



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química

Karl Jan Clinckspoor

**Estudo estrutural, termodinâmico e cinético
sobre a formação e interações de micelas
gigantes em sistemas aquosos binários**

Campinas

2019

Karl Jan Clinckspoor

**Estudo estrutural, termodinâmico e cinético sobre a
formação e interações de micelas gigantes em sistemas
aquosos binários**

Tese de doutorado apresentada ao Instituto
de Química da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título de Doutor em Ci-
ências

Orientador: Prof. Dr. Edvaldo Sabadini

O arquivo digital corresponde à versão final da Tese defendida pelo aluno Karl Jan Clinckspoor
e orientada pelo Prof. Dr. Edvaldo Sabadini.

Campinas

2019

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Erica Cristina de Carvalho Mansur - CRB 8/6734

Clinckspoor, Karl Jan, 1990-
C615e Estudo estrutural, termodinâmico e cinético sobre a formação e interações de micelas gigantes em sistemas aquosos binários / Karl Jan Clinckspoor. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Edvaldo Sabadini.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Micelas gigantes. 2. Surfactantes. 3. Reologia. 4. Calorimetria. 5. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo. 6. Cinética. I. Sabadini, Edvaldo, 1962-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Structural, thermodynamic and kinetic study on the formation and interactions of wormlike micelles in aqueous binary systems

Palavras-chave em inglês:

Wormlike micelles

Surfactants

Rheology

Calorimetry

Small angle x-ray scattering

Kinetics

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora:

Edvaldo Sabadini [Orientador]

Watson Loh

Celso Aparecido Bertran

Paulo Barbeitas Miranda

Antonio Jose Faria Bombard

Data de defesa: 19-03-2019

Programa de Pós-Graduação: Química

Banca Examinadora

Prof. Dr. Edvaldo Sabadini (Orientador)

Prof. Dr. Watson Loh (IQ–UNICAMP)

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

Dr. Paulo Barbeitas Miranda (IFSC–USP)

Dr. Antonio Jose Faria Bombard (IFQ–UNIFEI)

A Ata da defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno Karl Jan Clinckspoor, aprovada pela Comissão Julgadora em 19 de Março de 2019.

Este trabalho é dedicado ao meu saudoso pai, Guido, que me inspirou a mergulhar na Química, e à minha mãe, Hiris, que me ensinou todo o resto.

Agradecimentos

Agradeço à minha mãe, a quem amo muito, por ter sempre me apoiado em toda minha vida. Agradeço à Karen, minha maravilhosa namorada, pelo suporte emocional e por compartilhar comigo muitos momentos singelos. Agradeço à Lia, por ter sido uma ótima companhia, desde o início da graduação.

Agradeço ao Prof. Edvaldo, que dirigiu e focou minha atenção, e me apoiou nas diversas decisões que eu tive que tomar durante minha pós graduação. Agradeço ao Prof. Heinz Hoffmann pela paciência, por tantas discussões científicas, e por ter me abrigado em sua casa por uma semana em setembro de 2018. Agradeço ao Prof. Jan Skov Pedersen, por ter aceitado me receber em seu laboratório por um mês em setembro de 2017, mesmo eu sendo um completo amador em SAXS, e depois tendo me ensinado muito sobre a área. Agradeço ao professor René Nome por ter me auxiliado muito nas medidas de cinética por fluorescência.

Agradeço aos colegas e ex-colegas do laboratório B145, pelas discussões e companhia durante esses anos.

Agradeço ao CNPq pelo financiamento.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“All have their worth and each contributes to the worth of the others.”

J. R. R. Tolkien, Silmarillion

Resumo

O objeto central de estudo deste trabalho são as micelas gigantes. Será estudada a formação, crescimento e interações dessas estruturas de autoassociação alongadas. Porém, ao invés de se alterar a composição das micelas diretamente, será avaliado o efeito do solvente nesses agregados, uma abordagem raramente empregada na área. Neste trabalho, utilizou-se primariamente dois surfactantes catiônicos (brometo de hexadeciltrimetilamônio e brometo de tetradeciltrimetilamônio) e salicilato de sódio, que juntos formam um dos sistemas de micelas gigantes mais bem estudados.

De acordo com a literatura, solventes com índices de refração (n) e constantes dielétricas (ϵ) semelhantes deveriam resultar em micelas com viscosidades similares, pois o efeito na constante de Hamaker deveria ser idêntico. Logo, foram escolhidos cinco aditivos hidrofílicos, glicerina, sacarose, 1,3-butanodiol, dimetilsulfóxido e ureia, para testar essa hipótese. Esses aditivos foram escolhidos por suas potenciais aplicações práticas, e por alguns terem sido estudados anteriormente, como ponto de comparação. Foram utilizadas misturas binárias com água, nas concentrações de 5—60% (m/m) de aditivo em água. Duas técnicas, a reologia e a calorimetria de titulação isotérmica (ITC), foram utilizadas em conjunto para analisar o efeito das mudanças no solvente nas propriedades das micelas.

Os perfis de viscosidade no repouso (η_0) em função da concentração de salicilato, obtidos por reologia, possuíram correlações insatisfatórias somente com n e ϵ , mas foram muito bem descritos pelo parâmetro de Gordon G , relacionado com a estruturação do solvente. Os perfis de viscosidade foram complementados com estudos de reologia oscilatória, onde observou-se que as micelas mantiveram sua estrutura, exceto em altas concentrações de aditivos. Os resultados calorimétricos, por sua vez, não possuíram uma correlação tão satisfatória, mas medidas simplificadas, sem salicilato de sódio, foram muito bem explicadas por esses parâmetros. Além disso, descobriu-se que ureia, em concentrações acima de 35% (m/m), induzia a formação de lamelas de três surfactantes catiônicos. Essas estruturas foram caracterizadas.

Esses resultados mostram como o solvente afetou as micelas, e como efeitos inicialmente não considerados pela constante de Hamaker levam à diferenças nas propriedades micelares. Por exemplo, o efeito de glicerina deveria ser similar ao da sacarose, por possuírem n e ϵ praticamente idênticos, mas seus parâmetros de Gordon divergem significativamente. Isso mostra como as características estruturais únicas de cada aditivo são relevantes para a explicação completa das micelas gigantes.

Foi observado que a fluorescência do salicilato era afetada pela quantidade de surfactante

em solução, resultado que foi atribuído à incorporação do mesmo nas micelas, e essa propriedade foi correlacionada a viscosidade e o calor de interação, algo inédito. Com isso, foi desenvolvido um método para a medida de fluorescência resolvida no tempo, na escala de ms, para se observar a incorporação de salicilato. Infelizmente, não foi possível obter a cinética de crescimento micelar por essa técnica. Por outro lado, foi realizado espalhamento de raios-X em baixos ângulos resolvido no tempo em Grenoble, França, onde se estimou o tempo de crescimento como sendo entre 35 e 65 ms, para um sistema concentrado.

Abstract

The main object of study of this work are wormlike micelles. The formation, growth and interactions of these elongated self-assembly structures will be studied. However, instead of altering the composition of the micelles directly, the effect of the solvent on the micelles will be studied instead, a rarely used approach in this area. In this work, mainly two cationic surfactants were used (hexadecyltrimethylammonium bromide and tetradecyltrimethylammonium bromide), together with sodium salicylate, which form well known wormlike micelles.

According to the literature, solvents with similar refractive indexes (n) and dielectric constants (ε) should result in micelles with similar viscosities, because the effect on the Hamaker constant should be identical. Therefore, five hydrophilic additives were chosen, glycerol, sucrose, 1,3-butanediol, dimethylsulfoxide and urea, to test this hypothesis. These additives were chosen for their practical applications, and because some were studied previously, and could be used as reference points. Binary mixtures of these additives, with concentrations ranging from 5—60% (w/w), and water were used. Two techniques, rheology and isothermal titration calorimetry (ITC), were used in unison to analyze the effect of the changes of the solvents in the properties of the micelles.

The zero-shear viscosity (η_0) profiles as a function of salicylate concentration, obtained through rheology, had unsatisfactory correlations with n and ε , but were very well explained by the Gordon parameter G , which is related to the structure of the solvent. These viscosity profiles were complemented by oscillatory rheology measurements, which showed that the micelles maintained their structure, except at high additive concentrations. The calorimetric results, on the other hand, could not be satisfactorily correlated to the parameters, but the simplified experiments, without sodium salicylate, could be correlated. On top of that, it was discovered that urea, in concentrations above 35% (w/w), induced the formation of lamellae with three cationic surfactants. These structures were characterized.

These results showed how the solvent affected the micelles, and how effects not considered by the Hamaker constant lead to differences in the micellar properties. For example, the effect of urea should be similar to that of sucrose, due to their similarities in both n and ε , but their Gordon parameters diverged significantly. This shows how the unique structural characteristics of each additive are relevant to explain the whole self-assembly system.

It was also observed that the fluorescence of salicylate was affected by the quantity of surfactant in solution, which was attributed to its incorporation into the micelles. This

was correlated with the viscosity and the heat of interaction, something novel. A ms-scale time-resolved fluorescence method was developed, to observe the incorporation of salicylate. However, the growth kinetics could not be obtained by this technique. On the other hand, time-resolved X-ray scattering was performed in Grenoble, France, where the growth of the micelles was estimated to happen between 35 to 65 ms, in the concentrated regime.

Listas de Figuras

Figura 1 – Estrutura de alguns surfactantes. (a) dodecilsulfato de sódio (SDS) (b) brometo de hexadeciltrimetilamônio (C_{16} TAB) (c) 1-palmitoil-2-oleoil-3-sn-fosfatidilcolina (d) bis-(2-etylhexil) sulfosuccinato de sódio (AOT) (e) poli(etilenoglicol) p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil éter (Triton X-100, $n=10$)	38
Figura 2 – Interface de água e ar, com moléculas de surfactantes direcionadas	39
Figura 3 – Micela esférica formada por surfactantes em água	39
Figura 4 – Micela gigante formada pela interação de salicilato de sódio e brometo de hexadeciltrimetilamônio. Figura adaptada com permissão de Dreiss e Feng(35)	41
Figura 5 – Ilustração do parâmetro de empacotamento	41
Figura 6 – Interação da molécula de salicilato com um surfactante catiônico e com o solvente, na paliçada micelar.	42
Figura 7 – Ilustração da deformação de um material mediante a aplicação de uma força cisalhante F sobre uma área A , resultando numa variação na posição de Δx a uma altura z . Adaptado com permissão de Barnes, Hutton e Walters(64)	47
Figura 8 – Exemplos de curvas de fluxo. (8a) Método para obtenção da viscosidade. (8b) Dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento, mostrando que o valor é constante.	48
Figura 9 – Tensão por extensão de cisalhamento de uma amostra de borracha vulcanizada. A região Hookeana está entre 40% de deformação. Além disso, o comportamento da borracha desvia, e é possível que danos ocorram à estrutura. Adaptado com permissão de Goodwin e Hughes(58)	49
Figura 10 – Exemplos de uma curva de fluxo de um fluido pseudoplástico. (10a) Tensão aplicada em função da taxa de cisalhamento. (10b) Curva de viscosidade, obtida pela divisão de cada ponto da curva 10a pela taxa de cisalhamento, uma derivada ponto a ponto	50
Figura 11 – Curva de fluxo de um fluido pseudoplástico na escala log-log, mostrando o valor da viscosidade no repouso, η_0	51
Figura 12 – Exemplos de curvas de fluxo descritas pelos modelos de Carreau e Cross. Para este exemplo, os parâmetros de ambas as curvas são: $n = 2$, $\dot{\gamma}_b = 2\text{ s}^{-1}$, $\eta_0 = 100\text{ Pa.s}$, $\eta_\infty = 5\text{ Pa.s}$	52

Figura 13 – Simulações do comportamento de um fluido sob cisalhamento cosse-noidal. As imagens mostram a deformação γ e a tensão total σ de resposta, em função do tempo. A tensão também foi decomposta em suas componentes elástica e viscosa. No título de cada gráfico está a contribuição, em porcentagem, de cada componente do material. O ângulo de defasagem está ilustrado na legenda de cada subfigura.	55
Figura 14 – Modelo de Maxwell: Mola com constante elástica G e dissipador com constante viscosa η em série	56
Figura 15 – Espectro mecânico de acordo com o modelo de Maxwell	58
Figura 16 – Comparação dos modelos de Maxwell, Dois-Modos, Oldroyd e Jeffreys. Nas legendas estão os parâmetros para a criação dos modelos. Os módulos estão na unidade de Pa, os tempos de relaxação, em $s.rad^{-1}$ e η_∞ em Pa.s	60
Figura 17 – Esquema da construção de um calorímetro de titulação isotérmica	62
Figura 18 – Titulação de $C_{14}\text{TAB}$ 42 mmol.L $^{-1}$ em água, mostrando o calor absorvido pela célula durante a titulação (18a). A primeira injeção é descartada para garantir que as injeções subsequentes possuam um volume correto de injeção, neste tipo de equipamento. A integração dos picos em relação à linha base, dividindo-se pela concentração de surfactante injetado, resulta no entalpograma (18b)	63
Figura 19 – Método para extração da concentração micelar crítica (CMC) e a entalpia de micelização observada $\Delta H_{\text{obs}}^\circ$. A curva em verde é a derivada do entalpograma. Os pontos amarelos limitam as regiões onde são feitos ajustes lineares.	64
Figura 20 – Diagrama mostrando o feixe incidente de raios-X sendo espalhado por um material, resultando num vetor espalhado. O vetor de espalhamento, \mathbf{q} é paralelo à subtração vetorial dos vetores \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_s , paralelos à direção dos feixes incidente e espalhado. Os feixes, após interagirem, atingem o detector, e a imagem resultante é composta pela contagem de fôtons em cada pixel. O ponto escuro é resultante do bloqueio da radiação não espalhada pelo <i>beam-stop</i> . Imagem inspirada em Narayanan(82)	67
Figura 21 – Espalhamento de uma esfera monodispersa. Os mínimos estão relacionados com o raio da esfera. O código para fazer este gráfico se encontra na listagem 1.	70
Figura 22 – Curva de espalhamento resultante da integração em ϕ do padrão de espalhamento obtido na Figura 20. Os picos obtidos nessa figura são resultado da difração de raios-X devido à presença de uma estrutura lamelar em solução.	72

Figura 23 – Distância interlamelar	73
Figura 24 – Diagrama de Jablonski. As linhas horizontais indicam níveis energéticos, com níveis mais altos para cima. As setas indicam transições radiativas e as setas tracejadas indicam transições não radiativas. As cores das setas são proporcionais à energia de cada transição. Por simplicidade, não estão representados os fenômenos de extinção, transferência de energia e interação com o solvente. Adaptado com permissão de Lakowicz(88)	74
Figura 25 – Diagrama de fase esquemático mostrando as diferentes estruturas alongadas que podem ser formadas em sistemas com surfactantes e sais. Em especial, vale destacar a concentração micelar crítica, CMC, e a concentração de sobreposição, ϕ^* , que será introduzida posteriormente no texto. Além disso, o sistema com micelas gigantes pode tanto possuir micelas lineares, ramificadas, e formando redes. Adaptado com permissão de Herb e Prud'homme(110)	92
Figura 26 – Escalas de tamanho de micelas gigantes. Da esquerda para a direita, temos o raio de seção transversal r_{CS} , o comprimento de contorno L_c , o comprimento de persistência l_p , o raio de giro R_g , o tamanho da rede polimérica ξ e o comprimento entre dois pontos de entrelaçamento l_e . Esses dois parâmetros serão introduzidos na Subseção 7.2.1. Imagem adaptada com permissão de Dreiss(18) e Hoffmann et al.(112)	93
Figura 27 – Imagens de microscopia de transmissão a temperaturas criogênicas (Cryo-TEM) e uma solução de copolímero em bloco neutro P3017-BdEO na concentração de 10 mg.mL^{-1} em tampão de fosfato. Nessa mistura, há a coexistência de micelas esféricas e de micelas alongadas curtas. É possível observar o interior da micela, mais escuro, e a coroa, mais clara, indicada pela seta branca. Além disso, a ponta inchada se mostra muito evidente. A barra de escala é igual a 50 nm. Retirado com permissão de Shiloni e Danino(114)	93
Figura 28 – Reptação de uma cadeia primitiva pelo tubo formado pelos pontos de contato com as cadeias vizinhas. (a) Em $t = 0$, o tubo é definido. (b, c) A difusão da cadeia ocorre pelas extremidades do tubo, devido às barreiras de entrelaçamento. (d) Após um $t \geq \tau_{rep}$, nada do tubo original permanece, e o novo tubo não tem tensão acumulada. Imagem retirada com permissão de Cates(119)	96

Figura 29 – Diagrama de Cole-Cole para cloreto de cetilpiridínio ($C_{16}\text{PyCl}$) e salicilato de sódio diluídas em soluções de cloreto de sódio 500 mmol.L^{-1} . A proporção $\text{Sal}^-:\text{C}_{16}\text{PyCl}$ foi mantida constante em 0,5. A fração mísica de surfactante foi de 0,98% a 4%. O semicírculo indica o comportamento Maxwelliano ideal, com um único tempo de relaxação. Imagem retirada com permissão de Berret, Appell e Porte(71)	97
Figura 30 – Perfil de viscosidade de soluções com $C_{16}\text{TAB} 100 \text{ mmol.L}^{-1}$ e concentrações crescentes de NaSal. As linhas verticais separam as cinco regiões, onde o comportamento e a estrutura micelar são diferentes. Este diagrama foi obtido neste trabalho, e as regiões foram delimitadas de acordo com Rehage e Hoffmann(124).	101
Figura 31 – Potência necessária para manter a cela de amostra e de referência com a mesma temperatura durante uma titulação de $C_{14}\text{TAB}$ em NaSal $1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ em água e em glicerina 40% m/m. A região onde se inicia a formação de micelas gigantes, marcada pelas retas verticais, está no <i>inset</i> , mostrando a presença de dois picos. A linha vermelha é a linha de base criada automaticamente pelo software.	106
Figura 32 – Calor integrada da Figura 31a, resultando no entalpograma característico da formação de micelas gigantes. A concentração de formação de micelas gigantes C_{WLM} , assim como a entalpia de micelização, $\Delta H_{\text{WLM}}^\circ$, estão indicadas. O ruído se deve à linha de base com grande variação. .	107
Figura 33 – Entalpogramas de titulações de $C_{14}\text{TAB} 7,58 \text{ mmol.L}^{-1}$ em NaSal $1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$, e de NaSal $7,58 \text{ mmol.L}^{-1}$ em $C_{14}\text{TAB} 1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$. Três valores diferentes para a abscissa foram selecionados. 33a:concentração de $C_{14}\text{TAB}$ na cela. 33b: concentração de NaSal na cela. 33c: concentração de titulante na cela	108
Figura 34 – Entalpogramas de titulações de soluções com micelas gigantes de NaSal e $C_{14}\text{TAB}$, equimolares, nas concentrações de 10 e 20 mmol.L^{-1}	109
Figura 35 – Estrutura dos reagentes utilizados neste trabalho	115
Figura 36 – Diagrama mostrando a montagem experimental para os experimentos de fluorescência resolvida no tempo	128
Figura 37 – Painel frontal do programa de aquisição de dados	128
Figura 38 – Código fonte do programa de aquisição de dados	129
Figura 39 – Índice de refração em função da concentração de glicerina, sacarose e ureia a 20°C (156), e de DMSO(157) e 1,3-butanodiol(158) a 25°C . Na linha horizontal, as amostras dos aditivos teriam o mesmo índice de refração, e deveriam possuir o mesmo efeito na constante de Hamaker. .	136

