à direita).	5
2.1	Esquema da técnica de espalhamento de luz, à esquerda, θ é o ângulo entre o vetor \mathbf{r} e a direção do feixe incidente e \mathbf{r} é a distância entre o ente espalhador e o detector. À direita, a foto do equipamento de luz.	8
2.2	A figura (1) ilustra um sistema que espalha pouca luz. A figura (2) ilustra um sistema que espalha uma quantidade razoável de luz. Já na figura (3) ocorre um excesso de luz espalhada.	9
2.3	Flutuações da intensidade rápidas (à esquerda) e flutuações lentas (à direita).	10
2.4	Funções de correlação para flutuações da intensidade rápidas e lentas.	11
2.5	O equipamento de ITC é ilustrado. Em detalhes a direita da foto está o sistema de injeção e o motor de agitação, além das células de amostra e referência. As duas fotos da direita mostra em detalhes a seringa o motor de agitação e as duas células de amostra e referência	15
2.6	(a) Precessão do momento dipolo magnético nuclear sobre o campo magnético B_0 . (b) Quantidade maior de momento dipolo magnético alinhado ao campo magnético do que contrário a ele.	18
2.7	Desmagnetização macroscópica transversal M_{xy} e magnetização longitudinal M_z em diferentes tempos.	20
2.8	Ilustração clássica do fenômeno de interação dipolar entre dois núcleos vizinhos A e B.	22
2.9	Figura ilustrativa do interior de um equipamento de RMN.	23
2.10	Sequência de pulso CPMG, o pulso com ângulo $\pi/2$ coloca os spin no plano xy e o pulso com ângulo π inverte a ordem em 180° aplica-se mais um pulso de 180° e por último o processo de relaxação.	24
3.1	Diagrama de solubilidade de água no sistema de L64 em p-xileno.	26

3.2	Gráfico de $\ln(\Gamma)$ por $\ln(q)$ para as micelas reversas na presença de solução salina 0,1 M de CdCl_2	27
3.3	Diâmetro das micelas reversas na presença de diferentes soluções salinas 0,1 M.	28
3.4	Ilustração do efeito do eletrólito na linearização dos segmentos EO: à esquerda micelas reversas apenas com moléculas de H_2O , à direita micelas reversas com moléculas de H_2O e eletrólitos. Espera-se que as moléculas de H_2O e os íons se concentrem preferencialmente na região central das micelas reversas.	29
3.5	Viscosidade da solução 15% m/m de L64 em p-xileno em diferentes concentrações de água.	31
3.6	Curva de viscosidade da solução 15% m/m de L64 em p-xileno em diferentes concentrações de água usando partículas esféricas de látex (a) e micropartículas de sílica (b).	32
3.7	Diâmetro das micelas reversas na presença de soluções salinas 0,1M de sais de sódio.	33
3.8	Diâmetro das micelas reversas na presença de soluções salinas 0,1M de sais de sódio.	34
3.9	Intensidade média espalhada pelas micelas reversas na presença de diferentes eletrólitos.	36
3.10	Intensidade espalhada pelas micelas reversas com água e Nps na região entre 5 - 25 $\mu\text{L/g}$	38
3.11	Curva de variação de índice de refração para micelas reversas com água e $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$	39
3.12	Curva de variação de índice de refração para micelas reversas com todos os sais.	42
3.13	Curvas calorimétricas de formação das micelas reversas na presença de todos os sais e água.	43
3.14	Curvas calorimétricas de formação das micelas reversas na presença de solução salina 0,1 M de NaOH e $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$	45
3.15	Curvas calorimétricas de formação das micelas reversas na presença de solução salina 0,1 M de Na_2S	47
3.16	Espectros de ressonância magnética nuclear das micelas reversas com água.	49
3.17	Curva de deslocamento químico da molécula de H_2O no sistema 15% mm de L64 em p-xileno em diferentes concentrações de água.	51
3.18	Curva de deslocamento químico da molécula de H_2O no sistema 15% mm de L64 em p-xileno em diferentes quantidades de solução salina 0,1 M.	52

3.19	Curva de T_2 do grupo CH_2 no sistema 15% mm de L64 em p-xileno em diferentes quantidades de solução salina.	54
3.20	Curva de T_2 do grupo CH_3 no sistema 15% mm de L64 em p-xileno em diferentes quantidades de solução salina.	55
3.21	Valores de T_2 para a molécula de água em diferentes soluções aquosas 0,1 M.	57
3.22	Valores de T_2 para a molécula de água no interior das micelas reversas. . . .	59
3.23	Valores de T_2 para a molécula de água para um sistema idealizado de micelas reversas com tamanho diferentes.	61
3.24	Valores de T_2 para as moléculas de água no sistema de micelas reversas na presença de todos os sais estudados.	62

RESUMO

ROCHA, Julio Cezar Barbosa, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2012. **Estudo da formação de micelas reversas do copolímero tribloco (EO₁₃PO₃₀EO₁₃) em p-xileno: efeito da adição de solução salina.** Orientador: Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira. Coorientadores: Luis Henrique Mendes da Silva e Maria do Carmo Hespanhol da Silva.

O copolímero tri-bloco (EO₁₃PO₃₀EO₁₃) em p-xileno e com a adição de água forma diversas estruturas auto-organizadas, uma das quais são as micelas reversas. As micelas reversas são um tipo de sistema auto-organizado que se forma em soluções e interfaces. As micelas reversas podem ser usadas na extração de aminoácidos ou como nanorreatores para a síntese de nanopartículas. Nesse trabalho, micelas reversas foram produzidas pelo copolímero tri bloco (EO₁₃PO₃₀EO₁₃) em p-xileno na concentração de 15% m/m com adição de água ou soluções aquosas 0,1 M de cloreto de cádmio, nitroprussiato de sódio, sulfeto de sódio, hidróxido de sódio, sulfato de lítio e cloreto de tetrametilamônio. Foram avaliados a intensidade espalhada e o diâmetro hidrodinâmico em diferentes quantidades de água ou solução aquosa 0,1 M, pelas técnicas de espalhamento estático e dinâmico de luz, respectivamente. Observou-se o aumento do diâmetro hidrodinâmico na presença de todos os sais em comparação com a água. A intensidade espalhada também aumentou para todos os sais, exceto para as micelas com cloreto de tetrametilamônio. Foi medida a variação do índice de refração para a solução com 15% m/m de copolímero (EO₁₃PO₃₀EO₁₃) em p-xileno com diferentes quantidades de água ou soluções aquosa e comparada com a solução de 15% m/m de copolímero (EO₁₃PO₃₀EO₁₃) sem a adição de água ou solução aquosa. A variação do índice de refração indicou o ponto de formação das micelas reversas com água e com os sais cloreto de cádmio e cloreto de tetrametilamônio, que não foi possível determinar com as medidas de intensidade espalhada. Além disso foi possível determinar o ponto de transição na forma das micelas reversas de esféricas para elipsoidais para todos os sais. Complementando as medidas de espalhamento de luz foram feitas medidas energéticas do sistema de micelas reversas usando a técnica de microcalorimetria isotérmica de titulação. As medidas microcalorimétricas mostraram que a entalpia de mistura mudou de exotérmica (micelas com água) para endotérmica (micelas com solução salina) nas primeiras adições. Além disso, micelas reversas com o cloreto de tetrametilamônio e hidróxido de sódio apresentaram entalpia de mistura muito menor em módulo do que as micelas reversas com os outros sais ou água. Em baixos conteúdos de água a entalpia de mistura endotérmica indica que o processo de desolvatação dos sais pelas moléculas

de água e a interação dos sais e água com os segmentos EO ocorre com gasto de energia. Espectros de ressonância magnética nuclear dos hidrogênios da molécula de água mostraram a formação de água livre e água ligada no interior das micelas reversas. As curvas de deslocamentos químicos aumentaram levemente na presença de todos os sais. Ocorreu uma redução da constante relaxação spin-spin dos prótons dos grupos CH_3 da molécula de L64 com o aumento do conteúdo de água ou solução salina. Esse resultado foi interpretado como a passagem de moléculas do copolímero ($\text{EO}_{13}\text{PO}_{30}\text{EO}_{13}$) da forma de cadeia livre para a forma de micelas reversas. Já as medidas dos grupos CH_2 mostraram que a relaxação spin-spin não variaram significativamente com a quantidade de água ou solução salina. As medidas de relaxação das moléculas de água no interior das micelas reversas foram feitas e foi determinada a constante de relaxação T_2 da molécula de água em fase macroscópica e no interior das micelas reversas. O valor de T_2 diminuiu de 3,2 segundos em fase macroscópica para dezenas de milisegundos no interior das micelas reversas. A presença do sal no interior das micelas reversas induziu uma diminuição mais acentuada no valor de T_2 das moléculas de água do que quando havia apenas água no interior das micelas reversas.

ABSTRACT

ROCHA, Julio Cezar Barbosa, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2012. **Study of the formation of reverse micelles of the triblock copolymer (EO₁₃PO₃₀EO₁₃) in p-xylene: effect of addition of salt.** Adviser: Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira. Co-advisers: Luis Henrique Mendes da Silva and Maria do Carmo Hespanhol da Silva.

Triblock copolymer (EO₁₃PO₃₀EO₁₃) in p-xylene and small amounts of water forms various self-organized structures, one of which are the reverse micelles. Reverse micelles are a type of self-organized system that forms in solutions and interfaces. Reverse micelles can be used in the extraction of amino acids or as nanoreactors for the synthesis of nanoparticles. In this work, reverse micelles were produced by (EO₁₃PO₃₀EO₁₃) the triblock copolymer in p-xylene at concentration of 15% w/w in the presence of water or 0.1 M aqueous solutions of cadmium chloride, sodium nitroprusside, sodium sulfide, sodium hydroxide, lithium sulfate and tetra methyl ammonium chloride. We evaluated the scattered intensity and hydrodynamic diameter in different amounts of water or salts by the techniques of static and dynamic light scattering, respectively. There was an increase in the hydrodynamic diameter in the presence of all salts in comparison with that of water. The scattered intensity also increased for all salts, except for the micelles with tetra methyl ammonium chloride. We measured the variation of the refractive index of solution of 15% w/w (EO₁₃PO₃₀EO₁₃) in p-xylene with different amounts of water or aqueous solutions and compared to with solution of 15% w/w (EO₁₃PO₃₀EO₁₃) without amounts of water or aqueous solutions. The variation of refractive index indicated the point of formation of reverse micelles for some salts, which was not possible to determine using light scattering, and the transition point in the form of reverse micelles from spherical to ellipsoidal. In addition to the scattering experiments, microcalorimetric measurements of the reverse micelles systems were carried out using the Isothermal Titration Calorimetry technique. The results showed that the enthalpy of mixing has changed from exothermic (micelles with water) to endothermic (micelles with salt) for very low water content. In addition, reverse micelles with tetra methyl ammonium chloride and sodium hydroxide showed enthalpy of mixing much smaller in magnitude than the reverse micelles with other salts or water. For the low aqueous solution content inside the reverse micelles the endothermic enthalpy of mixing indicates that the process of desolvation of salts by molecules of water and the interaction of salts and water with the EO segments happens with cost of energy. Nuclear magnetic resonance spectra of hydrogen of the molecules of water

showed the formation of free water and bound water inside the reverse micelles. The chemical shift curves increased slightly in the presence of all salts. The relaxation spin-spin of hydrogens of groups CH_3 decrease with the increase of water or aqueous solution content. This was interpreted as the passage of molecules of $(\text{EO}_{13}\text{PO}_{30}\text{EO}_{13})$ from the form of free chain to the form of reverse micelles. The value of relaxation of groups CH_2 did not show significant change with the increase of water or aqueous solution content. Measurements of the relaxation of the water molecules inside the reverse micelles were made and it was determined the relaxation constant T_2 of the molecule of water in the macroscopic water phase and inside the reverse micelles. The value of T_2 decreases from 3.2 seconds in the macroscopic phase to a few microseconds in the inside of reverse micelles. The presence of salt in the inside of reverse micelles induced a more significant decrease in the value of T_2 of molecules of water than when there was only water inside the reverse micelles.

Capítulo 1

Introdução

As micelas reversas formadas pelo copolímero tri bloco * $(EO)_{13}(PO)_{30}(EO)_{13}$ (pluronic® L64) em p-xileno consistem de um núcleo formado por moléculas de água e EO e uma coroa formada pelos blocos de PO [1]. Essas micelas reversas podem ser usadas em diversas aplicações como na extração de aminoácidos ou como nanorreatores para a síntese de nanopartículas, sendo a micela reversa um limitador do tamanho das nanopartículas formadas em seu interior [2,3].

O copolímero tri-bloco $(EO)_{13}(PO)_{30}(EO)_{13}$, Pluronic® que passaremos a chamar apenas de L64[†], associa-se em solução aquosa formando micelas em uma determinada faixa de concentração. Nas últimas décadas o estudo das micelas foi de grande interesse para várias áreas de pesquisas. Entretanto o estudo da associação do L64 em solvente orgânico é uma área pouco explorada se comparado ao estudo de micelas em solução aquosa. A formação de micelas reversas envolve um mecanismo mais complexo do que as micelas formadas em água, pois depende da composição do copolímero e também dos diferentes tipos de solventes orgânicos usados nos experimentos [4].

O sistema de L64 em p-xileno não forma micelas reversas mesmo em concentrações acima da CMC reversa[‡], sendo necessária uma concentração mínima de água para que as micelas reversas possam ser formadas [5–9]. O sistema de L64 em p-xileno possui um rico diagrama de fase e foi verificado não haver diferença no comportamento do diagrama de fase em relação à escolha do p-xileno ao invés do o-xileno [10,11].

Recentemente alguns pesquisadores observaram que comprimindo gases como o etileno e CO₂ no sistema ternário de copolímero tri bloco, água e p-xileno, pode-se

*Será definido detalhadamente posteriormente.

[†]Nome comercial dado ao copolímero $(EO)_{13}(PO)_{30}(EO)_{13}$.

[‡]Concentração mínima de polímero em solução capaz de induzir a formação de micelas reversas. A CMC depende da temperatura e pressão do sistema.

1. Introdução

induzir a formação de micelas reversas do copolímero tri bloco $(EO)_{27}(PO)_{61}(EO)_{27}$ (Pluronic® P104) a 40°C, mas não se observa o mesmo resultado para o L64 [12,13].

As micelas reversas são classificadas como sistemas coloidais[§]. O sistema de micelas reversas pode ser formado por copolímero tri bloco ou surfactante[¶], sendo as micelas apenas um dos tipos de estruturas em que essas moléculas anfífilas^{||} podem se agregar. Além das micelas reversas surfactantes ou copolímeros podem agregar em soluções e interfaces formando uma diversidade de estruturas, tais como: micelas esféricas, estruturas cilíndricas, lamelares ou fases bicontínuas. A região em que essas fases aparecem depende da estrutura do surfactante, como extensão da parte hidrofóbica ou tipo de grupo funcional na parte hidrofílica e ainda da temperatura e pressão do sistema [4]. Os sistemas reversos são caracterizados por apresentarem como meio contínuo um solvente hidrofóbico e as moléculas de solvente hidrofílicas ficam restritas a regiões hidrofílicas dos surfactantes. As micelas reversas é uma dessas fases reversas, onde o núcleo é composto da parte hidrofílica do surfactante e moléculas de água e a coroa é composta da parte hidrofóbica do surfactante, e o meio contínuo é composto geralmente de óleo (moléculas hidrofóbicas) [1].

Um tipo especial de macromolécula anfífilas são os copolímeros blocos que são sintetizados a partir de duas ou mais espécies distintas de monômeros através da copolimerização dos monômeros. A figura 1.1 ilustra alguns tipos de copolímeros.

O L64 é um desses copolímeros tri blocos. A notação L64 é uma notação comercial para Pluronic®, o L representa o estado físico do polímero, neste caso líquido, o 6 significa que o L64 tem $6 \times 300 = 1800$ g/mol de PPO e o 4 significa 40% de PEO [6]. A macromolécula de L64 é composta de, na média, 26 segmentos hidrofílicos (OCH_2CH_2) o óxido de etileno, ficam 13 em cada ponta da cadeia de L64 como mostrado na figura 1.2 e 30 segmentos hidrofóbicos de óxido de propileno ($OCH_2CH(CH_3)$) que fica no meio da cadeia de L64. Os segmentos hidrofílicos são seletivos as moléculas de água, enquanto os segmentos hidrofóbicos são seletivos as moléculas de óleo [4].

A molécula de L64 pode, em certas condições de temperatura, pressão e concentração, formar micelas reversas em concentrações acima da concentração micelar crítica reversa (CMC), entretanto, diferente da maioria dos surfactantes, para que a molécula de L64 forme as micelas reversas é necessário uma quantidade mínima de

[§]São sistemas em que as moléculas na interface determinam as propriedades intensivas do sistema como um todo.

[¶]São espécies que em pequenas concentrações reduzem significativamente a tensão interfacial de sistemas contendo interfaces.

^{||}São moléculas que interagem muito bem com dois solventes que são incompatíveis.

Copolímeros blocos

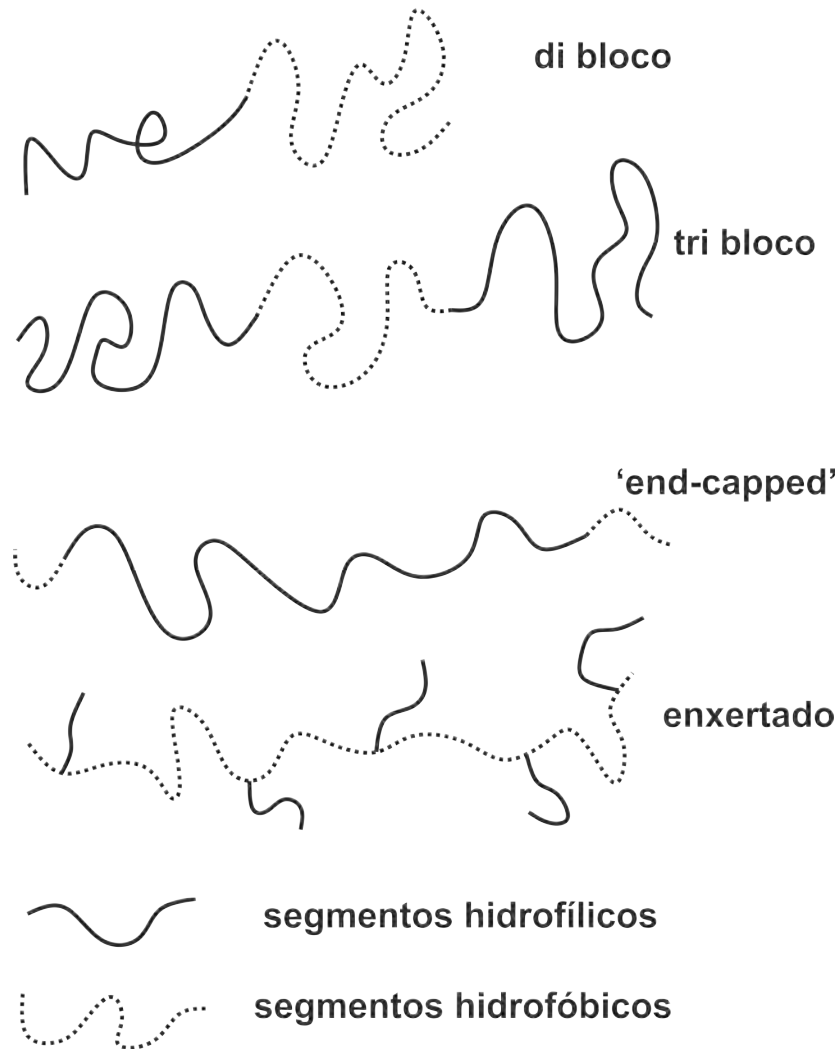


Figura 1.1: Diferentes tipos de copolímeros blocos.

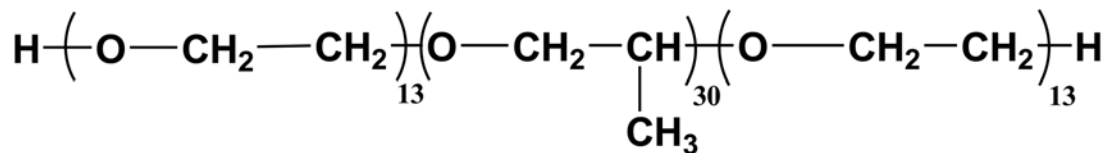


Figura 1.2: Fórmula estrutural da macromolécula de L64.

água no sistema [5–9]. A água é o principal indutor da formação de micelas reversas, sem a presença de água mesmo em concentrações acima da CMC a formação de micelas reversas de L64 não é observada.

Além da presença de água e L64 no sistema, para ocorrer a formação de micelas reversas é necessário a presença de um terceiro componente: a molécula de óleo. Geral-

1. Introdução

mente essa molécula é algum solvente orgânico. No caso específico da molécula de L64, uma grande parte dos trabalhos foi realizado com a molécula de 1,4 dimetilbenzeno (p-xileno) [1,6–14]. A molécula de p-xileno é composta de um anel benzênico e dois grupos metil na posição para como ilustrado na figura 1.3 (a). Além do p-xileno, as micelas reversas também são formadas em o-xileno figura 1.3 (b) [5].

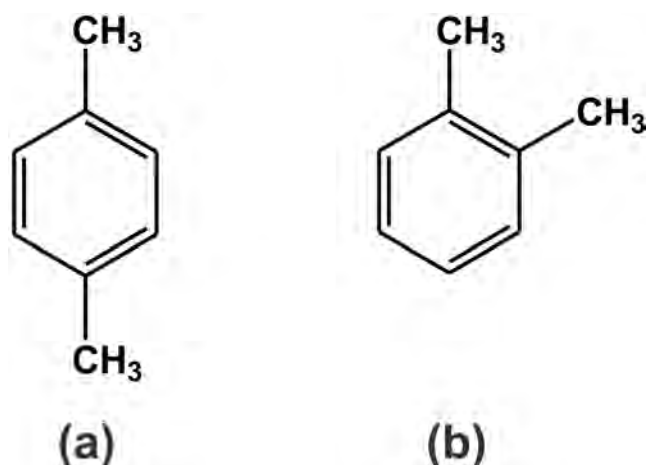


Figura 1.3: Formula estrutural da molécula de p-xileno (a) e o-xileno (b).

Um sistemático estudo dos Pluronic® em p-xileno mostrou que a composição também afeta no valor da CMC reversa. O aumento da massa molar dos polímeros, mantendo fixa a % EO na cadeia induziu a redução dos valores de CMC que foi explicado como o aumento da segregação dos blocos em direção à auto-organização com o aumento da extensão da cadeia. A redução da CMC também foi observada aumentando-se a % de PEO e mantendo fixa a % PPO. A explicação para esse resultado também está no aumento da tendência de segregação e autoassociação com o aumento do segmento de PEO na cadeia do Pluronic [11].

A maioria dos trabalhos desenvolvidos com o sistema de L64-p-xileno estuda a formação de micelas reversas na presença de água [1,4–11]. Alexandridis e colaboradores estudaram a influência de diferentes concentrações de cloreto de sódio e uréia na CMC do sistema e na capacidade de solubilizar água pelas micelas reversas [14]. Entretanto um estudo sistemático do efeito de eletrólitos na formação de micelas reversas ainda não foi feito.

Dois dos seis eletrólitos estudados neste trabalho estão representados na figura 1.4, pois eles tratam de eletrólitos com uma fórmula química um pouco mais complexa e sua visualização não ocorre de maneira imediata como os outros quatro sais.

1. Introdução

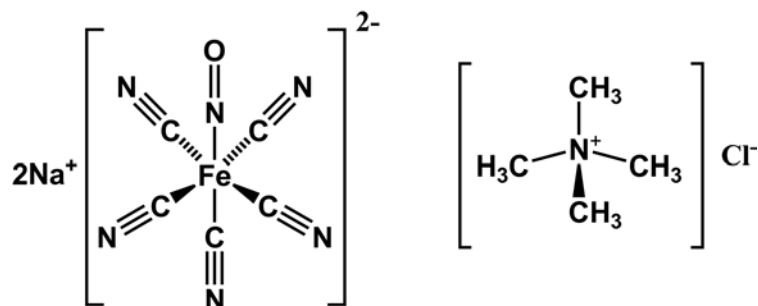


Figura 1.4: Fórmula química do nitroprussiato de sódio (à esquerda) e quaternário de amônio (à direita).

1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho é estudar o processo de formação das micelas reversas, determinando parâmetros estruturais e energéticos das micelas reversas na presença de água e alguns eletrólitos específicos. Além disso, medir a nível molecular como as moléculas de água se comporta no interior das micelas reversas na presença de alguns eletrólitos. As técnicas usadas para fazer tais medidas foram a técnica de espalhamento estático e dinâmico de luz, a microcalorimetria isotérmica de titulação e a ressonância magnética nuclear. E a partir dos resultados obtidos propor um modelo qualitativo para o processo de formação das micelas reversas com água e os eletrólitos estudados.

