



REOLOGIA DE MICELAS GIGANTES MISTAS

Palavras-Chave: Reologia, micelas gigantes, condutividade elétrica

Autores(as):

Rubia Nice Daniel Silva, IQ – UNICAMP

Nahyan Tiego Pagliatto de Liz, CERNN - UTFPR

Suelen Gauna Trindade, CEPETRO - UNICAMP

Prof. Dr. Edvaldo Sabadini (orientador), IQ – UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Surfactantes são moléculas anfífilas, ou seja, apresentam em sua estrutura porções hidrofílicas e hidrofóbicas. Em virtude do efeito hidrofóbico, de origem predominantemente entrópica, estas moléculas tendem a se auto-organizar em micelas quando acima da Concentração Micelar Crítica (CMC), de modo a diminuir o contato de sua porção hidrofóbica com o solvente aquoso.¹ Micelas gigantes são estruturas supramoleculares alongadas e cilíndricas, geralmente formadas pela interação entre surfactantes e moléculas aromáticas. Embora exibam comportamento reológico comparável a soluções poliméricas, sua natureza de agregados dinâmicos (interações não-covalentes) permite que sua estrutura se quebre e recombinde continuamente,² conferindo-lhes um comportamento único de interesse na química coloidal.

O alongamento micelar pode ser atingido, por exemplo, pelo aumento da concentração de surfactante ou da força iônica do meio. Em ambos os casos, os íons de carga oposta blindam parcialmente as cargas das moléculas de surfactante, reduzindo a repulsão entre elas e, conseqüentemente, alterando seu empacotamento.³ No caso dos surfactantes catiônicos, o efeito da presença de contra-íons inorgânicos e de diferentes ânions aromáticos em sistemas micelares foi objeto de investigação no presente trabalho. Estudaram-se micelas gigantes formadas pelo surfactante catiônico hexadeciltrimetilamônio (CTA⁺) com ânions aromáticos estruturalmente semelhantes orto-hidroxicinamato (OHCA) e orto-metoxicinamato (OMCA). Os resultados foram comparados com sistemas mais complexos que também incluíam Na⁺ e Br⁻.

Com base nestes estudos, avaliou-se como suas características reológicas e elétricas são influenciadas pela composição do sistema. Os fatores principais que afetam a formação de micelas gigantes são a planaridade da molécula aromática, o baixo impedimento estérico, e a presença de cargas. Isto porque o mecanismo de formação destes agregados na presença de ânions aromáticos envolve sua inserção do anel aromático entre as moléculas de surfactante (também blindando

parcialmente sua carga). Quanto maior a planaridade molecular, maior a capacidade de inserção dos aromáticos e, conseqüentemente, a capacidade de formação de micelas gigantes.⁴

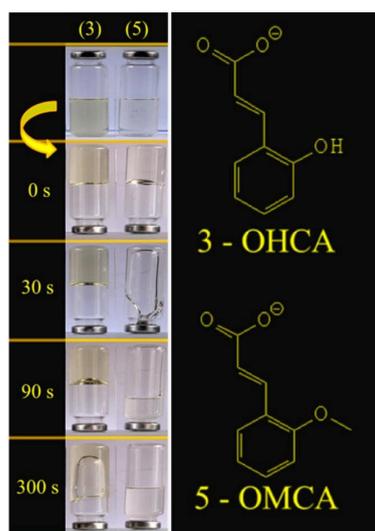


Figura 1. Fórmula estrutural do OHCA e OMCA e seus tempos de escoamento para 100 mmol L⁻¹.⁴

Este estudo investigou a reologia e a CMC, utilizando de medidas de condutividade elétrica, de micelas gigantes formadas por sais complexos mistos, formados pelo surfactante catiônico CTA⁺ e pelos ânions aromáticos OHCA e OMCA, com fórmulas genéricas CTA(OHCA)_x(OMCA)_y, em que x + y = 1. Segundo estudos realizados previamente para estes ânions aromáticos e ilustrados na Figura 1, juntamente com suas respectivas estruturas, OHCA exibe forte interação com o surfactante catiônico, favorecendo a formação de micelas gigantes, enquanto o OMCA apresenta uma força de interação intermediária.⁴ Como previamente mencionado, este estudo tem também o objetivo de investigar a influência dos íons Na⁺ e Br quando presentes em soluções de micelas mistas formadas por CTA(OHCA)_x(OMCA)_y.