Figura 40 – Viscosidade no repouso η_0 em função da concentração de salicilato de sódio (NaSal) em várias concentrações dos aditivos glicerina e sacarose. 60% de glicerina (V/V) e 50% de sacarose (m/m) estão no ponto de equivalência do índice de refração. As curvas com 30, 45 e 60 % de glicerina foram obtidas pela aluna de mestrado Laila Lorenzetti, coautora do trabalho.	137
Figura 41 – Viscosidade no repouso η_0 em função da concentração de salicilato de sódio (NaSal) em várias concentrações dos aditivos 1,3-butanodiol (1,3-BD) e dimetilsulfóxido (DMSO). As concentrações de igualdade do índice de refração são 77% (m/m) e 57% (m/m), respectivamente .	137
Figura 42 – Viscosidade no repouso η_0 em função da concentração de salicilato de sódio (NaSal) em várias concentrações de ureia. A concentração de igualdade de índice de refração é em torno de 55%.	138
Figura 43 – Efeito da concentração de glicerina nas curvas de titulação de formação de micelas gigantes. A concentração de salicilato de sódio na cela de amostra é de 1,5 mmol.L ⁻¹ . A concentração do aditivo está em % (V/V).	139
Figura 44 – Efeito da concentração de sacarose nas curvas de titulação de formação de micelas gigantes. A concentração de salicilato de sódio na cela de amostra é de 1,5 mmol.L ⁻¹ . A concentração do aditivo está em % (m/m).	139
Figura 45 – Efeito da concentração de 1,3-butanodiol nas curvas de titulação de formação de micelas gigantes. A concentração de salicilato de sódio na cela de amostra é de 1,5 mmol.L ⁻¹ . A concentração do aditivo está em % (m/m).	140
Figura 46 – Efeito da concentração de dimetilsulfóxido nas curvas de titulação de formação de micelas gigantes. A concentração de salicilato de sódio na cela de amostra é de 1,5 mmol.L ⁻¹ . A concentração do aditivo está em % (m/m).	140
Figura 47 – Efeito da concentração de ureia nas curvas de titulação de formação de micelas gigantes. A concentração de salicilato de sódio na cela de amostra é de 1,5 mmol.L ⁻¹ . A concentração do aditivo está em % (m/m).	141
Figura 48 – C _{WLM} e ΔH_{WLM}° , obtidas das Figuras 43—47 em função da concentração de aditivo para titulações de C ₁₄ TAB em NaSal 1,5 mmol.L ⁻¹ . A concentração do aditivo está em % (m/m).	141
Figura 49 – Efeito da glicerina na titulação de C ₁₄ TAB.	142
Figura 50 – Efeito de sacarose na titulação de C ₁₄ TAB	142
Figura 51 – Efeito de 1,3-butanodiol na titulação de C ₁₄ TAB	143
Figura 52 – Efeito de dimetilsulfóxido na titulação de C ₁₄ TAB.	143
Figura 53 – Efeito de ureia na titulação de C ₁₄ TAB.	144
Figura 54 – CMC e ΔH_{mic}° em função da concentração de aditivo.	144

Figura 55 – C _{WLM} e ΔH_{WLM}° em função do índice de refração. A reta tracejada indica os resultados para a água pura.	147
Figura 56 – CMC e ΔH_{mic}° em função do índice de refração. A reta tracejada indica os resultados para a água pura.	147
Figura 57 – Constante dielétrica em função da concentração de sacarose,(168) DMSO,(169) 1,3-BD,(158) ureia(170) a 25°C.(171)	149
Figura 58 – C _{WLM} e ΔH_{WLM}° em função da constante dielétrica ε	150
Figura 59 – CMC e ΔH_{mic}° em função da constante dielétrica ε do meio.	150
Figura 60 – Tensão superficial de misturas binárias dos aditivos em água	151
Figura 61 – Parâmetro de Gordon das misturas binárias dos aditivos em água	152
Figura 62 – Ilustração do efeito do parâmetro de Gordon na estruturação do solvente	153
Figura 63 – C _{WLM} e ΔH_{WLM}° em função do parâmetro de Gordon	153
Figura 64 – CMC e ΔH_{mic}° em função do parâmetro de Gordon	154
Figura 65 – Comportamento do modelo de CMC criado por PLS, mostrando a correlação entre os valores observados e previstos. A reta preta tracejada mostra o modelo perfeito, onde há uma relação 1:1 entre o observado e o previsto. A reta vermelha mostra o modelo criado, junto com a qualidade do ajuste.	158
Figura 66 – Comportamento do modelo de ΔH_{mic}° criado por PLS, mostrando a correlação entre os valores observados e previstos. A reta preta tracejada mostra o modelo perfeito, onde há uma relação 1:1 entre o observado e o previsto. A reta vermelha mostra o modelo criado, junto com a qualidade do ajuste.	158
Figura 67 – Comportamento do modelo de CMC criado por OLS, mostrando a correlação entre os valores observados e previstos. A reta preta tracejada mostra o modelo perfeito, onde há uma relação 1:1 entre o observado e o previsto. A reta vermelha mostra o modelo criado, junto com a qualidade do ajuste.	162
Figura 68 – Comportamento do modelo de ΔH_{mic}° criado por OLS, mostrando a correlação entre os valores observados e previstos. A reta preta tracejada mostra o modelo perfeito, onde há uma relação 1:1 entre o observado e o previsto. A reta vermelha mostra o modelo criado, junto com a qualidade do ajuste.	162
Figura 69 – Dendrograma das propriedades das misturas binárias. A tabela de propriedades utilizada para esse gráfico é a mesma utilizada para os ajustes	165

Figura 70 – (70a) Energia livre de Gibbs de micelização e (70b) contribuição entrópica para a micelização ($-T\Delta S_{\text{mic}}^{\circ}$) para os processos de formação de micelas de C ₁₄ TAB em soluções dos diversos solventes binários utilizados. Essas grandezas foram calculadas a partir da CMC e $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$. A reta horizontal é utilizada como comparação com a água.	167
Figura 71 – Perfil de viscosidade para amostras com C ₁₆ TAB 100 mmol.L ⁻¹ em concentrações crescentes de NaSal. As retas verdes indicam as concentrações utilizadas em todas as análises. As retas azuis tracejadas indicam as concentrações extras utilizadas na análise da água. As bandas cinzas indicam as cinco regiões desse tipo de diagrama.	171
Figura 72 – G' (símbolos cheios) e G''(símbolos vazados) em função da frequência de perturbação ω , em rad.s ⁻¹ , para amostras com C ₁₆ TAB 100 mmol.L ⁻¹ e NaSal em concentrações crescentes, em água. Para facilitar a visualização, o ponto de cruzamento para cada curva está indicado por uma reta horizontal. As curvas de 189 e 365 mmol.L ⁻¹ de NaSal se sobrepujaram.	172
Figura 73 – Ajustes de Maxwell para as curvas da Figura 72 de menor concentração de NaSal	173
Figura 74 – Ajustes de Maxwell para as curvas da Figura 72 de maior concentração de NaSal	174
Figura 75 – Tempos de relaxação, em segundos, calculados pelo ajuste dos quatro modelos estudados. As linhas são guias para os olhos, para mostrar a similaridade com o perfil de viscosidade (Figura 71).	176
Figura 76 – Ajuste do reograma completo para a amostra com 100 mmol.L ⁻¹ de C ₁₆ TAB e 35 mmol.L ⁻¹ de NaSal com os modelos de Dois Modos e de García-Saraji	177
Figura 77 – Diagrama de Cole-Cole com G' e G'' normalizado, para amostras com 100 mmol.L ⁻¹ de C ₁₆ TAB e concentrações crescentes de NaSal. A linha tracejada mostra como seria o comportamento ideal, 100% Maxwelliano. As marcas x indicam o último ponto considerado nos ajustes. . . .	177
Figura 78 – G' (símbolos cheios) e G'' (símbolos vazados) em função da frequência de perturbação ω , para amostras de C ₁₆ TAB 100 mmol.L ⁻¹ , NaSal 60, 100 e 260 mmol.L ⁻¹ e glicerina 30 e 60% (m/m).	179
Figura 79 – G' (símbolos cheios) e G'' (símbolos vazados) em função da frequência de perturbação ω , para amostras de C ₁₆ TAB 100 mmol.L ⁻¹ , NaSal 60, 100 e 260 mmol.L ⁻¹ e sacarose 50 % (79a) e ureia 5% (m/m) (79b) . .	179
Figura 80 – G' (símbolos cheios) e G'' (símbolos vazados) em função da frequência de perturbação ω , para amostras de C ₁₆ TAB 100 mmol.L ⁻¹ , NaSal 60, 100 e 260 mmol.L ⁻¹ e ureia 15% e 30% m/m	180

Figura 81 – G' (símbolos cheios) e G'' (símbolos vazados) em função da frequência de perturbação ω , para amostras de C ₁₆ TAB 100 mmol.L ⁻¹ , NaSal 60, 100 e 260 mmol.L ⁻¹ e DMSO 15% e 25% m/m	180
Figura 82 – G' (símbolos cheios) e G'' (símbolos vazados) em função da frequência de perturbação ω , para amostras de C ₁₆ TAB 100 mmol.L ⁻¹ , NaSal e 1,3-butanodiol 15% e 25% m/m. Nem todas as amostras possuíam consistência suficiente para serem medidas no reômetro, então foram descartadas da análise.	181
Figura 83 – Diagrama de Cole-Cole com G' e G'' normalizados por G, de amostras de C ₁₆ TAB 100 mmol.L ⁻¹ , NaSal em três concentrações. Os aditivos estudados foram 30% e 60% de glicerina e 50% m/m de sacarose. As marcas x indicam o último ponto de ajuste.	185
Figura 84 – Diagrama de Cole-Cole com G' e G'' normalizados por G, de amostras de C ₁₆ TAB 100 mmol.L ⁻¹ e NaSal em três concentrações. Algumas amostras não puderam ser analisadas devido à baixa consistência. As concentrações dos aditivos foram 15 e 25% m/m de DMSO e 1,3-BD. As marcas x indicam o último ponto de ajuste.	186
Figura 85 – Diagrama de Cole-Cole com G' e G'' normalizados por G, de amostras de C ₁₆ TAB 100 mmol.L ⁻¹ , NaSal em três concentrações e com 5, 15 e 30% m/m de ureia. As marcas x indicam o último ponto de ajuste.	186
Figura 86 – Tempos de relaxação τ_{rel} , em s, para os ajustes de Maxwell das amostras com C ₁₆ TAB 100 mmol.L ⁻¹ e três concentrações de NaSal. As linhas são guias para os olhos.	188
Figura 87 – Resfriamento de uma amostra de C ₁₆ TAB 300 mmol.L ⁻¹ e 37% m/m de ureia. A contagem do tempo se iniciou no instante que a amostra foi removida do banho a 60°C e terminou quando a amostra se mostrou totalmente sólida, e em temperatura ambiente (22°C).	190
Figura 88 – Termogramas de soluções de C ₁₆ TAB 100 mmol.L ⁻¹ (88a) e 300 mmol.L ⁻¹ (88b), em concentrações crescentes de ureia, de 38 a 45% m/m.	191
Figura 89 – Termogramas de C ₁₆ TAB 100, 200 e 300 mmol.L ⁻¹ em soluções em 45% (89a) e 40% (89b)	192
Figura 90 – Termogramas de soluções de C ₁₄ TAB 100, 200 e 300 mmol.L ⁻¹ , em 45% (90a) e 40% (90b) de ureia	192
Figura 91 – Termogramas de soluções de C ₁₂ TAB 100, 200 e 300 mmol.L ⁻¹ , em 45% (91a) e 40% (91b) de ureia	193
Figura 92 – Termogramas de soluções de NaSal 60, 100 e 250 mmol.L ⁻¹ e C ₁₆ TAB 100 mmol.L ⁻¹ , em 35%, 40% e 45% (m/m) de ureia	193

Figura 93 – Variação da largura a meia altura L (93a), área do pico A (93b), temperatura de transição T (93c) para os ciclos de aquecimento aq e resfriamento res de amostras de C ₁₆ TAB, C ₁₂ TAB e C ₁₄ TAB de 38% a 45% de ureia e 100 mmol.L ⁻¹ de surfactante.	195
Figura 94 – Curvas de SAXS de C ₁₆ TAB 100, 200 e 300 mmol.L ⁻¹ e 40% (m/m) de ureia. Os parâmetros de rede foram calculados com o primeiro pico. As retas verticais indicam as posições 1 : 2 : 3 . . . em relação ao primeiro pico.	196
Figura 95 – Curvas de SAXS de C ₁₄ TAB 100, 200 e 300 mmol.L ⁻¹ e 40% (m/m) de ureia. Os parâmetros de rede foram calculados com o primeiro pico. As retas verticais indicam as posições 1 : 2 : 3 . . . em relação ao primeiro pico.	196
Figura 96 – Curvas de SAXS de C ₁₂ TAB 100, 200 e 300 mmol.L ⁻¹ e 40% (m/m) de ureia. Os parâmetros de rede foram calculados com o primeiro pico. As retas verticais indicam as posições 1 : 2 : 3 . . . em relação ao primeiro pico.	197
Figura 97 – Curvas de SAXS de C ₁₆ TAB 300 mmol.L ⁻¹ em concentrações crescentes de ureia, com os parâmetros de rede calculados com o primeiro pico.	198
Figura 98 – Curvas de SAXS de C ₁₆ TAB 100 e 300 mmol.L ⁻¹ e C ₁₄ TAB 300 mmol.L ⁻¹ com 45% de ureia, a 50°C. As distâncias de correlação no pico foram calculadas.	198
Figura 99 – Curvas de SAXS de C ₁₆ TAB, C ₁₄ TAB e C ₁₂ TAB 100, 200 e 300 mmol.L ⁻¹ em água, mostrando o perfil característico de micelas globulares carregadas.	199
Figura 100 – Curvas de SAXS de C ₁₆ TAB 100, 200 e 300 mmol.L ⁻¹ em água, evidenciando os picos de correlação.	199
Figura 101 – Curvas de SAXS de C ₁₆ TAB (101a) e C ₁₄ TAB (101b) em água a 25°C e em ureia 45% a 50°C	200
Figura 102 – Curvas de SAXS de C ₁₆ TAB, C ₁₄ TAB e C ₁₂ TAB sólidos, a 25°C. O inseto mostra o perfil de espalhamento em valores baixos de q	201
Figura 103 – Curvas de distribuição de tamanho e de correlação de C ₁₆ TAB 100, 200 e 300 mmol.L ⁻¹ com 40% de ureia a 50°C, obtidos em triplicatas	204
Figura 104 – Curvas de distribuição de tamanho e de correlação de C ₁₄ TAB 100, 200 e 300 mmol.L ⁻¹ com 40% de ureia a 50°C, obtidos em triplicatas	204
Figura 105 – Entalpogramas da titulação de ureia em C ₁₄ TAB 12mmol.L ⁻¹ , com o calor normalizado pela concentração de surfactante na cela e com subtração do branco. As linhas contínuas são ajustes lineares.	205

Figura 106 – Entalpia de interação de ureia/surfactante em função da concentração de ureia utilizada na titulação, obtidos pelo intercepto dos ajustes lineares.	206
Figura 107 – Entalpogramas da titulação de ureia em água	206
Figura 108 – Calores experimentais sem normalização para as titulações de ureia em água e em solução de C ₁₄ TAB 12 mmol.L ⁻¹ . A a Figura 108a faz paralelo com a Figura 105 e a Figura 108b faz paralelo com a Figura 107. As retas representam a tendência de cada curva, obtidas através de um ajuste linear.	207
Figura 109 – Curvas de SAXS para várias misturas de surfactantes e cossolutos, com 100 ms de tempo de integração. 4CB se refere ao 4-clorobenzoato.	212
Figura 110 – Curvas de SAXS para amostras de C ₁₄ TAB 100mmol.L ⁻¹ (antes) e 100 mmol.L ⁻¹ de C ₁₄ TAB com 100 mmol.L ⁻¹ de NaSal (depois). As setas indicam as regiões onde será observada a maior diferença nas curvas. .	212
Figura 111 – Dados experimentais médios das curvas de SAXS nas aquisições numeradas de 1-30, numeradas do menor ao maior tempo de espera. As curvas foram obtidas pela mistura de 55 mmol.L ⁻¹ de NaSal com 55mmol.L ⁻¹ de C ₁₄ TAB.	213
Figura 112 – Dados experimentais médios das curvas de SAXS nas aquisições numeradas de 1-30, numeradas do menor ao maior tempo de espera. As curvas foram obtidas pela mistura de 75 mmol.L ⁻¹ de NaSal com 75 mmol.L ⁻¹ de C ₁₄ TAB.	214
Figura 113 – Dados experimentais médios das curvas de SAXS nas aquisições numeradas de 1-30, numeradas do menor ao maior tempo de espera. As curvas foram obtidas pela mistura de 100 mmol.L ⁻¹ de NaSal com 100 mmol.L ⁻¹ de C ₁₄ TAB.	214
Figura 114 – Dados experimentais médios das curvas de SAXS nas aquisições numeradas de 1-30, numeradas do menor ao maior tempo de espera. As curvas foram obtidas pela mistura de 60 mmol.L ⁻¹ de NaSal com 100 mmol.L ⁻¹ de C ₁₄ TAB.	215
Figura 115 – Dados experimentais médios das curvas de SAXS nas aquisições numeradas de 1-30, numeradas do menor ao maior tempo de espera. As curvas foram obtidas pela mistura de 60 mmol.L ⁻¹ de NaSal com 60 mmol.L ⁻¹ de C ₁₄ TAB. Neste caso, a distância do detector é de 1,5m, abrangendo uma faixa de <i>q</i> diferente.	215
Figura 116 – Diferença entre o sinal de SAXS do <i>background</i> e após a limpeza com água.	216