Capítulo 2

Procedimentos Experimentais e Técnicas de Caracterização

2.1 Materiais e Preparação de amostras

Os reagentes usados foram poli (óxido de etileno) - bloco - poli (óxido de propileno) - bloco - poli (óxido de etileno) - bloco, Pluronic® L64, e p-xileno (1,4 dimetilbenzeno) de pureza maior que 99%. Os produtos foram obtidos de Sigma Aldrich Company e usados sem nenhuma purificação adicional. Usamos também cristais de sulfeto de sódio nonohidratado ($\text{Na}_2\text{S}9\text{H}_2\text{O}$) de 98% de pureza, cloreto de cádmio monohidratado ($\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$) com 99% de pureza, sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) com 99% de pureza, sulfato de lítio monohidratado ($\text{Li}_2\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$) com 99% de pureza, todos obtidos de Vetec Química Fina. Foram usados também nitroprussiato de sódio dihidratado, (Nps), $[\text{Na}_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})2\text{H}_2\text{O}]$ com 99% de pureza obtidos de Insofar Produtos Químico e cloreto de tetrametilamônio ($\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$) com 97% de pureza obtido de Sigma Aldrich. A água para preparar as soluções salinas foi tratada com um sistema Milli-Q.

O polímero foi dissolvido no p-xileno na concentração de 15% m/m e as soluções foram sempre preparadas 24 horas antes da adição das soluções salinas. A solução foi vedada para evitar a evaporação do p-xileno. As soluções salinas foram preparadas na concentração de 0,1 M para todos os sais. As soluções salinas foram adicionadas usando uma micropipeta ou microseringa dependendo da técnica usada.

2.2 Espalhamento de luz

2.2.1 Espalhamento Estático de Luz

A radiação eletromagnética é uma composição de campos elétricos e magnéticos variáveis no tempo e no espaço. Os campos elétricos podem interagir com as distribuições de cargas elétricas dos átomos, provocando a polarização das moléculas do sistema. Essa polarização é variável no tempo, pois ela depende do campo elétrico da onda que varia no espaço e no tempo $\mathbf{E}(x,t)$. Dipolos oscilantes induzem a formação de ondas eletromagnéticas [15].

Considere uma partícula no espaço sujeita a um campo elétrico. Seus elétrons ficam sujeitos a uma força na direção contrária ao campo, enquanto os núcleos a uma força na direção do campo. Aparecerá, então, um momento de dipolo induzido nos átomos da partícula. Sendo as partículas isotrópicas o momento de dipolo estará na direção do campo elétrico [15].

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}, \quad (2.1)$$

onde α é a constante de polarizabilidade da partícula.

O campo elétrico pode ser escrito como uma função cossenoidal do espaço e tempo.

$$\mathbf{E} = E_0 \cos 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \hat{x}, \quad (2.2)$$

onde E_0 é a amplitude máxima do campo elétrico, ν e λ são a frequência e comprimento de onda da radiação eletromagnética respectivamente e \hat{x} é o vetor unitário na direção x .

Combinando as equações 2.1 e 2.2, obtemos a expressão para a polarização como função do espaço e tempo.

$$\mathbf{p} = \alpha E_0 \cos 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \hat{x} \quad (2.3)$$

O dipolo oscilante é fonte de radiação eletromagnética e essa é a radiação espalhada que interessa ao espalhamento de luz. Obteremos nessa seção a intensidade espalhada por partículas pequenas ($\lambda/20$) comparadas ao comprimento de onda da luz. A polarizabilidade é um parâmetro microscópico das partículas. Podemos relacioná-la com uma quantidade que pode ser obtida mais facilmente no laboratório: o índice de

3. Técnicas de Caracterização

refração (n) [15].

$$\alpha = \frac{M \left(\frac{dn}{dc} \right)}{2\pi N_A} \quad (2.4)$$

M é a massa molar da partícula espalhadora, N_A é o número de avogadro e $\frac{dn}{dc}$ é contraste óptico.

A intensidade espalhada por unidade de volume para um sistema de partículas é:

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{4\pi^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 M c}{N_A \lambda^4 r^2} \quad (2.5)$$

I_s é a intensidade espalhada, r é a distância entre o ponto espalhador e o detector e λ é o comprimento da radiação incidente.

Na equação 2.5 vemos que a I_s depende de $\left(\frac{dn}{dc} \right)^2$ (contraste óptico) e depende da massa molar das partículas espalhadoras. Sistemas coloidais geralmente apresentam partículas espalhadoras com uma massa molar alta e um contraste óptico elevado. Assim o valor de I_s é geralmente alto. Observe que não há dependência angular de I_s com θ . Isso só acontece por que estamos tratando de partículas pequenas em relação ao comprimento de onda da luz (diâmetro $< \lambda/20$) e que estão randomicamente localizadas. Se considerarmos partículas da ordem do comprimento de onda da luz a forma da partícula é importante, aí sim teremos uma dependência angular da intensidade espalhada [15].

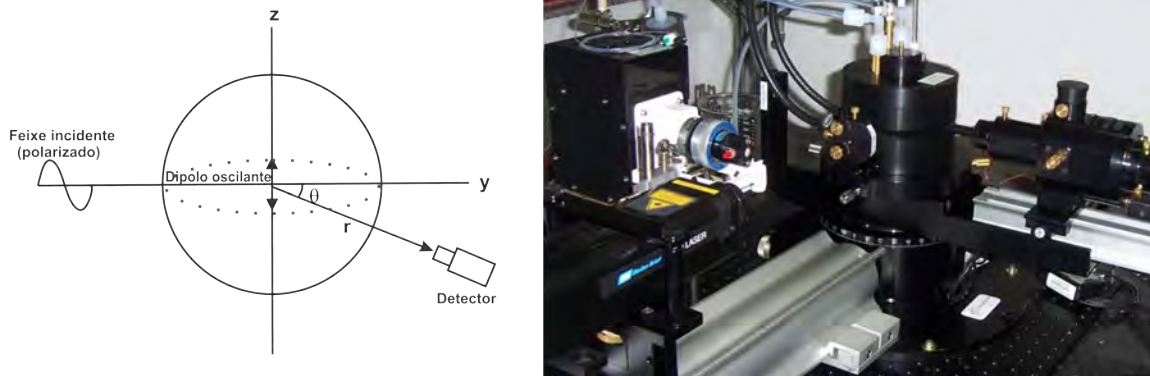


Figura 2.1: Esquema da técnica de espalhamento de luz, à esquerda, θ é o ângulo entre o vetor \mathbf{r} e a direção do feixe incidente e r é a distância entre o ente espalhador e o detector. À direita, a foto do equipamento de luz.

À esquerda da figura 2.1 temos a ilustração do esquema do equipamento de espalhamento de luz. Um feixe de luz polarizada incide sobre a amostra, a luz provoca

3. Técnicas de Caracterização

o aparecimento de dipolos oscilantes. Esses dipolos reemitem a radiação incidente, essa radiação é conhecida como radiação espalhada e é detectada pelo detector que é posicionado a uma distância r das partículas espalhadoras e formando um ângulo θ com o feixe incidente. Já a foto à direita mostra o equipamento de espalhamento de luz.

Uma amostra considerada apropriada para a técnica de espalhamento de luz deve estar no estado líquido e apresentar uma intensidade espalhada razoável. Um exemplo típico de três amostras é mostrado na figura 2.2. Nesta figura temos um exemplo de sistema que espalha pouca luz figura 2.2 (1). Nesse caso o sistema espalha uma pequena quantidade de luz e não é possível observar o feixe de laser passando pela amostra. Na figura 2.2 (2) temos a situação ideal de amostra para ser usada na técnica de espalhamento de luz. Nesse caso é possível observar o feixe de laser passando pela amostra. Já na situação em que a amostra se encontra como mostrado na figura 2.2 (3), o feixe de laser sofre um alargamento no interior da amostra. Esse fenômeno é chamado de espalhamento múltiplo e é relacionado ao espalhamento do fóton por varias partículas espalhadoras antes de sair da amostra. Essa amostra não é apropriada para a técnica de espalhamento de luz convencional.

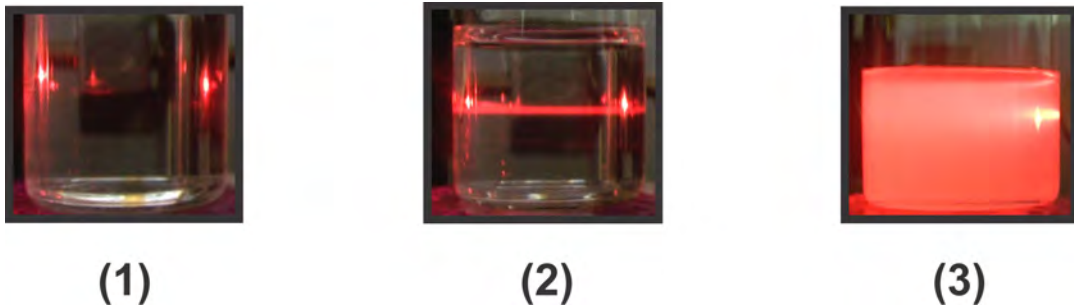


Figura 2.2: A figura (1) ilustra um sistema que espalha pouca luz. A figura (2) ilustra um sistema que espalha uma quantidade razoável de luz. Já na figura (3) ocorre um excesso de luz espalhada.

2.2.2 Espalhamento Dinâmico de Luz

A intensidade da luz espalhada é um reflexo das flutuações espaciais das partículas espalhadoras. Como essas partículas estão constantemente sujeitas a choques com as partículas do solvente, elas estão em constante movimento, chamado movimento browniano, levando a uma flutuação da intensidade media de espalhamento das partículas. A teoria de espalhamento consegue correlacionar as flutuações, agora tem-

3. Técnicas de Caracterização

porais, de intensidade com parâmetros estruturais das partículas espalhadoras como o raio hidrodinâmico [16,17].

No espalhamento estático de luz estávamos interessados na intensidade média $\langle I \rangle$ de luz espalhada pelo sistema. Já no espalhamento dinâmico de luz, estamos interessados na dinâmica da intensidade espalhada $I(t)$ e qual a correlação de $I(t)$ com a dinâmica molecular do sistema.

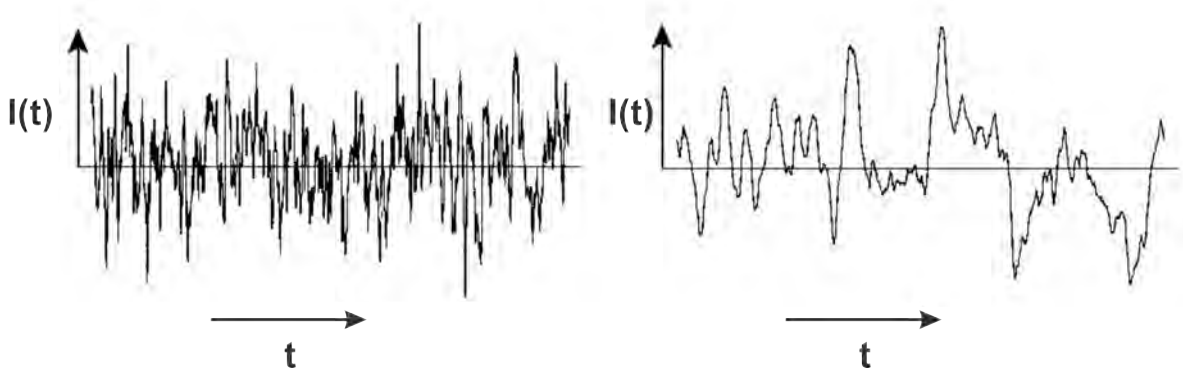


Figura 2.3: Flutuações da intensidade rápidas (à esquerda) e flutuações lentas (à direita).

As moléculas quando em solução estão em constante movimento de translação, rotação e vibração devido a interações térmicas. Na região iluminada a composição desses movimentos leva a uma flutuação do campo elétrico espalhado, já que as cargas estão variando continuamente de lugar. Medidas dessas flutuações levam a informações sobre a dinâmica tanto translacional quanto rotacional das moléculas que compõe o sistema. A técnica que mede essas flutuações é chamada Espectroscopia de Correlação de Fótons (PCS - Photon Correlation Spectroscopy). A função que relaciona as flutuações de $I(t)$ com a dinâmica das moléculas que compõem o sistema é a função de correlação temporal $C(\tau)$ que é definida como a média de "ensemble" da intensidade num tempo t e num tempo $t + \tau$ [17].

$$C(\tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle \quad (2.6)$$

Analisando os limites de $C(\tau)$ na equação 2.6, tem-se que quando $\tau = 0$ ocorre o máximo valor de $C(\tau)$ ($C(0) = \langle I^2 \rangle$). Já quando $\tau \rightarrow \infty$ o valor de $C(\tau)$ tende ao valor assintótico $\langle I \rangle^2$ e ocorre a perda de correlação da intensidade. O gráfico da função de correlação na figura 2.4 está relacionado com o gráfico de flutuação da intensidade na figura 2.3. Flutuações mais rápidas de $I(t)$ acarretará a perda de correlação mais rapidamente, isto é, a curva de $C(\tau)$ tende ao valor assintótico para τ menores. Já

3. Técnicas de Caracterização

flutuações mais lentas de $I(t)$ leva a uma perda de correlação mais lenta, ou seja, o valor assintótico ocorre para valores de τ maiores do que nas flutuações rápidas de $I(t)$.

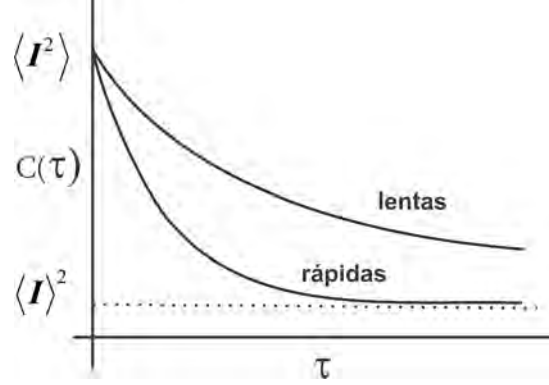


Figura 2.4: Funções de correlação para flutuações da intensidade rápidas e lentas.

A função correlação para dispersões de partículas monodispersas onde a interação entre elas pode ser desconsiderada é dada por:

$$C(\tau) = A + B \exp(-2\Gamma\tau) \quad (2.7)$$

onde os parâmetros A e B são parâmetros de ajuste e Γ é a taxa de decaimento da exponencial da função de correlação.

Os parâmetros da equação 2.7 podem ser obtidos ajustando essa equação à curva da figura 2.4. Geralmente a equação 2.7 não consegue ajustar muito bem a curva da figura 2.4, por que a equação 2.7 considera apenas um único valor de Γ e via de regra os sistemas estudados não são monodispersos e apresentam uma distribuição de valores de Γ . Para considerar esse efeito é necessário considerar a expansão de cumulante que leva em conta os efeitos de polidispersão. Nessa expansão é adicionado um segundo termo na exponencial que leva em conta efeitos de polidispersão [17].

$$C(\tau) = A + B \exp(-2\Gamma\tau + \gamma\tau^2) \quad (2.8)$$

γ representa o termo de polidispersão nos valores de Γ .

Em sistemas que seguem uma dinâmica difusiva, Γ pode ser relacionado com o termo que contém a dependência angular da intensidade espalhada, o vetor de espalhamento q que é definido pela equação:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \text{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (2.9)$$

3. Técnicas de Caracterização

λ é comprimento de onda da radiação incidente, n é o índice de refração do meio e θ é o ângulo definido na figura 2.1.

$$\Gamma = Dq^2 \quad (2.10)$$

D é o coeficiente de autodifusão translacional dos entes espalhadores.

A equação 2.10 nos fornece a correlação entre a dinâmica da intensidade espalhada e a dinâmica dos entes espalhadores. A constante D é o coeficiente de autodifusão e permite fazer essa conexão. O coeficiente de autodifusão relaciona-se com o raio hidrodinâmico* dos entes espalhadores pela equação de Stoke - Einstein 2.11 [4].

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (2.11)$$

k_B é constante de Boltzman η é a viscosidade a qual os entes espalhadores estão submetidos e T é a temperatura em escala absoluta.

As amostras para o espalhamento foram preparadas adicionando-se solução salina à amostra de 15% m/m de L64 em p-xileno em incrementos de 1 a 2,5 microlitro por grama de solução de L64 em p-xileno dependendo da região de análise. A cada adição, a amostra foi colocada no porta-amostra do equipamento que estava a uma temperatura de $(25,0 \pm 0,5)$ °C e deixada repousar até que a intensidade flutuasse em torno de um valor médio. Depois de estabilizada, o raio hidrodinâmico e a intensidade espalhada da amostra foi medida usando um equipamento da Brookhaven Co., que é constituído de um laser HeNe modelo 05-LHP-928 de 35 mW e comprimento de onda de 632,8 nm , conjunto de goniômetro modelo BI-2005M, óptica de focalização, um correlacionador modelo BI-2005MPT de 522 canais e um detector modelo BI - APD com um sistema de detecção tipo fotodiodo de avalanche APD .

2.3 Microcalorimetria Isotérmica de Titulação (ITC)

A calorimetria é a técnica mais confiável para determinar energias envolvidas em processos físico-químicos em geral, porém sendo de difícil interpretação. A calorimetria se usada em conjunto com técnicas que determinam parâmetros estruturais das partículas como espalhamentos de luz complementam-se e fornecem informações preciosas dos sistemas coloidais [18]. A técnica de ITC foi usada em complemento às

*raio da esfera que possui o mesmo coeficiente de difusão dos entes espalhadores.

3. Técnicas de Caracterização

espectroscopias de espalhamento de luz e ressonância magnética nuclear para fornecer as energias envolvidas no processo de formação das micelas reversas na presença de diferentes eletrólitos.

Os copolímeros tri blocos do tipo A-B-A formam micelas em solventes seletivos os quais são termodinamicamente bom solvente para um bloco e precipitante para o outro [1,4–7]. Os processos de formação das micelas estão associados com quebra e formação de novas interações no sistema. Assim a técnica de calorimetria isotérmica de titulação (ITC) é uma importante ferramenta para compreender o processo de formação de micelas reversas, pois ela possibilita obter parâmetros termodinâmicos como a variação de entalpia na formação das micelas reversas.

A ITC é capaz de registrar fenômenos termodinâmicos que liberam ou absorvem energia por unidade de tempo na ordem de microwatts. A ordem típica de energia que são liberadas ou absorvidas nos processos físico-químicos de formação de micelas reversas do sistema estudado é da ordem de alguns milhares de joule por mol que são valores que estão na escala de sensibilidade da ITC.

É necessário entender o significado de algumas variáveis termodinâmicas para conseguir interpretar os dados de calorimetria. A variável medida na técnica de ITC é a energia na forma de calor Q , liberada ou absorvida em algum processo físico-químico que ocorre no sistema. Q pode ser relacionado com a variável entalpia H [19].

$$H = U + PV \quad (2.12)$$

U é a energia interna, P a pressão e V o volume do sistema.

Em um processo a pressão constante podemos derivar ambos os lados da equação 2.12 para obtermos a equação

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (2.13)$$

$P\Delta V$ é o trabalho, W realizado pelo sistema ou sobre o sistema.

A termodinâmica nos diz que a variação da energia interna é igual à quantidade de calor que entra ou sai do sistema menos, o trabalho realizado pelo sistema ou sobre o sistema.

$$\Delta U = Q - W \quad (2.14)$$

Substituindo a equação 2.14 na equação 2.13 obtemos a relação da entalpia com

3. Técnicas de Caracterização

a energia na forma de calor liberada ou absorvida pelo sistema.

$$\Delta H = Q \quad (2.15)$$

A entalpia é uma função termodinâmica da temperatura, número de mols, pressão. Ela pode ser escrita como uma diferencial exata dessas variáveis.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j \neq n_i} dn_i + .. \quad (2.16)$$

Nas medidas de ITC pode-se considerar que a temperatura e a pressão do sistema quase não variam. Então a equação 2.16 depende apenas do número de mols.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j \neq n_i} dn_i \quad (2.17)$$

$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j \neq n_i}$ é a entalpia molar parcial do componente i .

Rescrevendo a equação 2.15 em termos da entalpia molar parcial.

$$Q_i = \sum n_i \bar{h}_i^f - \sum n_i \bar{h}_i^a \quad (2.18)$$

onde \bar{h}_i^f é a entalpia molar parcial dos componentes após a mistura, \bar{h}_i^a é a entalpia molar parcial de cada componente antes da mistura e Q é a entalpia diferencial do sistema.

Então, medindo a energia na forma de calor envolvida quando se mistura o componente i no sistema, pode-se relacionar com as energias de interação envolvidas nos processos físico-químicos que o componente i induz no sistema.

O equipamento de ITC consiste de duas células de 1,8 ml, uma de amostra e a outra de referência. Elas são construídas com uma forma padrão. A figura 2.5 ilustra ambas as células. Será titulada na célula amostra uma solução que fica numa seringa com precisão de 0,5 microlitros. Na referência não será titulado nada, servindo apenas como comparação. Um motor de passo é responsável pelas injeções da seringa podendo ser controlado por um software. Um agitador gira no interior da célula de amostra a 300 r.p.m. servindo para homogeneizar a amostra. O fluxo de calor é detectado por um sistema de termopilhas que tem uma precisão de 10^{-8} joules. Antes de começar as medidas abaixam-se as células e é necessário esperar um determinado tempo para que a células entrem em equilíbrio térmico com um banho que fica localizado no

3. Técnicas de Caracterização

interior do calorímetro. Espera-se um tempo até formar uma linha base que é simplesmente quando a potência dissipada no calorímetro é constante e da ordem de alguns microwatts e o desvio desse valor é da ordem de décimos de microwatts. A figura 2.5 ilustra todo o equipamento.

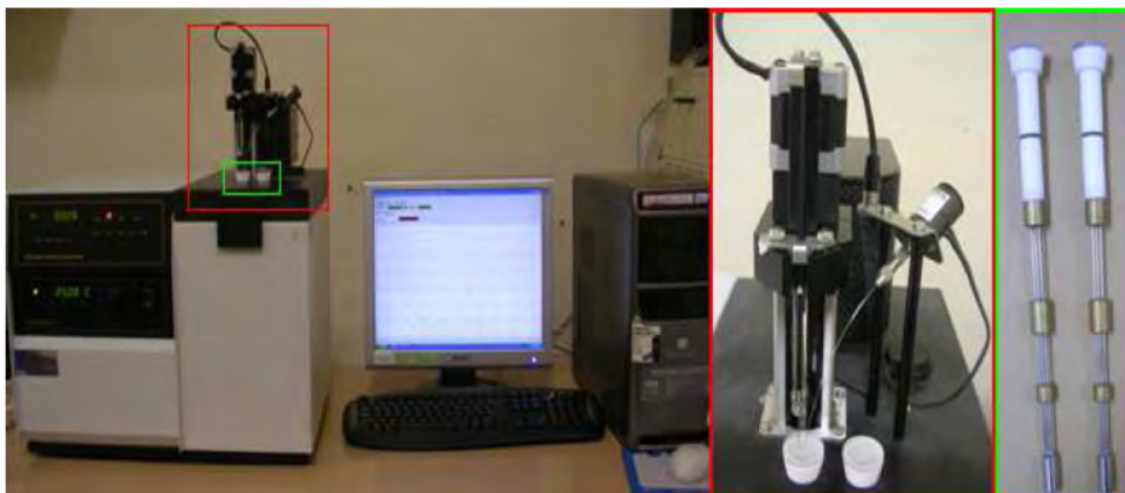


Figura 2.5: O equipamento de ITC é ilustrado. Em detalhes a direita da foto está o sistema de injeção e o motor de agitação, além das células de amostra e referência. As duas fotos da direita mostra em detalhes a seringa o motor de agitação e as duas células de amostra e referência

Os experimentos de calorimetria foram conduzidos num equipamento de ITC modelo CSC 4200. As medidas foram feitas usando uma célula com a referência onde colocamos 1,8 ml de solução 15% m/m de L64 em p-xileno. Na outra célula também foi colocado 1,8 ml de uma solução 15% m/m de L64 em p-xileno. A essa solução era adicionado, usando uma microseringa, um volume de 1 μ l de solução salina 0,1 M dos sais estudados neste trabalho sob um processo constante de agitação. A cada injeção era esperado um intervalo de 1 hora para a próxima injeção para que o sistema atingisse o equilíbrio termodinâmico. Na região onde há apenas polímeros livres e micelas reversas, esse tempo é suficiente para que o sistema entre em equilíbrio termodinâmico. Alexandridis e colaboradores trabalharam com um tempo de 15 - 30 minutos para a amostra entrar em equilíbrio termodinâmico após a adição de água [11].

2.4 Refratômetro diferencial

O refratômetro diferencial foi usado de modo complementar ao espalhamento de luz, a calorimetria e a RMN. Ele baseia-se na medida da diferença de índice de

3. Técnicas de Caracterização

refração de uma amostra teste e uma amostra referência, tendo sensibilidade de até 10^{-5} . Usamos um equipamento da Brookhaven modelo BI-DNDC, composto de duas células, uma para amostra de referência e uma para amostra teste. Cada célula possui uma entrada e uma saída. Ele vem acompanhado de duas mangueiras para injetar as amostras no interior da célula e duas mangueiras para a saída das soluções. Ele também vem acompanhado de um programa BI-DNDCW. A precisão no controle de temperatura é de $\pm 0,01$ °C. Ele opera com os comprimentos de ondas de 620, 535 e 470 nm. O equipamento funciona nos modos estático ou dinâmico. No modo estático a variação do índice de refração com a concentração (dn/dc) é determinado. Já no modo dinâmico, o (dn/dc) da amostra já é conhecido e o equipamento é usado como detector de concentrações.