METODOLOGIA:

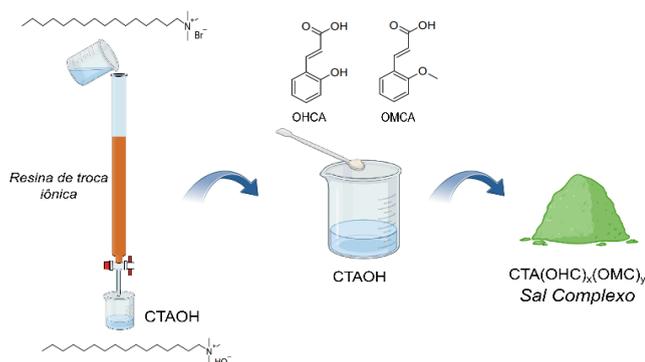


Figura 2. Processo de sintetização do sal complexo.

• Síntese do Sal Complexo:

A síntese dos sais complexos, conforme apresentado no esquema da Figura 2, envolveu a passagem de uma solução aquosa do surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) por uma coluna de resina de troca iônica. Este processo provoca a troca dos contra-íons brometo por hidróxido, resultando na formação de hidróxido de hexadeciltrimetilamônio (CTAOH). Após a neutralização com OHCA ou OMCA em

sua forma ácida, o sal complexo foi liofilizado. A quantificação de brometo residual foi realizada por titulação potenciométrica com titulante AgNO₃ e eletrodo de prata. As soluções dos sais complexos nas concentrações desejadas foram preparadas pela dissolução direta em água deionizada.

• Preparo das amostras com contra-íons brometo e sódio:

As soluções foram preparadas com água deionizada e adição equimolar de CTAB e de OHCA e OMCA em suas formas ácidas. O pH foi ajustado para cerca de 7,0 utilizando-se de solução aquosa de NaOH, garantindo a solubilidade dos aromáticos no sistema e ainda que se apresentarão apenas em sua forma aniônica, garantindo comparabilidade com o sistema contendo sais complexos.

• Análises reológicas:

As análises reológicas foram realizadas em reômetro HAAKE Mars 60, com temperatura controlada a 25 °C. Diferentes geometrias foram usadas, conforme a viscosidade das amostras:

Couette (para CTAOMCA), Placa-Placa lisa (para frações 0,3 e 0,5 de OHCA) e Placa-Placa serrilhada (para as demais amostras). Foram feitas varreduras oscilatórias e curvas de fluxo. A viscosidade no platô newtoniano foi obtida utilizando-se do modelo de Carreau.⁵

- **Análises de condutividade:**

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas usando o condutímetro modelo 912 da Metrohm. Com o auxílio de uma bomba seringa automática, as amostras foram tituladas com injeções



Figura 3. Sistema montado para as análises de condutividade.

controladas e sob agitação magnética em uma cela contendo água deionizada com temperatura controlada a 25°C. A CMC foi determinada por regressão linear nas regiões pré e pós-micelar da curva de condutividade. O coeficiente de dissociação (α) foi obtido pela razão entre os coeficientes angulares destas regiões. Para amostras mais viscosas, foram necessárias

diluições e injeções maiores. O Modelo de Micelas Mistas Ideais⁶ foi utilizado para auxiliar na interpretação dos resultados obtidos para as amostras de sais complexos e na presença de contra-íons inorgânicos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

- **Comportamento reológico**

Nos experimentos reológicos foram obtidas as curvas de fluxo da Figura 4, em que pode-se observar a viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as micelas gigantes mistas (contendo diferentes frações molares de OHCA e OMCA). Tendo isto em vista, enquanto as amostras na presença dos contra-íons (Figura 4b) apresentam um valor de viscosidade no platô newtoniano quase linearmente crescente à medida que fração molar de OHCA aumenta, para o sal complexo (Figura 4a) o comportamento reológico não segue o mesmo padrão, passando por um ponto de máximo.