Figura 117 – Parâmetros d_{head} e r_{core} , ambos em Å, das cinco amostras medidas. Os números indicam o <i>frame</i> , e o tempo após a mistura pode ser checada na Tabela 19. “Média” significa o resultado do ajuste da média das curvas 2-30, que eram praticamente idênticas.	216
Figura 118 – Parâmetros ν_{RPA} e D_{cq} em Å, das cinco amostras medidas. Os números indicam o <i>frame</i> , e o tempo após a mistura pode ser checada na Tabela 19. “Média” significa o resultado do ajuste da média das curvas 2-30, que eram praticamente idênticas.	217
Figura 119 – Parâmetros ρ_{rel} e scale das cinco amostras medidas. Os números indicam o <i>frame</i> , e o tempo após a mistura pode ser checada na Tabela 19. “Média” significa o resultado do ajuste da média das curvas 2-30, que eram praticamente idênticas.	217
Figura 120 – Curvas de emissão e excitação de NaSal. O comprimento de onda de excitação foi de 348 nm.	220
Figura 121 – Emissão de fluorescência de soluções de NaSal com C_{14}TAB em concentrações crescentes.	221
Figura 122 – Titulação de C_{14}TAB 14 mmol.L^{-1} em NaSal 1,5 mmol.L^{-1} , comparado com o máximo de emissão, obtidos pela Figura 121.	222
Figura 123 – Viscosidade, em mPa s , de (52), intensidade de fluorescência e entalpia de mistura de amostras (de (52)) com 1,5 mmol.L^{-1} de NaSal e concentrações crescentes de C_{14}TAB . Por clareza, os pontos experimentais foram omitidos e estão ligados por linhas.	222
Figura 124 – Correlações entre viscosidade integrada, entalpia integrada e intensidade de fluorescência, todas normalizadas. Por clareza, apenas as linhas conectando os pontos experimentais estão indicados.	223
Figura 125 – Entalpograma e fluorescência de NaSal. As setas começam da composição que estará presente em cada seringa, antes da injeção no <i>stopped-flow</i> , e indicam qual é o estado final após a injeção. A concentração de NaSal é de 1,5 mmol.L^{-1} em ambas as soluções.	224
Figura 126 – Mapa de cor obtido após um experimento de cinética, mostrando a intensidade de fluorescência em função do tempo e do comprimento de onda. É possível observar a banda de fluorescência, com máximo em 411 nm, vista na Figura 120, e como a intensidade diminui gradativamente com o tempo	224
Figura 127 – Seção em 411 nm do mapa de cor da Figura 126. Em vermelho, à esquerda, está a região onde ocorre a injeção. À direita, o perfil de fluorescência contém a região pré-injeção, a região de injeção, em vermelho, e a região de pós-injeção, que decai gradativamente em função do tempo.	225

Figura 128 – Intensidades de fluorescência após a injeção de C ₁₄ TAB 1,7 mmol.L ⁻¹ com NaSal 1,5 mmol.L ⁻¹ em NaSal 1,5 mmol.L ⁻¹ , sem alisamento (Figura 128a) e com alisamento (Figura 128b) de segundo grau e janela de 201 pontos.	226
Figura 129 – Perfis de fluorescência em 411 nm para cinco diferentes experimentos realizados de forma a testar se há diferença entre os perfis de mistura na presença de C ₁₄ TAB.	227
Figura 130 – Intensidade de fluorescência em função do tempo. Durante o experimento, foi colocada uma folha de papel entre a fonte de luz e o porta-amostra, que foi retirada pouco tempo depois. As duas seções da curva foram juntadas, mostrando que o decaimento não ocorre sem a irradiação.	228
Figura 131 – Evolução da fluorescência em função do tempo em outro equipamento, com tempos de integração de 1s, para as diferentes injeções indicadas na Tabela 21. Não há diferença no decaimento das curvas.	229
Figura 132 – Dado real (azul) e modelo (vermelho) junto com os parâmetros de ajuste utilizados no modelo	259
Figura 133 – Como abrir uma janela do PowerShell no Windows 10	269
Figura 134 – Plot do dado na escala log-log	273
Figura 135 – Exemplo de um ajuste. Destacado está o χ^2 do ajuste.	276
Figura 136 – Mesmo ajuste que o anterior, mas liberando o parâmetro SC_POW . . .	277
Figura 137 – Figura resultante do ajuste não linear de Carreau e ajuste linear gerada pela função <code>plot_error_graphs()</code> . As barras de erro são oriundas da propagação de erro dos parâmetros e os números em vermelho indicam os pontos iniciais e finais considerados em cada ajuste.	297
Figura 138 – Exemplo dos ajustes não-linear e linear de um dado real que possui uma queda nos valores de η em baixas $\dot{\gamma}$	297
Figura 139 – Exemplo dos ajustes não-linear e linear de um dado real que possui um aumento nos valores de η em baixas $\dot{\gamma}$	298

Listas de Tabelas

Tabela 1 – Parâmetros dos modelos de fluidos pseudoplásticos	52
Tabela 2 – Descrições das variáveis da Equação 4.18	73
Tabela 3 – Reagentes, pureza e fabricantes	115
Tabela 4 – Parâmetros do comando <code>ccdmvdc</code>	124
Tabela 5 – Módulos no platô G , em Pa, em função da concentração de NaSal em mmol.L^{-1} , de todos os ajustes	173
Tabela 6 – Tempos de relaxação, τ_{rel} em s, de todos os ajustes, em função da concentração de NaSal em mmol.L^{-1} . O segundo tempo de relaxação do modelo de Jeffreys não foi incluído nesta tabela pois todos os valores eram da ordem de 1ms, e possuíam um desvio alto. Esses valores se encontram na Tabela 7.	174
Tabela 7 – Valores da viscosidade em altas frequências η_∞ , do modelo de Oldroyd, do segundo tempo de relaxação do modelo de Jeffreys, em ms, e dos parâmetros a , em s, e b , do modelo de García-Saraji. Esses valores estão próximos aos apresentados pelos autores. (72)	175
Tabela 8 – Valores do coeficiente de determinação R^2 de todos os ajustes. O valor de coeficiente ajustado não será incluso pois não diverge significamente.	175
Tabela 9 – Valores do coeficiente de determinação R^2 para os ajustes das amostras com $C_{16}\text{TAB}$ 100 mmol.L^{-1} , concentrações crescentes de NaSal, também em mmol.L^{-1} , e seletas concentrações de aditivo, em % m/m. O valor de coeficiente ajustado não será incluso pois não diverge significativamente.	181
Tabela 10 – Módulos no platô G , em Pa, para amostras com $C_{16}\text{TAB}$ 100 mmol.L^{-1} , concentrações crescentes de NaSal, também em mmol.L^{-1} , e seletas concentrações de aditivo, em % m/m. Erros de 0 significam que o algoritmo não conseguiu estimar um erro.	182
Tabela 11 – Tempos de relaxação τ_{rel} , em s, dos ajustes realizados. O segundo tempo de relaxação do modelo de Jeffreys está em ms.	183
Tabela 12 – Valores da viscosidade em altas frequências η_∞ , do modelo de Oldroyd e dos parâmetros a , em s, e b , do modelo de García-Saraji	184
Tabela 13 – Comparações de termogramas de amostras de surfactante (concentração em mmol.L^{-1}) e ureia (% m/m), e suas respectivas figuras	191
Tabela 14 – Temperaturas, áreas e larguras a meia altura de $C_{16}\text{TAB}$, $C_{14}\text{TAB}$ e $C_{12}\text{TAB}$ em três concentrações de ureia.	194

Tabela 15 – Temperaturas de transição ($T/^\circ\text{C}$), áreas de transição por g de amostra ($A/J.\text{g}^{-1}$) e largura a meia altura dos picos de transição ($L/^\circ\text{C}$) dos ciclos de aquecimento (aq) e resfriamento (res) para C_{16}TAB com NaSal, cujas concentrações estão em mmol.L^{-1} , em três concentrações % (m/m) de ureia	195
Tabela 16 – Distâncias intermicelares d_{im}/nm de soluções de micelas esféricas de $\text{C}_{16,14,12}\text{TAB}$ 100, 200, 300 mmol.L^{-1} calculadas a partir da Equação 4.17.200	200
Tabela 17 – Distâncias interlamelares e espessuras lamelares calculadas pelo método de Ferreira e Loh(87)	202
Tabela 18 – Massas das fases líquidas $m_{\text{líquido}}$ e sólidas (lamelas) $m_{\text{sólido}}$ de amostras de $\text{C}_{16,14,12}\text{TAB}$ nas concentrações de 100, 200 e 300 mmol.L^{-1} em 35% de ureia. m_{extra} é a massa de surfactante descontada da fase lamelar.	203
Tabela 19 – Tempos de mistura no início de cada <i>frame</i> para as análises de SAXS resolvido no tempo	213
Tabela 20 – Parâmetros de ajuste das curvas de SAXS escolhidos para comparação. Como as curvas 2–30 são praticamente idênticas, foi realizada uma média delas, que depois foi ajustada ao modelo, resultando nos parâmetros aqui.	218
Tabela 21 – Parâmetros médios dos ajustes exponenciais, e da contagem da região de inflexão, para várias diferentes misturas. MG significa solução de C_{14}TAB 1,7 mmol.L^{-1} e NaSal 1,5 mmol.L^{-1} . As misturas com MG ocorreram com NaSal 1,5 mmol.L^{-1} , e com os solventes, iguais em ambas as seringas, ocorreram com NaSal 3,0 mmol.L^{-1}	227
Tabela 22 – Símbolos e parâmetros utilizados no modelo, e seus significados	254
Tabela 23 – Parâmetros da Equação A.2	254
Tabela 24 – Termos da Equação A.3	254
Tabela 25 – Constantes	256
Tabela 26 – Constantes utilizadas para o cálculo de Γ	257
Tabela 27 – Parâmetros para a Equação A.17	257
Tabela 28 – Blocos de código e equações	260
Tabela 29 – Equações não descritas	260
Tabela 30 – Propriedades de glicerina em água, a 20°C . Fração mássica/%, densidade $\rho/\text{g.cm}^{-3}$, molaridade $c/\text{mol.L}^{-1}$, molalidade $m/\text{mol.kg}^{-1}$, fração molar/%, proporções molares, e proporção molar de hidroxilos. Densidades obtidas de Lide(156). A massa molar da glicerina é 92,09382 g.mol^{-1}	291

Tabela 31 – Propriedades de sacarose em água, a 20°C. Fração mássica/%, densidade $\rho/g.cm^{-3}$, molaridade $c/mol.L^{-1}$, molalidade $m/mol.kg^{-1}$, fração molar/%, proporções molares, e proporção molar de hidroxilas. Densidades obtidas de Lide(156). A massa molar da sacarose é 342,2965 g. mol^{-1}	292
Tabela 32 – Propriedades de DMSO em água, a 25°C. Fração mássica/%, densidade $\rho/g.cm^{-3}$, molaridade $c/mol.L^{-1}$, molalidade $m/mol.kg^{-1}$, fração molar/% e proporções molares. Densidades obtidas de (157). A massa molar do DMSO é 78,133 g. mol^{-1}	292
Tabela 33 – Propriedades de 1,3-BD em água, a 25°C. Fração mássica/%, densidade $\rho/g.cm^{-3}$, molaridade $c/mol.L^{-1}$, molalidade $m/mol.kg^{-1}$, fração molar/%, proporções molares, e proporção molar de hidroxilas. Densidades em função da fração molar obtidas de Hawrylak et al.(188). A massa molar do 1,3-BD é 90,122 g. mol^{-1}	293
Tabela 34 – Propriedades de ureia em água, a 20°C. Fração mássica, densidade $\rho/g.cm^{-3}$, molaridade $c/mol.L^{-1}$, molalidade $m/mol.kg^{-1}$, fração molar (%) e proporções molares. A massa molar da ureia é 60,05526 g. mol^{-1} . Densidades obtidas de Lide(156).	293

Listas de códigos

1	Código utilizado para a criação da Figura 21	70
2	Código fonte para a criação de mapas de cor e extração de informações em 411 nm. Cada cela se refere a uma cela do Jupyter Notebook utilizado para o tratamento.	130
3	Código fonte para o script de obtenção dos valores de largura a meia altura de curvas de DSC (1/2)	131
4	Código fonte para o script de obtenção dos valores de largura a meia altura de curvas de DSC (2/2)	132
5	Código utilizado para gerar a dependência de CMC com os parâmetros estudados, resultando na Figura 65. A tabela de dados utilizada possui em cada linha as misturas utilizadas, suas concentrações em % m/m, as variáveis dependentes (CMC e $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$) e as variáveis independentes (n , ε , G)	160
6	Código utilizado para gerar a dependência de CMC com os parâmetros estudados, resultando na Figura 67. A tabela de dados utilizada possui em cada linha as misturas utilizadas, suas concentrações em % (m/m), as variáveis dependentes (CMC e $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$) e as variáveis independentes (n , ε , G).	163
7	Código utilizado para transformar os parâmetros dos ajustes de autoescalados para valores habituais.	164
8	Código utilizado para criar o dendrograma da Figura 69	166
9	Código utilizado para realizar o ajuste de Maxwell de ambos os conjuntos de dados (G' e G'') simultaneamente.	178
10	Código utilizado para gerar a Figura 105 (1/2)	207
11	Código utilizado para gerar a Figura 105 (1/2)	208
12	Cálculo das Equações A.2 e A.20	261
13	Aplicação da Equação A.2 para uma faixa de q . É esta a função que deve ser importada em outros pacotes para fazer uso da modelagem	262
14	Cálculo do fator de cadeias de Kratky-Porod com volume excluído (Parte 1/3)	263
15	Cálculo do fator de cadeias de Kratky-Porod com volume excluído (Parte 2/3)	264
16	Cálculo do fator de cadeias de Kratky-Porod com volume excluído (Parte 3/3)	265
17	Cálculo do fator de Debye	266
18	Cálculo numérico da integral cardinal	266
19	Exemplo de como utilizar o código de micelas gigantes para realizar um plot	267

20	Código fonte para o script de conversão de dados do ESRF e LNLS para um formato compatível com o programa SUPERSAXS (1/2)	281
21	Código fonte para o script de conversão de dados do ESRF e LNLS para um formato compatível com o programa SUPERSAXS (2/2)	282
22	Código fonte para o script de conversão de resultados de ajuste do programa SUPERSAXS para csv	283
23	Código fonte para o script the conversão de dat para arquivo similar ao pdh da Universidade de Graz	284
24	Código fonte para o script de extração de dados de reologia fornecidos pelo software RheoWin (1/2)	285
25	Código fonte para o script de extração de dados de reologia fornecidos pelo software RheoWin (2/2)	286
26	Código fonte para o script de criação da Figura 13, e para uma animação (1/2)	287
27	Código fonte para o script de criação da Figura 13, e para uma animação (2/2)	288
28	Seções do código mostrando o método de ajuste	299
29	Exemplo de como utilizar a ferramenta de ajuste não linear	300
30	Código fonte para a extração de informações de reologia oscilatória de muco (1/6)	301
31	Código fonte para a extração de informações de reologia oscilatória de muco (2/6)	302
32	Código fonte para a extração de informações de reologia oscilatória de muco (3/6)	303
33	Código fonte para a extração de informações de reologia oscilatória de muco (4/6)	304
34	Código fonte para a extração de informações de reologia oscilatória de muco (5/6)	305
35	Código fonte para a extração de informações de reologia oscilatória de muco (6/6)	306

Lista de abreviaturas e siglas

NaSal	Salicilato de sódio
Sal ⁻	Salicilato
C ₁₆ TAB	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
C ₁₄ TAB	Brometo de tetradeciltrimetilamônio
C ₁₂ TAB	Brometo de dodeciltrimetilamônio
DMSO	Dimetilsulfóxido
1,3-BD	1,3-butanodiol
SAXS	Espalhamento de Raios-X em baixos ângulos
DLS	Espalhamento dinâmico de luz
ITC	Calorimetria de titulação isotérmica
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> , Microscopia de Transmissão Eletrônica
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Sincrotron
ESRF	<i>European Synchrotron Radiation Facility</i>
DLVO	teoria Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek
CMC	Concentração micelar crítica
C _{WLM}	Concentração de formação de micelas gigantes

Sumário

I	INTRODUÇÃO E TEORIA	37
1	SURFACTANTES E AUTOASSOCIAÇÃO	38
2	REOLOGIA	44
2.1	Fundamentos	44
2.1.1	Número de Deborah	45
2.1.2	Cisalhamento e curvas de fluxo	46
2.1.3	Fluidos Newtonianos	47
2.1.4	Sólidos Hookeanos	48
2.1.5	Fluidos não-Newtonianos	49
2.1.6	Modelagem de curvas de fluxo	51
2.2	Reologia oscilatória	52
2.2.1	Princípios e aquisição de dados	52
2.2.2	Modelo de Maxwell	55
2.2.3	Modelos mais complexos	59
3	CALORIMETRIA DE TITULAÇÃO ISOTÉRMICA	62
3.1	Fundamentos	62
3.2	Calorimetria de micelização	63
4	SAXS	65
4.1	Fundamentos	65
4.2	Modelagem e o problema inverso do espalhamento	69
4.2.1	Partículas esféricas homogêneas em solução	69
4.2.2	Fator estrutura, concentrações altas	71
4.2.3	Indexação de picos	71
5	FLUORESCÊNCIA	74
5.1	Diagrama de Jablonski	74
5.2	Origem do fenômeno de fluorescência	75
5.3	Rendimento quântico e tempo de vida	76
5.4	Extinção	76
5.5	Aplicações para sistemas micelares	77
6	FORÇAS INTERMOLECULARES E INTERAGREGADOS	79
6.1	Interações Coulombicas	80
6.2	Interações dipolares	81

6.3	Interações de polarização	82
6.4	Forças de van der Waals	84
6.5	Ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas	86
6.6	Coloides e atração coloidal	87
7	MICELAS GIGANTES	91
7.1	Estruturas e tamanhos	91
7.2	Comportamento reológico	94
7.2.1	Reologia oscilatória	94
7.3	Curvas de fluxo e a dependência da concentração de sal na viscosidade no repouso	99
7.4	Termodinâmica de micelas	101
7.5	Comportamento calorimétrico	105
7.6	Efeito do solvente	109
8	INSPIRAÇÕES PARA O PROJETO	111
9	OBJETIVOS	112

II	MATERIAIS E MÉTODOS	114
10	REAGENTES	115
11	REOLOGIA	116
11.1	Preparo das amostras	116
11.2	Análises reológicas	116
11.3	Tratamento de dados de reologia oscilatória	117
11.4	Tratamento de dados de curvas de fluxo	118
12	CALORIMETRIA DE TITULAÇÃO ISOTÉRMICA	119
12.1	Preparo de amostra e uso do equipamento	119
12.2	Tratamento de dados	121
13	SAXS	122
13.1	Preparo de amostra	122
13.2	Aquisição de dados	122
13.2.1	LNLS	122
13.2.2	ESRF	123
13.3	Tratamento de dados	125
13.3.1	Subtração do “branco”	125