Ao adicionar a solução no interior da célula do refratômetro, é necessário esperar um tempo para a amostra estabilizar e como o refratômetro tem uma sensibilidade muito alta, foi necessário adotar um critério de estabilidade. Após a adição da amostra era esperado que os valores de ΔV aproximassem de uma reta com inclinação próximo de zero. Para o sistema que estudamos foi usada como referência uma amostra de 15% m/m de L64 em p-xileno. Na amostra teste foi injetada soluções de 15% m/m de L64 em p-xileno com diferentes quantidades de água ou solução salina 0,1 M.

2.5 Ressonância Magnética Nuclear

A técnica de ressonância magnética nuclear é de fundamental importância na obtenção de informação em escala atômica dos processos moleculares envolvidos em sistemas coloidais. Essa técnica se baseia na existência dos momento de dipolo magnético de spin, característico das partículas elementares que compõem os prótons e neutrons (quarks) no núcleo, assim como no elétron (léptons) [20,21].

Ao aplicar-se um campo magnético \mathbf{B}_0 em um sistema, os núcleos com momento magnético de spin (S) $\neq 0$, induzirão a perda de degenerescência de alguns estados do sistema, separando-os em $(2S + 1)$ estados quânticos de spin. Os estados agora não degenerados estarão separados por uma diferença de energia proporcional ao campo magnético \mathbf{B}_0 dado pela equação 2.19 [21]

$$\Delta E = \frac{\mu \mathbf{B}_0}{S} \quad (2.19)$$

Nesta equação \mathbf{B}_0 representa o campo magnético, μ o momento magnético nuclear.

3. Técnicas de Caracterização

O momento magnético nuclear está relacionado com o momento magnético de spin pela equação 2.20

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{\gamma h \mathbf{S}}{2\pi} \quad (2.20)$$

γ é a constante giromagnética, característica de cada núcleo e h é a constante de Planck

A diferença de frequência ν da radiação que provoca transição entre dois estados é dado pela relação de Bohr ($\nu = \Delta E/h$)

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2.21)$$

A transição entre dois estados do sistema ocorrerá na frequência de ressonância ν com a absorção de ondas de radio frequência [20].

A frequência dos núcleos nas moléculas é dada pela equação 2.21, entretanto prótons em diferentes regiões da amostra estarão sujeitos à frequências levemente diferentes, devido à distribuição de elétrons próximos daquele núcleo. Quando um campo externo é aplicado no sistema, o campo magnético "sentido" pelos prótons no interior do núcleo será levemente menor devido ao efeito de blindagem dos elétrons nas diferentes camadas dos átomos [21].

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0(1 - \sigma) \quad (2.22)$$

onde σ é a constante de blindagem.

A equação 2.21 será modificada por um termo que leva em conta a constante de blindagem, equação 2.23

$$\nu = \frac{\gamma B_0 (1 - \sigma)}{2\pi} \quad (2.23)$$

A escala de deslocamento químico δ é convenientemente definida como sendo a diferença na frequência de ressonância de uma amostra que queremos medir em relação a uma amostra de referência. A escala é multiplicada por 10^6 por conveniência [21].

$$\delta = 10^6 \frac{(\nu - \nu_{ref})}{\nu_{ref}} \quad (2.24)$$

δ está relacionado com a constante de blindagem através da equação:

$$\delta = 10^6 \frac{(\sigma_{ref} - \sigma)}{(1 - \sigma_{ref})} \quad (2.25)$$

3. Técnicas de Caracterização

Um espectro de RMN de uma amostra de etanol puro apresenta-se com pelo menos três picos, devidos aos prótons CH_2 , CH_3 e OH , cada um representando um ambiente químico, e por conseguinte, um valor de δ . [21].

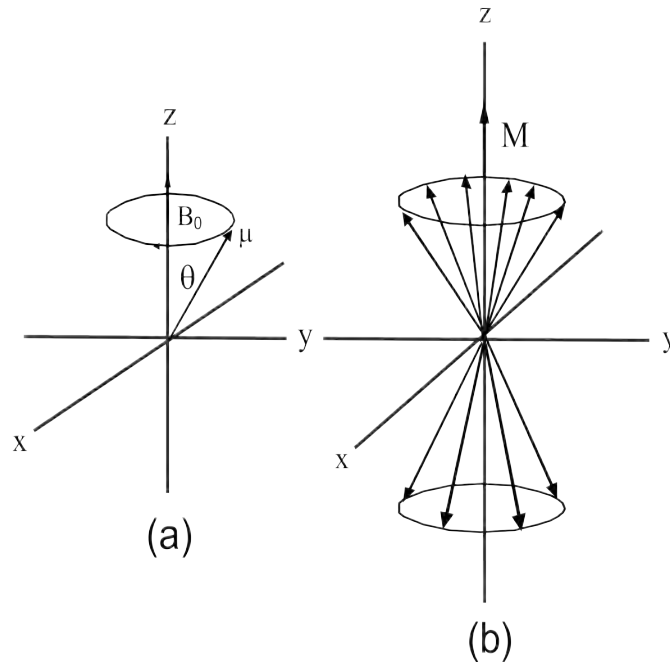


Figura 2.6: (a) Precessão do momento dipolo magnético nuclear sobre o campo magnético B_0 . (b) Quantidade maior de momento dipolo magnético alinhado ao campo magnético do que contrário a ele.

A mecânica clássica pode ser usada para explicar o fenômeno de excitação dos spins nucleares entre dois estados quânticos digamos α e β .

Do ponto de vista clássico, quando se aplica um campo magnético num sistema, os spins nucleares precessionarão em torno de B_0 ou na direção contrária como mostra a figura 2.6. Nesse caso estamos considerando o sistema com spin $S = 1/2$. Na figura 2.6 (b) é mostrado esquematicamente que temos mais spins alinhados ao campo do que contrário a ele. Se aplicarmos a esse sistema uma campo magnético B_1 perpendicular a B_0 e que oscila com frequência ω_1 , isto é, B_1 oscila no plano xy, pode-se mudar a direção de magnetização macroscópica M da amostra [20].

Com o objetivo de simplificar o problema, consideremos agora um referencial que gira em torno do eixo z da figura 2.6 com frequência angular ω_1 . Neste referencial aparece um campo magnético fictício $B_f = \omega_1/\gamma$, devido a mudança de referencial. O campo magnético total sentido pelos prótons do núcleo é dado pela equação 2.26 [20].

3. Técnicas de Caracterização

$$\mathbf{B}_{ef} = \mathbf{B}_0 + \frac{\boldsymbol{\omega}_1}{\gamma} + \mathbf{B}_1 \quad (2.26)$$

Na condição de ressonância ($\omega_1 = \omega_0$) temos que o campo fictício cancela com o campo \mathbf{B}_0 e sobra apenas o campo \mathbf{B}_1 . Nesse caso o vetor $\boldsymbol{\mu}$ precessionará em torno de \mathbf{B}_1 com frequência angular $\boldsymbol{\omega}_1 = -\gamma\mathbf{B}_1$.

Do ponto de vista quântico \mathbf{B}_1 provoca a transição entre os níveis α e β de prótons de $S = 1/2$. Em alguns tipos de experimentos o interesse é em medir a desmagnetização após aplicar o campo \mathbf{B}_1 . Quando se retira o campo \mathbf{B}_1 , o vetor $\boldsymbol{\mu}$ voltará a precessionar em torno de \mathbf{B}_0 [22].

Na figura 2.7 são apresentados dois tipos de mecanismos, através dos quais o sistema volta ao estado fundamental (antes da aplicação de \mathbf{B}_1). Este processo é chamado de relaxação, que pode ser longitudinal ou transversal. A relaxação transversal é associada à redução do valor de M_{xy} que é a componente da magnetização no plano xy e a relaxação longitudinal ocorre com o aumento de M_z que é a magnetização ao longo do eixo z [22]

$$M_z = M_0 \left(1 - 2 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right) \quad (2.27)$$

onde T_1 é o tempo de relaxação spin-rede e M_0 é a magnetização inicial do sistema.

A relaxação transversal pode ser determinada através do ajuste de decaimento exponencial pela equação

$$M_{xy} = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (2.28)$$

onde T_2 é o tempo de relaxação spin-spin ou tempo de relaxação transversal.

Neste trabalho foram medidos os valores de T_2 , para grupos funcionais das moléculas constituintes dos sistemas formados por L64 + H₂O + p-xileno. O enfoque será na explicação da relaxação transversal. A constante de relaxação transversal depende das interações dipolares, as quais criam flutuações de campo com a componente em z . São justamente as flutuações de campo moduladas pelos movimentos moleculares as interações responsáveis pela perda de coerência da magnetização no plano xy . Para relacionarmos o T_2 à dinâmica do sistema precisamos definir variáveis apropriadas.

Considerando um sistema de spins $1/2$ desacoplados, a componente x do campo magnético transversal obedece às seguintes propriedades [23]:

- 1) As flutuações temporais do campo têm média zero.

3. Técnicas de Caracterização

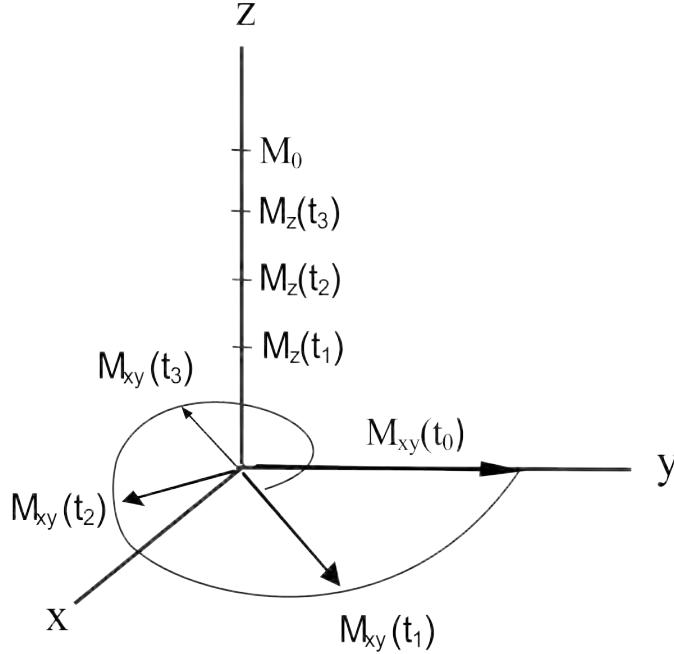


Figura 2.7: Desmagnetização macroscópica transversal M_{xy} e magnetização longitudinal M_z em diferentes tempos.

$$\langle B(x) \rangle = 0 \quad (2.29)$$

Se o campo magnético \mathbf{B}_0 é aplicado na direção z , o campo magnético na direção x sentido por cada spin ao longo do tempo tem média zero. Isso ocorre devido aos choques randômicos a que o spin é submetido [23].

2) A descrição de quão rápido são as variações do campo magnético pode ser dada pela função de correlação $G(\tau)$.

$$G(\tau) = \langle B_x(t)B_x(t + \tau) \rangle \neq 0 \quad (2.30)$$

Para campos B_x que flutuam rapidamente para pequenos valores de τ , $G(\tau) \rightarrow 0$. Já para campos que flutuam lentamente é necessário um maior valor de τ para que $G(\tau) \rightarrow 0$. A ideia de $G(\tau)$ é a mesma discutida na seção de espalhamento dinâmico de luz. Geralmente a função correlação decai exponencialmente com o tempo de correlação rotacional τ_c . Dinâmicas rápidas apresentam um τ_c pequeno, já dinâmicas lentas têm um valor de τ_c mais alto [23].

3. Técnicas de Caracterização

$$G(\tau) = \langle B_x(t)^2 \rangle e^{-\frac{|\tau|}{\tau_c}} \quad (2.31)$$

De posse de $G(\tau)$ podemos definir a função conhecida como densidade espectral $J(\omega)$ que é a transformada de fourier de $G(\tau)$ [23].

$$J(\omega) = 2 \int_0^{\infty} G(\tau) \exp\{-i\omega\tau\} d\tau \quad (2.32)$$

Para $G(\tau)$ na forma exponencial $J(\omega)$ assume a forma lorenziana como dado pela equação 2.33:

$$J(\omega) = \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (2.33)$$

Pequenas moléculas em altas temperatura apresentam τ_c pequeno, já grandes moléculas em baixas temperaturas ou líquidos viscosos têm um valor de τ_c alto. A dependência da propriedade macroscópica T_2 com a propriedade microscópica τ_c é relacionada através de $J(\omega)$ pela equação 2.34 [21].

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2} \gamma^2 \langle B^2 \rangle J(\omega_0) + \frac{1}{2} \gamma^2 \langle B^2 \rangle J(0) \quad (2.34)$$

Analizando a equação 2.34 no limite de movimentos moleculares mais lentos $\omega_0 \tau_c \gg 1$ o valor de $J(\omega_0) \ll J(0)$. Agora no limite de movimentos moleculares mais rápidos $\omega_0 \tau_c \ll 1$ da equação 2.33 temos que $J(\omega_0) = J(0)$ e no caso em que $\omega_0 \tau_c = 1$, $J(\omega_0) = 1/2 J(0)$ e $J(0)$ é $2\tau_c$. Assim a equação 2.35 é válida nesses limites [21].

$$\frac{1}{T_2} = k \tau_c \quad (2.35)$$

onde k é a constante de proporcionalidade e tem unidade de s^{-2} .

Há vários mecanismos de relaxação magnética no caso da relaxação magnética transversal. O principal mecanismo vem da interação dipolar entre spins de núcleos vizinhos. Considerando dois núcleos A, D de spins 1/2 e vizinhos, o campo magnético resultante \mathbf{B}_R que o núcleo A sentirá é o campo magnético \mathbf{B}_0 do magneto, mais o campo magnético do spin do núcleo D (\mathbf{B}_D) [20].

$$\mathbf{B}_R = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_D \quad (2.36)$$

Na figura 2.8 a interação dipolo-dipolo é representada por dois pequenos ímãs.

3. Técnicas de Caracterização

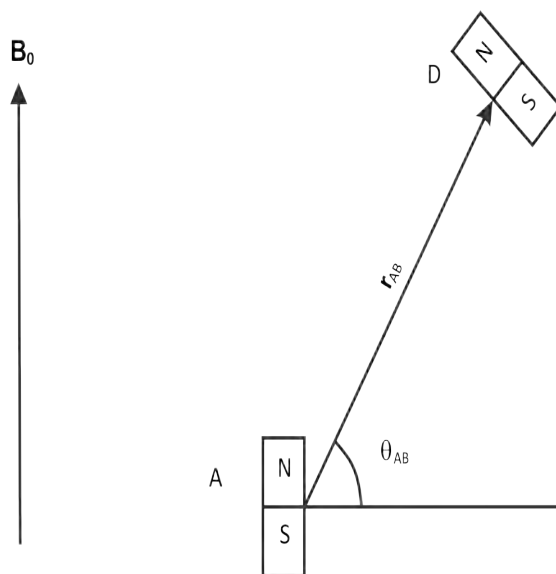


Figura 2.8: Ilustração clássica do fenômeno de interação dipolar entre dois núcleos vizinhos A e B.

Vemos pela equação 2.37 que B_D depende da distância de separação entre os dipolos e o ângulo entre os dois núcleos. Em líquidos com pequenas moléculas com movimentos rápidos pode-se mostrar que o valor médio desse campo vai a zero, devido aos movimentos rotacionais e translacionais das moléculas. A interação dipolo-dipolo é bastante significativa em sólidos, por que os núcleos estão mais próximos e têm mobilidade menor. A consequência mais imediata deste fato são as elevadas taxas de relaxação transversal e larguras de banda. Assim, dependendo da dinâmica e do tempo com que ocorre a relaxação transversal, os valores de T_2 fornecem informações da dinâmica dos movimentos moleculares a que os spins estão submetidos [23].

$$B_D = \pm \frac{\gamma_D S_D h}{2\pi r_{AD}} (3\cos^2\theta_{AD} - 1) \quad (2.37)$$

As amostras para o RMN foram preparadas com uma antecedência de no mínimo 48h antes das medidas e deixadas numa sala climatizada a (25 ± 1) °C, para que elas atingissem o equilíbrio termodinâmico. Foram preparadas várias amostras com concentração 15% m/m de L64 em p-xileno e adicionados diferentes volumes de água ou solução salina. Após a adição elas foram fechadas para evitar a evaporação do solvente. Uma hora antes de realizar as medidas pegamos as soluções e as transferimos para os tubos próprios do equipamento de RMN.

A medida é feita inserindo-se o tubo de rnm no interior do sistema. A amostra fica posicionada entre dois imãs com o polo norte e sul próximos como ilustrados na

3. Técnicas de Caracterização

figura 2.9. Esses ímãs geram na região central um campo magnético uniforme esse é o campo \mathbf{B}_0 da figura 2.6. É importante que o campo seja o mais uniforme possível para não acontecer de diferentes partes da amostra experimentar um campo magnético diferente, o que tornaria a análise dos resultados mais complexas.

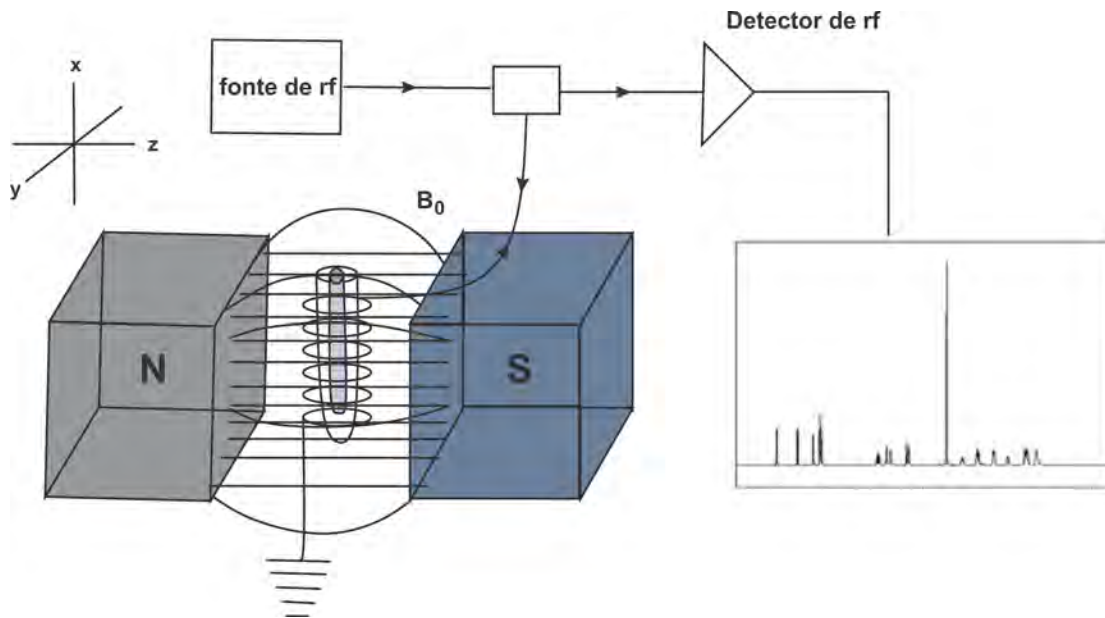


Figura 2.9: Figura ilustrativa do interior de um equipamento de RMN.

Entre o ímã e a amostra fica posicionado um bobina. Por essa bobina passa uma corrente elétrica e essa corrente gera um campo de radiofrequência (rf). Esse campo tem módulo muito menor do que o campo \mathbf{B}_0 . O campo de rf é o responsável na condição de ressonância por mudar a direção de precessão dos spins. Quando o campo de rf é desligado. O movimento de precessão dos spins nucleares induzem o aparecimento de uma corrente elétrica nas bobinas. Essa corrente é detectável como um sinal que oscila no tempo em diversas frequências. Aplicando a transformada de Fourier nesse sinal obtém o espectro mostrado na figura 2.9 [23].

A amostra foi aplicada um sequência clássica de pulso conhecida como Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG). A figura 2.10 mostra os passos da sequência CPMG. Primeiro aplicou-se um pulso de 90° , ou seja, um campo magnético $\mathbf{B}_1(\mathbf{t})$ no plano xy. Esse pulso faz os momentos magnéticos $\boldsymbol{\mu}$ precessionarem no plano xy. Esperou-se um tempo $\tau = 300\mu\text{s}$ e aplicou-se um pulso de 180° . Esse pulso serve para focalizar os spins, pois da discussão de deslocamento químico vimos que dependendo do próton ele estará sujeito a um campo magnético ligeiramente diferente de \mathbf{B}_0 , dependendo do meio químico em que ele se encontra. Quando se aplica o pulso de 180° os spins que

3. Técnicas de Caracterização

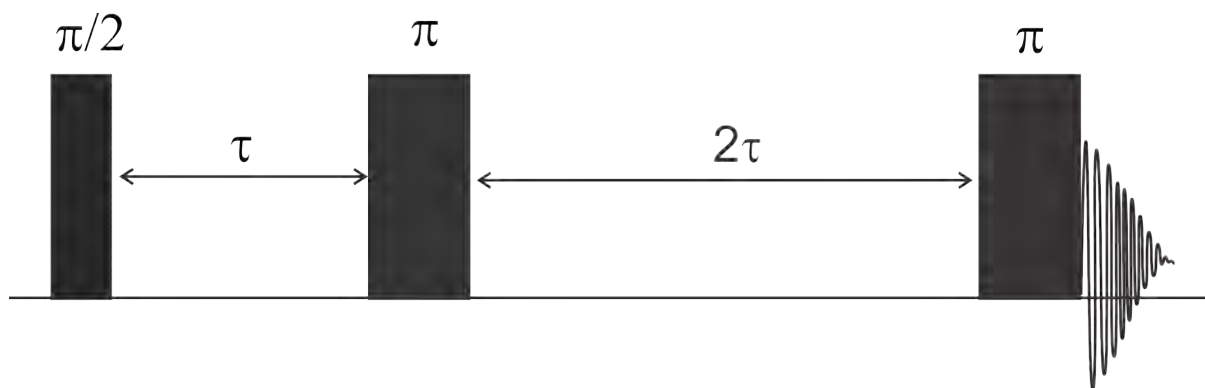


Figura 2.10: Sequência de pulso CPMG, o pulso com ângulo $\pi/2$ coloca os spins no plano xy e o pulso com ângulo π inverte a ordem em 180° aplica-se mais um pulso de 180° e por último o processo de relaxação.

precessionam em frequências maiores diminuirão esses valores e os spins que precessam mais lentamente sofrerão um aumento de frequência. Espera-se um tempo 2τ e aplica novamente um pulso de 180° . Após o pulso de 180° a amostra poderá relaxar e voltar à sua condição inicial.

As medidas de RMN foram feitas usando um espectômetro de RMN Varian modelo INOVA500. A temperatura foi mantida em $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. Os espectros foram obtidos a partir da transformada de Fourier do FID de quatro repetições com um tempo de aquisição variando de 0,005 a 9 segundos dependendo de cada amostra. Tempo esse necessário para que a magnetização de cada amostra decaísse a um valor inferior a 5% do valor da magnetização em $t = 0$. Os valores de T_2 foram obtidos a partir das áreas de cada pico de interesse e ajustadas de acordo com a equação 2.28.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

3.1 Espalhamento de luz

O digrama de solubilidade para o sistema ternário de L64-p-xileno-água foi determinado na literatura e o valor da concentração micelar crítica reversa (CMC) é 9% m/m [14]. O valor encontrado em nossos testes experimentais foi de $(12 \pm 0,8)\%$ m/m como pode ser visto na figura 3.1. Essa diferença é admissível tendo em vista que o valor da CMC pode variar quando se muda o lote do L64. Em ambas as medidas, a CMC foi determinada usando um diagrama de solubilidade que dependeu intrinsecamente do olho humano. As medidas foram feitas preparando soluções de 0 a 50% m/m e adicionando-se água em incrementos de 1 μ l de água para cada uma grama de solução 15% m/m de L64 em p-xileno, usaremos a seguinte notação para simplificar: 1 μ l/g, até o sistema apresentar um aspecto turvo. Quando o sistema apresentava um aspecto turvo, ele era colocado num banho termostaticado à temperatura de 25 °C por um período de 15 a 30 minutos. Se a solução voltasse a ficar transparente, mais água era adicionada até o sistema não conseguir mais solubilizar água e a solução ficar com uma aparência leitosa. A CMC foi determinada como a concentração em que a capacidade de solubilizar água aumentava significativamente. Esse procedimento pode ser outro fator para essa diferença de 3% m/m por depender apenas do olho humano. Entretanto, os diagramas de solubilidade geralmente são feitos em conjunto com técnicas de espalhamento e ressonância magnética nuclear [6,10].