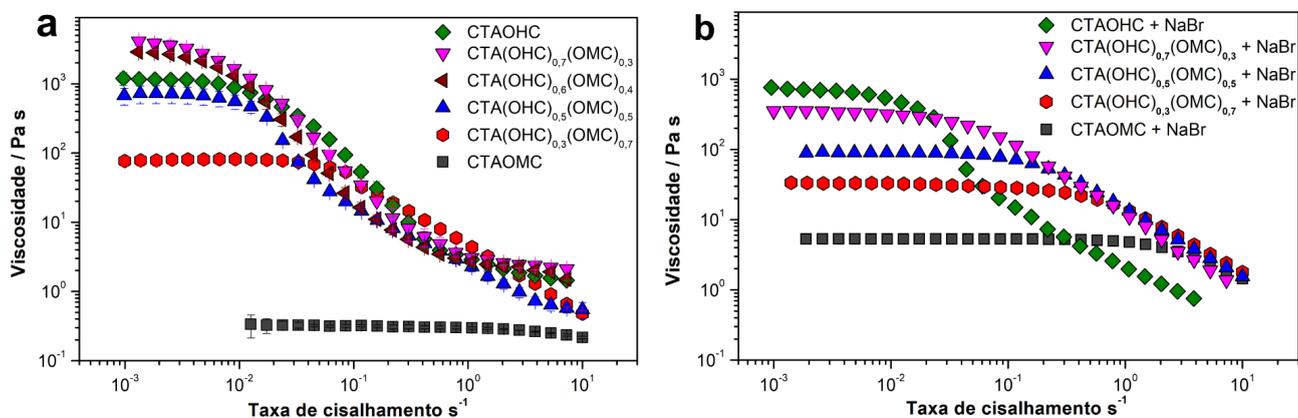


Figura 4. Curvas de fluxo para as amostras de (a) sal complexo e (b) na presença de contra-íons.

Portanto, a partir dos resultados obtidos na Figura 4 e 5, observa-se que presença dos contra-íons inorgânicos influencia o comportamento reológico das micelas gigantes, que são mais

viscosas quando formadas pela mistura dos sais complexos. Se a viscosidade no platô newtoniano (obtida quando a taxa de cisalhamento tende a zero) for usada como referência, como indicado na Figura 5, nota-se que a viscosidade máxima é observada na fração molar de OHCA próxima de 0,7, demonstrando um efeito sinérgico no sistema de micelas gigantes mistas. Por outro lado, na presença

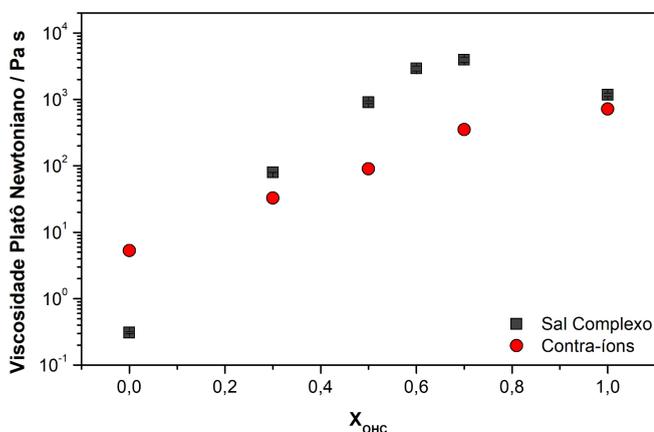


Figura 5. Viscosidade no platô newtoniano para as amostras de sal complexo e na presença de contra-íons.

do Na^+ e Br^- , as viscosidades (em quase toda a faixa) aumentam progressivamente.

As diferenças reológicas observadas podem ser explicadas considerando que as cadeias das micelas gigantes formadas por sal complexo apresentam uma rigidez maior. Na presença dos íons Na^+ e Br^- , a carga superficial das micelas gigantes é mais blindada, tornando as cadeias mais flexíveis, resultando em soluções menos viscosas.

• Composição e comportamento agregacional

A influência da composição das micelas mistas em sua CMC foi investigada por meio de análises de condutividade, na presença e ausência dos contra-íons inorgânicos. A CMC corresponde à mudança na variação condutividade associada à transição de unímeros para agregados. Observou-se que a variação da CMC em função da fração de OHCA (X_{OHCA}) para os sais complexos segue a mesma tendência dos dados reológicos na Figura 6, sugerindo que o efeito sinérgico na formação de micelas gigantes tem efeitos tanto em regimes diluídos (CMC) quanto semi-diluídos (viscosidade).

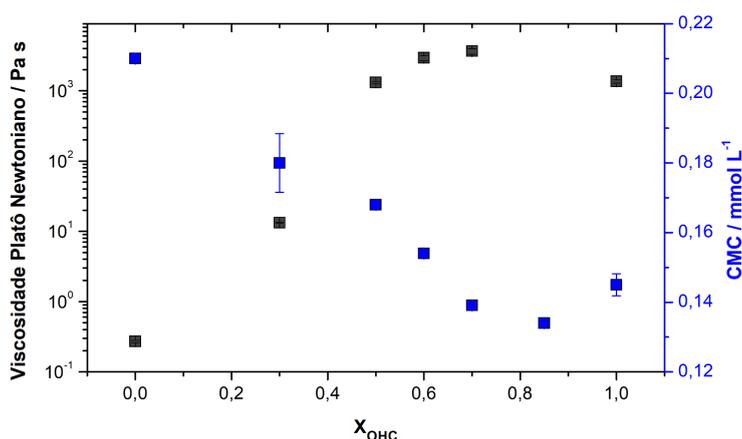


Figura 6. Comparação entre os dados de viscosidade no platô newtoniano e CMC para as amostras de sal complexo.