13.3.2	Média das curvas de cinética	125
13.3.3	Ajuste das curvas pelo software SUPERSAXS	125
14	FLUORESCÊNCIA	127
14.1	Preparo de amostra	127
14.2	Aquisição de dados	127
14.2.1	Determinação da absorção e emissão	127
14.2.2	Fluorescência aplicada no estudo de cinética	127
14.3	Tratamento de dados	129
15	TÉCNICAS ADICIONAIS	131
15.1	Calorimetria diferencial de varredura	131
15.2	Espalhamento dinâmico de luz	132
15.3	Tensiometria	133
III	EFEITO DOS ADITIVOS HIDROFÍLICOS	134
16	RESULTADOS REOLÓGICOS E CALORIMÉTRICOS	135
16.1	Efeitos dos aditivos na viscosidade do repouso	136
16.2	Efeito dos aditivos na calorimetria de micelas gigantes	138
16.3	Efeito dos aditivos na calorimetria de micelização	141
17	PARÂMETROS ESTUDADOS	145
17.1	Índice de refração	147
17.2	Constante dielétrica	148
17.3	Coesão do solvente e Parâmetro de Gordon	150
17.4	Interação dos aditivos com a superfície micelar	154
17.5	Correlações simultâneas dos parâmetros com CMC e $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$	155
17.5.1	PLS	156
17.5.2	OLS	161
17.6	Visualização das semelhanças dos solventes	164
17.7	Estimativas de $\Delta G_{\text{mic}}^{\circ}$ e $\Delta S_{\text{mic}}^{\circ}$	166
17.8	Conclusão Parcial	168
18	REOLOGIA OSCILATÓRIA	170
18.1	Água	171
18.2	Aditivos	179
18.3	Conclusão parcial	187
19	CONCLUSÃO	189

20	EFEITO DA UREIA	190
20.1	Motivação	190
20.2	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	191
20.3	SAXS	196
20.4	DLS	203
20.5	Entalpia de interação de ureia com surfactante	205
20.6	Conclusão	208
IV	CINÉTICA DE CRESCIMENTO	210
21	SAXS RESOLVIDO NO TEMPO	211
21.1	Estudos preliminares	211
21.2	TR-SAXS	212
21.3	Conclusão parcial	219
22	FLUORESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO	220
22.1	Estudos preliminares	220
22.2	Cinética medida por fluorescência	223
22.3	Conclusão parcial	229
23	CONCLUSÕES SOBRE A CINÉTICA DE CRESCIMENTO	230
24	CONCLUSÕES FINAIS	231
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	233
	APÊNDICES	252
	APÊNDICE A – DESCRIÇÃO MATEMÁTICA DO MODELO DE MICELAS GIGANTES	253
A.1	Introdução e motivação	253
A.2	Resumo do modelo	253
A.3	Descrição detalhada do modelo	255
A.3.1	Fator forma das cadeias <i>wormlike</i> , F_{wc}	255
A.3.1.1	Fator de correção χ	255
A.3.1.2	Fator forma de cadeias com volume excluído, $F_{chain_{ExV}}$	255
A.3.1.3	Fator de correção Γ	256
A.3.1.4	Fator forma de um cilindro F_{rod}	256
A.3.2	Fator forma da seção transversal de um cilindro F_{cs}	257
A.3.3	Amplitude de uma esfera	258

APÊNDICE B – DESCRIÇÃO DO MODELO DE MICELAS GIGANTES EM PYTHON	259
B.1 Código	260
B.2 Uso do código	261
APÊNDICE C – MANUAL DE USO DO PROGRAMA SUPERSAXS	268
C.1 Carregamento de dados	269
C.1.1 Formatação	270
C.1.2 Nome	270
C.1.3 Localização	270
C.1.4 Arquivos adicionais	271
C.2 Plotar dados	271
C.3 Escolha do modelo	273
C.4 Chutes iniciais	274
C.5 Ajuste da Curva	275
C.6 Resultados	277
C.7 Análises em sequência	278
APÊNDICE D – SCRIPTS MENORES PARA TRATAMENTO DE DADOS	280
D.1 Conversão de .dat do LNLS e Grenoble para arquivos compatíveis com o SUPERSAXS	280
D.2 Conversão do arquivo RESULT.DAT para um arquivo .csv	283
D.3 Conversão de .dat do LNLS para .pdh da Universidade de Graz	283
D.4 Desmembramento de arquivos exportados pelo software RheoWin	284
APÊNDICE E – CRIAÇÃO DE FIGURAS	287
APÊNDICE F – CURSO DE PYTHON	289
F.1 Tópicos	289
F.2 Breve introdução à sintaxe	289
APÊNDICE G – TABELA DE CONVERSÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ADITIVOS	291
APÊNDICE H – CONTRIBUIÇÕES PARA O PROJETO DE FIBROSE CÍSTICA	294
H.1 Contribuições ao projeto	295
H.1.1 Determinação dos parâmetros de análise	295
H.1.2 Criação de um software para tratamento de curvas de fluxo	295

H.1.3	Método de ajuste para reologia oscilatória de muco	296
H.2	Resultado da colaboração	307

APÊNDICE I – PERMISSÕES PARA USO DAS FIGURAS 308

Divisão do trabalho

Esta tese se dividirá em 4 grandes partes. Na primeira, será fornecido o embasamento teórico necessário para a melhor compreensão da discussão. Essa parte começará por uma introdução geral ao sistema que será estudado, surfactantes e micelas gigantes, e as técnicas que serão utilizadas: reologia, calorimetria de titulação isotérmica, SAXS e fluorescência. Em seguida, começará uma seção mais focada no trabalho, discutindo sobre as interações intermoleculares e, por fim, todo esse conteúdo será focado na área de micelas gigantes. Com esse panorama, os objetivos do projeto serão descritos. A próxima parte mostrará, em detalhes, os procedimentos experimentais utilizados para a realização dos experimentos e o tratamento de dados obtidos.

Em seguida, será discutido o efeito dos aditivos escolhidos nas micelas gigantes, com base em informações reológicas e calorimétricas. O estudo de um desses aditivos, a ureia, será aprofundado, utilizando técnicas adicionais, como SAXS e calorimetria diferencial de varredura. A última grande parte abordará os estudos de cinética de crescimento de micelas gigantes, através de SAXS e fluorescência resolvidos no tempo. O trabalho será então terminado com algumas conclusões gerais.

Por fim, os apêndices agregam tópicos de matemática e programação de aspectos abordados no texto, mas que foram colocados a parte para deixar o texto mais claro. Além disso, há um conjunto de tabelas de conversão entre concentrações em fração mássica para molaridade, molalidade, etc. As contribuições para outro trabalho também foram incluídas no apêndice.

Parte I

Introdução e teoria

1 Surfactantes e autoassociação

Surfactantes são moléculas que são ativas em superfícies, como o nome já indica.⁽¹⁾ Isso ocorre devido à sua estrutura molecular, que possui regiões com polaridades diferentes. A Figura 1 mostra a estrutura de alguns surfactantes comumente utilizados na indústria e academia.

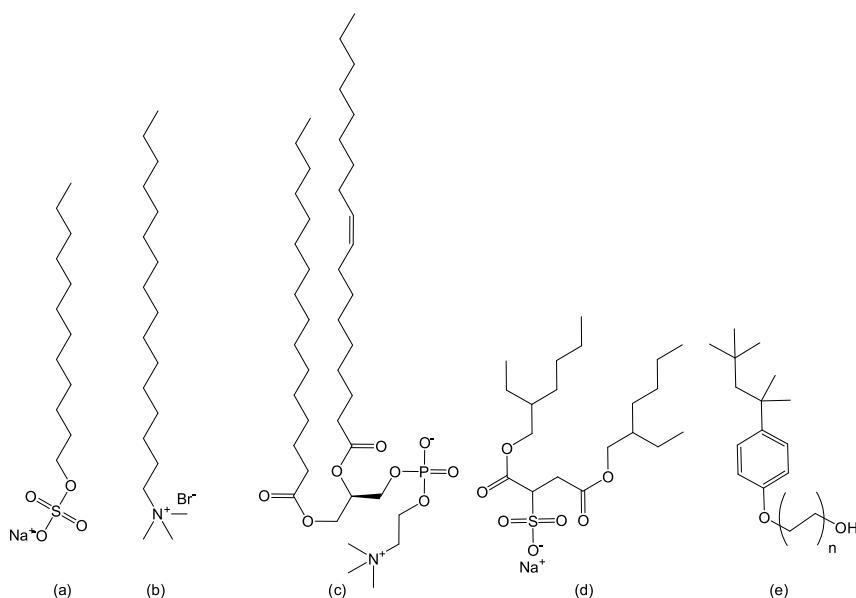


Figura 1 – Estrutura de alguns surfactantes. (a) dodecilsulfato de sódio (SDS) (b) brometo de hexadeciltrimetilamônio (C_{16} TAB) (c) 1-palmitoil-2-oleoil-3-sn-fosfatidilcolina (d) bis-(2-etylhexil) sulfosuccinato de sódio (AOT) (e) poli(etilenoglicol) p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil éter (Triton X-100, $n=10$)

Essa dualidade os caracteriza como anfífilos,⁽²⁾ do grego *amphi*, “de dois tipos”, da mesma raiz de anfíbio, e *philos*, “amigável”. As duas regiões são chamadas de região hidrofílica (interage bem com o solvente) e hidrofóbica (interage mal com o solvente). Quando o solvente é água, essas regiões são chamadas então hidrofílicas e hidrofóbicas, respectivamente, e essa será a nomenclatura adotada neste trabalho, por clareza. Dessa diferença de afinidade se origina sua atividade superficial. Por exemplo, na interface água-ar, a região hidrofílica de um surfactante pode permanecer em água, enquanto a região hidrofóbica se orienta no ar para evitar contato com a água, como mostra a Figura 2. Isso diminui a tensão superficial γ , que relaciona a variação da energia superficial G com a variação na área superficial A ,

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n} \quad (1.1)$$

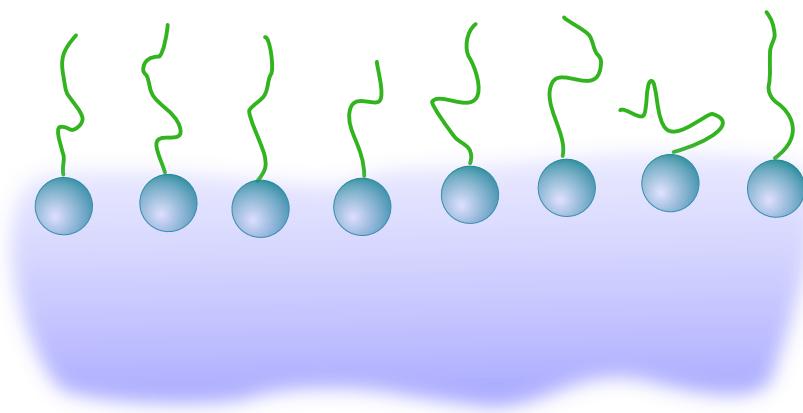


Figura 2 – Interface de água e ar, com moléculas de surfactantes direcionadas

Devido à sua ação interfacial e a característica anfifílica, os surfactantes possuem uma grande variedade de possíveis aplicações, desde produtos básicos inventados na antiguidade, como o sabão(3, 4), na biologia, na forma de membranas celulares e sais biliares(5), na indústria alimentícia(6), na indústria química(7) e de petróleo(8), e, inclusive, como catalizadores(9).

À medida que mais surfactante é adicionado, mais moléculas se concentram na superfície, até uma concentração limite, chamada de concentração micelar crítica (CMC). Nesse ponto, várias propriedades do sistema mudam, como a tensão superficial, a condutividade, pressão osmótica, e outros.(1) A partir desse ponto, as moléculas de surfactante começam a formar estruturas de autoassociação, como, por exemplo, micelas esféricas, ilustradas na Figura 3.(1) O termo “micela”, do latim *mica*, migalha, foi cunhado por Karl Wilhelm von Nägeli em 1858, e adotado por McBain em 1913 para descrever os agregados formados numa solução de sabão. Supostamente, seus contemporâneos não aceitaram essa ideia, dizendo “Nonsense, McBain, Nonsense!”.¹(10)

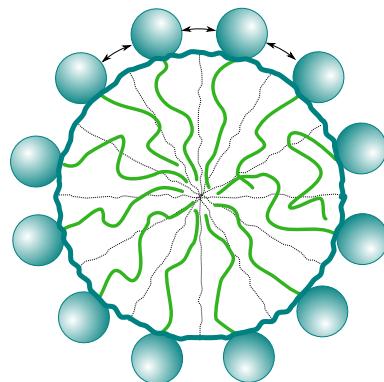


Figura 3 – Micela esférica formada por surfactantes em água

Para entender esses processos, é necessário não só observar as moléculas do surfactante, mas também as moléculas de água. A água possui interações intermoleculares

¹ “Absurdo, McBain, Absurdo!”

muito fortes, em especial, a ligação de hidrogênio. Para maximizar o número de ligações de hidrogênio, as moléculas de água devem se organizar ao redor da cadeia hidrofóbica do surfactante, uma organização que inclusive já foi chamada de “iceberg”(11). Esse efeito, conhecido como efeito hidrofóbico(12), é de natureza fundamentalmente entrópica. Quando as moléculas de água são liberadas, pela orientação ou formação de micelas, o ganho entrópico das moléculas de água se sobressai em relação à perda entrópica da organização das moléculas desse surfactante. Mais detalhes sobre interações intermoleculares e o efeito hidrofóbico podem ser encontradas na Capítulo 6.

Outras estruturas de autoassociação, além de micelas esféricas, são possíveis.(1) Micelas esféricas podem se deformar, gerando micelas elipsoidais triaxiais.(13) Após isso, as micelas podem crescer unidimensionalmente, formando micelas cilíndricas. Esse crescimento pode continuar, formando micelas que possuem uma variedade de nomes na literatura, como

- 670 artigos²: Vermiformes, *wormlike*(14, 15, 16, 17, 18),
- 44 artigos: gigantes, *giant*(19, 20, 21),
- 27 artigos: alongadas, *elongated*(22, 23, 24, 25),
- 51 artigos: filiformes, *threadlike*(26, 27, 28, 29),
- 56 artigos: parecidas com polímeros, *polymer-like*(30, 31, 32),

e inclusive combinações dos termos(33, 34). Logo, uma boa pesquisa bibliográfica necessita da inclusão de todos esses termos, o que pode ser feito pelos mecanismos de busca mais comuns utilizando operadores binários como AND e OR. Os nomes mais comuns são *wormlike* em inglês e *gigantes* em português. Esses nomes são essencialmente sinônimos. As micelas gigantes são o foco deste trabalho. Uma ilustração de micelas gigantes se encontra na Figura 4.

O fator que diferencia as micelas esféricas das micelas alongadas é o empacotamento das moléculas de surfactante. O parâmetro de empacotamento P , definido na Equação 1.2 é um parâmetro geométrico utilizado para racionalizar o empacotamento das moléculas de surfactante.(36)

$$P = \frac{V}{\frac{l}{a_0}} \quad (1.2)$$

V é o volume da cadeia hidrofóbica, l é o comprimento da mesma e a_0 é a área da região polar do surfactante. A Figura 5 ilustra os elementos que compõem o parâmetro de empacotamento.

² Números adquiridos pela pesquisa de *wormlike micell** no título do artigo no Web of Science, no dia 18/12/2018

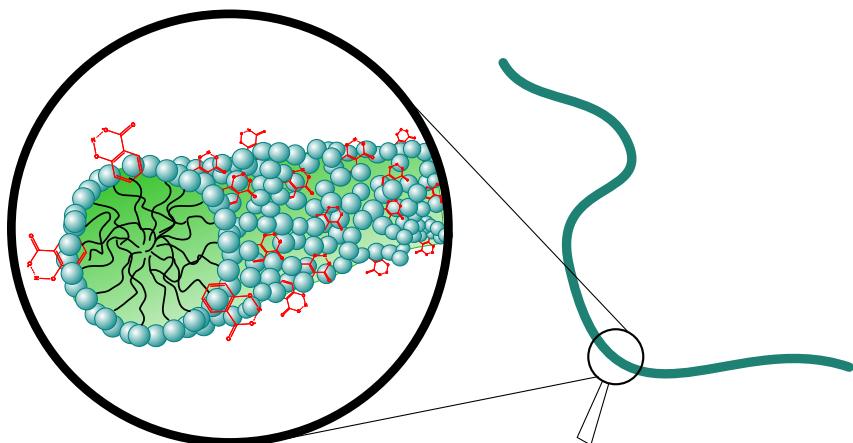


Figura 4 – Micela gigante formada pela interação de salicilato de sódio e brometo de hexadeciltrimetilamônio. Figura adaptada com permissão de Dreiss e Feng(35)

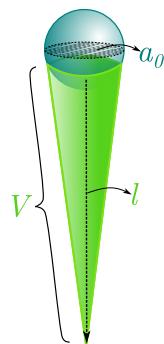


Figura 5 – Ilustração do parâmetro de empacotamento

Esse parâmetro pode ser visualizado como uma comparação entre as áreas das bases de um cilindro, sendo uma dada por V/l e a outra por a_0 . Quando o termo hidrofóbico é pequeno, temos praticamente um cone, e valores de P menores que $1/3$. Como a região polar é muito grande, a estrutura de autoassociação necessariamente possuirá uma curvatura alta, o que resulta em micelas esféricas. Seguindo esse raciocínio, tanto aumentando a contribuição hidrofóbica quanto diminuindo a contribuição hidrofílica, é possível obter valores de $1/3 \leq P < 1/2$. Nessa condição, são formadas micelas gigantes. A concentração de formação de micelas gigantes, C_{WLM} , é geralmente obtida a partir de experimentos de calorimetria de titulação isotérmica (Seção 7.5), e é análoga à CMC.

Prosseguindo com essa lógica, quando as contribuições das duas regiões são equivalentes, ($P = 1$), as moléculas de surfactante possuem um formato cilíndrico. Nessa situação, são formadas estruturas de curvatura total zero, como lamelas.(37) É possível inverter essa tendência aumentando a contribuição da parte hidrofóbica, gerando agregados com grande curvatura, mas de maneira oposta. Nesse caso, são formadas micelas reversas, cilíndricas(38) ou esféricas(39). Um diagrama com várias estruturas de autoassociação possíveis se encontra em Holmberg et al.(1).

É possível controlar a estrutura de autoassociação controlando-se os parâmetros de

P. A adição de um sal inorgânico a um surfactante iônico, por exemplo, blinda as cargas da superfície micelar, diminuindo a_0 . Isso diminui a CMC de surfactantes iônicos(40) e, com a adição de sal suficiente, pode causar a transição para micelas cilíndricas,(41) ou até gigantes.(42)

De maneira similar, o aumento da cadeia hidrofóbica (l) de um surfactante induz a micelização em concentrações menores (diminui a CMC).(43, 44) Uma alteração de V pode ser realizada tanto com o aumento do comprimento da cauda do surfactante, como também com a adição de moléculas como hidrocarbonetos e álcoois, porém o comprimento das cadeias desses aditivos afeta de maneira diferente a agregação.(45, 46, 47) É importante ressaltar que o parâmetro de empacotamento se refere somente à estrutura do surfactante, mas é necessário também considerar o contexto químico do sistema, que pode alterar os parâmetros, se comparados com um surfactante isolado.

O sistema mais bem descrito na literatura para a formação de micelas gigantes é uma mistura de um surfactante catiônico, como brometo de hexadeciltrimetilamônio ($C_{16}\text{TAB}$) com salicilato de sódio, NaSal.(18) O íon Sal^- consegue se inserir na superfície micelar, por ser planar, possuir uma região hidrofóbica pequena e carga oposta ao surfactante, e assim diminui a_0 , sem aumentar muito V (Figura 6).(48) Além disso, as interações cátion- π entre o surfactante e o anel aromático(49, 50) reforçam o posicionamento da molécula na paliçada micelar.