Os experimentos foram realizados numa concentração de 15% m/m de L64 em p-xileno que está acima da CMC para o sistema ternário de L64-p-xileno-água. Entretanto, a adição de soluções salinas pode modificar o valor da CMC como discutido

3.1 Espalhamento de luz

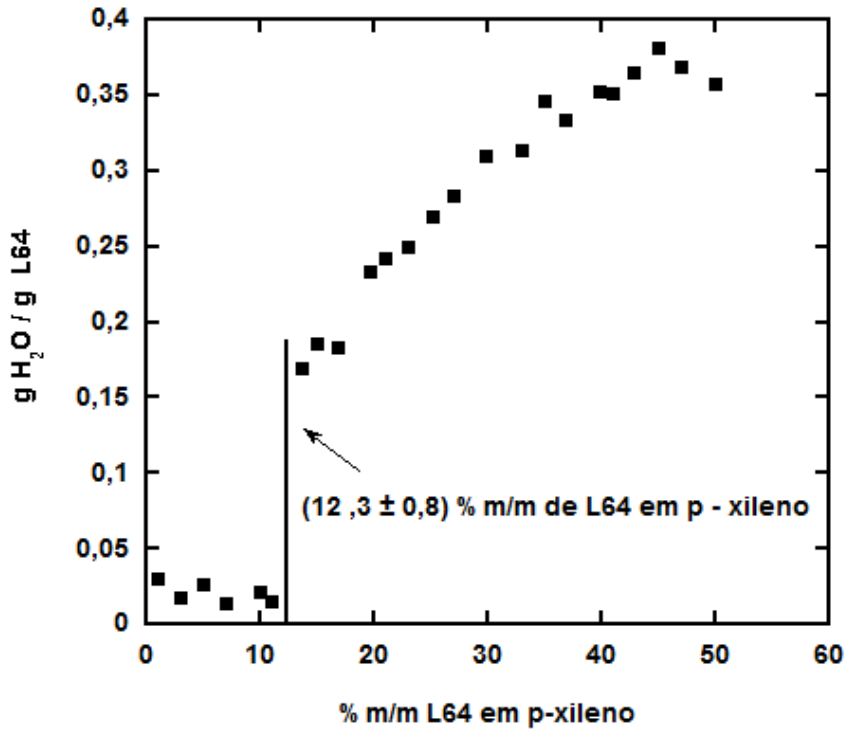


Figura 3.1: Diagrama de solubilidade de água no sistema de L64 em p-xileno.

por Alexandridis [14]. Na concentração estudada, todas as soluções com diferentes eletrólitos formaram micelas reversas antes de atingir o ponto de turbidez, exceto para o eletrólito Na_2SO_4 . Outro ponto positivo é que nessa região estamos trabalhando num regime diluído de concentração de micelas reversas. O que significa que as cadeias dos polímeros que compõem micelas distintas não estão se entrelaçando.

A fim de determinarmos o raio hidrodinâmico das micelas reversas, fizemos uma medida da taxa de decaimento das funções de auto-correlação da intensidade espalhada pelas soluções (Γ) contra o quadrado do vetor de espalhamento (q). Se essa relação é linear podemos dizer que as micelas seguem um regime difusivo e podemos usar a equação de Stoke-Einstein 2.11 para determinar o diâmetro hidrodinâmico.

Verificamos que a equação ajusta muito bem os dados indicando que as micelas reversas com solução 0,1 M de CdCl_2 estão no regime difusivo e a equação de Stoke-Einstein pode ser usada para determinar o raio hidrodinâmico. As linhas contínuas na figura 3.2 são retas de inclinação 2. O mesmo comportamento foi observado nas

3.1 Espalhamento de luz

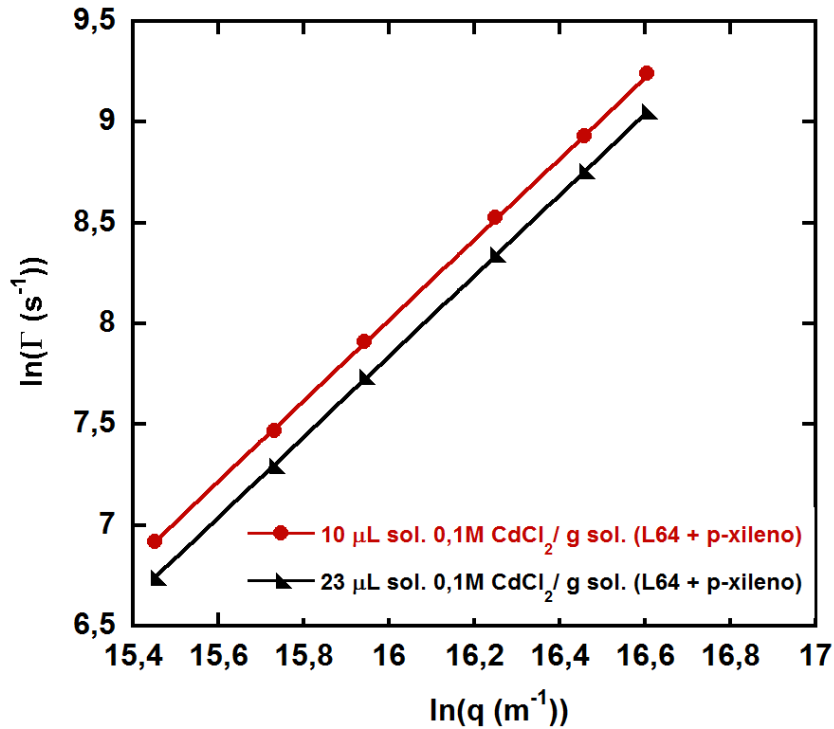


Figura 3.2: Gráfico de $\ln(\Gamma)$ por $\ln(q)$ para as micelas reversas na presença de solução salina 0,1 M de CdCl_2 .

micelas reversas na presença de todos os sais estudados. Analisamos o regime difusivo nas concentrações 10 $\mu\text{L/g}$ por se tratar da concentração no início da formação das micelas e 23 $\mu\text{L/g}$ por ser próximo ao ponto de saturação da quantidade de água que as micelas reversas conseguem receber antes de separar fase.

A constante de proporcionalidade entre a taxa de decaimento e o quadrado do vetor de espalhamento é o coeficiente de auto-difusão das micelas reversas. Usando a relação de Stoke-Einstein (eq. 2.11), obtivemos o diâmetro hidrodinâmico das micelas reversas na presença dos diferentes eletrólitos.

A viscosidade usada no experimento foi a viscosidade da solução de 15% m/m L64 em p-xileno sem a adição de água ou solução salina. Espera-se que a viscosidade do meio em que as micelas difundem mude com a quantidade de água adicionada, uma vez que mais moléculas livres do co-polímero em solução agregam-se para formar as micelas à medida que mais água ou solução aquosa é adicionada. Por isso usaremos o

3.1 Espalhamento de luz

termo diâmetro aparente nos gráficos deste trabalho.

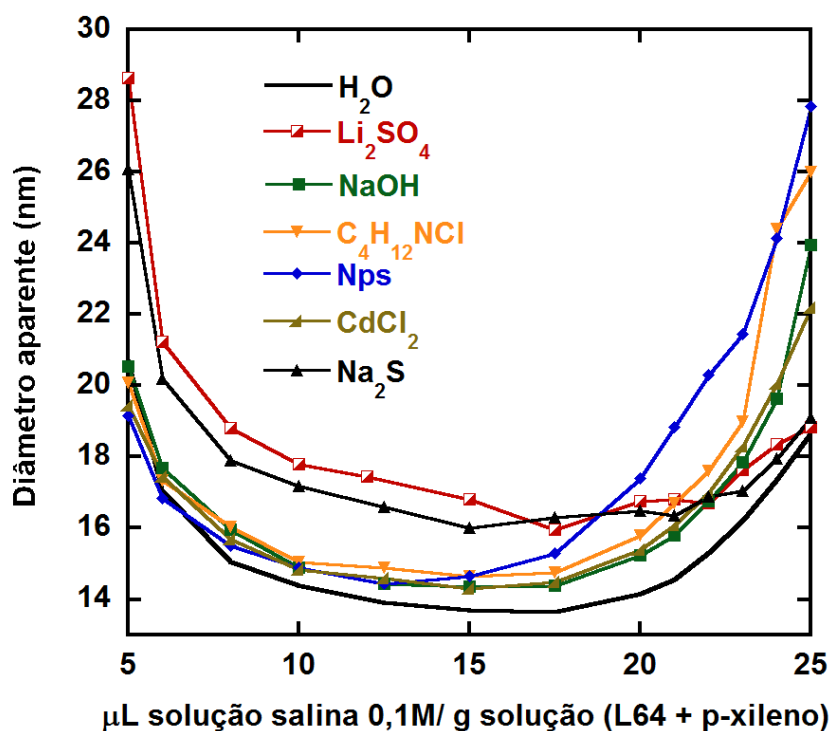


Figura 3.3: Diâmetro das micelas reversas na presença de diferentes soluções salinas 0,1 M.

O resultado do diâmetro aparente para os sistemas com sais Li_2SO_4 , NaOH , $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$, Nps , CdCl_2 e Na_2S estão apresentados na figura 3.3. Uma análise desse gráfico mostra que a presença de todos os sais estudados induz um aumento do diâmetro aparente em relação as micelas com H_2O . Os sais que mais deslocam as curvas para diâmetros aparentes maiores são o sulfeto de sódio e o sulfato de lítio usando-se até $17 \mu\text{L}$ de solução salina 0,1M/g de solução (L64 + p-xileno), na forma simplificada $17 \mu\text{L/g}$. A forma em U dos gráficos da figura 3.3 será discutida posteriormente.

A ideia para explicar o aumento do diâmetro hidrodinâmico das micelas reversas na presença do eletrólito é que, ao adicionar uma solução com um eletrólito específico, o cátion e o ânion, junto com as moléculas de água, são dissolvidos no núcleo das micelas reversas formado por PEO + cátion + ânion + moléculas de água. A coroa é formada pelos segmentos PPO mais p-xileno [1]. Sabe-se que o cátion interage com o oxigênio do grupo EO formando o chamado pseudo-policátion [24], a densidade de carga

3.1 Espalhamento de luz

positiva atrai o ânion para próximo do cátion. Essa interação repulsiva dos segmentos formados faz com que as cadeias de L64 mudem a sua estrutura conformacional ficando mais linearizadas do que na presença de água pura. Essa extensão da cadeia de PEO leva a um aumento da micela reversa. Obviamente esse efeito depende da interação entre cada cátion específico com os segmentos de PEO. A interação entre a cadeia carregada pelos cátions e os ânions correspondentes também afeta o efeito de expansão das cadeias, uma vez que os ânions devem blindar parcialmente a repulsão colombiana dos segmentos carregados. Foi observado que todos os sais estudados provocam um aumento do diâmetro aparente das micelas reversas. Assim todos os cátions estudados estão interagindo com o PEO no interior da micela reversa. Os íons Na^+ e Li^+ do Na_2S e do Li_2SO_4 , respectivamente, são os que interagem preferencialmente em baixas concentrações. Já os cátions do sais de Nps e $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$ têm uma interação preferencial em altas concentrações. O cátion Cd^{2+} do sal CdCl_2 e o Na^+ do NaOH são os que menos modificam o diâmetro hidrodinâmico aparente das micelas reversas em comparação com o sistema com água.

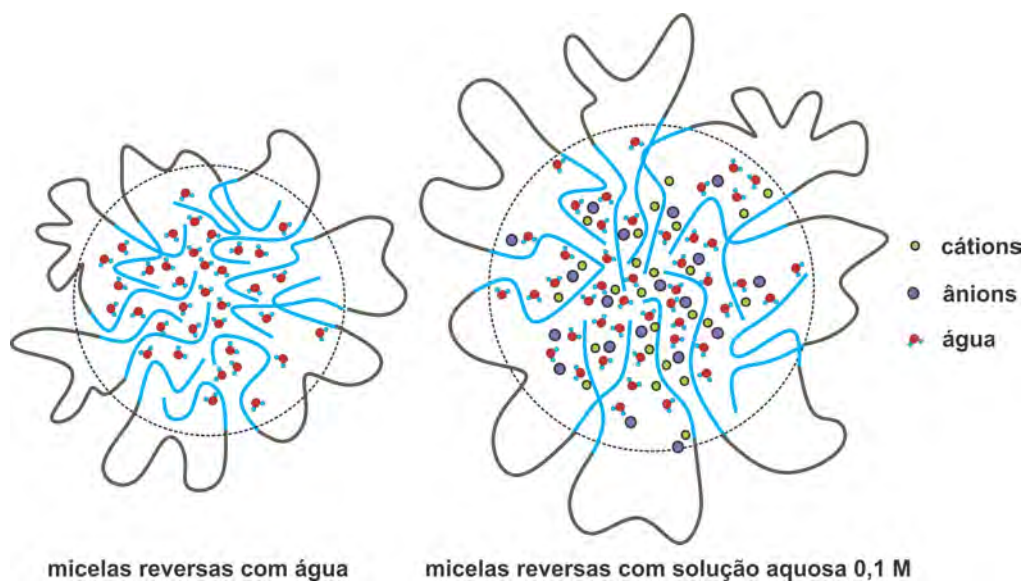


Figura 3.4: Ilustração do efeito do eletrólito na linearização dos segmentos EO: à esquerda micelas reversas apenas com moléculas de H_2O , à direita micelas reversas com moléculas de H_2O e eletrólitos. Espera-se que as moléculas de H_2O e os íons se concentrem preferencialmente na região central das micelas reversas.

Ilustramos na figura 3.4 as micelas reversas na presença e ausência de eletrólitos. O objetivo da figura 3.4 é mostrar que as moléculas de água não se distribuem uniformemente no interior das micelas reversas, mas se concentram principalmente no centro das micelas reversas, pois as moléculas de água são mais polares do que os segmentos

3.1 Espalhamento de luz

EO. Se elas se concentrassem na interface PEO-PPO aumentariam a energia interfacial das micelas reversas, o que seria desfavorável energeticamente para a manutenção das micelas reversas [5]. Pelo mesmo motivo, na figura 3.4, propomos que os eletrólitos também não se distribuem uniformemente nas micelas reversas, mas se concentram no centro das micelas reversas, pois os eletrólitos são ainda mais polares do que as moléculas de água.

A região de concentração entre 0 e 5 $\mu\text{L/g}$ não está representado no gráfico da figura 3.3, pois se trata de uma região crítica do sistema. Nessa região o sistema apresenta flutuações de concentração da ordem do comprimento de onda da luz usada no experimento de espalhamento de luz. Nessas condições a solução fica turva e impossibilita o uso da técnica de espalhamento de luz para a determinação do diâmetro hidrodinâmico. Essa região é a transição entre o sistema com unímeros (cadeias livres) e a região com unímeros e micelas reversas. Essa turbidez pode estar associada à presença de impurezas hidrofóbicas da molécula de L64. Kositzka e colaboradores mostraram que próximo da temperatura de micelização crítica (CMT) ocorre um aumento da intensidade espalhada pelas micelas de L64 comercial. Entretanto não é observado o aumento da intensidade espalhada para micelas feitas com L64 purificado, o que sugere que as impurezas hidrofóbicas afetam a dinâmica de formação de micelas reversas [25].

Os resultados mostram que os diâmetros aparente das micelas reversas diminui na região entre 5 - 10 $\mu\text{L/g}$. Esses dados são contraditórios ao proposto por Wu e colaboradores para micelas reversas com água [5]. Eles mostraram que as micelas reversas possuem um diâmetro constante nas primeiras injeções de água e que posteriormente as micelas aumentam seu diâmetro, indicando uma mudança de forma. A contradição pode ser explicada pelo fato de usarmos uma viscosidade constante na equação de Stoke-Einstein e então estamos falando de diâmetro aparente. Já no trabalho de Wu e colaboradores não dá para identificar qual foi a viscosidade usada na relação de Stoke-Einstein. Se foi a viscosidade do solvente ou uma microviscosidade [5].

Fizemos medidas da viscosidade da solução 15% m/m em diferentes concentrações de H_2O . O que observamos foi que a viscosidade aumenta com o aumento da concentração de água.

O aumento de viscosidade na figura 3.5 pode ser explicado partindo do modelo de Einstein para suspensões de esferas rígidas.

$$\eta = \eta_s(1 + 2,5\phi) \quad (3.1)$$

3.1 Espalhamento de luz

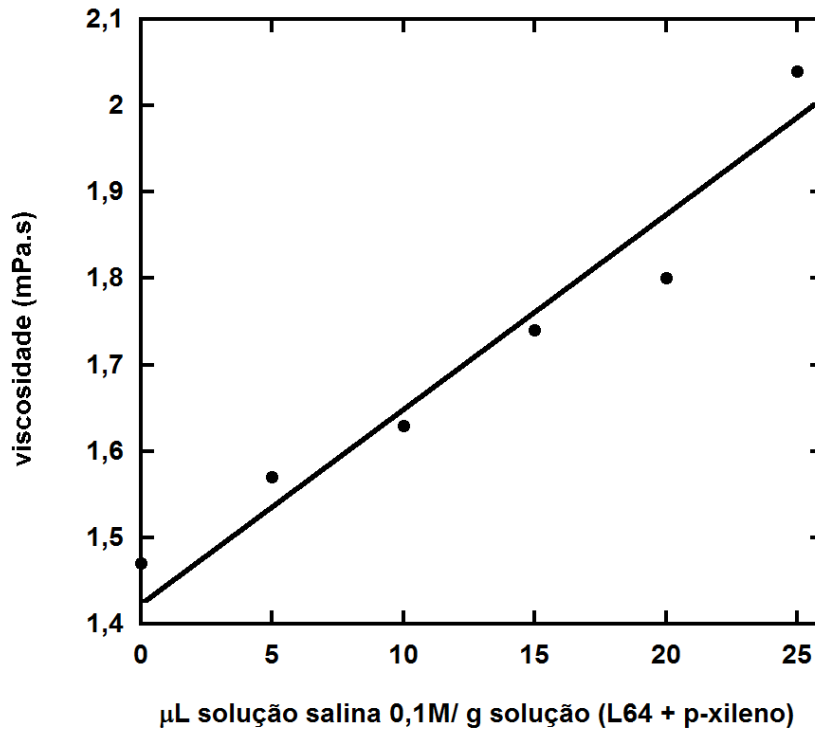


Figura 3.5: Viscosidade da solução 15% m/m de L64 em p-xileno em diferentes concentrações de água.

onde η é a viscosidade da solução e η_s é a viscosidade do solvente e ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa.

No caso específico do nosso sistema podemos fazer uma analogia com a equação 3.1. η_s é a viscosidade da solução 15% m/m de L64 em p-xileno sem a adição de água e ϕ é a fração volumétrica das micelas reversas na solução. À medida que aumentamos o volume de água na solução, aumenta a fração volumétrica das micelas reversas [1,5]. O aumento da fração volumétrica provoca um aumento na viscosidade da solução.

Se usarmos o valor da viscosidade obtido na figura 3.5 na relação de Stoke-Einstein a diminuição do diâmetro hidrodinâmico na região entre 5 - 10 $\mu\text{L/g}$ torna-se ainda mais acentuado. Uma possível explicação para essa discrepância entre os dados aqui obtidos e os dados da literatura, pode ser o fato que não devemos usar na equação de Stoke-Einstein a viscosidade macroscópica obtidas na figura 3.1, mas sim a microviscosidade a qual as micelas reversas estão submetidas.

3.1 Espalhamento de luz

Um método possível para determinar a microviscosidade a qual as micelas reversas estão submetidas é o espalhamento dinâmico de luz, para isso foi necessário preparar uma solução com 15% m/m de L64 em p-xileno e a essa solução adicionar uma pequena quantidade de partículas de diâmetro conhecido, nesse trabalho usamos partículas esféricas de DVB/Carboxyl latex 4% m/v de 200 nm de diâmetro e micropartículas de dióxido de silício com diâmetro de 500 nm e 5% de polidispersividade. De forma que, conhecendo o diâmetro das partículas, podemos usar a relação de Stoke-Einstein para determinar a viscosidade a qual as partículas estão difundindo, essa viscosidade deve

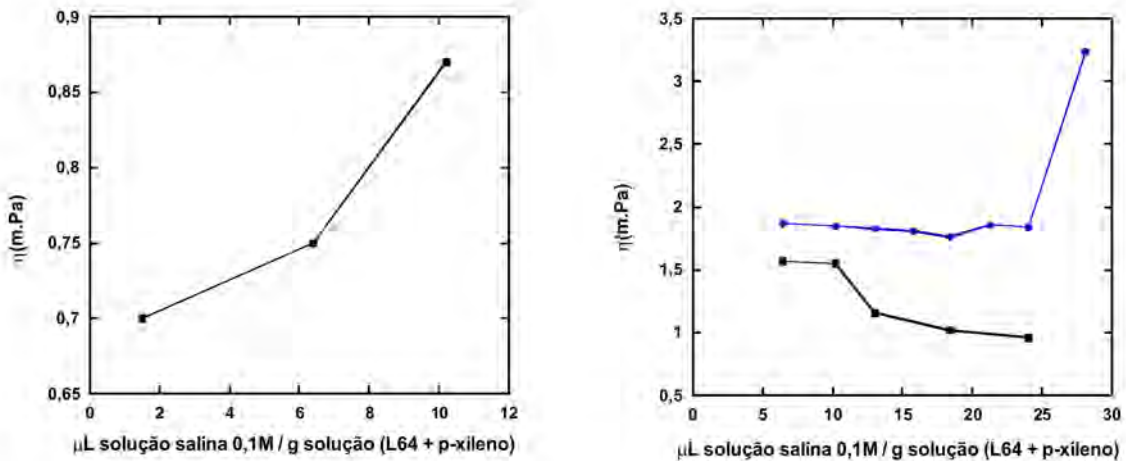


Figura 3.6: Curva de viscosidade da solução 15% m/m de L64 em p-xileno em diferentes concentrações de água usando partículas esféricas de látex (a) e micropartículas de sílica (b).

As medidas com as partículas de látex, figura 3.6 (a), mostraram que a viscosidade aumenta com o aumento da quantidade de água no sistema de L64 e p-xileno. Essas medidas estão de acordo com a medida reológica da figura 3.5. Entretanto não era a correção esperada. O esperado era que a viscosidade diminuísse com o aumento da quantidade de água. O que sugere que as partículas de látex estão interagindo com a macromolécula de L64 e mudando a sua dinâmica difusiva. A fim de evitar esse problema foi usado micropartículas de sílica que possivelmente são mais inerte do que as partículas de látex. O gráfico da figura 3.6 (b) mostra duas curvas de viscosidade em função da quantidade de água para o sistema de L64 e p-xileno na presença de micropartículas de sílica. Diferente da curva com as partículas de látex, a viscosidade diminui com o aumento da quantidade de água para as micropartículas de sílica. Entretanto não foi possível reproduzir as curvas. Essa não reprodutibilidade está associada a sensibilidade do ajuste da função de auto correlação da figura 2.4. Quando define-se

3.1 Espalhamento de luz

a linha de base do gráfico, ou seja, alguns pontos da assíntota horizontal, obtemos um valor para a viscosidade da solução. Esse valor é bastante sensível a determinação da linha de base. Uma leve mudança no valor da linha de base provoca uma alteração significativa no valor da viscosidade.

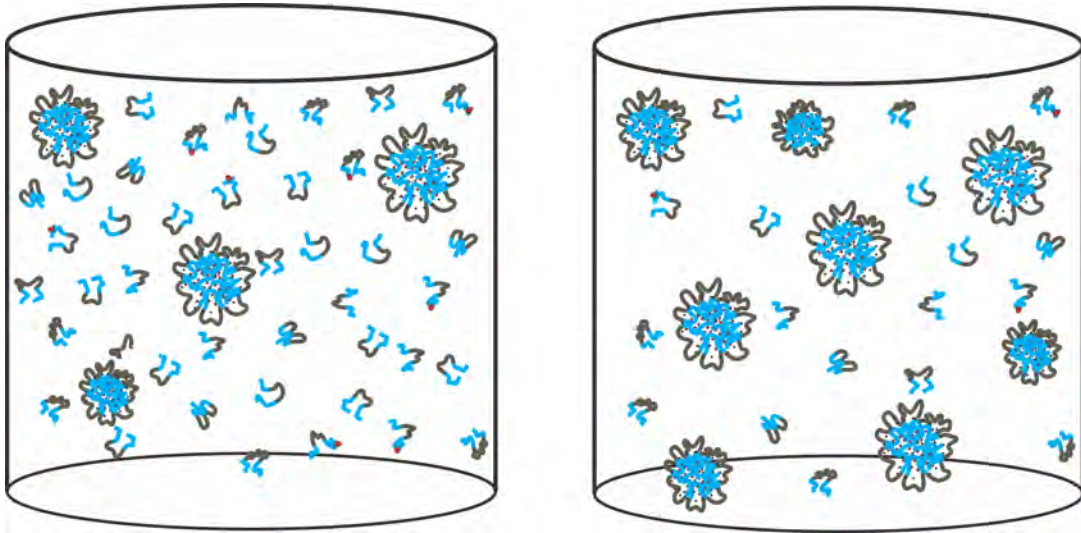


Figura 3.7: Diâmetro das micelas reversas na presença de soluções salinas 0,1M de sais de sódio.

Para explicar por que era esperado que a microviscosidade diminuísse com o aumento da quantidade de água, considere o sistema discutido neste trabalho, ele consiste de micelas reversas em equilíbrio com cadeias livres do polímero, sendo que estas últimas representam de 60 a 90% do total de cadeias de L64 na solução dependendo da concentração de água [1]. O equilíbrio pode ser deslocado para a formação de micelas reversas quando se aumenta a concentração de água. Esse aumento do número de micelas reversas está associado a uma diminuição do número de cadeias livres, pois o sistema é fechado e o número de moles de L64 é constante. Desta forma as micelas reversas estariam imersas em um meio com uma viscosidade cada vez menor à medida que a concentração de água aumenta, pois a solução polimérica estaria cada vez mais diluída como ilustrado na figura 3.7. Como estamos numa região diluída de micelas reversas, a hipótese é que uma não influi na dinâmica difusiva da outra, mesmo a concentração de micelas aumentando. Essa correção da viscosidade foi feita na literatura e mostrou-se satisfatória na correção da diminuição de tamanho das micelas reversas na região entre 5 - 10 $\mu\text{L/g}$ [26].