Na Figura 7 estão sobrepostas as curvas para as CMCs das micelas gigantes formadas na ausência e na presença de Na^+ e Br^- . As curvas sólidas representam ajustes ao modelo de Micelas Mistas Ideais,⁶ que assume que a fração molar dos surfactantes nos agregados é igual à da solução,

sem efeito sinérgico. Os desvios observados nos sistemas indicam a presença de efeitos sinérgicos, especialmente a partir de X_{OHC} de 0,5. Os menores valores de CMC observados para as amostras contendo contra-íons podem se dever ao fato de que a blindagem elétrica extra da superfície micelar promovida pela presença do Na^+ e Br^- explica a maior favorecimento (estabilidade) na formação das micelas gigantes.

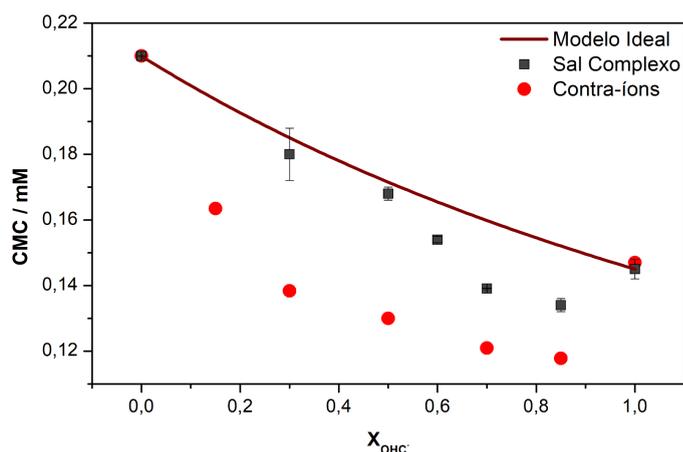


Figura 7. Comparação entre os dados de CMC para as amostras de sal complexo e na presença de contra-íons. As curvas sólidas representam o modelo de Micelas Mistas Ideais.⁶

CONCLUSÕES:

O estudo realizado é fundamental para compreender as propriedades viscoelásticas e elétricas das micelas gigantes formadas por sais complexos mistos com aromáticos de estrutura e capacidade de formação de micelas gigantes distintas e como são afetadas pelos sais inorgânicos. Os resultados indicam que os contra-íons, como sódio e brometo, influenciam significativamente o comportamento reológico destas soluções. Sua presença favorece a agregação ao blindar a carga positiva superficial do agregado, reduzindo a repulsão e, conseqüentemente, a CMC. Em contraste, a ausência desses íons resulta em micelas com maior carga superficial, aumentando a repulsão entre elas, o que as torna mais rígidas e viscosas. A presença e composição dos contra-íons inorgânicos e aromáticos mistos é crucial na formação e estruturação das micelas gigantes.

BIBLIOGRAFIA

- HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; BENGT, K.; LINDMAN, B. Surfactant micellization. In: HOLMBERG, K. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. 2. ed. Chichester: Wiley, 2002. p. 39–66.
- BERRET, Jean-François. Rheology of wormlike micelles: equilibrium properties and shear banding transitions. In: WEISS, R. G. (Ed.). *Molecular gels: materials with self-assembled fibrillar networks*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2006. p. 667–720.
- EZRAHI, S.; TUVAL, E.; ASERIN, A. Properties, main applications and perspectives of worm micelles. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 128–130, p. 77–102, 2006.
- ITO, Thiago H. et al. Molecular variations in aromatic cosolutes: critical role in the rheology of cationic wormlike micelles. *Langmuir*, v. 30, n. 39, p. 11535–11542, 2014.
- SABADINI, Edvaldo. Reologia de sistemas coloidais. São Paulo: Blucher, 2021.
- HOLLAND, P. M.; RUBINGH, D. N. Nonideal multicomponent mixed micelle model. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 87, n. 11, p. 1984–1990, 1983.