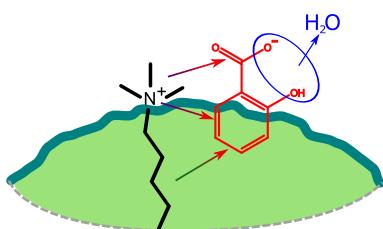


Figura 6 – Interação da molécula de salicilato com um surfactante catiônico e com o solvente, na paliçada micelar.

Concentrações pequenas, tanto de surfactante quanto de NaSal são capazes de induzir a formação e crescimento micelar(51, 52), devido à grande afinidade que o salicilato possui pela paliçada. O sistema 100 mmol.L^{-1} de $C_{16}\text{TAB}$ e 100 mmol.L^{-1} de NaSal forma uma solução bastante viscosa, porém uma solução 100 mmol.L^{-1} de $C_{16}\text{TAB}$ e 100 mmol.L^{-1} de NaCl é completamente fluída, devido à baixa afinidade do íon Cl^- pela superfície micelar.³

O solvente, como já informado, possui um papel muito importante na formação de estruturas de autoassociação. É necessário que exista uma penalidade entrópica da solvatação do surfactante suficientemente grande para que a associação ocorra. Essa penalidade é bastante alta em água, mas inexistente em solventes como hexano. Apesar de

³ Dados do grupo não publicados

sua importância, não há muitos estudos sobre como solventes aquosos afetam a formação, crescimento e interações de micelas gigantes. Neste trabalho, será estudado o papel de misturas binárias de água com outros componentes na formação de micelas gigantes de NaSal e surfactantes catiônicos.

Uma descrição mais completa sobre micelas gigantes se encontra no Capítulo 7.

2 Reologia

2.1 Fundamentos

A reologia é a área ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria. O termo vem do grego *rheos*, fluxo, e *logia*, ciência, e foi cunhado por Bingham em 1929.(53) Para causar um fluxo ou deformação, é necessário que uma força externa seja aplicada ao corpo. Reagindo à essa força, o material se comporta de tal maneira que algumas de suas características estruturais podem ser inferidas.

No campo coloidal, a reologia é utilizada para estudar como os corpos coloidais estão arranjados no meio, suas interações entre si e com o meio, e como fluem mediante a força externa. Por exemplo, soluções de micelas gigantes são altamente viscosas, pois as cadeias das micelas se entrelaçam e ramificam,(54) então existe um mecanismo para oferecer resistência à força aplicada. Já soluções de micelas esféricas possuem baixa viscosidade, pois o tamanho das micelas é pequeno. A resistência se deve principalmente ao solvente, nesse caso.

A viscosidade pode ser definida, de maneira pouco rigorosa, como a resistência ao fluxo de um material.(55) Então a água possui baixa viscosidade, já o mel, uma solução concentrada de açúcar, possui alta viscosidade. Porém, quando tenta-se aplicar essa definição para outros tipos de materiais, aparecem problemas. Manteiga mantém seu formato, ao contrário de mel, que sempre flui, mas é muito mais fácil passar manteiga num pedaço de pão do que mel. Já amido de milho em água aparenta ser resistente se forçado a se mover rapidamente, mas flui quando é perturbado lentamente. Qual desses três materiais seria mais viscoso?

O comportamento desses materiais depende de sua microestrutura. Manteiga é uma emulsão de água em óleo, ou seja, há gotículas de água estabilizadas pelas proteínas do leite dispersas e compactadas num meio contínuo de óleo. A quantidade dessas gotículas, e a atração inter-gotículas, é tal que há pouca mobilidade dessas fases.(56) Porém, as forças entre as gotículas podem ser rompidas quando uma força externa um pouco mais forte é aplicada. Após o rompimento, o fluxo se torna fácil. Se a força for removida, as interações são reformadas e o material volta a assumir sua consistência característica.

Portanto, a viscosidade da manteiga dependeu da força que estava sendo aplicada. Em forças baixas, o material aparentava ser altamente viscoso, já em forças maiores, o material aparentava ser pouco viscoso. Não existe um valor único de viscosidade que pode ser atribuído à manteiga, da mesma maneira que é feito com água. Somente é possível estabelecer viscosidades aparentes dependentes da força aplicada.(57)

Do lado oposto à viscosidade, no campo reológico, existe a elasticidade. Materiais elásticos, ao invés de fluir, se deformam reversivelmente. A estrutura interna desses materiais permite que energia seja armazenada em torções e distensões. Quando a força externa é removida, a energia é liberada e o material volta ao seu formato inicial. Caso a energia aplicada supere as interações que estruturam o material, por exemplo, ligações covalentes ou interações intermoleculares, o material acaba fluindo ou quebrando.(58) Exemplos clássicos de materiais elásticos são: molas, borrachas, rochas, madeira. A constante de elasticidade é a grandeza análoga à viscosidade, para materiais elásticos. Essa constante está relacionada à força necessária para causar uma deformação no material.

Retomando o exemplo anterior, em baixos valores de tensão, a manteiga conseguia se manter estruturada. Nessa região de forças bastante pequenas, a manteiga consegue armazenar energia em sua estrutura interna. De acordo com as definições apresentadas, a manteiga pode se comportar tanto como um material elástico quanto um material viscoso. Esse tipo de material recebe o nome de material viscoelástico. Em especial, a manteiga é um material plástico, que possui uma tensão máxima de resistência, chamada de *yield stress*.

2.1.1 Número de Deborah

É possível relacionar materiais viscosos, elásticos e viscoelásticos através do número de Deborah (Equação 2.1)(58), que relaciona o tempo de relaxação do material (τ_{rel}) com o tempo de observação (t).

$$D_e = \frac{\tau_{\text{rel}}}{t} \quad (2.1)$$

O tempo de relaxação é, como o nome diz, o tempo que um material leva para dissipar uma tensão aplicada em si. Quando a força é aplicada por um tempo maior que o tempo de relaxação do material, a tensão é dissipada e o material flui. De maneira oposta, caso a tensão seja aplicada por um tempo bastante curto, comparativamente, não há tempo para o material perder a energia, e mantém assim o seu formato.

Por exemplo, uma mola metálica resiste forças compressivas e expansivas. Porém, se comprimida ou expandida por muito tempo, os defeitos cristalinos do metal podem começar a se locomover, e a mola perde parte de suas características elásticas, um fenômeno conhecido como fluência (*creep*). Logo, o material que aparentemente é sempre elástico, pode fluir, demonstrando um pouco de comportamento viscoso.(59, 60)

Água, no outro extremo, é um material que se comporta quase sempre como um líquido. Porém, assim como a mola, pode agir de maneira oposta. Se o tempo do experimento for muito rápido, como num impacto de curtíssima duração, as moléculas de água não tem tempo suficiente para se deslocar, e a água aparece ser um sólido.(58)

Soluções de micelas gigantes combinam ambos os comportamentos elástico e viscoso. (61, 62) Isso é observado claramente no efeito de recuo (*recoil*), quando uma solução de micelas gigantes é agitada circularmente.(63) Inicialmente, observa-se a solução seguindo o sentido do fluxo através das bolhas formadas pela agitação. Quando a agitação cessa, o fluxo continua por um tempo, devido à sua inércia, depois para e começa a fluir no sentido contrário (recuo), podendo até oscilar várias vezes, se a solução for bastante elástica. Isso ocorre porque as cadeias de micelas gigantes interagem entre si e se entrelaçam de tal modo que um pouco da energia da agitação é armazenada. Ao interromper a agitação, essa energia consegue ser liberada, o que ocorre no sentido oposto à agitação, então o recuo é observado. Depois do recuo, a solução para de se movimentar pois toda a energia foi dissipada. A escala de tempo para a perda de energia e para o *recoil* são aproximadamente iguais, logo o número de Deborah desse fluido é próximo de 1.

A correlação entre o número de Deborah e o comportamento do material pode ser resumido pela Equação 2.2(58)

$$D_e \begin{cases} \gg 1 & \text{Elástico, semelhante a um sólido} \\ \approx 1 & \text{Viscoelástico} \\ \ll 1 & \text{Viscoso, semelhante a um líquido} \end{cases} \quad (2.2)$$

No tempo de ação típico de uma mola, seu tempo de relaxação é bastante longo, então $D_e \gg 1$. Porém, se armazenada numa posição longe de seu estado sem tensão, em especial em temperaturas altas, a situação se inverte, e $D_e \ll 1$, logo, a mola flui e adota um novo formato. Dessa maneira, a mola, e os outros materiais citados se comportam como materiais tanto elásticos quanto viscosos, dependendo do tempo de análise t . O nome desse número vem de uma passagem bíblica, *Os montes deslizaram diante do Senhor*¹. Mesmo as montanhas, que tradicionalmente não se movem, acabam deslizando mediante tempos de observação infinitos.

Para um estudo mais aprofundado de reologia, é necessário estabelecer um formalismo matemático, que será feito nas seções a seguir.

2.1.2 Cisalhamento e curvas de fluxo

O cisalhamento é um tipo de movimento que ocorre no sentido do plano da amostra, perpendicular ao plano normal (Figura 7). A magnitude do cisalhamento γ é calculada a partir da altura z da amostra e o grau de deformação Δx , como mostra a Equação 2.3(58).

¹ Juízes 5:5

γ é adimensional.

$$\gamma = \frac{\Delta x}{z} \quad (2.3)$$

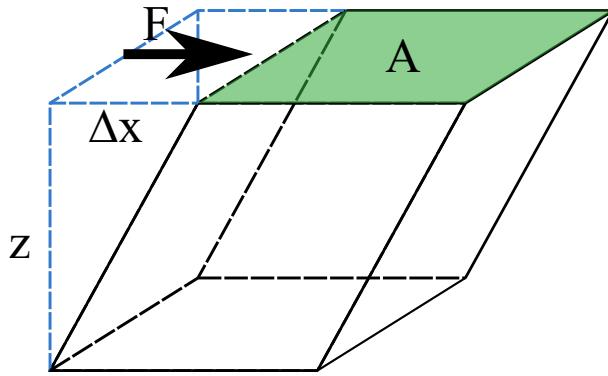


Figura 7 – Ilustração da deformação de um material mediante a aplicação de uma força cisalhante F sobre uma área A , resultando numa variação na posição de Δx a uma altura z . Adaptado com permissão de Barnes, Hutton e Walters(64)

A tensão de cisalhamento σ é a força F necessária para aplicar um cisalhamento dividido pela área de aplicação (Equação 2.4)(57). A unidade usual para σ é Pa. Comumente, a tensão é também simbolizada por τ .

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.4)$$

A velocidade de cisalhamento é conhecida também como taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$, calculada a partir da derivada em relação ao tempo de γ (Equação 2.5)(57). A unidade usual de $\dot{\gamma}$ é s^{-1} . Algumas referências utilizam a notação de $\dot{\gamma}$ e outras utilizam o símbolo D , mais fácil de ser digitado.(65)

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial \gamma}{\partial t} \quad (2.5)$$

Barnes, Hutton e Walters(64) mostram, na página 13, as taxas de cisalhamento de alguns processos habituais. Por exemplo, a drenagem de tintas pela gravidade produz taxas de cisalhamento da ordem de 10^{-1} a $10^1 s^{-1}$, já o ato de passar um creme na pele produz taxas da ordem de 10^4 a $10^5 s^{-1}$.

2.1.3 Fluidos Newtonianos

Os fluidos Newtonianos são caracterizados por possuírem somente um valor para viscosidade η , independente da taxa de cisalhamento, relação simbolizada pela Equa-

ção 2.6.(58) Um modelo físico frequentemente utilizado para fluidos Newtonianos é o dissipador viscoso (*dashpot*).(58)

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (2.6)$$

É possível obter o valor de viscosidade de um material aplicando-se uma taxa de cisalhamento crescente e medindo a tensão necessária para manter essa taxa (modo *control rate*, *CR*), ou aplicando-se uma tensão e medindo-se a taxa (modo *control stress*, *CS*). A informação resultante desse tipo de análise se chama curva de fluxo.(65)

A Figura 8 mostra curvas de fluxo simuladas para um fluido Newtoniano de viscosidade $\eta = 10 \text{ Pa.s}^{-1}$.

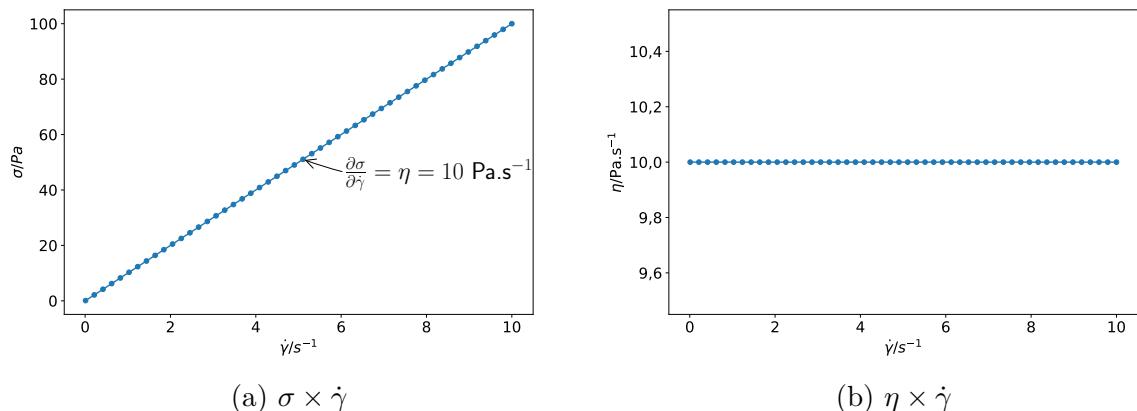


Figura 8 – Exemplos de curvas de fluxo. (8a) Método para obtenção da viscosidade. (8b) Dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento, mostrando que o valor é constante.

2.1.4 Sólidos Hookeanos

Sólidos Hookeanos possuem uma constante elástica G que relaciona a tensão σ aplicada e a deformação γ (Equação 2.7)(58).

$$\sigma = G\gamma \quad (2.7)$$

A deformação de um sólido Hookeano pode ser tanto compressiva quanto extensiva, dependendo do sinal de γ , e consequentemente a tensão retornada possui a direção oposta da tensão aplicada inicialmente.

O modelo físico associado ao sólido Hookeano é a mola.(58) É possível que uma mola, quando estendida demasiadamente, não retorne à sua extensão original. Isso ocorre

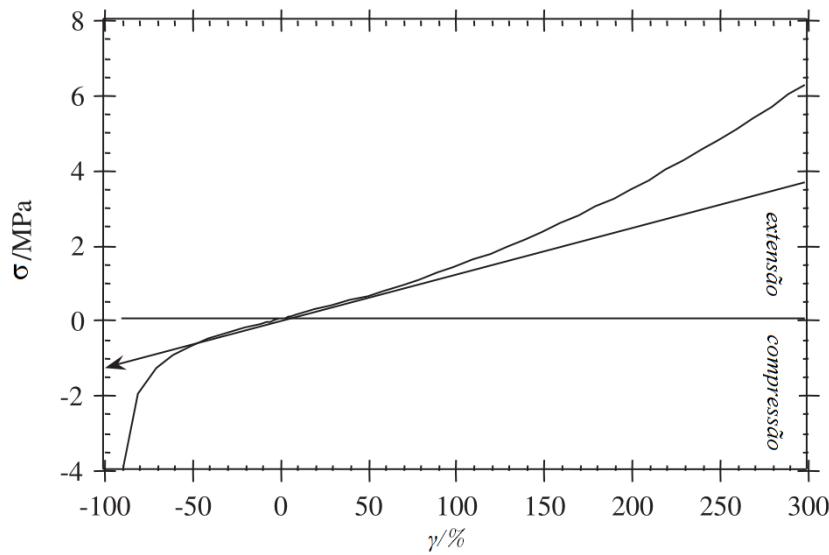


Figura 9 – Tensão por extensão de cisalhamento de uma amostra de borracha vulcanizada. A região Hookeana está entre 40% de deformação. Além disso, o comportamento da borracha desvia, e é possível que danos ocorram à estrutura. Adaptado com permissão de Goodwin e Hughes(58)

porque a Equação 2.7 se aplica somente a uma região dos possíveis valores de γ . A Figura 9 mostra o comportamento Hookeano, e não Hookeano, de uma borracha vulcanizada.

2.1.5 Fluidos não-Newtonianos

Fluidos que não obedecem à lei de Newton (Equação 2.6), portanto possuem valores de viscosidade dependentes da taxa de cisalhamento, são chamados de fluidos não-Newtonianos. Dentro dessa classificação, há vários tipos de fluido, dependendo de como η varia com $\dot{\gamma}$. Alguns dos tipos possíveis são:(57)

- Plásticos: Viscosidade inicial é muito alta ou, teoricamente, infinita, até a tensão atingir um valor específico, chamado de tensão limite ou *yield-stress*, quando o material começa a fluir. Exemplo: Metais, concreto.
- Pseudoplásticos ou *shear-thinning*: Viscosidade alta, mas finita, em baixas taxas de cisalhamento, e decai com o aumento da taxa de cisalhamento, atingindo um valor mínimo. Exemplo: soluções de micelas gigantes, tintas.
- Dilatantes ou *shear-thickening*: Viscosidade baixa a baixas taxas de cisalhamento, e aumenta com o aumento da taxa. Exemplo: Dispersões concentradas de amido em água.

Sob taxas de cisalhamento baixas, micelas gigantes, dependendo da concentração, podem estar emaranhadas. Isso dificulta a movimentação do solvente e da solução como um todo, resultado em uma viscosidade aparente alta. Quanto maior for o entrelaçamento

das micelas, maior é a viscosidade aparente. À medida que a taxa é aumentada, as micelas gigantes começam a se alinhar ao fluxo, de modo a diminuir o gradiente lateral de velocidade que cada cadeia sente. Isso facilita o fluxo e diminui a estruturação que resulta no comportamento elástico, o que acaba diminuindo a viscosidade aparente.(54)

Após um valor específico de taxa de cisalhamento, a viscosidade atinge um mínimo pois não há mais como aumentar o alinhamento das micelas. Nessa situação, a viscosidade aparente é predominantemente devido ao solvente, e a contribuição Newtoniana é predominante. A Figura 10 mostra a curva de fluxo de um material pseudoplástico.² É possível que as cadeias comecem a se estruturar, formando *shear induced structures*, aumentando a viscosidade,(66) mas isso não foi observado neste trabalho.