Os três sais de sódio estudados mostraram um comportamento diferente dependendo da região do diagrama de fase. Por exemplo, o cátion Na^+ do sulfeto de sódio

3.1 Espalhamento de luz

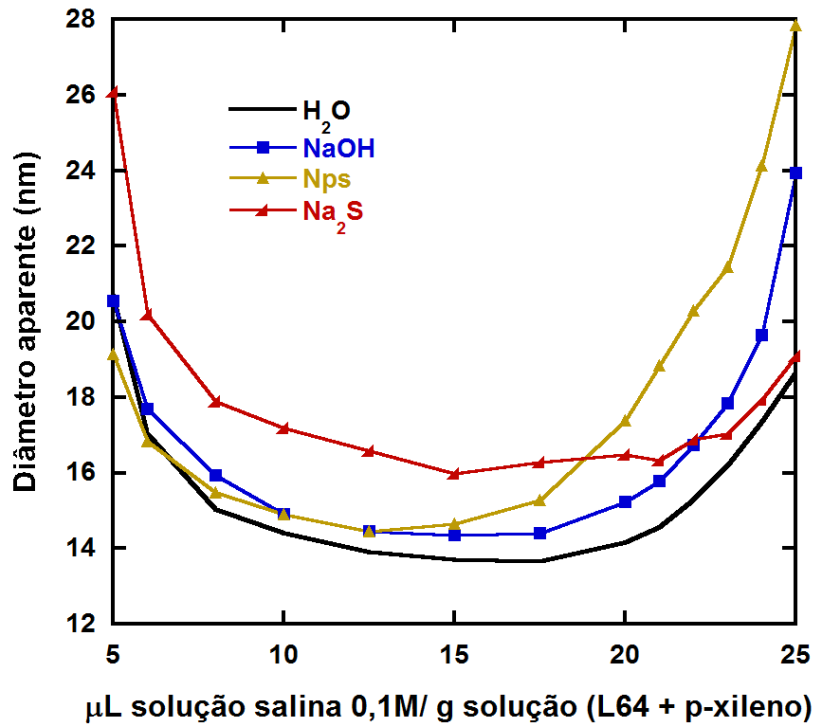


Figura 3.8: Diâmetro das micelas reversas na presença de soluções salinas 0,1M de sais de sódio.

apresentou uma maior interação com PEO da cadeia de L64 do que o eletrólito Na^+ do sal Nps na região de 5 - 19 $\mu\text{L/g}$. Já na região de 19 - 25 $\mu\text{L/g}$ a tendência se inverte e o Na^+ do Nps é o que interage melhor com o PEO da cadeia de L64. A presença do Na^+ do NaOH parece não influenciar muito no tamanho das micelas. Apenas nas regiões próximas a 25 $\mu\text{L/g}$ é que o tamanho das micelas com NaOH aumentam bastante em relação às micelas com água pura. Esse resultado mostra para esse sistema que não apenas a presença do cátion Na^+ deve ser levada em conta, mas o ânion também interage com os segmentos de PEO. A influência do ânion na interação de cátions com PEO foi estudada na literatura. A formação de sistema aquoso bifásico foi observada com PEO 3350 na presença de sulfato de sódio (Na_2SO_4). Entretanto, não ocorre a formação do sistema aquoso bifásico quando se usa o cloreto de sódio (NaCl). Isso indica que a presença do ânion SO_4^{2-} influencia na interação do cátion com o PEO [24].

Há uma discussão bastante intensa na literatura sobre a interação do eletrólito

3.1 Espalhamento de luz

com polímeros e proteínas. A explicação para a interação de eletrólitos com proteínas, conhecida como série de Hofmeister, ainda não está totalmente elucidada [27]. Alguns pesquisadores propõem a interação do ânion com as moléculas de água estruturando ou desestruturando as moléculas de água dependendo do sal e modificando a qualidade do solvente. Já trabalhos recentes propõem a interação direta do eletrólito com as proteínas como sendo a explicação para a série de Hofmeister [28–30].

A influência do ânion é tão significativa nesse sistema de micelas reversas que ao adicionarmos solução de Na_2SO_4 0,1M formam-se estruturas de tal modo a turvar a solução e, posteriormente, acaba-se formando um precipitado branco no fundo do frasco. Nessas condições não é possível determinar o raio hidrodinâmico dessas estruturas usando o espalhamento de luz.

Outro ponto que torna o trabalho ainda mais interessante é que, se adicionarmos solução 0,1 M de Li_2SO_4 , ocorre a formação de micelas reversas, como pode ser observada na figura 3.3. A diferença não é mais no ânion e sim o cátion. Os dois cátions apresentam uma mesma quantidade de carga, entretanto eles possuem uma diferença no grau de hidratação, essa diferença pode ser explicada pela diferença de tamanho dos cátions. O Li^+ possui um raio menor do que o Na^+ e a atração entre o cátion e os dipolos das moléculas de água aumenta à medida que o raio do cátion diminui, podendo ser explicado pelo aumento da interação eletrostática por causa da menor distância entre o cátion de raio menor e os dipolos da molécula de água [31].

Quando as soluções são transferidas para o interior das micelas reversas, o Li^+ e Na^+ , pelo modelo, interagirão com o oxigênio do grupo EO. Já os ânions formarão um par iônico com os cátions. O ânion SO_4^{2-} é um dos ânions conhecidos da série de Hofmeister que produz um efeito de desidratação das cadeias do polímero. Esse efeito é compensado pelo efeito de hidratação das moléculas de Li^+ que interage com o polímero e o resultado é um efeito de melhor hidratação do Li^+ do que desidratação do ânion SO_4^{2-} . Já o Na^+ também apresenta o efeito de hidratação das cadeias de PEO, entretanto esse efeito é menor do que o do Li^+ . Assim a presença dos íons Li^+ e SO_4^{2-} modifica a estrutura conformacional do segmento EO da cadei de L64 na direção de torná-la mais linearizada. Já a presença dos íons Na^+ e SO_4^{2-} faz com que os segmentos EO fiquem menos linearizado. Isso leva a um aumento no valor da CMC na presença de Na_2SO_4 . Por isso não observamos a formação de micelas reversas na concentração de 15% m/m de L64 na presença de solução aquosa de Na_2SO_4 , mas observamos a formação de micelas na presença de solução aquosa de Li_2SO_4 . Um fenômeno análogo foi reportado na literatura a partir do estudo dos íons Na^+ e Li^+ na presença de Cl^-

3.1 Espalhamento de luz

em soluções aquosas do copolímero tri bloco $(EO)_{70}(PO)_{100}(EO)_{70}$ (F127) [32]. Foi verificado que o LiCl aumenta o grau de hidratação micelar enquanto o NaCl diminui, o que foi explicado pelo fato do Li^+ compensar o efeito de desidratação provocado pelo Cl^- , enquanto o Na^+ não consegue contrabalancear esse efeito de desidratação [32].

A fim de complementar os dados de espalhamento de luz das micelas reversas, fizemos medidas da intensidade média de luz espalhada pelas micelas reversas na presença dos diferentes eletrólitos estudados neste trabalho.

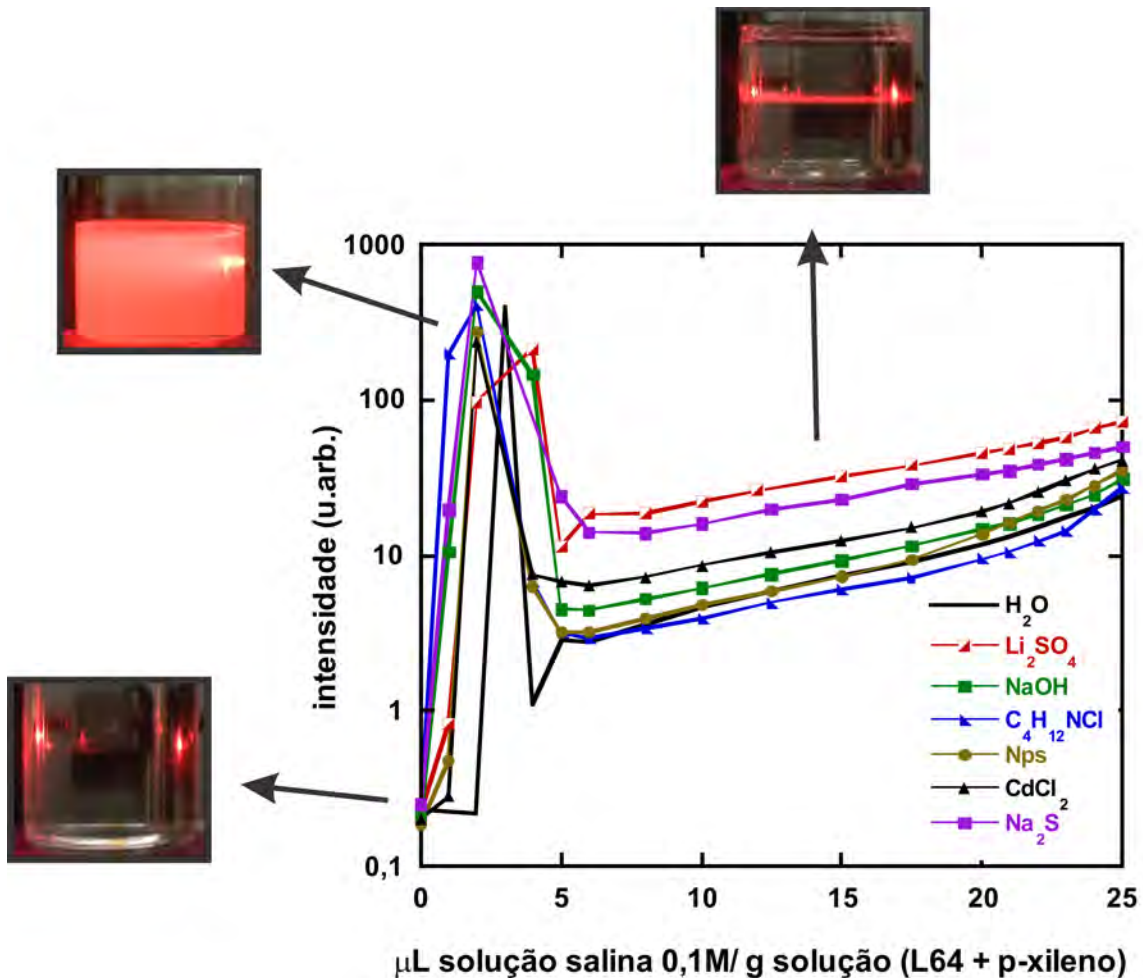


Figura 3.9: Intensidade média espalhada pelas micelas reversas na presença de diferentes eletrólitos.

A figura 3.9 mostra a presença de quatro regiões distintas para o sistema de micelas reversas. A primeira região trata-se da região com baixo conteúdo de água de 0 a 1 $\mu\text{L/g}$. Nessa região inicialmente a intensidade espalhada é baixa e o feixe de laser não aparece. Como a quantidade de água é baixa, ainda não ocorreu a formação das micelas reversas [5]. Na segunda região (1 a 5 $\mu\text{L/g}$) observa-se um aumento

3.1 Espalhamento de luz

abrupto da intensidade espalhada e a solução torna-se leitosa. Esse efeito é atribuído à presença de impurezas do L64 como discutido anteriormente [21]. Por volta de 5 $\mu\text{L/g}$ as soluções voltam a ficar transparente e é possível observar o feixe de laser. Na região entre 5 - 25 $\mu\text{L/g}$ temos a presença de estruturas da ordem de 10 a 20 nm como pode ser visto pelo gráfico da figura 3.3. Nessa região há a coexistência de micelas reversas e cadeias livres de L64. A partir de 25 $\mu\text{L/g}$, o sistema na presença de sal passa a formar estruturas da ordem do comprimento de onda da luz incidente. Essas estruturas não são termodinamicamente instáveis e após um tempo entre 1 - 48 horas, tempo esse que depende o tipo de sal no interior da micela, essas estruturas se desfazem e o sistema volta a apresentar apenas micelas reversas. Essa região não foi explorada por esta técnica, por ser uma região onde o equilíbrio termodinâmico ainda não havia sido atingido no tempo da medida. Já para as micelas reversas apenas com água, na região a partir de 25 $\mu\text{L/g}$ não há a formação dessas estruturas e o sistema começa a apresentar estruturas da ordem do comprimento de onda da luz, somente depois de 29 $\mu\text{L/g}$. Nesse ponto a solução já está turva e com a adição de mais 1 $\mu\text{L/g}$ a solução separa-se em duas fases.

A intensidade de luz espalhada pelas micelas reversas aumentam de forma exponencial com a concentração de água ou solução salina. Esse aumento com a concentração pode ser devido ao aumento do número de micelas reversas ou devido ao aumento de tamanho das micelas reversas. Wu e colaboradores [5] discutiram que na região entre 5 a 18 $\mu\text{L/g}$ de água, o tamanho das micelas reversas não aumenta, mas a intensidade aumenta o que significa que o número de micelas reversas está aumentando nessa região. Já na região a partir de 18 $\mu\text{L/g}$ ocorre o aumento do raio hidrodinâmico. Então, além do aumento do número de micelas reversas, o aumento de tamanho seria responsável por aumentar a intensidade.

A presença dos sais aumenta a intensidade de luz espalhada pelas micelas reversas, exceto para as micelas com $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$. Esse aumento pode estar associado ao aumento de contraste óptico do sistema na presença dos sais. Uma maneira de aumentar o contraste óptico é aumentando a diferença de índice de refração entre o ente espalhador (micela reversa) e o meio (L64 livre + p-xileno). Um possível efeito do sal seria deslocar o equilíbrio para a formação de mais micelas reversas em relação ao sistema com água pura. A técnica de espalhamento não consegue nos fornecer essa informação. Uma técnica que poderia confirmar ou contrapor essa hipótese é a técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo, pois ela nos daria informações sobre o

3.1 Espalhamento de luz

número de micelas reversas e o número de agregação* das micelas reversa na presença dos sais.

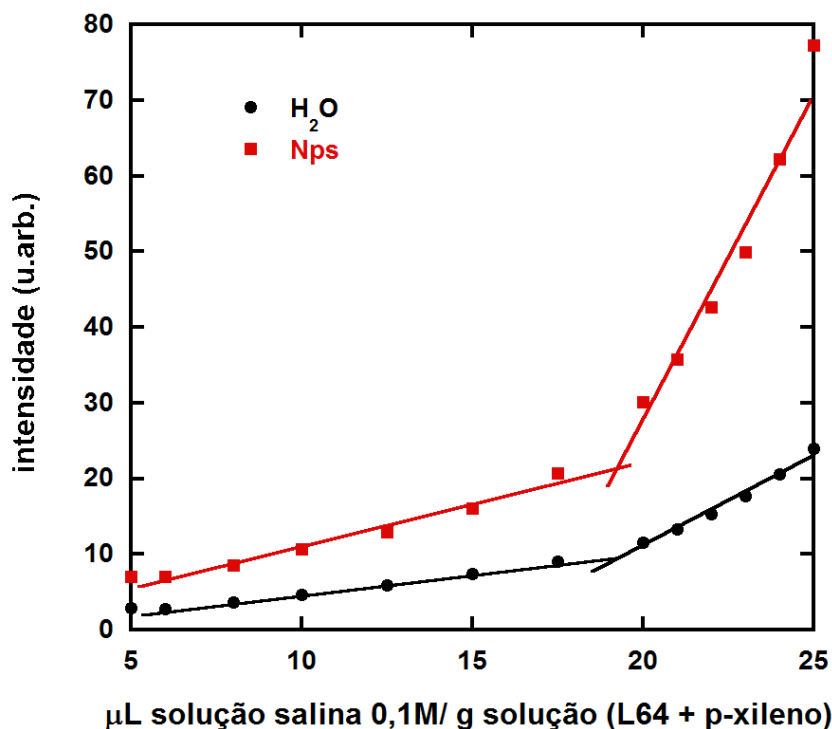


Figura 3.10: Intensidade espalhada pelas micelas reversas com água e Nps na região entre 5 - 25 $\mu\text{L/g}$.

O gráfico da figura 3.10 refere-se ao gráfico da figura 3.9 para as micelas reversas com água e Nps, mas na região entre 5 e 25 $\mu\text{L/g}$. Veja que no gráfico da figura 3.9 a intensidade espalhada é muito alta na região entre 1 a 5 $\mu\text{L/g}$, o que não permite determinar com precisão o ponto de formação das micelas reversas usando a técnica de espalhamento estático de luz. A partir de 5 $\mu\text{L/g}$ a intensidade espalhada aumenta com a concentração de água ou solução salina. O aumento de intensidade espalhada é linear, mas ocorre uma mudança na inclinação próximo a 18 $\mu\text{L/g}$.

Essa mudança de inclinação é atribuída à mudança na forma das micelas reversas. Das considerações da estrutura da molécula de L64, à medida que se adiciona água ao sistema inicialmente formam-se micelas reversas e o número de micelas rever-

*O número médio necessário de macromoléculas de L64 para formar uma micela reversa

3.1 Espalhamento de luz

As micelas aumentam, mas mantendo-se o raio hidrodinâmico constante [5]. Adicionando-se mais água o tamanho das micelas reversas aumentam e a forma esférica não é mais possível comportar a quantidade de água por micela que há no sistema. A fim de evitar a formação de uma região com alta concentração de água livre no interior da micela reversa e como o tamanho da cadeia limita o tamanho da micela reversa esférica a certo valor, é necessário que ocorra uma mudança na forma da micela para que ela comporte toda a água adicionada ao sistema [5]. Foi sugerida uma mudança da forma da micela reversa de esférica para a forma elipsoidal [5]. A técnica de espalhamento estático de luz é sensível ao aumento do tamanho das micelas reversas.

A refratometria diferencial é outra técnica que pode ser usada para determinar a mudança de forma das micelas reversas e ainda podemos compará-la com o resultado da técnica de espalhamento estático de luz.

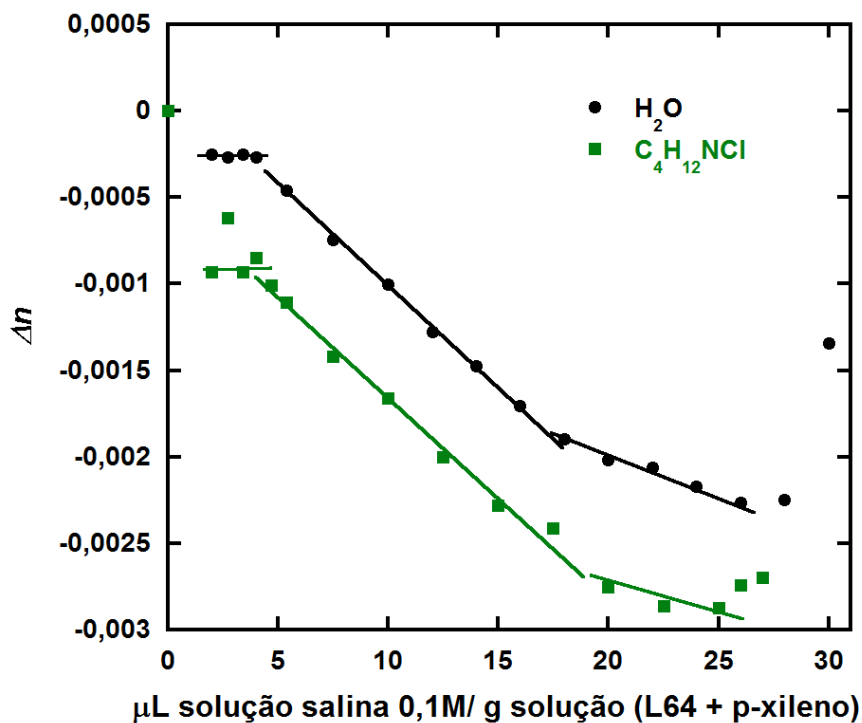


Figura 3.11: Curva de variação de índice de refração para micelas reversas com água e $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$

O gráfico da figura 3.11 mostra a variação do índice de refração do sistema

3.1 Espalhamento de luz

15% m/m de L64 em p-xileno em diferentes quantidades de água ou solução salina 0,1 M de $C_4H_{12}NCl$. Nesse gráfico observa-se a presença de três regiões particularmente interessantes. A 1ª região é a região de 1 a $5\mu L/g$. Nessa região a intensidade espalhada é bastante alta e não é possível determinar o ponto de formação das micelas reversas pelo espalhamento estático de luz. Entretanto, como a refratometria não é sensível a esse aumento da intensidade foi possível determinar o ponto de formação de micelas reversas para alguns sais, através da mudança de inclinação no gráfico da figura 3.11. A refratometria também é sensível a mudança na forma das micelas reversas como pode ser visto na figura 3.11 pela mudança de inclinação dos gráficos na região entre 15 a $20\mu L/g$.

A fim de compararmos como os sais influenciam no processo de formação das micelas reversas e na transição de forma das micelas reversas foi construída uma tabela com esses valores.

Tabela 3.1: Concentração das soluções aquosas necessária para a formação das micelas e mudança na forma das micelas reversas.

	Refratometria	Refratometria	Espalhamento de Luz
	[CMC] ($\mu L/g$)	elipsóide ($\mu L/g$)	elipsóide ($\mu L/g$)
H ₂ O	$4,6 \pm 0,4$	$19,7 \pm 0,7$	$19,7 \pm 0,4$
Li ₂ SO ₄		$23,1 \pm 0,8$	$21,4 \pm 0,6$
Na ₂ S		$21,1 \pm 0,6$	$22,1 \pm 0,5$
CdCl ₂	$4,1 \pm 0,2$	$22,2 \pm 0,5$	$19,5 \pm 0,3$
Nps		$20,0 \pm 0,6$	$19,5 \pm 0,5$
C ₄ H ₁₂ NCl	$4,2 \pm 0,2$	$19,5 \pm 0,6$	$19,6 \pm 0,4$
NaOH		$19,5 \pm 0,8$	$19,4 \pm 0,4$

Os valores das colunas 2 e 3 da tabela 3.1 foram obtidos pela técnica de refratometria diferencial e a coluna 4 foi obtidos pela técnica de espalhamento estático de luz.

Foi possível determinar o ponto de formação das micelas reversas na presença de água, CdCl₂ e C₄H₁₂NCl, na presença dos outros sais, o gráfico não apresenta uma mudança de inclinação significativa próximo ao ponto de formação das micelas reversas. Analisando os dados da tabela 3.1 percebemos uma pequena redução na CMC para esses sais em particular, esse resultado pode ser explicado do ponto de vista energético, na próxima seção será discutido esse resultado. A refratometria é bastante sensível a mudança de forma das micelas reversas e foi possível determinar o esse ponto para as

3.1 Espalhamento de luz

micelas reversas na presença de todos os sais.

A concentração necessária para a mudança de forma das micelas reversas de esféricas para elípticas foi determinado na tabela 3.1. Os únicos sais que diferiram significativamente dos valores encontrados para as micelas reversas com água pura foram o Li_2SO_4 e o Na_2S . As micelas reversas com esses sais apresentaram valores de concentrações maiores para a transição de forma. Já os outros sais estudados aumentaram o valor da concentração de transição por uma técnica, mas diminuíram pela outra, não apresentando uma tendência única.

Os dois sais, Li_2SO_4 e o Na_2S , foram os sais que mais aumentaram o diâmetro das micelas reversas na região de 5 - 20 $\mu\text{L/g}$ como observado na figura 3.3. Isto significa que pelo modelo usado neste trabalho, a interação dos cátions, Li^+ e Na^+ dos sais Li_2SO_4 e Na_2S é mais intensa nessa região. Essa maior interação para esses dois sais, pode estar dificultando a transição das micelas reversas da forma esférica para forma a elipsoidal. Isso pode ser feito da seguinte forma. Os cátions que interagem mais intensamente com os segmentos EO na região de micelas reversas esféricas estabilizam a forma esférica. Em contrapartida os outros sais estudados nesse trabalho aumentam significativamente o diâmetro das micelas reversas em comparação as micelas reversas com água, a partir de 17,5 $\mu\text{L/g}$. Esse resultado surge como uma possível explicação para o fato de não observarmos uma variação significativa nos valores de transição de forma das micelas reversas com esses sais e as micelas reversas com água pura.