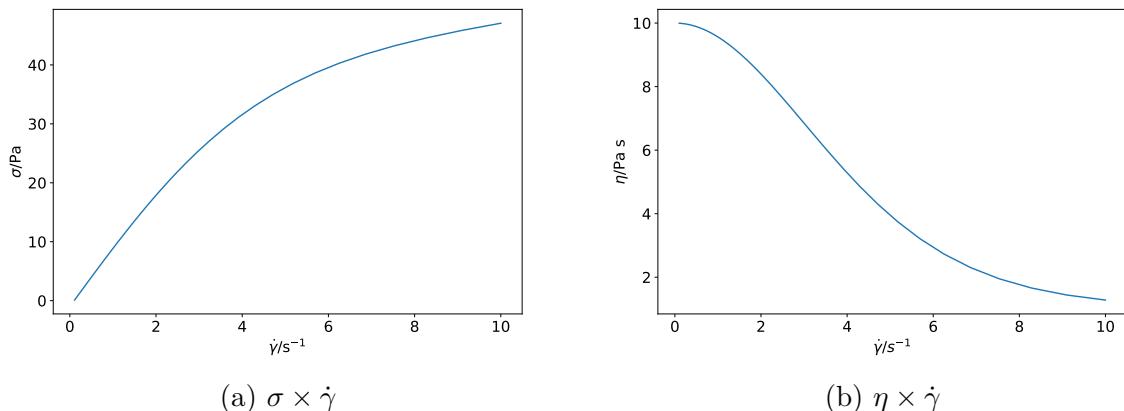


Figura 10 – Exemplos de uma curva de fluxo de um fluido pseudoplástico. (10a) Tensão aplicada em função da taxa de cisalhamento. (10b) Curva de viscosidade, obtida pela divisão de cada ponto da curva 10a pela taxa de cisalhamento, uma derivada ponto a ponto

No entanto, as curvas de fluxo são frequentemente plotadas na escala log-log. Nesse tipo de gráfico (Figura 11), é possível observar a região com viscosidade constante em baixas taxas de cisalhamento, chamada de platô Newtoniano, devido à sua constância. A viscosidade determinada nessa condição é chamada de viscosidade no repouso³ (*zero-shear viscosity*), η_0 .(57)

Para obter o valor da viscosidade no repouso, é possível tanto realizar um ajuste linear da região inicial na escala log-log, ou ajustar um modelo à curva, como o modelo de Cross, Carreau e Carreau-Yasuda.

² Parâmetros: Modelo de Carreau, $\eta_0 = 10$, $\eta_\infty = 1$, $\dot{\gamma}_b = 10$, $n = 10$.

³ Esta será a nomenclatura adotada neste trabalho. Apesar de não ser a mais precisa, seu significado se mostra evidente no contexto de que é obtida na condição $\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma})$. Alternativa: *viscosidade no primeiro platô Newtoniano*.

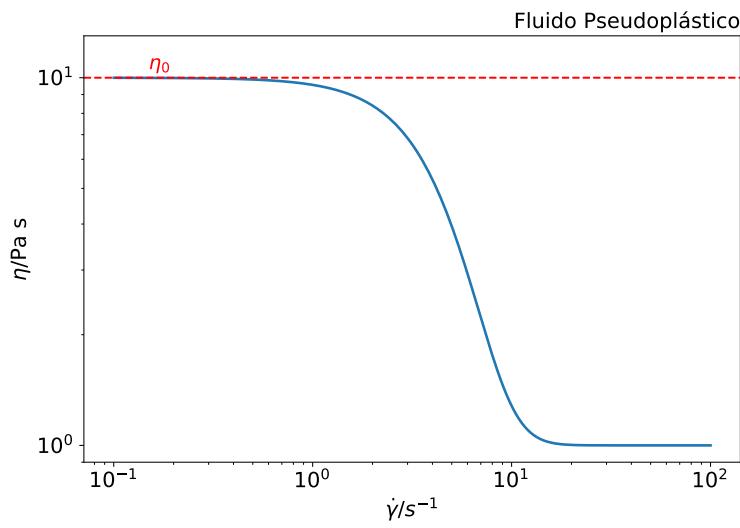


Figura 11 – Curva de fluxo de um fluido pseudoplástico na escala log-log, mostrando o valor da viscosidade no repouso, η_0 .

2.1.6 Modelagem de curvas de fluxo

Dos modelos existentes na literatura, aqui serão descritos os modelos de *Carreau-Yasuda* (2.8)(67), *Carreau* (Equação 2.9)(55) e *Cross* (Equação 2.10)(55). Além disso, é possível estimar a viscosidade no repouso por um ajuste linear da região de baixas taxas de cisalhamento. Os modelos correlacionam a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$, variável independente) à viscosidade (η , variável dependente) utilizando alguns parâmetros.

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\left[1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_b}\right)^a\right]^{\frac{(n-1)}{a}}} \quad (2.8)$$

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\left[1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_b}\right)^2\right]^{\frac{n}{2}}} \quad (2.9)$$

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_b}\right)^n} \quad (2.10)$$

O modelo linear considera somente valores de viscosidade em $\dot{\gamma}$ próximos de zero, ou seja, $\eta = \eta_0 + 0 \times \dot{\gamma}$.

A definição dos parâmetros se encontra na Tabela 1.(35):

A Figura 12 exemplifica os modelos de Carreau e Cross e como os parâmetros afetam o formato das curvas. Note que a escala dos eixos é logarítmica. Vemos que, essencialmente, ambas as curvas possuem formatos muito semelhantes, com os parâmetros

Tabela 1 – Parâmetros dos modelos de fluidos pseudoplásticos

Parâmetro	Unidade	Significado
η_0	Pa.s	Viscosidade no repouso*
η_∞	Pa.s	Viscosidade no infinito
n	–	Inclinação da região de decaimento de viscosidade, índice da pseudoplasticidade
$\dot{\gamma}_b$	s ⁻¹	$\dot{\gamma}$ de início da região de decaimento de viscosidade
a	–	curvatura

* parâmetro de maior relevância para este trabalho

escolhidos. A escolha de um modelo depende da qualidade dos dados e do desejo do experimentalista.

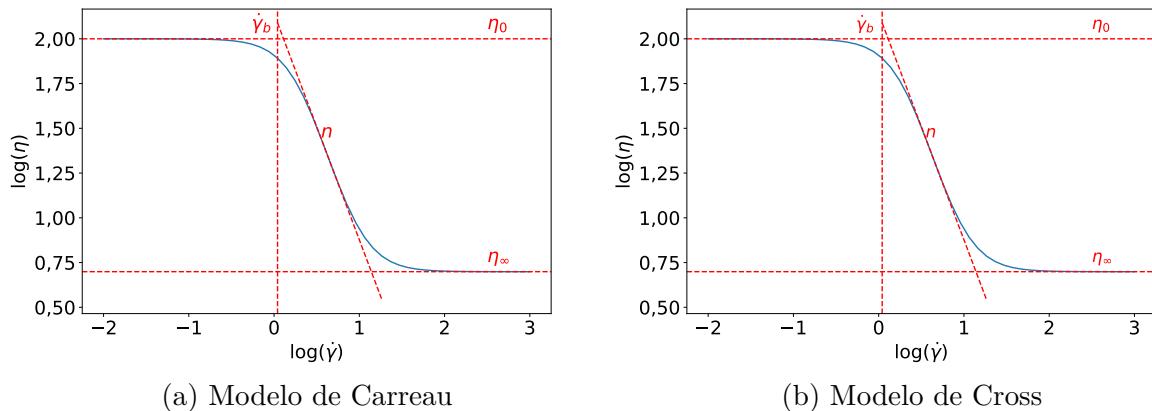


Figura 12 – Exemplos de curvas de fluxo descritas pelos modelos de Carreau e Cross.

Para este exemplo, os parâmetros de ambas as curvas são: $n = 2$, $\dot{\gamma}_b = 2 \text{ s}^{-1}$, $\eta_0 = 100 \text{ Pa.s}$, $\eta_\infty = 5 \text{ Pa.s}$

Como visto nesta seção, o cisalhamento induz a alteração na estrutura dos materiais, um aumento em σ pode resultar num aumento não proporcional de γ . Isso significa que o sistema está fora do regime linear. Outro tipo de experimento reológico, a reologia oscilatória, é tipicamente estudada no regime viscoelástico linear, e será descrita a seguir.(58)

2.2 Reologia oscilatória

2.2.1 Princípios e aquisição de dados

As análises oscilatórias podem ser utilizadas para obter informações reológicas mais completas sobre um material. Variando-se a frequência de perturbação, é possível obter o espectro mecânico do material, onde se observam as contribuições elástica e viscosa em função da frequência de perturbação mecânica.(58) As derivações nesta seção se baseiam em Vliet e Lyklema(68).

Ao material, é aplicada uma deformação γ que varia com o tempo de acordo com

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (2.11)$$

onde γ_0 é a deformação máxima e ω é a frequência de perturbação. As deformações aplicadas ao material devem ser tais que não ocorra desestruturação do mesmo, isto é, o sistema deve permanecer no regime de viscoelasticidade linear. Por exemplo, uma deformação muito grande pode causar a desestruturação permanente do material, como a quebra de ligações químicas de um polímero, o que altera irreversivelmente as suas características reológicas. Por esse motivo, é necessário modular também a tensão aplicada.

Um material elástico responde à deformação imediatamente com uma força no sentido oposto ao sentido da deformação. Já materiais viscosos respondem à deformação quando há uma mudança na direção, ou seja, a resposta desses materiais é totalmente defasada em relação à aplicação da deformação. Já materiais viscoelásticos, por terem componentes de ambos os tipos, possuem uma defasagem intermediária. O grau dessa defasagem é proporcional ao grau de comportamento elástico e viscoso. Levando isso em consideração, a tensão σ é expressa de acordo com

$$\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t - \theta) \quad (2.12)$$

onde σ_0 é a tensão máxima (determinada no experimento oscilatório de varredura de amplitude) e θ é o ângulo de defasagem.

As expressões 2.11 e 2.12 podem ser reescritas utilizando a relação de Euler, Equação 2.13, resultando nas expressões 2.14 e 2.15, onde utilizou-se um acento circunflexo para diferenciar as expressões. Essa transformação facilita a manipulação matemática.

$$e^{ix} = \cos(x) + i \sin(x) \quad (2.13)$$

$$\hat{\gamma} = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (2.14)$$

$$\hat{\sigma} = \sigma_0 e^{i(\omega t - \theta)} \quad (2.15)$$

A partir dessas relações, é possível utilizar a equação de Hooke (Equação 2.7) para encontrar o módulo elástico do material, na notação imaginária, \hat{G} ,

$$\hat{\sigma} = \hat{G} \hat{\gamma} \rightarrow \hat{G} = \frac{\hat{\sigma}}{\hat{\gamma}} \rightarrow \hat{G} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \frac{e^{i(\omega t - \theta)}}{e^{i\omega t}} \rightarrow \hat{G} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{-i\theta} \quad (2.16)$$

Utilizando-se a equação de Euler novamente, mas voltando para o domínio dos senos e cossenos, obtemos

$$\hat{G} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} (\cos(\theta) + i \sin(\theta)) \quad (2.17)$$

Nessa equação, o módulo total \hat{G} foi dividido em dois termos, um em fase à deformação $\cos(\theta)$ e outro 90° fora de fase, $\sin(\theta)$. Esses dois termos são diretamente relacionáveis às componentes elástica e viscosa de um material. Dessa maneira, é possível separar o módulo total complexo \hat{G} em dois módulos (Equação 2.18), o módulo elástico, G' (Equação 2.19), e o módulo viscoso, G'' (Equação 2.20).

$$\hat{G} = G' + iG'' \quad (2.18)$$

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\theta) \quad (2.19)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\theta) \quad (2.20)$$

Portanto, para conseguir separar os valores dos módulos G' e G'' , o reômetro necessita medir o módulo total e o ângulo de defasagem, sendo possível assim separar os componentes. Vale notar que a tangente do ângulo de defasagem é a relação G''/G' ,

$$\tan(\theta) = \frac{\sin(\theta)}{\cos(\theta)} = \frac{G''}{G'} \quad (2.21)$$

E também, é possível definir o módulo complexo G^* , um módulo do módulo,

$$|G^*(\omega)| = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (2.22)$$

Logo, $\hat{G} = |G^*|e^{i\theta}$, $G' = |G^*| \cos \theta$ e $G'' = |G^*| \sin \theta$. Além disso, é possível definir a viscosidade complexa como função dos parâmetros G' e G'' , Equação 2.23.

$$|\eta^*| = \frac{|G^*|}{\omega} \quad (2.23)$$

A viscosidade complexa possui uma correlação direta com a viscosidade dinâmica, da curva de fluxo, em valores iguais de frequência de oscilação e taxa de cisalhamento. Essa regra é conhecida como regra de Cox-Merz.(69, 70)

A Figura 13 mostra uma série de simulações das equações apresentadas. A deformação em função do tempo foi calculada para materiais com ângulos de defasagem θ diferentes. θ foi aumentado gradativamente de 0° para 90° , ou seja, o material estudado foi se tornando gradativamente mais viscoso.

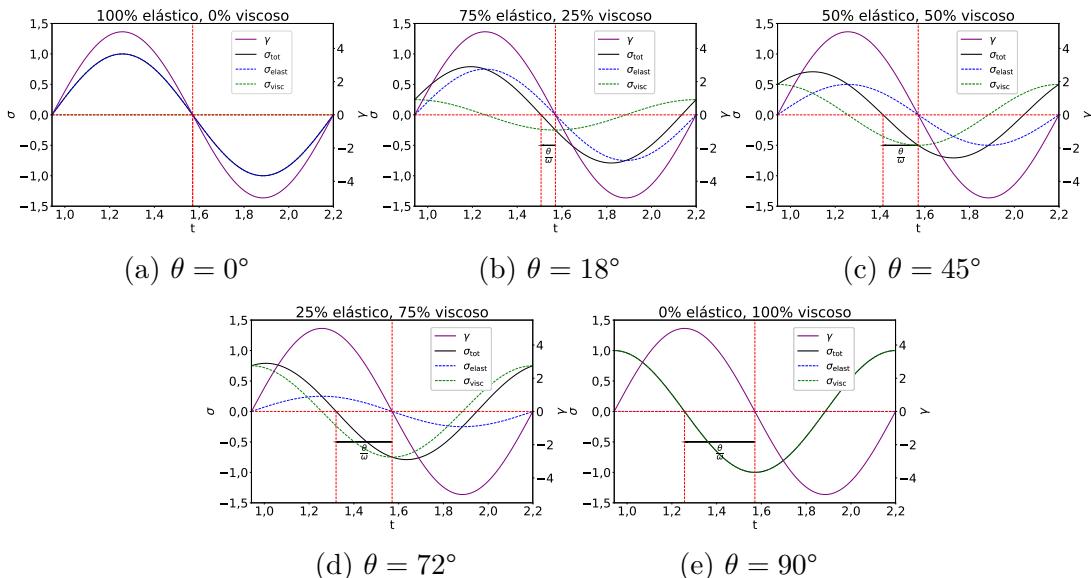


Figura 13 – Simulações do comportamento de um fluido sob cisalhamento cossenoide. As imagens mostram a deformação γ e a tensão total σ de resposta, em função do tempo. A tensão também foi decomposta em suas componentes elástica e viscosa. No título de cada gráfico está a contribuição, em porcentagem, de cada componente do material. O ângulo de defasagem está ilustrado na legenda de cada subfigura.

2.2.2 Modelo de Maxwell

O modelo de Maxwell é construído juntando-se um elemento elástico (mola) e um elemento viscoso (dissipador), ideais, em série. A Figura 14 ilustra essa construção.

É possível expressar a taxa de cisalhamento do modelo de Maxwell como a soma das taxas de cisalhamento dos elementos individuais,

$$\dot{\gamma}_{\text{total}} = \dot{\gamma}_{\text{viscoso}} + \dot{\gamma}_{\text{elástico}} \rightarrow \frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{\eta}\sigma + \frac{1}{G}\frac{d\sigma}{dt} \quad (2.24)$$

Para uma deformação constante, $\frac{d\gamma}{dt} = 0$, a Equação 2.24 se torna uma equação

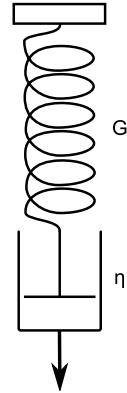


Figura 14 – Modelo de Maxwell: Mola com constante elástica G e dissipador com constante viscosa η em série

diferencial,

$$\frac{1}{\eta}\sigma + \frac{1}{G}\frac{d\sigma}{dt} = 0 \quad (2.25)$$

cuja solução é

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{G}{\eta}t\right) \quad (2.26)$$

O termo exponencial na Equação 2.26 possui unidade de tempo e é a relação entre as componentes elástica e viscosa do material. Essa relação recebe o nome de tempo de relaxação, τ_{rel}

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau_{\text{rel}}}\right) \quad (2.27)$$

O tempo de relaxação é o tempo de decaimento de σ para $1/e$ do valor inicial. É interessante notar que em tempos pequenos, relativos a τ_{rel} , o material responde com a tensão inicial total. Essa é a resposta imediata da mola. Porém, à medida que $t \rightarrow \tau_{\text{rel}}$, a tensão começa a decair exponencialmente e depois, em $t \gg \tau_{\text{rel}}$, tende a zero. Nessa situação, o dissipador difundiu toda a energia inicial aplicada.