Foram obtidos gráficos semelhante a figura 3.11 para todos os sais e com essas curvas foi possível determinar, através da mudança de inclinação desses gráficos, os valores da tabela 3.1. Esses gráficos são apresentados na figura 3.12

3.1 Espalhamento de luz

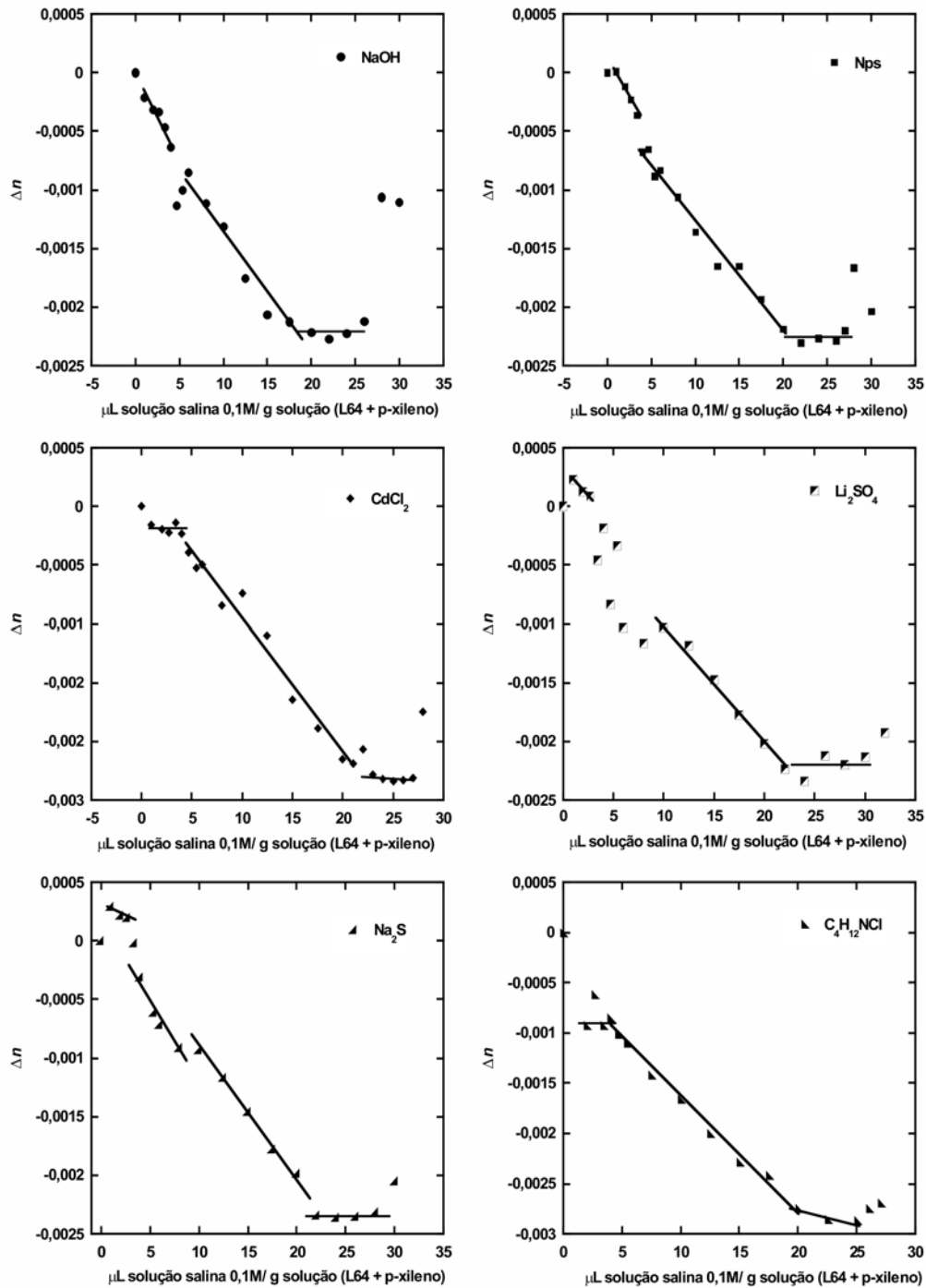


Figura 3.12: Curva de variação de índice de refração para micelas reversas com todos os sais.

3.2 Calorimetria

A técnica de calorimetria foi usada para complementar os resultados do espalhamento de luz. Nessa técnica podemos medir a entalpia do processo de mistura dos diferentes eletrólitos e água no interior das micelas reversas.

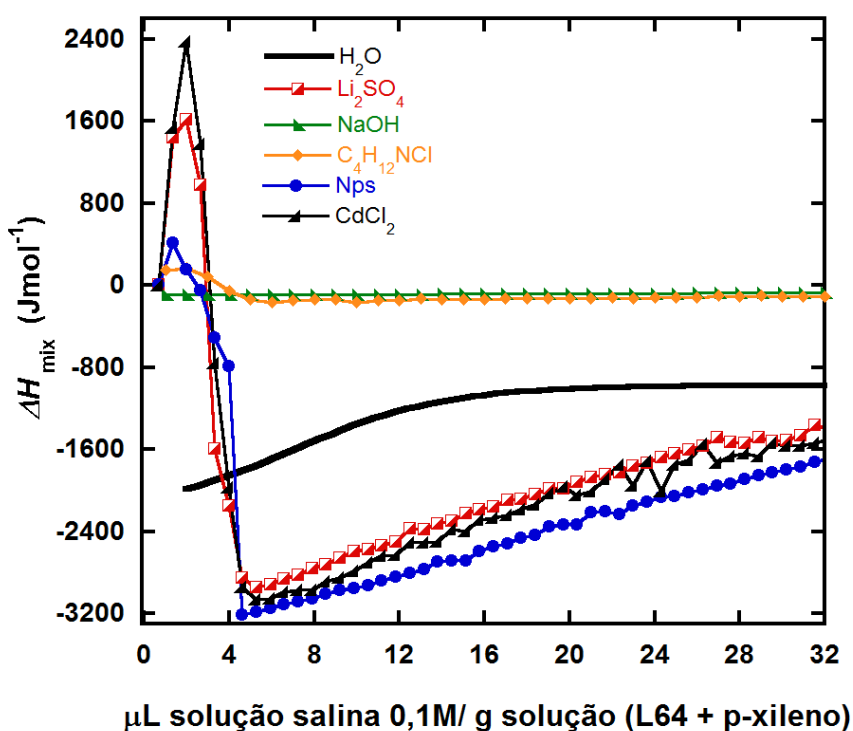


Figura 3.13: Curvas calorimétricas de formação das micelas reversas na presença de todos os sais e água.

Observando a figura 3.13 verificamos que o processo de mistura de solução salina 0,1 M em L64 mais p-xileno, envolve processos tanto exotérmicos quanto processos endotérmicos para as micelas formadas com os eletrólitos. A exceção é para as micelas formadas com NaOH. A água também não apresenta picos endotérmicos. A presença do sal modifica as curvas calorimétricas principalmente nas primeiras injeções onde o processo de mistura é endotérmico, isto é, na região entre 0 - 3 $\mu\text{L/g}$. Nessa região se observarmos o gráfico da figura 3.9 verificamos que ocorre um aumento da intensidade espalhada. Assim, já estamos na região crítica do sistema, em que ocorre a transição de unímeros para micelas reversas. Porém nesses primeiros volumes de água não são

3.2 Calorimetria

formadas micelas ou a quantidade de micelas reversas formadas é muito pequena. As moléculas de água que são adicionadas ao sistema estão em sua maioria solvatando as cadeias de L64, que estão livres. Nessa região o processo de mistura da água mais eletrólito é endotérmico como pode ser visto na figura 3.13. Podemos explicar esse comportamento analisando o processo de incorporação da solução salina. Quando se adiciona um pequeno volume de solução salina num ambiente com L64 e p-xileno, ocorre o processo de dessolvatação dos eletrólitos pelas moléculas de água e a posterior associação do cátion com o oxigênio do segmento EO da cadeia de L64 (esse é um processo que ocorre com um gasto energético significativo). O ânion por sua vez, formará um par iônico com o cátion. Finalmente, algumas moléculas de água estarão solvatando os ânions enquanto outras estarão interagindo com o oxigênio do grupo EO [24]. Esse último processo ocorre com liberação de energia. Entretanto, espera-se que o gasto energético da dessolvatação dos cátions seja mais significativo, justificando a região de ΔH positivo na figura 3.13.

Se observarmos a figura 3.13 vemos que a entalpia de mistura para a formação das micelas reversas com água é exotérmico ao longo de toda a curva. Isso ocorre porque o gasto entálpico para separar as moléculas de água em solução aquosa é menor em módulo do que a energia liberada pela interação entre as moléculas de água e os segmentos EO. Então, o balanço entálpico para as micelas reversas com água libera energia.

Na região entre 3 - 4 $\mu\text{L/g}$, ainda estamos numa região crítica do sistema, mas nessa região deve estar ocorrendo um aumento significativo do número de micelas reversas. Essas micelas reversas formam um microambiente favorável para a dissolução de água e eletrólito em seu interior. Nessa etapa o processo de mistura que era endotérmico passa a ser exotérmico. A formação de micelas reversas pode ser usado para explicar essa transição na energia. Com o aumento do número de micelas reversas no sistema, o processo de dessolvatação dos eletrólitos pelas moléculas de água passa a não ter uma contribuição significativa. Agora, o que deve estar ocorrendo é interação do cátion com o segmento EO e as moléculas de água continuam solvatando o cátion e o ânion. A interação do cátion com o segmento EO é um processo exotérmico. Esse deve ser o principal processo termodinâmico nessa região.

A partir de cerca de 4,5 $\mu\text{L/g}$ ocorre um ponto de mínimo no gráfico da figura 3.13. O processo ainda continua exotérmico, mas agora a medida que adicionamos mais água ao sistema o processo torna-se cada vez menos exotérmico. Ou seja, está ocorrendo um processo endotérmico no sistema. Esse processo endotérmico é o responsável por

3.2 Calorimetria

criar uma cavidade no interior das micelas reversas para alocar as moléculas de água e eletrólitos. Essa cavidade é criada desfazendo a interação entre duas cadeias de EO e formando a interação eletrólito - EO ou água - EO. A formação de micelas reversas apesar de diminuir a entropia configuracional das cadeias de L64 aumenta a entropia das moléculas de água que estavam bastante estruturadas quando solvatando as cadeias livres de L64 e o resultado é uma aumento da entropia do sistema [26].

A curva das micelas reversas com água pura apresenta um ponto de saturação a partir de 29 $\mu\text{L/g}$. Nesse ponto ocorre o processo de saturação da quantidade de água solubilizada pelas micelas reversas e o sistema separa-se em duas fases. O valor constante da entalpia de mistura refere-se à troca de p-xileno, água e L64 entre as duas fases do sistema [26].

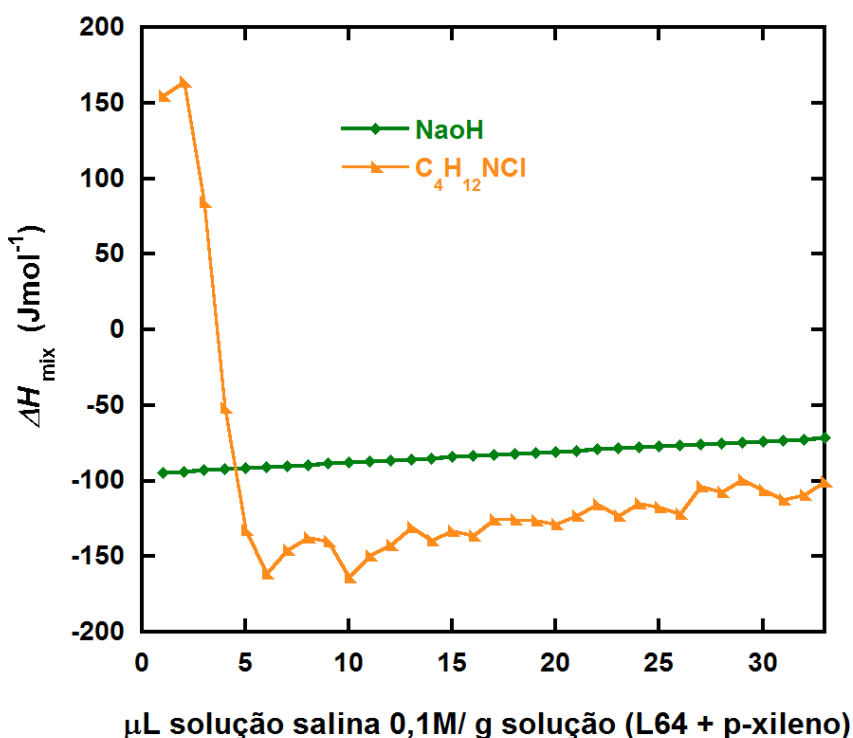


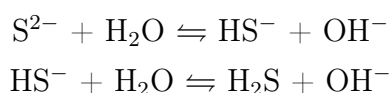
Figura 3.14: Curvas calorimétricas de formação das micelas reversas na presença de solução salina 0,1 M de NaOH e $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$.

Os gráficos da figura 3.14 são os mesmos apresentados na figura 3.13, mas destacando os eletrólitos NaOH e $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$. Observa-se que os valores de ΔH são em

3.2 Calorimetria

módulo, consideravelmente menor do que para os outros eletrólitos. Analisando os gráficos das figuras 3.13 e 3.14 vemos que a escala de energia liberada pela mistura de soluções salinas depende de cada eletrólito específico. Os eletrólitos NaOH e C₄H₁₂NCl são os que apresentam uma curva com um entalpia de mistura menos exotérmica. Esses dois sais específicos da figura 3.14 são sais que provocam o fenômeno de desestruturação da molécula de água, conhecidos como sais caotrópicos. A curva para o C₄H₁₂NCl é idêntica às curvas dos sais de CdCl₂, Li₂SO₄ e Nps, só que em uma escala menor de energia. Já a curva do NaOH é bastante diferente de todas as outras curvas, não sendo observados picos endotérmicos, pontos de mínimos e tendência de saturação de ΔH . Uma explicação para a diminuição da entalpia de mistura das micelas reversas com sais C₄H₁₂NCl e NaOH pode estar de fato, na interação não muito favorável dos cátions desses sais com os oxigênios dos grupos EO da macromolécula de L64. Se há pouca dessolvatação dos cátions a interação desses cátions com o copolímero libera pouca energia em comparação com os cátions dos outros sais e espera-se uma diminuição em módulo do valor da entalpia de mistura, observada no gráfico da figura 3.14. O resultado que a curva calorimétrica das micelas reversas com NaOH não apresentam picos endotérmicos para pequenos volumes de solução salina, assim como as micelas reversas de água pura, pode ser um indício da fraca energia de solvatação dos íons Na⁺ e OH⁻ pelas moléculas de água.

Em relação ao sal Na₂S verificamos que o resultado de calorimetria não foi reprodutível para duas medidas como pode ser visto na figura 3.15. As duas curvas apresentaram diferenças significativas em relação à escala de energia liberada no processo de mistura da solução salina. Essa diferença deve estar associada à perda de enxofre na forma de ácido sulfídrico (H₂S) de acordo com o processo:



Quando se dissolve sulfeto de sódio em água, o ânion S²⁻ reage com H₂O formando o H₂S. Esse ácido é bastante volátil. Então, a solução gradativamente perde enxofre com o tempo. Sendo assim, as medidas com as soluções salinas 0,1 M de Na₂S são bastante complexas e de difícil controle. Sendo esse um dos principais motivos pela não reprodutibilidade das curvas da figura 3.15.

Voltaremos agora à discussão dos dados da tabela 3.1. Agora, de posse dos dados calorimétricos podemos fundamentar nossa discussão. Como observado na figura 3.13 a presença dos sais nas primeiras injeções de soluções salinas produz picos endotérmicos

3.2 Calorimetria

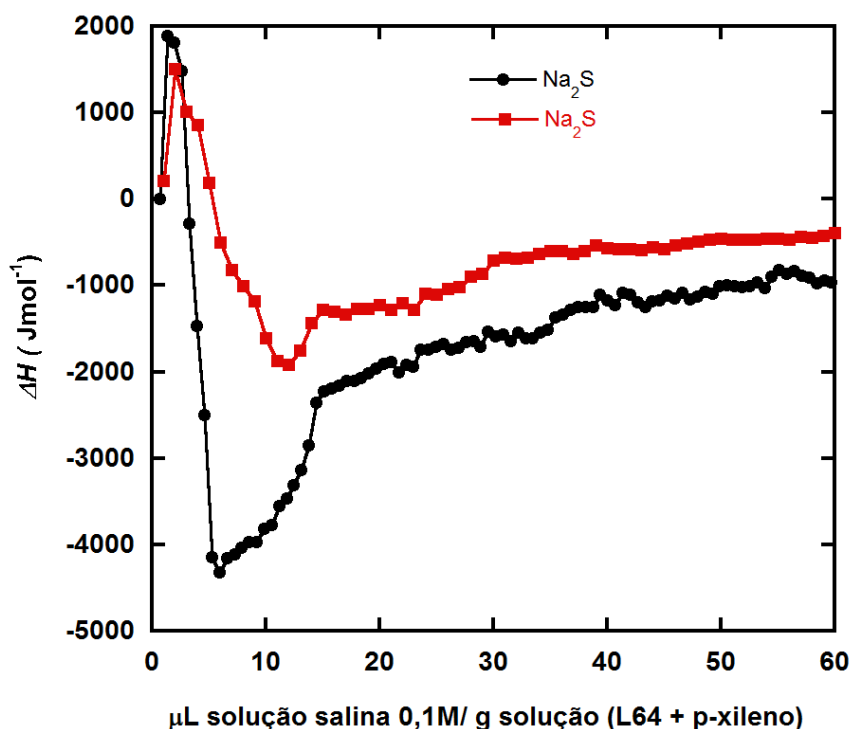


Figura 3.15: Curvas calorimétricas de formação das micelas reversas na presença de solução salina 0,1 M de Na_2S .

no processo de mistura das soluções salinas no interior das soluções de L64 mais p-xileno, o contrário do que é observado no caso de água pura em que o processo de mistura é sempre exotérmico. No início da formação das micelas reversas com sais, a contribuição entálpica do processo de mistura é desfavorável. Então, para o processo de mistura ocorrer de maneira espontânea, é necessário que a entropia de mistura supere esse termo de entalpia desfavorável. Então diferentemente das micelas reversas apenas com água, a retirada de eletrólitos e moléculas de água da solução aquosa e a mistura dessas moléculas de água na solução de L64 e p-xileno ocorre com um aumento de entropia. Esse aumento de entropia é devido a liberação das moléculas de água das camadas de solvatação dos eletrólitos que, então interagirão com os segmentos EO. Esse aumento de entropia das moléculas de água é o responsável por contrabalancear o aumento da entalpia no processo de mistura das soluções na solução de L64 e p-xileno. Analisando a tabela 3.1 vemos que, para dois dos seis sais estudados foi possível

3.2 Calorimetria

determinar o ponto de formação das micelas reversas e o valor foi menor do que a formação de micelas reversas com água. O termo entálpico de mistura desfavorável para as micelas com sais pode ser o responsável pela formação de micelas reversas para volumes menores de solução salina do que água. Entretanto como para maioria dos sais não foi possível observar o ponto de formação das micelas reversas e como os resultados não foram reproduzidos. É necessário tomar um certo cuidado em afirmar que a presença do sal leva a uma diminuição do valor da quantidade mínima de água para formar as micelas reversas em relação a quando se tem apenas moléculas de água no interior das micelas.

Observando a figura 3.13 e 3.14 não vemos mudanças significativas em termos energéticos nas curvas para a transição das micelas reversas da forma esférica para a forma elíptica, o que sugere que essa transição ocorre não a um custo entálpico, mas sim a um custo entrópico para o sistema.

3.3 Ressonância Magnética Nuclear

volume de água em microlitros para cada um grama de solução de L64 em p-xileno. No gráfico da figura 3.16 o pico com deslocamento químico $\delta \approx 1,2$ ppm, associado à letra a é referente aos prótons do grupo metil (CH_3) do óxido de propileno. O pico com deslocamento químico $\delta \approx 3,4$ ppm associado à letra b corresponde ao próton do grupo CH do óxido de propileno. Já o pico com deslocamento químico $\delta \approx 3,5$ ppm marcado com a letra c é referente ao próton do grupo metileno (CH_2). O último pico, marcado com a letra d, com deslocamento químico para os primeiros volumes de água $\delta \approx 3,7$ ppm corresponde aos prótons da molécula de água. Os picos não marcados na faixa de δ entre 2 a 2,5 ppm correspondem aos prótons do grupo metil da molécula de p-xileno. Os espectros para as amostras com soluções salinas são, qualitativamente, semelhantes aos espectros da figura 3.16.

Na figura 3.16 o pico referente ao CH_2 sofre um alargamento, à medida que aumenta a quantidade de água no interior do sistema, que está associado a presença de grupos CH_2 em diferentes ambientes químicos. Esse alargamento será discutido posteriormente na explicação das medidas de T_2 dos grupos CH_2 . Já o pico do grupo CH_3 não apresenta nem alargamento nem deslocamento, o que sugere que a formação de micelas reversas não modifica o ambiente químico dos grupos CH_3 . Isso fica claro observando a fórmula química da macromolécula de L64 na figura 3.16. Quando ocorre a formação de micelas reversas o grupo CH_3 fica na coroa da micela, parcialmente cercada de p-xileno e as moléculas de água no interior das micelas, interagindo com os oxigênios dos grupos EO. O ambiente químico sentido pelos grupos CH_3 quando o L64 está na forma de cadeia livre é bastante parecido com o ambiente químico quando na forma de micelas.

Na figura 3.17 medimos o deslocamento químico das moléculas de água de amostras com 15% m/m de L64 em p-xileno e com diferentes quantidades de água. O que podemos constatar na figura 3.17 e também nos espectros da figura 3.16 é que com as primeiras adições de água, inicialmente as moléculas de água apresentam um deslocamento químico próximo ao deslocamento das moléculas de CH_2 . Isto indica que nas primeiras adições as moléculas de água estão preferencialmente interagindo com o oxigênio do grupo EO [5]. À medida que mais água é adicionada ao sistema, o deslocamento químico da molécula de água muda, na direção de deslocamentos químicos maiores e aproxima-se do deslocamento químico das moléculas de água quando elas estão em fase macroscópica ($\delta \approx 4,76$ ppm). Assim as primeiras moléculas de água adicionadas ao sistema, são águas ligadas ao segmento EO e à medida que se adiciona mais água as moléculas de água passam a interagir entre si e a formar um

3.3 Ressonância Magnética Nuclear

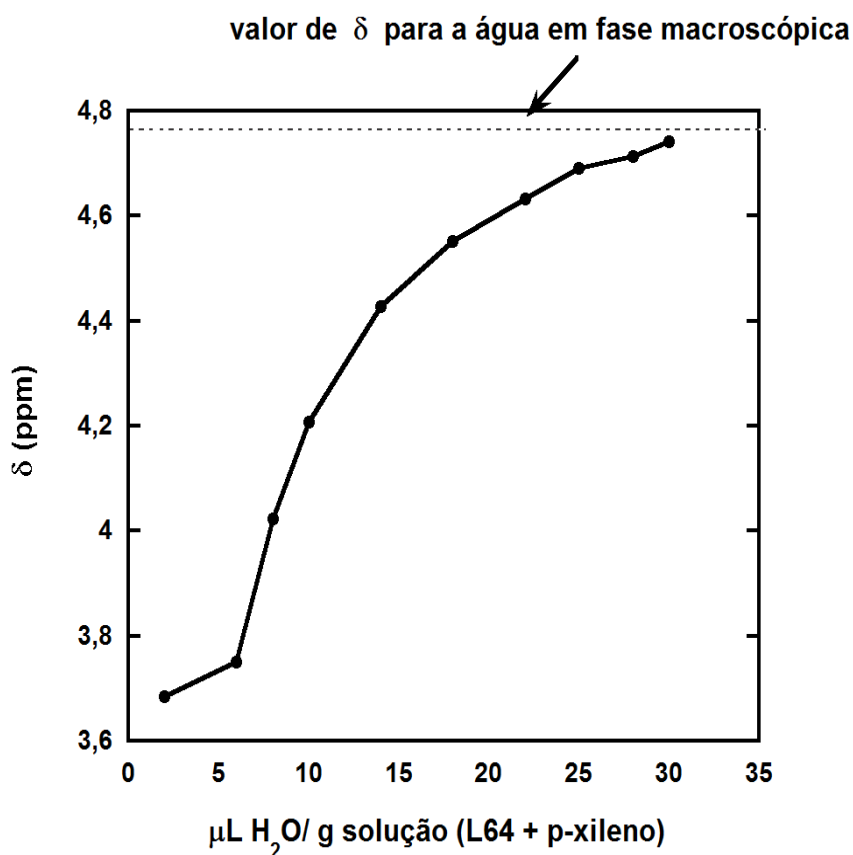


Figura 3.17: Curva de deslocamento químico da molécula de H_2O no sistema 15% mm de L64 em p-xileno em diferentes concentrações de água.

microambiente próximo ao microambiente de água em fase macroscópica [5].

Na figura 3.17 verificamos que a curva apresenta uma mudança de comportamento próximo de $6,2 \mu\text{L/g}$. Nesse ponto ocorre uma mudança significativa no microambiente das moléculas de água. Essa mudança indica a formação de micelas reversas. Em concentrações menores de água, as moléculas de água estavam solvatando as cadeias de L64 e parcialmente cercadas de p-xileno. Quando as micelas reversas são formadas as moléculas de água ficam num ambiente confinado com segmentos EO e outras moléculas de água. Se compararmos o valor obtido da concentração mínima de água necessária para formar as micelas reversas com água, obtido na figura 3.17 com o da tabela 3.1 ($4,6 \mu\text{L/g}$) verificamos uma diferença significativa nesses dois valores. Como a CMC é uma região e não apenas um ponto e técnicas diferentes podem nos dar valores diferentes de CMC, dependendo da sensibilidade da técnica à presença de micelas reversas ou polímeros livres, essa diferença é aceitável.

3.3 Ressonância Magnética Nuclear

A discussão e os resultados para as curvas de deslocamento químico das micelas reversas com água é análoga à discussão feita por Wu e colaboradores para as micelas reversas de L64 em o-xileno [5]. Entretanto, as curvas de deslocamento químico para esse sistema na presença de eletrólitos ainda não foi discutida na literatura. Fizemos as medidas de deslocamento químico com os diferentes eletrólitos estudados nesse trabalho e o que observamos foi que a presença do sal não induz uma mudança significativa no ambiente químico das moléculas de água. Entretanto, um leve aumento para regiões com deslocamento químico com valores maiores pode ser observado na figura 3.18 com a adição de todos os sais.