A Equação 2.24 pode ser rearranjada utilizando o tempo de relaxação,

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{\eta}\sigma + \frac{1}{G}\frac{d\sigma}{dt} \rightarrow \sigma = -\frac{\eta}{G}\frac{d\sigma}{dt} + \eta\frac{d\gamma}{dt} = -\tau_{\text{rel}}\frac{d\sigma}{dt} + \eta\frac{d\gamma}{dt} \quad (2.28)$$

É possível substituir as expressões de tensão (2.14) e deformação (2.15) na expressão 2.28 para obter uma expressão em função do tempo, da frequência e do ângulo de

fase. Já realizando as derivações, obtemos

$$\sigma_0 e^{i(\omega t - \theta)} = -\tau_{\text{rel}} \sigma_0 i \omega e^{i(\omega t - \theta)} + \eta i \omega \gamma_0 e^{i \omega t} \quad (2.29)$$

Em comum a todos os termos é a constante $e^{i \omega t}$. Dividindo ambos os lados por essa constante, agrupando os termos com $e^{-i\theta}$ e substituindo a viscosidade por $G\tau_{\text{rel}}$, temos

$$\sigma_0 e^{-i\theta} (1 + i \omega \tau_{\text{rel}}) = i \omega G \tau_{\text{rel}} \gamma_0 \rightarrow \sigma_0 e^{-i\theta} = \frac{i \omega G \tau_{\text{rel}} \gamma_0}{(1 + i \omega \tau_{\text{rel}})} \quad (2.30)$$

O termo à esquerda da Equação 2.30 é similar à definição do módulo elástico complexo, Equação 2.16, sendo necessário somente dividir ambos os lados por γ_0 . Realizando a substituição, temos

$$\hat{G} = \frac{\sigma_0 e^{-i\theta}}{\gamma_0} = \frac{i \omega G \tau_{\text{rel}}}{(1 + i \omega \tau_{\text{rel}})} \quad (2.31)$$

Note a semelhança com a equação 2.16. Seguindo o princípio de que o módulo complexo \hat{G} pode ser dividido em uma parte imaginária e uma parte real, podemos realizar o mesmo com a Equação 2.31 multiplicando-se a fração por $\frac{(1-i\omega\tau_{\text{rel}})}{(1+i\omega\tau_{\text{rel}})}$,

$$\hat{G} = \frac{i \omega G \tau_{\text{rel}} - i^2 \omega^2 G \tau_{\text{rel}}^2}{1 - i^2 \omega^2 \tau_{\text{rel}}^2} \quad (2.32)$$

Separando as partes imaginárias das partes reais e substituindo $i^2 = -1$,

$$\hat{G} = \frac{\omega^2 G \tau_{\text{rel}}^2}{1 + \omega^2 \tau_{\text{rel}}^2} + i \frac{\omega G \tau_{\text{rel}}}{1 + \omega^2 \tau_{\text{rel}}^2} \quad (2.33)$$

Seguindo a Equação 2.18, $\hat{G} = G' + iG''$, podemos definir o módulo elástico de acordo com o modelo de Maxwell como:

$$G' = \frac{G \omega^2 \tau_{\text{rel}}^2}{1 + \omega^2 \tau_{\text{rel}}^2} \quad (2.34)$$

E o módulo viscoso, G'' , como:

$$G'' = \frac{G \omega \tau_{\text{rel}}}{1 + \omega^2 \tau_{\text{rel}}^2} \quad (2.35)$$

Quando $G' = G''$, observa-se que

$$G' = G'' \rightarrow \frac{G (\omega \tau_{\text{rel}})^2}{1 + \omega^2 \tau_{\text{rel}}^2} = \frac{G \omega \tau_{\text{rel}}}{1 + \omega^2 \tau_{\text{rel}}^2} \rightarrow \omega \tau_{\text{rel}} = 1 \rightarrow \tau_{\text{rel}} = \frac{1}{\omega} \quad (2.36)$$

Com isso, é possível obter o tempo de relaxação de um material Maxwelliano pelo ponto de cruzamento de G' e G'' . É interessante notar que a relação G''/G' , que equivale a $\tan(\theta)$ (Equação 2.21), também se relaciona com o tempo de relaxação.

$$\tan(\theta) = \frac{G''}{G'} = \frac{1}{\omega\tau_{\text{rel}}} \quad (2.37)$$

Quando $G' = G''$, $\tan \theta = 1$ (Figura 13c), e temos a mesma relação que a Equação 2.37. Lembrando que ω é a frequência de perturbação, e o inverso da frequência é o tempo de observação, podemos relacionar o número de Deborah com τ_{rel} ,

$$\frac{1}{\omega\tau_{\text{rel}}} = \frac{t_{\text{observação}}}{\tau_{\text{rel}}} = \frac{1}{D_e} \quad (2.38)$$

A reologia oscilatória geralmente é ilustrada em termos de G' e G'' em função da frequência, na escala logarítmica. A Figura 15 mostra duas curvas simuladas para um material com tempo de relaxação de $10 \text{ s}\cdot\text{rad}^{-1}$ e um módulo G de 10 Pa . Nessa figura estão mostrados como se obtêm visualmente os parâmetros G e τ_{rel} .

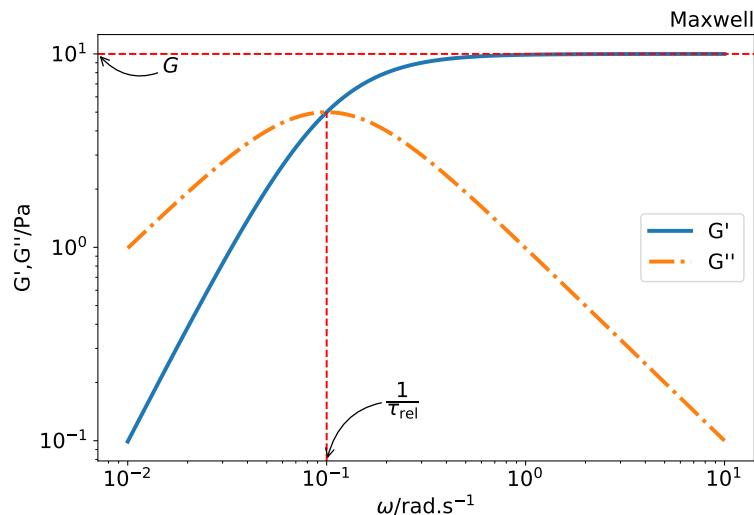


Figura 15 – Espectro mecânico de acordo com o modelo de Maxwell

Para o modelo de Maxwell, a viscosidade complexa segue a Equação 2.39, sendo que η_0 é equivalente à viscosidade no repouso (Figura 11). Não há dependência da deformação γ porque as medidas oscilatórias são obtidas no regime linear.(54)

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_0}{(1 + \omega^2\tau_{\text{rel}}^2)^{1/2}} \quad (2.39)$$

É possível também relacionar a viscosidade no repouso, η_0 , obtida nas curvas de fluxo, com os parâmetros G e τ_{rel} , obtidos na reologia oscilatória.(54)

$$\eta_0 = G\tau_{\text{rel}} \quad (2.40)$$

Para a obtenção de valores confiáveis para os parâmetros G e τ_{rel} , é necessário realizar um ajuste das curvas de G' e G'' . Porém, ambos G' e G'' são descritos pelo mesmo conjunto de parâmetros. Ao invés de se fazer dois ajustes e encontrar quatro parâmetros, é ideal realizar um ajuste das duas curvas simultaneamente. Isso pode ser feito pelo software Origin®, escolhendo uma opção de ajuste de equações, não de expressão. Além disso, é possível utilizar o Excel, com a ferramenta *Solver* para minimizar o conjunto dos resíduos de ambas as curvas. Esse foi o princípio dos ajustes neste trabalho, mas utilizando Python.

2.2.3 Modelos mais complexos

Experimentalmente, existem divergências entre o modelo de Maxwell e os espectros mecânicos dos materiais, especialmente em frequências mais altas, onde modos de movimentação Rouseanos e *breathing modes* podem afetar a reologia.(71) Para isso, existem alguns modelos que visam corrigir o modelo de Maxwell, afetando principalmente essa região.(72)

Uma possível correção é utilizar dois elementos de Maxwell em série, produzindo um modelo que tem dois tempos de relaxação e dois módulos.(42) Inclusive, é possível construir um modelo com um número arbitrário de elementos Maxwellianos.(68)

$$G' = \frac{G_1 \omega^2 \tau_{\text{rel},1}^2}{1 + \omega^2 \tau_{\text{rel},1}^2} + \frac{G_2 \omega^2 \tau_{\text{rel},2}^2}{1 + \omega^2 \tau_{\text{rel},2}^2} \quad (2.41)$$

$$G'' = \frac{G_1 \omega \tau_{\text{rel},1}}{1 + \omega^2 \tau_{\text{rel},1}^2} + \frac{G_2 \omega \tau_{\text{rel},2}}{1 + \omega^2 \tau_{\text{rel},2}^2} \quad (2.42)$$

O modelo de Oldroyd é praticamente idêntico ao modelo de Maxwell, e introduz somente um termo relativo à resistência do solvente para altas frequências de G'' (Equação 2.43). G' é inalterado.(54, 73) Essa é a extensão natural de materiais quase Maxwellianos.(19)

$$G'' = \frac{G \omega \tau_{\text{rel}}}{1 + \omega^2 \tau_{\text{rel}}^2} + \eta_\infty \times \omega \quad (2.43)$$

O modelo mais diferente do modelo de Maxwell é o modelo de Jeffreys, que possui as seguintes formas(74):

$$G'' = \frac{G\omega^2\tau_{\text{rel},1}(\tau_{\text{rel},1} - \tau_{\text{rel},2})}{1 + \omega^2\tau_{\text{rel},1}^2} \quad (2.44)$$

$$G'' = \frac{G\omega\tau_{\text{rel},1}(\omega^2\tau_{\text{rel},1}\tau_{\text{rel},2} + 1)}{1 + \omega^2\tau_{\text{rel},1}^2} \quad (2.45)$$

A Figura 16 compara os três modelos mais complexos apresentados com o modelo de Maxwell.

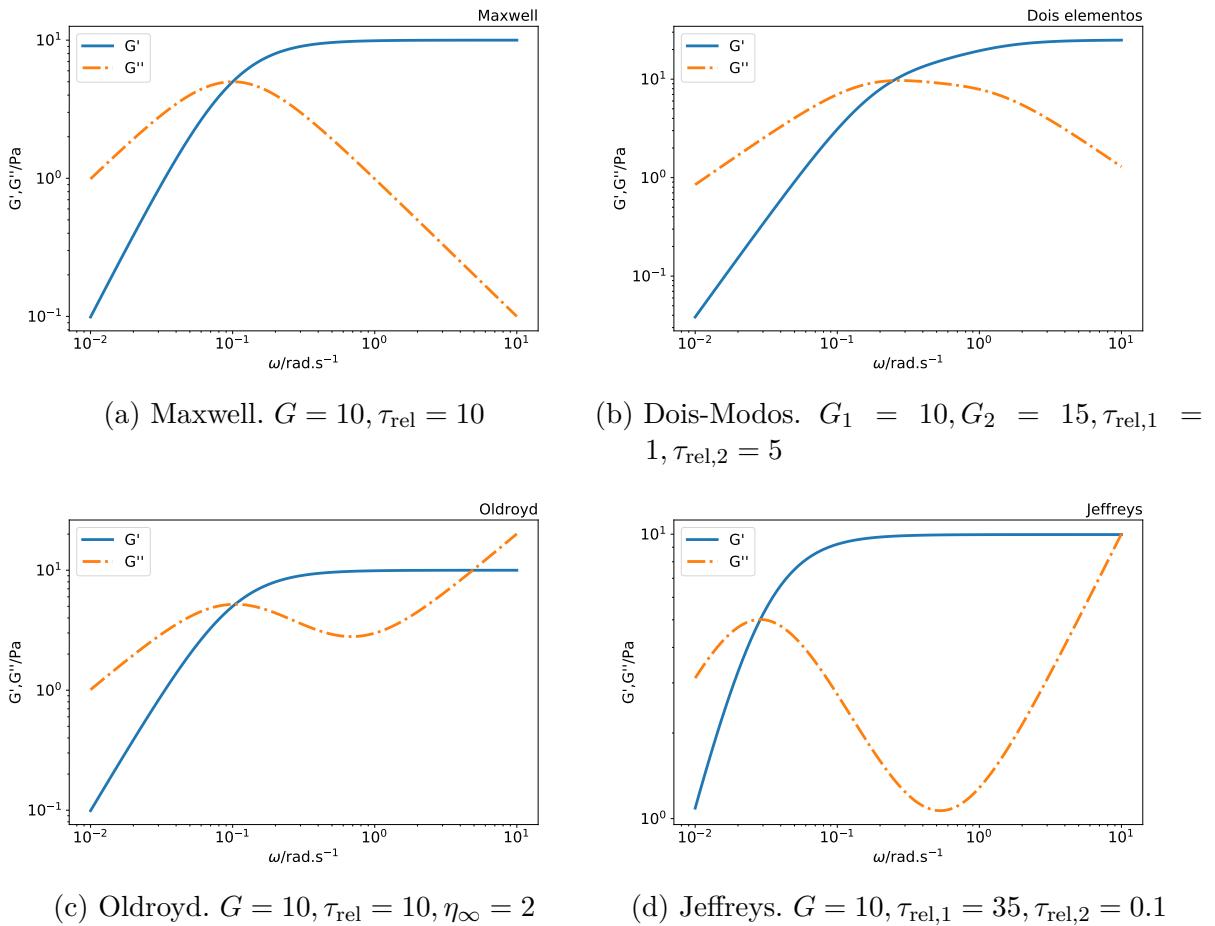


Figura 16 – Comparaçāo dos modelos de Maxwell, Dois-Modos, Oldroyd e Jeffreys. Nas legendas estão os parāmetros para a criação dos modelos. Os módulos estāo na unidade de Pa, os tempos de relaxaçāo, em $s.\text{rad}^{-1}$ e η_∞ em Pa.s

Outro modelo, recentemente proposto por García e Saraji(72), oriundo do modelo de Cates, utiliza um tempo de relaxaçāo para as micelas que é dependente da frequênciā de oscilaçāo. Nesse modelo, os módulos G' e G'' sāo praticamente idênticos aos módulos

do modelo de Maxwell, porém o tempo de relaxação é composto por um termo $\tau_{\text{rel},0}$, que multiplica uma exponencial que possui um termo empírico, β .

$$G' = \frac{G\omega^2\tau_{\text{rel}}(\omega)^2}{1 + \omega^2\tau_{\text{rel}}(\omega)^2} = \frac{G\omega^2 (\tau_{\text{rel},0}e^{-0.5\beta(\omega)})^2}{1 + \omega^2 (\tau_{\text{rel},0}e^{-0.5\beta(\omega)})^2} \quad (2.46)$$

$$G'' = \frac{G\omega\tau_{\text{rel}}(\omega)}{1 + \omega^2\tau_{\text{rel}}(\omega)^2} = \frac{G\omega\tau_{\text{rel},0}e^{-0.5\beta(\omega)}}{1 + \omega^2 (\tau_{\text{rel},0}e^{-0.5\beta(\omega)})^2} \quad (2.47)$$

sendo que β é

$$\beta = a\omega^b \quad (2.48)$$

onde a é o tempo característico da solução viscoelástica, em segundos e b é a potência da solução viscoelástica, sem dimensão.

3 Calorimetria de titulação isotérmica

3.1 Fundamentos

A calorimetria de titulação isotérmica (ITC) é uma técnica baseada num processo de titulação, onde cada alíquota de titulante resulta em uma ou mais reações químicas ou físicas que podem liberar ou absorver calor. O calor total observado é a somatória do calor de todos esses processos, sendo assim difícil desmembrar as contribuições de cada processo.(75) No calorímetro diferencial, há duas celas dentro de uma caixa adiabática; uma de referência, que contém somente água, e outra de amostra, onde ocorre a titulação em si.(76) Na técnica de compensação de potência, a cela de referência recebe uma quantidade fixa de calor através de uma resistência, e a cela de amostra recebe uma quantidade variável de calor. Isso significa que a temperatura das celas, no decorrer de uma titulação, aumenta ligeiramente, mas menos que $0,1^{\circ}\text{C}$. A Figura 17 ilustra a construção de um calorímetro.

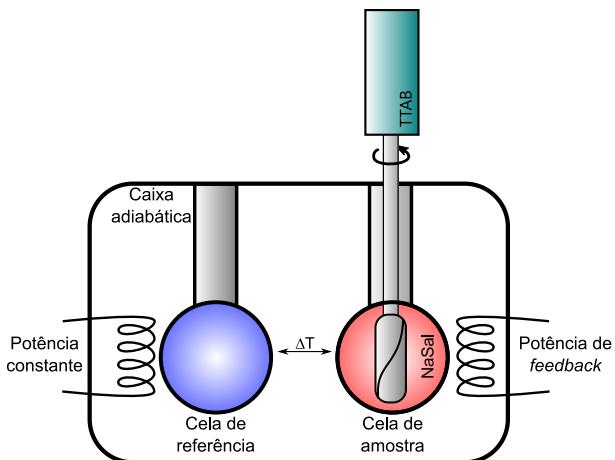


Figura 17 – Esquema da construção de um calorímetro de titulação isotérmica

Durante uma titulação, caso ocorra liberação de calor na cela de amostra, menos energia, em relação ao valor basal, precisa ser fornecida para manter a temperatura igual entre as celas. Caso o sistema absorva calor, mais potência precisa ser fornecida à cela, e vice-versa. Esse comportamento se expressa em picos acima ou abaixo da linha de base. A integração de cada pico no tempo fornece valores de energia que, quando divididos pelo número de mols injetados, obtemos valores de $\Delta H^{\circ}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Um diagrama da entalpia pela concentração de titulante é chamada de entalpograma, ou termograma.(76) A Figura 18 mostra um exemplo de um experimento de titulação de C_{14}TAB em água.

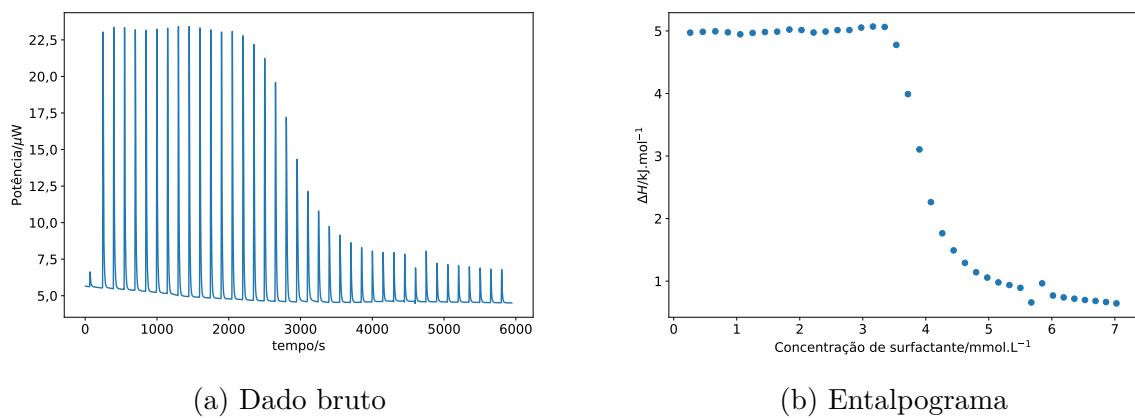


Figura 18 – Titulação de C₁₄TAB 42 mmol.L⁻¹ em água, mostrando o calor absorvido pela célula durante a titulação (18a). A primeira injeção é descartada para garantir que as injeções subsequentes possuam um volume correto de injeção, neste tipo de equipamento. A integração dos picos em relação à linha base, dividindo-se pela concentração de surfactante injetado, resulta no entalpograma (18b)

3.2 Calorimetria de micelização

A partir de um conjunto de dados como os da Figura 18, é possível calcular a concentração micelar crítica (CMC) e a entalpia de micelização, $\Delta H_{\text{mic}}^\circ$. A CMC é dada pelo ponto onde a primeira derivada do entalpograma é máxima (ou mínima)(76), ou onde a segunda derivada é igual a zero.(40) A $\Delta H_{\text{mic}}^\circ$ é determinada realizando-se dois ajustes lineares das regiões iniciais e finais do entalpograma.(77, 75) A diferença de entalpia dos pontos de intersecção desses ajustes com uma reta horizontal na CMC fornece o $\Delta H_{\text{mic}}^\circ$ sem correção. A Figura 19 mostra esse método.

Para corrigir a entalpia de micelização observada para obter a entalpia de micelização correta, utiliza-se a Equação 3.1.(75)

$$\Delta H_{\text{mic}}^{\circ} = \Delta H_{\text{obs}}^{\circ} \times \frac{c_{\text{seringa}}}{c_{\text{seringa-CMC}}} \quad (3.1)$$

onde c_{seringa} é a concentração de surfactante na seringa.