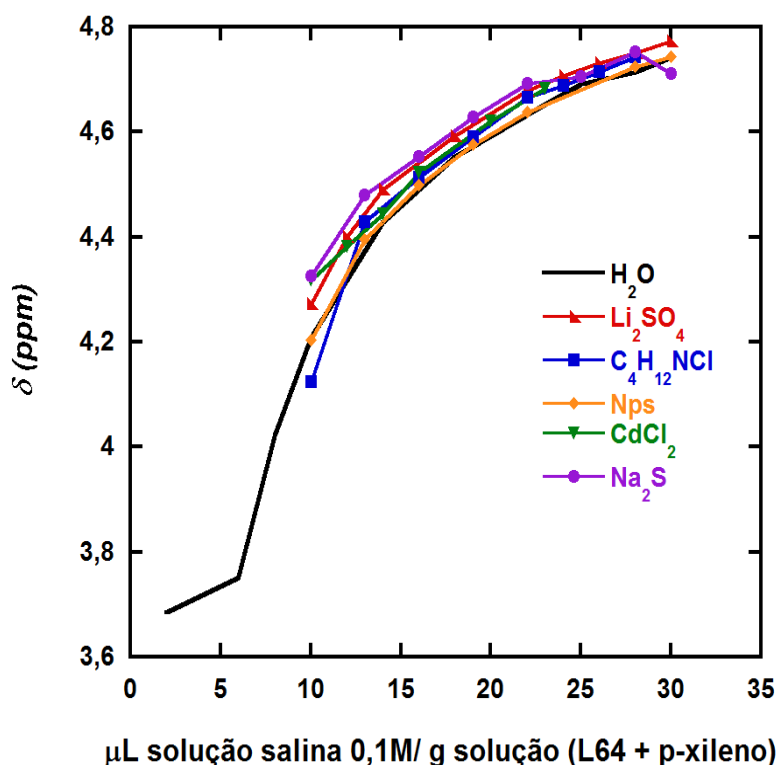


Figura 3.18: Curva de deslocamento químico da molécula de H₂O no sistema 15% mm de L64 em p-xileno em diferentes quantidades de solução salina 0,1 M.

A de se ressaltar que as medidas de deslocamentos químicos no gráfico da figura 3.18 dos prótons das moléculas de água foram feitas para volumes maiores do que 10 μL/g para as micelas reversas com sal e água. Na região de volumes menores do que 10 μL/g também é possível fazer as medidas de deslocamento químico como foi

3.3 Ressonância Magnética Nuclear

feito para as micelas reversas com água. Entretanto por questões de tempo de uso do equipamento e como as medidas não foram realizadas aqui em Viçosa, mas sim no Instituto de química da Unicamp não foi possível continuar as medidas, mas é possível completar as medidas desde que tenha um Equipamento de RMN disponível.

O aumento do deslocamento químico das moléculas de H_2O na presença de eletrólitos significa que as moléculas de água estão sentindo um microambiente mais próximo de um microambiente em que moléculas de água interagem com outras moléculas de água. Esse resultado está de acordo com o nosso modelo em que o cátion interage com segmentos EO ocupando um sítio de interação que seria ocupado por uma molécula de H_2O , caso o cátion não estivesse presente. Na presença do eletrólito a molécula de H_2O acaba interagindo com outras moléculas de água no interior da micela reversa e provocando uma aumento do deslocamento químico. Esse resultado vai ao encontro do resultado obtido na figura 3.3, em que propusemos que todos os eletrólitos estariam interagindo com os segmentos EO e aumentando o diâmetro aparente da micela reversa.

Além das medidas de deslocamento químico foram feitas medidas da constantes de tempo de relaxação transversal T_2 para os hidrogênios dos grupos CH_2 , CH_3 e H_2O .

As medidas de T_2 do grupo CH_2 na figura 3.19 não mostraram uma dependência significativa com o aumento da quantidade de água ou solução salina no interior da micela reversa. As barras de erros da figura 3.19 são barras de erros do ajuste da equação 2.28 e apresentaram valores elevados. Se observarmos a figura 3.16 verificamos que com baixas quantidades de água aparece um pico referente ao grupo CH_2 numerado pela letra c. À medida que aumentamos a quantidade de água, o pico da letra c torna-se cada vez mais largo. Como já discutido na literatura [5], esse alargamento do pico do CH_2 é um indício da presença de CH_2 em diferentes ambientes químicos. Esse foi um argumento usado na referência [5] e explicitado no desenho das micelas reversas da figura 3.4 em que mostra-se que as moléculas de água está distribuída de maneira não-uniforme no interior das micelas reversas, concentrando-se no interior do núcleo das micelas. Essa não uniformidade da distribuição das moléculas de água seria a explicação para o alargamento do pico do CH_2 na figura 3.16.

Os resultados da figura 3.19 também podem ser justificados em termos dessa não uniformidade das moléculas de água no interior das micelas reversas. A relaxação do grupo CH_2 está associado ao ambiente químico em que o grupo se encontra. Como no interior das micelas reversas os grupos CH_2 estão em diferentes ambientes químicos, dependendo do ambiente químico o T_2 é maior ou menor. Os resultados da figura 3.19

3.3 Ressonância Magnética Nuclear

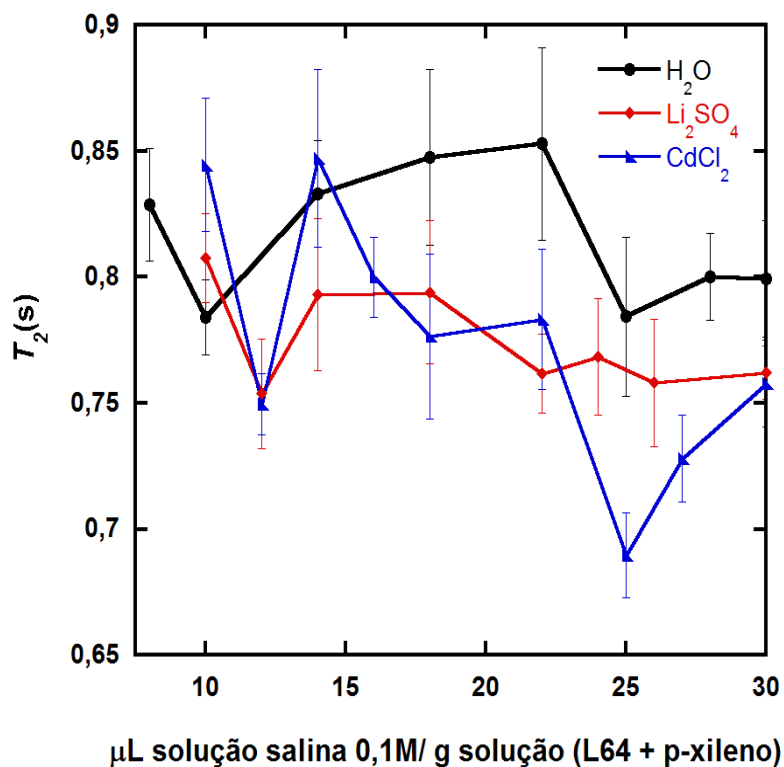


Figura 3.19: Curva de T_2 do grupo CH_2 no sistema 15% mm de L64 em p-xileno em diferentes quantidades de solução salina.

são a contribuição ponderada pelos diferentes T_2 dos grupos CH_2 nos diferentes ambientes químicos. O gráfico da figura 3.19 apresenta apenas dois dos seis sais estudados neste trabalho. Optamos por não continuar as medidas com os outros sais por julgar ser mais relevante para o trabalho as medidas de T_2 dos prótons das moléculas de água e como tínhamos um tempo pré determinado para usar o equipamento, optamos por continuar apenas com as medidas de T_2 dos prótons das moléculas de água 3.19.

Medimos também a relaxação dos grupos CH_3 nas soluções com micelas reversas na presença de algumas soluções salinas, os gráficos estão mostrados na figura 3.20

O que foi observado nesse gráfico é que os valores de T_2 dos hidrogênios dos grupos CH_3 diminuem com o aumento da concentração de água e solução salina. Quando se adiciona água ou solução salina no sistema 15% m/m L64 em p-xileno, as molécula de água e eletrólitos promovem a agregação das macromoléculas de L64 levando à formação das micelas reversas. No caso deste trabalho em particular, podemos considerar

3.3 Ressonância Magnética Nuclear

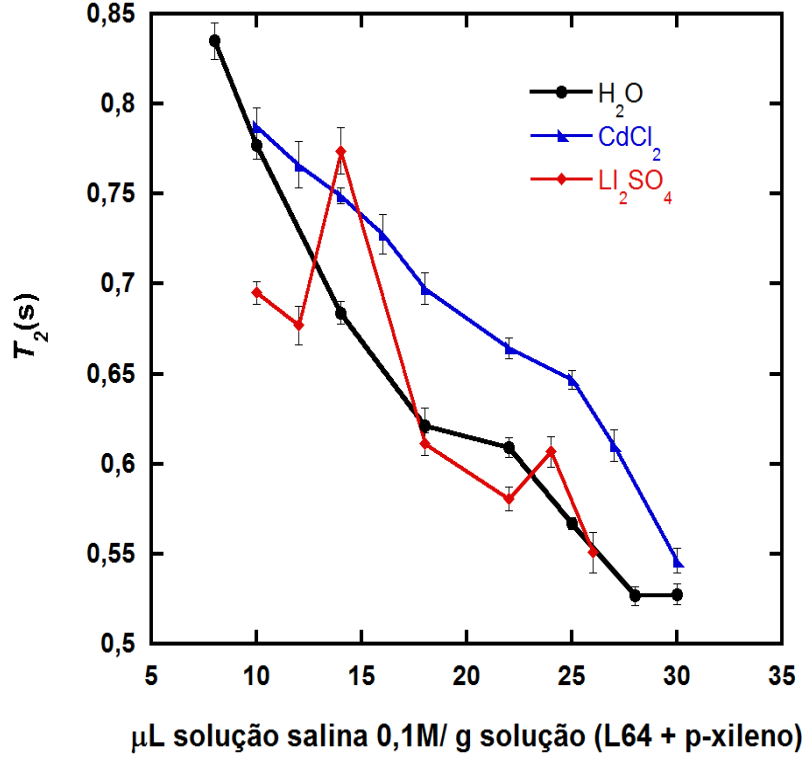


Figura 3.20: Curva de T_2 do grupo CH_3 no sistema 15% mm de L64 em p-xileno em diferentes quantidades de solução salina.

um núcleo formado de PEO + H_2O + eletrólitos e a coroa como sendo formada dos segmentos de PPO com p-xileno [1]. À medida que aumentamos a concentração de água no sistema, mais moléculas de L64 passam da forma de cadeia livre para a forma de micelas reversas. Pensando agora no grupo CH_3 , aumentar a concentração de água no sistema significa adsorver mais moléculas de PPO na micela reversa, seja aumentando o número de micelas reversas seja aumentando o seu tamanho. A contribuição efetiva para o T_2 do grupo CH_3 pode ser dividida em duas partes.

$$\frac{1}{T_{2\text{obs}}} = \frac{1 - f_{\text{lig}}}{T_{2\text{liv}}} + \frac{f_{\text{lig}}}{T_{2\text{lig}}} \quad (3.2)$$

onde $T_{2\text{obs}}$ é o valor medido na figura 3.20, $T_{2\text{liv}}$ é o valor da taxa de relaxação das moléculas de CH_3 que estão na forma de cadeias livres, $T_{2\text{lig}}$ é o valor da taxa de relaxação das moléculas de CH_3 que estão na forma de micelas reversas e f_{lig} é a

3.3 Ressonância Magnética Nuclear

fração de grupos CH_3 que estão na forma de micelas reversas.

Analisando a equação 3.2, podemos explicar a diminuição de T_2 mostrada no gráfico da figura 3.20. Quando aumentamos a concentração de água ou solução salina no sistema 15% m/m de L64 em p-xileno, deslocamos o sistema para a formação de micelas reversas. Na equação 3.2 o valor de f_{lig} aumenta, assim a contribuição do $T_{2\text{lig}}$ torna-se cada vez mais importante. Na equação 2.35 vimos que $\frac{1}{T_2} = k\tau_c$ onde k é uma constante de proporcionalidade e τ_c é o tempo de correlação.

A água quando está no estado livre, isto é, em fase macroscópica tem um τ_c baixo e conseqüentemente um alto valor de T_2 . O pequeno valor de τ_c está relacionado aos rápidos movimentos rotacionais. Analisando a equação 2.37 vemos que no caso de moléculas pequenas e com baixo valor de τ_c o valor médio de \mathbf{B}_D vai a zero e a interação dipolar é muito pequena nesse caso. Já quando a molécula está confinada em um microambiente ou interagindo com uma superfície o valor de τ_c é alto e o T_2 é baixo. Isso ocorre devido a redução de mobilidade das moléculas que leva a uma maior interação dipolar entre os spins nucleares. Nesse último caso a perda de magnetização pelo sistema ocorre de forma rápida. Da mesma maneira acontece para o grupo CH_3 , quando ele está nas cadeias livres, o valor do τ_c é baixo e o T_2 é alto, já quando a cadeia livre passa para a forma de micelas reversas o valor de τ_c aumenta e o de T_2 diminui. Deste modo a contribuição do $T_{2\text{lig}}$ torna-se cada vez mais relevante e o $T_{2\text{obs}}$ diminui com o aumento do volume de água ou solução salina.

Outra medida de ressonância realizada foi verificar o T_2 das moléculas de água no interior das micelas reversas e na presença de diferentes eletrólitos. Mas antes de verificar o T_2 das moléculas de água no interior das micelas reversas, medimos o valor de T_2 das moléculas de água nas soluções aquosas.

A figura 3.21 mostra o valor de T_2 das moléculas de água na presença das diferentes soluções salinas. A linha horizontal na figura 3.21 serve como guia para indicar o valor do T_2 da molécula de água na presença de água pura. Observamos que os eletrólitos diminuem o valor de T_2 da molécula de água. A diminuição é de cerca de, 5% na média, em relação a água pura, exceto para a solução 0,1 M de Na_2S onde a redução foi maior do que 50%. Os cátions e ânions dos eletrólitos interagem com o dipolo elétrico de algumas moléculas de água na solução. Essas moléculas de água que estão sujeitas ao campo elétrico dos cátions e ânions, possuem um maior valor de τ_c e conseqüentemente um menor T_2 do que as moléculas de água que estão interagindo apenas com água, pois a interação monopolo-dipolo elétrico é mais intensa do que a interação dipolo-dipolo elétrica. Assim, as moléculas de água próximas aos eletrólitos

3.3 Ressonância Magnética Nuclear

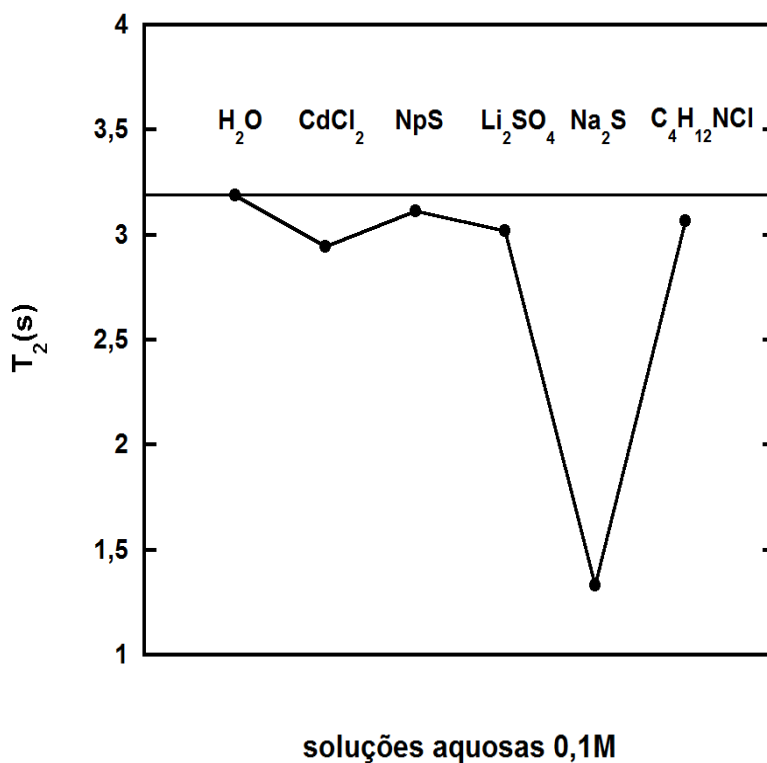


Figura 3.21: Valores de T_2 para a molécula de água em diferentes soluções aquosas 0,1 M.

relaxam mais rápido do que as moléculas de água que interagem apenas com água. A redução em mais de 50% do valor do T_2 da molécula de água na presença de solução 0,1 M de Na_2S é bastante significativa. Esse ponto não foi repetido e acreditamos aqui que a perda de enxofre na forma de H_2S está sendo decisivo nas medidas que envolve o Na_2S .

A molécula de água, quando no estado livre, isto é, quando interage com outras moléculas de água num macroambiente onde há apenas moléculas de água, tem o valor de T_2 da ordem de três segundos como pode ser visto na figura 3.21. Uma maneira de modificar o valor de T_2 das moléculas de água é colocando-se, por exemplo algumas moléculas de sílica em meio aquoso [33,34]. Algumas dessas moléculas de água interagirão com a sílica. Essas moléculas de água são chamadas de águas ligadas. Elas têm do ponto de vista da ressonância magnética um caráter de sólido, pois possuem um valor baixo de T_2 , da ordem de microsegundos [33,34]. O motivo para uma queda tão

3.3 Ressonância Magnética Nuclear

acentuada no valor de T_2 está no fato de que essas moléculas de água que estão ligadas à sílica estão estruturadas de forma que o acoplamento dipolar entre dois prótons próximos das moléculas de águas são sentidos um pelo outro. A interação dipolar é um tipo de interação magnética onde o núcleo das moléculas com momento dipolar de spin diferente de zero gera um campo magnético uns sobre os outros. Esse campo magnético pode somar ou subtrair com o campo magnético aplicado sobre a amostra, dependendo do número quântico de spin ($m = \pm \frac{1}{2}$). A interação dipolar geralmente é bastante significativa em sólidos. Em líquidos, como poder ser visto na equação 2.37, ela é rapidamente zerada devido aos rápidos movimentos moleculares, exceto em casos como discutido neste parágrafo, onde as moléculas de água ligadas à superfície da sílica são bastante estruturadas e se comportam como sólidos do ponto de vista da interação dipolar [33,34].

Esse exemplo mostra que a interação dipolar é uma das grandes responsáveis pelo processo de relaxação spin-spin, principalmente em sólidos. Assim, a perda de magnetização das moléculas de água ligadas à sílica ocorre de maneira muito mais rápida devido ao fenômeno de cooperação mútua dos spins dos hidrogênios das moléculas de água que interagem entre si e provocam a perda de magnetização coletiva, diferente do que ocorreria se as moléculas de água estivessem num macroambiente de moléculas de água. Nesse caso a interação dipolar é nula e a relaxação transversal ocorre de maneira muito mais lenta.

O efeito de confinamento das moléculas de água no interior de cavidade já foi bastante explorado na literatura [35–39]. Por exemplo, a formação de microgel mostrou-se eficiente na redução do valor de T_2 associada a uma redução da mobilidade das moléculas de água no interior das cavidades do gel [35,36]. Outra discussão interessante sobre o confinamento de moléculas de água foi feita construindo-se uma microcavidade usando a técnica de fotolitografia num substrato de quartzo [37]. Foram construídas microcavidades da ordem de 40 - 5000 nm. No interior dessas microcavidades foram inseridas moléculas de água e feitas medidas de relaxação spin - rede (T_1) dos prótons da molécula de água. Foi observado que o valor de T_1 muda quando a cavidade é reduzida abaixo de 800 nm, indicando que abaixo desse valor os efeitos de confinamento tornam-se importantes.

A figura 3.22 nos mostra como varia o T_2 da molécula de água no interior da micela reversa em diferentes concentrações de água. Pode-se observar que a curva da figura 3.22 varia de 8 $\mu\text{L/g}$ a 30 $\mu\text{L/g}$. Nesse caso não conseguimos medir o valor de T_2 para concentrações de água inferior a 8 $\mu\text{L/g}$, pois para essas concentrações,

3.3 Ressonância Magnética Nuclear

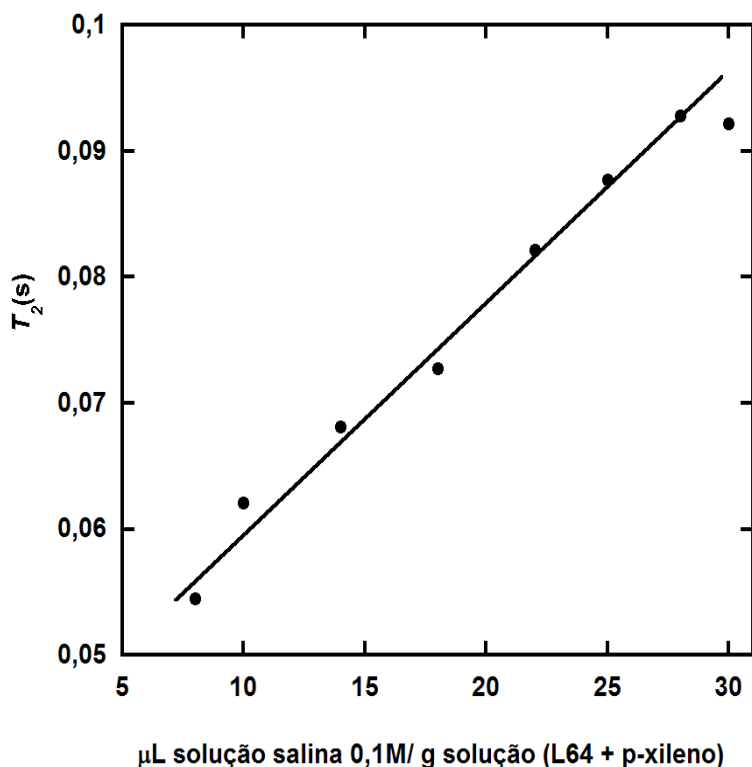


Figura 3.22: Valores de T_2 para a molécula de água no interior das micelas reversas.

a quantidade de água é baixa e as moléculas de água estão inicialmente ligadas às cadeias livres de L64 e envoltas de p-xileno. Nessas condições as moléculas de água estão estruturadas e o efeito dipolar é alto, sendo o valor de T_2 muito baixo de tal forma que não conseguimos determinar com o equipamento de RMN que estavamos usando. Mesmo após a formação das micelas reversas que ocorre em $(4,6 \pm 0,4) \mu\text{L/g}$ (veja tabela 3.1) o valor de T_2 ainda é muito baixo. Isto sugere que ainda temos uma parcela significativa das moléculas de água interagindo com as cadeias de L64 que estão livres, ou seja, ainda há poucas micelas reversas no sistema. Na curva da figura 3.17 temos um ponto de mudança de inclinação próximo de $6,2 \mu\text{L/g}$, o que sugere que na técnica de RMN baseado nas medidas de deslocamento químico, a formação de micelas reversas só aparece para volumes maiores do que na técnica de refratometria diferencial.

Uma estrutura que confina muito bem as moléculas de água é o interior das

3.3 Ressonância Magnética Nuclear

micelas reversas. Quando se inserem moléculas de água no interior das micelas reversas, estas quebram a estrutura macroscópica das moléculas de água. Essa quebra pode ser vista através da medida de T_2 que reduz bruscamente de 3,2 segundos quando as moléculas estão em fase macroscópica para dezenas milisegundos quando no interior das micelas reversas. Essa quebra da estrutura macroscópica é resultado da interação direta das moléculas de água com os grupos EOs da cadeia de L64 que causa a redução de sua mobilidade que também é responsável pela diminuição do valor de T_2 . Observando a figura 3.17 constata-se que o deslocamento químico para concentrações próximo a $30 \mu\text{L/g}$ é bastante próximo ao deslocamento químico das moléculas de água em fase macroscópica, entretanto os valores de T_2 ainda continua da ordem de milisegundos. Há de se ressaltar que o deslocamento químico é sensível ao ambiente químico (ambiente molecular que o núcleo está sentido). Já os valores de T_2 são sensíveis à dinâmica dos spins no sistema, que depende da dinâmica dos movimentos moleculares. Mesmo existindo moléculas de água suficiente para que o ambiente químico do interior da micela reversa seja próximo ao da água em fase macroscópica, isso não necessariamente indica que as dinâmicas dos movimentos moleculares serão da mesma ordem.

Analisando a figura 3.22 vemos que o aumento da concentração de água no sistema 15% de L64 em p-xileno provoca o aumento do valor de T_2 . Para explicar esse aumento propomos o seguinte modelo. Consideramos que quando adicionamos água ao sistema de L64 e p-xileno, os polímeros livres se agregam formando micelas reversas com um tamanho fixo e que a adição de mais água ao sistema leva apenas ao aumento do número de micelas reversas, mas mantendo as micelas reversas com o mesmo tamanho e forma. Nesse modelo idealizado o valor de T_2 não deveria mudar, pois a contribuição das moléculas de água que estão sendo adicionadas ao sistema deve ser da mesma ordem das outras moléculas de água que já estavam no sistema.

Na segunda hipótese do modelo, propomos que a adição de moléculas de água ao sistema leva à formação de micelas reversas e que a adição de mais água leva à formação de novas micelas reversas, mas agora as micelas reversas estão aumentando o seu diâmetro. Assim, nessa nova configuração as moléculas de água terão um valor de T_2 cada vez maior, pois os efeitos de confinamento ficam cada vez menores à medida que o tamanho das micelas reversa aumenta. Esse modelo é ilustrado na figura 3.23. Wu e colaboradores [5] propuseram, usando medidas de espalhamento estático e dinâmico de luz, que nas primeiras injeções de água, após a CMC, as micelas reversas formadas possuíam um tamanho fixo e que com a adição de mais água o tamanho das micelas reversas permaneciam constante e apenas aumentava o número de micelas reversas e a

3.3 Ressonância Magnética Nuclear

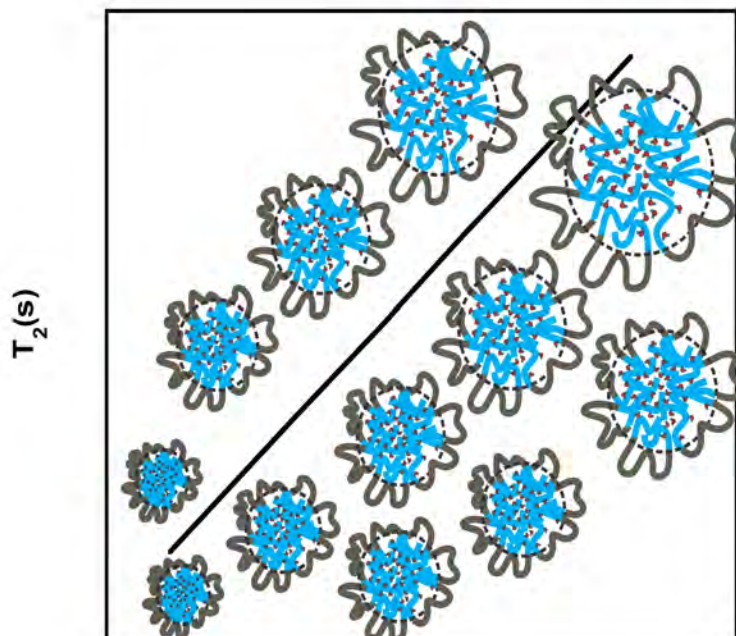


Figura 3.23: Valores de T_2 para a molécula de água para um sistema idealizado de micelas reversas com tamanho diferentes.

partir de certa quantidade de água ocorria a mudança na forma das micelas reversas de esféricas para elípticas. Nesse caso a curva de T_2 esperada seria uma reta horizontal na região onde as micelas reversas possuem um diâmetro constante e uma reta com inclinação positiva quando o tamanho das micelas reversa aumentasse. Mas o que observamos na figura 3.22 é uma reta com inclinação positiva. Isto indica um aumento no diâmetro das micelas em toda a região estudada contradizendo os resultados de espalhamento dinâmico de luz.

A influência dos eletrólitos no T_2 dos hidrogênios das moléculas de água foi determinado e observamos que a presença do eletrólito provocou a diminuição do valor de T_2 para todos os eletrólitos estudados, exceto para as micelas reversas com solução 0,1 M de Na_2S , como pode ser visto na figura 3.24. Nesse caso as moléculas de água apresentaram nas primeiras adições, valores de T_2 abaixo da curva de T_2 das micelas reversas com água pura, mas à medida que aumentamos a concentração de solução

3.3 Ressonância Magnética Nuclear

aquosa a curva de T_2 para as micelas reversas com Na_2S ultrapassou a curva das micelas reversas de água pura. O comportamento das micelas reversas com esse sal diferiu bastante do comportamento das micelas reversas com os outros sais. O comportamento atípico que esse sal provoca não foi bem entendido por nos e pode ser mais um efeito do envelhecimento da solução salina de Na_2S .

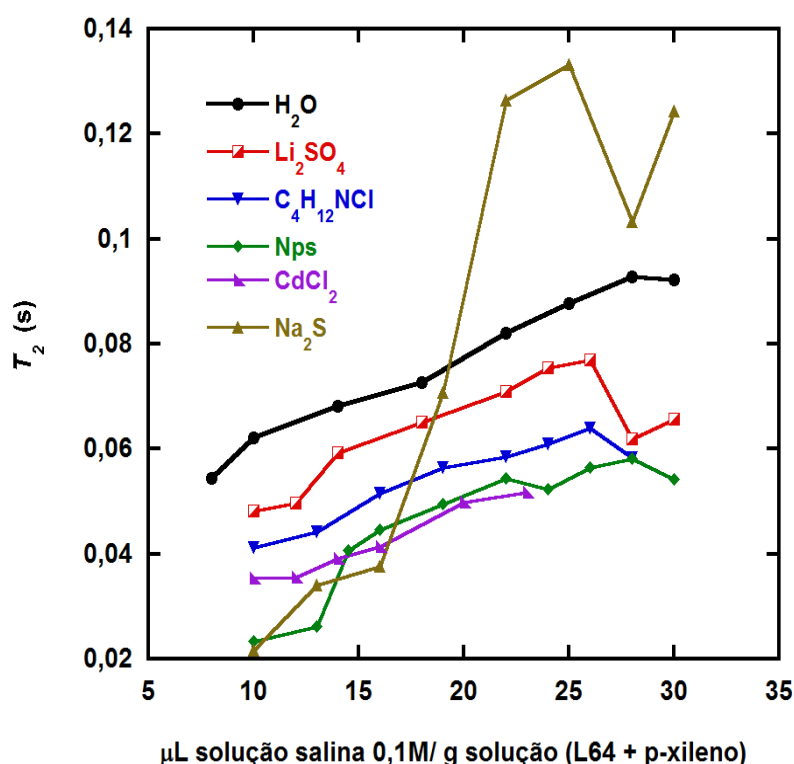


Figura 3.24: Valores de T_2 para as moléculas de água no sistema de micelas reversas na presença de todos os sais estudados.

Apesar das micelas reversas com Na_2S apresentarem um comportamento atípico, as micelas reversas com os outros sais seguiram a seguinte ordem no valor de T_2 : $\text{Nps} \approx \text{CdCl}_2 < \text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl} < \text{Li}_2\text{SO}_4 < \text{H}_2\text{O}$. A correlação mais simples entre os dados é que os sais induzem o aumento do diâmetro hidrodinâmico e em contrapartida induzem a redução do valor de T_2 . Em termos dos efeitos de confinamento era esperado que com o aumento do diâmetro das micelas reversas ocorresse um aumento do valor de T_2 na presença dos sais em relação a água, mas o que se observa na figura 3.24 é o efeito contrário. Deste modo os efeitos de confinamento não são os principais responsáveis

3.3 Ressonância Magnética Nuclear

pela diminuição do valor de T_2 , mas sim a interação do eletrólito com as moléculas de água.

No interior das micelas reversas a redução relativa no valor de T_2 foi: Nps \approx CdCl₂ \approx 32 %, C₄H₁₂NCl \approx 25 % e Li₂SO₄ \approx 13% em relação as micelas reversas com água pura. Para esses quatros sais a redução em relação as micelas com água é maior do que eles induzem em solução aquosa. O valor determinado foi de, aproximadamente 5% para esses quatro sais em solução aquosa 0,1 M. Uma hipótese é que o efeito de confinamento das micelas reversas, induza uma maior aproximação das moléculas de água com os cátions e ânions e essa maior aproximação, aumente a interação entre os cátions e ânions e a molécula de água. Em termos da série de Hoffmeister, sais que estruturam as moléculas de água como o Li₂SO₄ ou sais como o C₄H₁₂NCl que quebra a estrutura da água tiveram o mesmo efeito de redução no valor de T_2 das moléculas de água no interior das micelas reversas. Nas curvas de T_2 para as micelas reversas com sais, não ficou evidente a transição das micelas reversas de esféricas para elípticas. Outro ponto que chama a atenção nas curvas da figura 3.24 é que para concentrações de água ou solução salinas superior a 25 μ L/g, ocorre uma redução no valor de T_2 para todas as curvas, exceto para o CdCl₂ na qual a curva não atinge essa região. Todos os pontos nessa região da curva foram repetidos e mostraram-se reprodutíveis.

3.4 Modelo Qualitativo para a Formação de Micelas Reversas

A formação de micelas reversas envolve algumas etapas. Essas etapas serão discutidas nesta seção. Sobre a formação de micelas reversas na presença de apenas moléculas de água, inicialmente as moléculas de água se encontram num macroambiente com outras moléculas de água. Essas moléculas de água são adicionadas a uma solução 15% m/m de L64 em p-xileno. Nessas condições é necessário desfazer a interação entre moléculas de água e formar novas interações com a molécula de L64 cercada por p-xileno. Esse é um processo que ocorre com liberação de energia como pode ser visto na figura 3.13. Entretanto, observando a figura 3.24, vemos que não é possível determinar o T_2 para as moléculas de água para volumes menores do que $8 \mu\text{L/g}$. Isso ocorre devido a alta estruturação das moléculas de H_2O que interagem com os segmentos EO das cadeias de L64 na região abaixo de $8 \mu\text{L/g}$ que conseqüentemente leva a uma redução drástica nos valores de T_2 . A passagem de moléculas de água da fase macroscópica para o interior da solução de L64 e p-xileno é um processo que reduz a entropia das moléculas de água nas condições em que as micelas não são formadas. Como discutido na referência [26], o processo de formação de micelas reversas é entropicamente dirigido e o responsável pelo aumento de entropia é a liberação de moléculas de água que estavam altamente estruturadas quando as moléculas de L64 estavam na forma de cadeias livres. Mesmo ocorrendo uma redução da entropia conformacional das cadeias de L64 que se autoagrega em micelas reversas. O aumento de entropia das moléculas de água que, depois da formação de micelas reversas estão no interior das micelas reversas é superior a essa redução.

Ainda sobre o processo de formação das micelas reversas. Analisando a figura 3.13 vemos que, a medida que adiciona-se mais água no interior das micelas reversas, a entalpia de mistura reduz em módulo, o que significa que o processo torna-se cada vez menos exotérmico. Então há um processo endotérmico ocorrendo. Esse processo como discutido na referência [26] é o gasto de energia para abrir uma cavidade no interior das micelas reversas e alocar moléculas de água. O gráfico da figura 3.22 mostra que, a medida que se adiciona água no sistema de L64 e p-xileno, o valor de T_2 aumenta e, como discutido no modelo que propõe o aumento do tamanho das micelas com o aumento do valor de T_2 , ocorre o aumento do tamanho das micelas reversas a partir de $8 \mu\text{L/g}$. Pelos resultados de espalhamento da figura 3.3 vemos que o diâmetro

3.4 Formação de Micelas Reversas

aparente diminui de 5 $\mu\text{L/g}$ à 15 $\mu\text{L/g}$. E só volta a aumentar a partir de 15 $\mu\text{L/g}$. Há uma contradição nos resultados obtidos pela técnica de espalhamento e ressonância que ainda não foi muito bem entendida por nós.

Sobre o processo de formação das micelas reversas com soluções salinas, a curva calorimétrica para pequenos volumes difere significativamente da curva para micelas reversas com água. Nas primeiras adições das soluções salinas, o processo de mistura é endotérmico diferente da água onde o processo é exotérmico. Assim para que ocorra a mistura o termo entrópico deve superar o termo entálpico. Entretanto, se analisarmos as curvas de T_2 para as moléculas de água na presença de soluções salinas da figura 3.22 vemos que também não é possível determinar os valores de T_2 das moléculas de água abaixo de 10 $\mu\text{L/g}$. Além disso, vemos que os valores de T_2 das moléculas de água na presença de soluções salinas é ainda menor do que com água pura exceto para as soluções com Na_2S . Para pequenos volumes de solução aquosa a estruturação das moléculas de água continua alta. Então, como explicar o aumento de entropia do sistema, e conseqüentemente o processo de mistura? Para explicar o aumento de entropia, considere as primeiras camadas de solvatação das moléculas de água próximo dos eletrólitos. Nessa situação a estruturação das moléculas de água é alta. Quando as moléculas de água passam para o interior da solução de L64 e p-xileno, ocorre o processo de dessolvatação dos eletrólitos pelas moléculas de água. Essas moléculas de água que estavam interagindo com os eletrólitos passam a interagir com o segmento EO e com outras moléculas de água. Esse processo ocorre com um aumento de entropia das moléculas de água. Esse aumento de entropia contrabalança a redução da entropia das moléculas de água que estavam interagindo com outras moléculas de água em fase macroscópica e agora estão interagindo com as moléculas de L64 num ambiente cercado por moléculas de p-xileno. Bem como as micelas reversas com água, a formação de micelas reversas com soluções aquosas também é um processo endotérmico como pode ser visto na figura 3.13. Pois a medida que se adicionada mais solução aquosa ao sistema de L64 e p-xileno ocorre uma redução em módulo da entalpia de mistura.

Os resultados de RMN mostraram que para as micelas reversas com soluções aquosas a partir de 10 $\mu\text{L/g}$ os valores de T_2 das moléculas de água aumentam o que também indica uma aumento do valor tamanho das micelas reversas.

Sintetizando os resultados, propomos que a formação de micelas reversas com água, bem como soluções aquosas é um processo entropicamente dirigido. Diferente dos resultados da literatura que propõem que a formação de micelas reversas com esse sistema é entalpicamente dirigido [14].

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

Medidas de espalhamento estático e dinâmico foram usadas para caracterizar o sistema formado pelo copolímero L64, p-xileno e água ou soluções salinas. As micelas reversas na presença de todos os sais obedecem a uma dinâmica difusiva. As medidas de espalhamento dinâmico de luz mostraram que o diâmetro hidrodinâmico das micelas reversas aumenta na presença de todos os sais. Os sais Li_2SO_4 e Na_2S foram os que mais aumentaram o diâmetro aparente das micelas reversas na região de 5 a 17 $\mu\text{L/g}$ e os sais Nps e $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$ foram os que mais aumentaram o diâmetro na região a partir de 18 $\mu\text{L/g}$. Os sais NaOH e CdCl_2 pouco afetaram o diâmetro aparente das micelas reversas. Foi usado um modelo da literatura que propõe a interação entre cátions e segmentos EO para explicar o aumento de diâmetro hidrodinâmico das micelas reversas na presença dos sais. Este modelo explicou muito bem os resultados.

A intensidade média espalhada pelas soluções aumentou na presença dos sais, exceto para o sal $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$. Com as curvas de intensidade espalhada foi possível determinar o ponto de transição na forma das micelas reversas de esféricas para elipsoidais. Medidas usando a refratometria diferencial permitiu determinar o ponto de formação das micelas reversas e o ponto de mudança na forma das micelas.

Resultados de microcalorimetria isotérmica de titulação para as micelas reversas com sais apresentaram entalpia de mistura endotérmica nas primeiras adições de solução aquosa, diferente da curva calorimétrica das micelas reversas com água, em que a entalpia de mistura é sempre exotérmica. Os picos endotérmicos das micelas com sais podem ser uma explicação para a diminuição no valor da quantidade de solução salina necessária para formar micelas em comparação com as micelas com água, pois é necessário criar um microambiente favorável para a solubilização de eletrólitos com quantidades menores do que quando há apenas moléculas de água. As curvas calori-

Conclusão

métricas para os sais $C_4H_{12}NCl$ e $NaOH$ apresentaram baixos valores em módulo de entalpia de mistura em comparação com os outros sais e água. As curvas das micelas reversas com Na_2S não foram reprodutíveis. Foi atribuída à perda de enxofre na forma de ácido sulfídrico como responsável por essa não reprodutibilidade.

Espectros de ressonância magnética nuclear mostrou a presença de água ligada e água livre no interior das micelas reversas. A presença dos sais provocou um leve aumento do deslocamento químico dos prótons da molécula de água, o que indica uma mudança de ambiente químico com a presença dos sais. Foi medido o T_2 dos prótons do grupo CH_2 e CH_3 da molécula de L64. O T_2 para o grupo CH_2 flutuou em torno de uma média, o que deve ser um indício da contribuição de vários grupos CH_2 em diferentes ambientes químicos. O T_2 para o grupo CH_3 diminuíram à medida que aumentou-se o volume de água ou solução aquosa, o que pode ser explicado pela mudança de grupos CH_3 da forma de cadeia livre para a forma de micelas reversas.

O T_2 dos prótons da molécula de água diminuíram de 3,2 segundos para as moléculas de água em fase macroscópica para alguns microsegundos para as moléculas de água no interior das micelas reversas. Esse efeito pode ser explicado pelo aumento da interação dipolar entre os núcleos das moléculas de água no interior das micelas reversas. A presença dos sais provocou uma diminuição ainda maior nos valores de T_2 das moléculas de água.

O próximo passo é estudar o comportamento das micelas reversas na presença de diferentes eletrólitos da série de Hoffmeister, primeiro mantendo o cátion constante e variando o ânion para verificar o efeito do ânion na interação do cátion com PEO e, posteriormente mantendo o ânion constante e variando o cátion para estudar o efeito de interação do cátion no processo de interação com segmentos EO da cadeia de L64.

Referências Bibliográficas

- [1] Arleth, L.; Svensson, B.; and Olsson,; *Block Copolymer Micro-Emulsion with Solvent-Induced Segregation*. Langmuir. 2007, **23**, 2117–2125.
- [2] Wang, Y.; Shi C.; Gan, Q.; Dai, Y.; *Separation of amino acids by polymeric reversed micelle extraction*. Separation Purification Technology. 2004, **35**, 1–9.
- [3] Zhang, R.; Liu, J.; He, J.;Liu, Z.; Zhang, J.; *Recovery of Nanoparticles from (EO)₈(PO)₅₀(EO)₈/ p-Xylene/H₂O Microemulsions by tuning the temperature*. Langmuir. 2003, **14**, 8611–8614.
- [4] Alexandridis, P. e Lindman, B.; *Amphiphilic Block Copolymers-Self-Assembly and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2000.
- [5] Wu, G.; Zhou, B.; Chu, B.; *Water Induced Micelle Formation of Block Copoly(oxyethylene-oxypropylene-oxyethylene) in O-Xylene*. Macromolecules. 1993, **26**, 2117–2125.
- [6]) Chu, B.; *Structure and Dynamics of Block Copolymer Colloids*. Langmuir. 1995, **11**, 414–421.
- [7] Wu, G.; Chu, B.; *Light-Scattering Studies of a Block Poly(oxyethylene-oxypropylene-oxyethylene) Copolymer in Water/ o-Xylene Mixtures*. Macromolecules 1994, **27**, 1766–1773.
- [8] Guo, C.; Liu, H., Z.; Chen, J., Y.; *A Fourier transform infrared study on water-induced reverse micelle formation of block copoly(oxyethylene-oxypropylene-oxyethylene) in organic solvent*. Colloids and Surface. 2000, **175**, 193–202.
- [9] Xu, X., J.; Guo, S. L.; Huo, T., J.; *Simulation of Phase Behavior of the ((EO)₁₃(PO)₃₀(EO)₁₃ (Pluronic L64)/ Water/ p-Xylene System Using Mesodyn*. J. Phys. Chem. B. 2002, **106**, 11397–11403.

Bibliografia

- [10] Alexandridis, P.; Olsson, U.; Lindman, B.; *Self-Assembly of Amphiphilic Block Copolymers: The (EO)₁₃(PO)₃₀(EO)₁₃-Water-*p*-Xylene System*. *Macromolecules*. 1995, **28**, 7700, 7710.
- [11] Paschalis, A.; Anderson, K.; *Reverse Solubilization by Polyoxyalkylen Block Copolymers in Organic Solvent*. *J. Phys. Chem. B*. 1997, **101**, 8103–8111.
- [12] Zhang, R.; Liu, R.; He, J.; Han, B.; Liu, Z.; Jiang, T.; Wu, W.; Rong, L.; Zhao, H.; Dong, B.; Hu, G., H.; *Compressed Ethylene-Assisted Formation of the Reverse Micelle of PEO-PPO-PEO Copolymer*. *Macromolecules*. 2003, **36**, 1289 – 1294.
- [13] Zang, R.; Liu, J.; Han, B.; He, J.; Wang, B.; Sun, D.; *Effect of structure of PEO-PPO-PEO copolymers on reverse micelle formation induced by compressed CO₂*. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004, **276**, 414–419.
- [14] Alexandridis, P.; Anderson, K.; *Effect of Solvent Quality on Reverse Micelle Formation and Water Solubilization by Poly(ethylene oxide)/ Poly(propylene oxide) and Poly(ethylene oxide)/Poly(butylenes oxide) Block Copolymers in Xylene*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, **194**, 166–173.
- [15] Tanford, C.; *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley & Sons, New York 1961.
- [16] Dhont, G. K. J.; *An Introduction to Dynamics of Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [17] Berne, J. B. e Pecora, R.; *Dinamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics*, Dover, New York, 2000.
- [18] Ladbury, J. E.; Doyle, M., L.; *Biocalorimetry 2 Application of Calorimetry in the Biological Science*, John Wiley & Sons, New York, 2004.
- [19] Sears, S. W.; Salinger, G. L.; *Termodinâmica, teoria cinética e termodinâmica estatística*, Reverté, Rio de Janeiro, 1978.
- [20] Farrar, T. C.; Becker, E. D.; *Pulse and Fourier Transform NMR*, Academic Press, New York, 1971.
- [21] Hore, P. J.; *Nuclear Magnetic Resonance*, Oxford University Press, New York, 1995.

Bibliografia

- [22] Delpuech, J. J.; *Introduction Dynamics Phenomena in NMR*, John Wiley & Sons, New York, 1995.
- [23] Levitt, M. H.; *Spin Dynamics Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, John Wiley & Sons, Chichester, 2008.
- [24] Da Silva, L. H. M.; Loh, W.; *Calorimetric Investigation of the Formation of Aqueous Two-Phase Systems in Ternary Mixtures of Water, Poly(ethylene oxide) and Electrolytes (Or Dextran)*. *J. Phy. Chem. B.* 2000, **104**, 10069–10073.
- [25] Kositzka, J., Bohne, C., Alexandridis, P., Hatton, T., and Holzwarth, F.; *Micellization Dynamics and Impurity Solubilization of the Block-Copolymer L64 in an Aqueous Solution*. *Langmuir*. 1999, **15**, 322 – 325.
- [26] Gomes, Deizilene B.; *Formação e Caracterização de Micelas Reversas de (EO)13(PO)30(EO)13 em p-xileno*. Universidade Federal de Viçosa, Vicoso, MG, Brasil; 2009.
- [27] Alexandridis, P; Holzwarth, J. P.; *Differential Scanning Calorimetry Investigation of the Effect of Salts on Aqueous Solution Properties of an Amphiphilic Block Copolymer (Ploxamer)*. *Langmuir* 1997, **13**, 6074 – 6082.
- [28] Zhang, Y.; Deyerle B. A.; *Effects of Hofmeister Anions on the Agregation Behavior of PEO-PPO-PEO Triblock Copolymers*. *Langmuir* 2011, **27**, 9203 – 9210.
- [29] Cremer, P. S.; Chen, X.; Yang, T.; Kataoka, S.; *Specific Ion effects on Interfacial Water Strucuture near Macromolecules*. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, **129**, 12272 – 12279.
- [30] Cremer, P. S.; Berbbreiter, D. E.; Zhang, Y.; Furyk, S.; *Specific Ion Effects on the Water Solubility of Macromolecules: PNIPAM and the Hofmeister Series*. *Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 14505 – 14510.
- [31] Moore, J. H.; Spencer, N. D.; *Encyclopedia of Chemical Physics & Physical Chemistry Institute of Physics Pub, Ann Arbor, 2001*.
- [32] Ganguly, R.; Aswal, V. K.; *Improved Micellar Hydration and Gelation Characteristics of PEO-PPO-PEO Triblock Copolymer Solutions in the Presence of LiCl*. *J. Phys. Chem. B.* 2008, **112**, 7726 – 7731.

Bibliografia

- [33] Flood, C.; Cosgrove, T.; *Effects of Electrolytes on Adsorbed Polymer Layer: Poly(ethylene oxide) - Silica System*. Langmuir 2006, **22**, 6923 – 6930.
- [34] Nelson, A.; Jack, K. S.; Cosgrove, T.; Kozak, D.; *NMR Solvent Relaxation in Studies of Multicomponent Polymer Adsorption*. Langmuir 2002, **18**, 2750 – 2755.
- [35] Martin, B., S.; Choy, Y.; Cano, M., S., R.; Cosgrove, T.; Vicent, B.; Barbero, A., F.; *Microscopic Signatute of a Microgel Volume Phase Transition*. Macromolecule 2005, **38**, 10782 – 10787.
- [36] Capitani, D.; Rossi, E.; Segre, A., L.; *Lecithin Microemulsion Gels: An NMR Study*. Langmuir 1993, **9**, 685 – 689.
- [37] Tsukahara, T.; Mizutani, W.; Mawatari, K.; Kitamori, T.; *NMR Studies of Structure and Dynamics of Liquid Molecules Confined in Extended Nanospaces*. J. Phys. Chem. B. 2009, **113**, 10808 – 10816.
- [38] Kassab, G.; Petit, D.; Korb, J., P.; Tajouri, T.; Levitz, P.; *Brownian dynamics of water confined in AOT reverse micelles: A field-cycling deuteron NMR relaxometry study*. C. R. Chem. 2010, **13**, 394 – 398.
- [39] Kassab, G.; Petit, D.; Korb, J., P.; Tajouri, T.; Levitz, P.; *Slow dynamics of water in reverse micelles*. C. R. Chem. 2006, **9**, 493 – 497.