Pela CMC é possível obter a energia livre de micelização a partir da Equação 3.2, oriunda do modelo de ação das massas(75) dependendo do tipo de surfactante e do meio.

$$\Delta G_{\text{mic}}^{\circ} \begin{cases} = RT \ln(\chi_{\text{cmc}}) & \text{Surfactante não iônico} \\ = (2 - \alpha)RT \ln(\chi_{\text{cmc}}) & \text{Surfactante iônico} \end{cases} \quad (3.2)$$

onde α é o grau de ionização das micelas e χ_{cmc} é a concentração micelar crítica em fração

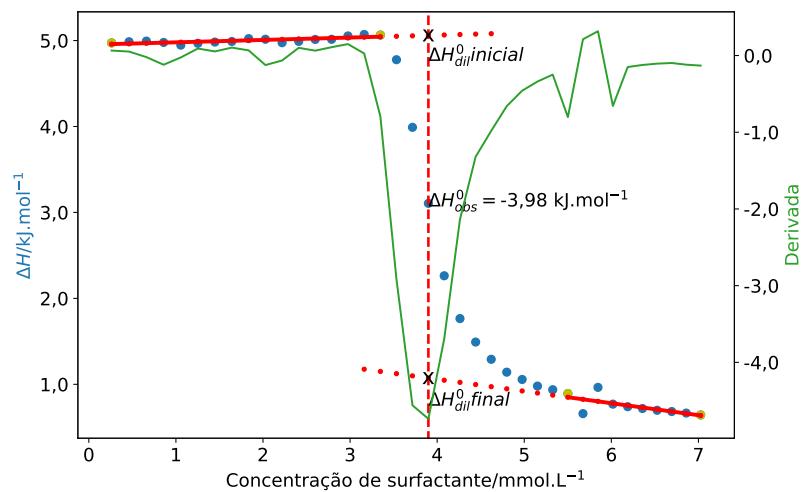


Figura 19 – Método para extração da concentração micelar crítica (CMC) e a entalpia de micelização observada $\Delta H_{\text{obs}}^{\circ}$. A curva em verde é a derivada do entalpograma. Os pontos amarelos limitam as regiões onde são feitos ajustes lineares.

molar. O cálculo para surfactantes iônicos assume que o solvente é água e/ou a força iônica seja baixa. Não considerar os contraíons geralmente leva a erros significativos.(76)

Com a entalpia e energia livre de micelização, é possível encontrar a entropia de micelização pela equação de Gibbs (Equação 3.3).

$$T\Delta S_{\text{mic}}^{\circ} = \Delta H_{\text{mic}}^{\circ} - \Delta G_{\text{mic}}^{\circ} \quad (3.3)$$

Outra maneira de se obter esses parâmetros é pelo ajuste de um modelo, como mostrado em Šarac et al.(44).

Geralmente, em artigos sobre calorimetria, são calculados esses parâmetros termodinâmicos, além da variação de capacidade calorífica ΔC_p . Com essas informações, se discute a contribuição hidrofóbica(44, 78), o efeito de um sal/aditivo(40, 79, 16), a espontaneidade de agregação(16), e inclusive, cinética de processos.(78, 80)

4 SAXS

4.1 Fundamentos

A radiação eletromagnética é composta com um campo magnético e um campo elétrico oscilantes. Quando um feixe eletromagnético incide sobre uma amostra fina, o campo elétrico variante irá interagir com os elétrons dos átomos dentro da região iluminada. Dependendo da frequência (ω), pode ocorrer o fenômeno da absorção perto do limite de Lorentz, $\omega \approx \omega_0$, de interesse em experimentos espectroscópicos, ou pode ocorrer uma polarização dos átomos que varia com a frequência da radiação quando $\omega \ll \omega_0$ ou $\omega \gg \omega_0$. Os dipolos emitem radiação pois toda carga elétrica oscilante emite um campo elétrico, com amplitude proporcional à aceleração. Quando a orientação dos centros espalhadores, no corpo como um todo, é aleatória, o campo elétrico emitido também é aleatório. Isso é chamado de espalhamento. Essas ondas espalhadas interagem construtiva- e destrutivamente, originando padrões de espalhamento dependendo da localização dos centros espalhadores.(81)

Raios-X possuem comprimentos de onda tão pequenos que se encontram no limite de Thomson, onde $\omega \gg \omega_0$. No campo da matéria mole, a energia dos fótons é tão alta que todos os elétrons dos átomos, até suas camadas mais internas, oscilam junto com a radiação. Isso não acontece com o espalhamento de luz, onde a oscilação ocorre somente com os elétrons das camadas mais externas, dependendo da polarizabilidade dos átomos, que é proporcional ao índice de refração do material (Equação 6.16).(81)

As ondas emitidas, quando comparadas com o feixe incidente, são coerentes, isto é, possuem somente uma diferença de fase φ fixa entre a radiação incidente e espalhada. Além disso, possuem o mesmo comprimento de onda da radiação incidente, então o espalhamento é completamente elástico. Dessa maneira, os vetores incidentes \mathbf{k}_i e espalhados \mathbf{k}_s possuem a mesma amplitude, igual ao número de onda k (Equação 4.1), com o índice de refração próximo à unidade,

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (4.1)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação.(81)

A única diferença entre os feixes espalhados é a fase φ da radiação, devido ao caminho diferente que cada feixe precisa fazer. A diferença de fase de um comprimento de onda é 2π . Essa fase está relacionada com a interferência dos feixes e, para obtê-la, é

necessário subtrair os vetores incidente e espalhado, que passam por um ponto P , cuja posição é dada pelo vetor \mathbf{r} , multiplicados pelo número de onda k ,

$$\varphi = - \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \mathbf{r} \cdot (\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i) \quad (4.2)$$

O sinal negativo na Equação 4.2 é devido à inversão da ordem de subtração dos vetores \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_s .(81) Assim, podemos introduzir o vetor de espalhamento \mathbf{q} , também conhecido como vetor de transferência de momento,(81)

$$\mathbf{q} = \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \cdot (\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i) \quad (4.3)$$

Logo, a defasagem pode ser relacionada com a posição dos centros espalhadores e o vetor de espalhamento(81)

$$\varphi = -\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \quad (4.4)$$

Uma consequência do produto escalar da Equação 4.4 é que somente a componente de \mathbf{r} na direção de \mathbf{q} é relevante para a fase φ . Isso implica que todos os pontos num plano perpendicular a \mathbf{q} possuirão a mesma fase. Isso dá origem à ideia de que o espalhamento ocorre como uma reflexão da radiação por um conjunto de planos, comumente utilizado em cristalografia.(81)

A amplitude do vetor de espalhamento é dado pela Equação 4.5, onde θ é o ângulo de espalhamento, entre os vetores \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_s . A Figura 20 ilustra os vetores incidente e espalhado, assim como o cálculo do vetor.(81)

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (4.5)$$

Para pequenos valores de $\theta/2$, $\sin(\theta/2) \approx \theta/2$, então a magnitude do vetor de espalhamento \mathbf{q} (que será chamado de q de agora em diante) é proporcional ao ângulo de espalhamento (em radianos).(81) A unidade do vetor de espalhamento é tipicamente nm^{-1} , mas outra unidade comum é \AA^{-1} , dependendo do comprimento de onda utilizado. Uma grande utilidade de se utilizar o vetor de onda é que o espalhamento se torna independente da fonte de radiação, pois o comprimento de onda já é levado em consideração. Além disso, o inverso de q informa o tamanho dos objetos que geralmente são observados em SAXS. Faixas comuns são de $0,006$ a $6 nm^{-1}$, o que resulta em estruturas da faixa de $1\mu m$ a $1 nm$.(82)

Para se determinar o padrão obtido na Figura 20, é necessário obter a intensidade de espalhamento em cada ponto. Isso necessita, primeiramente, a soma de todas as ondas

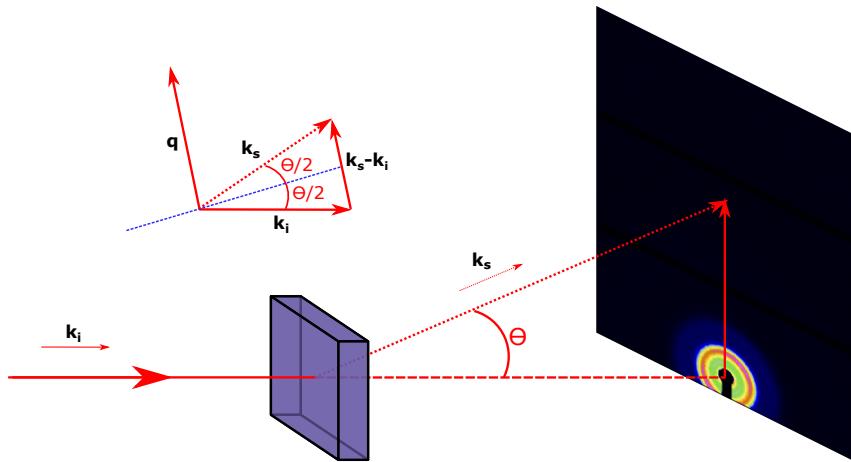


Figura 20 – Diagrama mostrando o feixe incidente de raios-X sendo espalhado por um material, resultando num vetor espalhado. O vetor de espalhamento, \mathbf{q} é paralelo à subtração vetorial dos vetores \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_s , paralelos à direção dos feixes incidente e espalhado. Os feixes, após interagirem, atingem o detector, e a imagem resultante é composta pela contagem de fótons em cada pixel. O ponto escuro é resultante do bloqueio da radiação não espalhada pelo *beam-stop*. Imagem inspirada em Narayanan(82)

espalhadas em cada uma das posições. A função de onda genérica para uma das ondas espalhadas é dada por(83)

$$\psi(\mathbf{q}) = \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (4.6)$$

A somatória das funções de onda, Equação 4.7, resulta na amplitude de espalhamento. (83) O termo b_j é o comprimento de espalhamento de cada ponto. Para elétrons, seu comprimento de espalhamento é o raio do elétron, $r_e = 0.2817 \times 10^{-12}$ cm.

$$A(\mathbf{q}) = \sum_j b_j \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (4.7)$$

Porém, a resolução de raios-X geralmente não permite a observação dos elétrons individuais, então a somatória dos comprimentos de espalhamento de todos os elétrons no átomo, dividido pelo seu volume, resulta na densidade de comprimento de espalhamento ρ (Equação 4.8). Esse termo também é conhecido como SLD, do inglês *scattering length density*.(83)

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \frac{b_j}{v} \quad (4.8)$$

Se a densidade for uniforme, podemos encontrar a densidade a partir da fórmula estrutural do material, (82)

$$\rho = \frac{n_e d_M N_a}{M_w} r_e \quad (4.9)$$

onde n_e é o número de elétrons do material, d_M é sua densidade (água é 1000 kg/m^3), N_a é o número de Avogadro, M_w é a massa molar do material e r_e é o raio do elétron.

Assim, a Equação 4.7 passa de uma somatória para uma integral, Equação 4.10, (82)

$$A(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.10)$$

A intensidade de espalhamento, detectada pelo equipamento, é obtida pela média pelo tempo de todas as posições e conformações possíveis das partículas, ao quadrado (multiplicando-se pelo complexo conjugado). (84) É necessário utilizar constantes para normalizar essa intensidade, como o número n de partículas espalhadoras e o volume V das partículas. Além disso, como as partículas estão num meio, como um solvente, é necessário considerar a densidade eletrônica do solvente, e por isso utiliza-se $\Delta\rho^2$, a diferença entre a densidade do solvente e do meio, também conhecido como contraste. Todas essas considerações resultam em (83)

$$I(q) = n\Delta\rho^2 V^2 |A(q)|^2 \quad (4.11)$$

Mais informações sobre o cálculo de figuras de espalhamento podem ser encontrados em Alves, Pedersen e Oliveira (13).

Sistemas com alto contraste, por exemplo, partículas de ouro em água, espalham bastante raios-X, resultando em sinais de boa qualidade. Porém sistemas de baixo contraste, como a maior parte de sistemas de matéria mole, incluindo o sistema C₁₄TAB + NaSal, utilizado neste trabalho, não resultam em uma boa resolução sinal/ruído. Tipicamente, o contraste das cabeças é positivo em relação à água, mas o contraste das cadeias é negativo, o que resulta num contraste total baixo. Logo, é interessante calcular o contraste, o que pode ser feito por programas como o SASfit.¹ Algumas vezes é possível melhorar o contraste adicionando-se sacarose ou glicerina ao solvente ao meio, porém isso só é válido para experimentos de SAXS, não de espalhamento de luz, onde a igualdade do índice de refração efetivamente faria os agregados serem invisíveis.

¹ Disponível em: <<https://github.com/SASfit/SASfit>>

4.2 Modelagem e o problema inverso do espalhamento

O objetivo de análises de SAXS é obter informações estruturais das partículas presentes no meio. Esse é chamado o problema inverso do espalhamento, em contraste com o problema direto, onde estruturas são propostas e o padrão de espalhamento das mesmas é calculado. Para resolver o problema inverso, é necessário primeiramente obter os modelos necessários, um processo matematicamente bastante complexo, e depois ajustá-los às curvas obtidas, variando-se os parâmetros de ajuste pelo método dos mínimos quadrados.(81) A etapa de ajuste também possui seu grau de dificuldade, necessitando frequentemente de técnicas complementares para a escolha de um modelo e para fornecer chutes iniciais para os parâmetros.

4.2.1 Partículas esféricas homogêneas em solução

Quando se considera o espalhamento de um único objeto não centro-simétrico, é necessário considerar a orientação do vetor de espalhamento q para obter o padrão de espalhamento. Além disso, em solução, esses objetos estão possivelmente orientados aleatoriamente, sendo necessário realizar uma integração sobre todas as orientações possíveis. Porém, objetos centro-simétricos, como esferas de raio R , não necessitam disso. A amplitude de espalhamento de uma esfera pode ser calculada por (82, 83)

$$A(q) = \frac{4\pi\Delta\rho}{q} \int_0^R \frac{\sin(qr)}{r} r dr \quad (4.12)$$

Realizando uma integração parcial, obtemos(83)

$$A(q) = \Delta\rho \frac{4\pi R^3}{3} \left[\frac{3(\sin(qR) - (qR)\cos(qR))}{(qR)^3} \right] \quad (4.13)$$

Essa equação, normalizada, será utilizada na descrição do modelo de micelas gigantes (Equação A.20).

Como a intensidade de luz espalhada é o quadrado da amplitude, (82)

$$I(q) = |A(q)|^2 = (\Delta\rho)^2 V_{\text{esfera}}^2 P = (\Delta\rho)^2 V^2 \left[\frac{3(\sin(qR) - (qR)\cos(qR))}{(qR)^3} \right]^2 \quad (4.14)$$

O termo à direita da Equação 4.14 é chamado de fator forma P . Esse fator forma possui vários mínimos em valores de qR em 4,493, 7,725, etc, como mostra a Figura 21. Gerar essa figura é fácil, como mostra a listagem 1. A partir desses mínimos é possível obter o raio da partícula, apesar de que isso só é válido para partículas monodispersas, totalmente esféricas, homogêneas e em uma solução diluída. (83, 82)

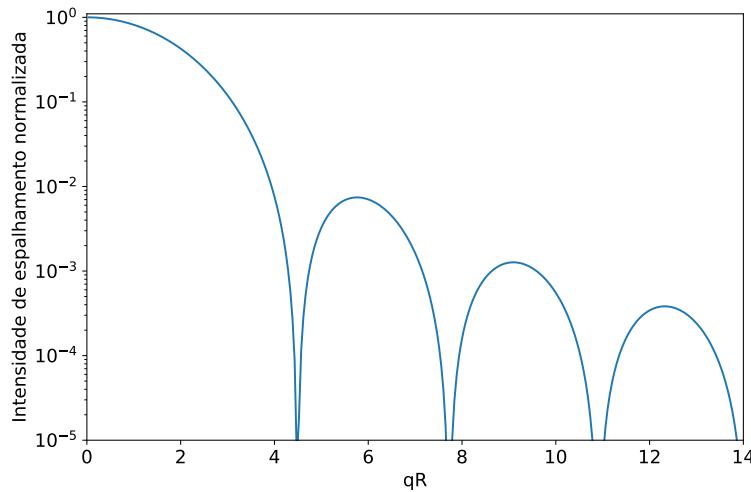


Figura 21 – Espalhamento de uma esfera monodispersa. Os mínimos estão relacionados com o raio da esfera. O código para fazer este gráfico se encontra na listagem 1.

```

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

def I_esfera (q, R):
    qR = q * R
    return ( 3 * ( np.sin(qR) - qR * np.cos(qR) ) / (qR ** 3) ) ** 2

q = np.linspace(6E-3, 2, num=300)
R = 7
Int = I_esfera(q, R)
fig, ax = plt.subplots(1, 1, figsize=(9,6))

ax.plot(q * R, Int/Int.max())
ax.setyscale('log', ylabel = 'Intensidade de espalhamento normalizada',
             xlabel='qR', ylim=(1E-5, 1.1), xlim=(0, 14))

```

Código 1 – Código utilizado para a criação da Figura 21

Esse é o exemplo mais simples para a derivação da amplitude de espalhamento de um objeto. Quanto maior for a complexidade dos objetos modelados, e mais concentrada for a solução, mais difícil fica a derivação dos modelos, exigindo considerável experiência e conhecimento matemático. Pedersen(85) mostra uma lista de modelos para vários formatos de partículas. Durante a execução deste trabalho, o Prof. Jan Skov Pedersen, da Universidade de Århus, Dinamarca, adaptou modelos descritos na literatura para descrever sistemas alongados em solução, como polímeros e micelas gigantes. Uma descrição matemática superficial do modelo desenvolvido se encontra no Apêndice A, e uma adaptação desse modelo na linguagem Python se encontra no Apêndice B.

4.2.2 Fator estrutura, concentrações altas

Quando a translação e orientação de uma partícula em solução começa a depender das outras, uma contribuição do espalhamento dessas correlações começa a se tornar visível. Esse fator adicional, chamado de fator estrutura, $S(q)$, deve ser multiplicado ao $P(q)$ para se obter o valor da intensidade correta (Equação 4.15). Em soluções diluídas, a contribuição do fator estrutura se cancela devido à posição e à orientação aleatória das partículas, então $S(q) \approx 1$.(82)

$$I(q) = n\Delta\rho^2V^2P(q)S(q) \quad (4.15)$$

Como as distâncias entre partículas são tipicamente maiores do que as distâncias dentro das partículas, as contribuições do fator estrutura geralmente aparecem com maior intensidade em valores de q baixos.(81)

Existem vários modelos possíveis para o fator $S(q)$, que dependem de uma função que descreve a probabilidade de se encontrar uma partícula a uma distância r de outra. Dentro dessa função, existe um potencial que pode descrever, por exemplo, se há atração ou repulsão eletrostática entre as partículas. Por exemplo, o modelo das esferas rígidas sem carga, o mais simples, possui o seguinte potencial (81)

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < (R_a + R_b) \\ 0 & r > (R_a + R_b) \end{cases} \quad (4.16)$$

onde R_a e R_b são os raios de duas partículas que estão interagindo.

A presença de fatores estrutura adicionam alguns parâmetros fortemente não lineares ao ajuste e aumentam grandemente a complexidade dos mesmos, tornando a determinação do fator forma e estrutura simultaneamente uma tarefa bastante difícil. Além disso, quando há polidispersidade nos sistemas, não se torna possível a completa separação dos termos $P(q)$ e $S(q)$ (como é o caso das micelas gigantes do Apêndice A) e é necessário utilizar um fator estrutura efetivo, $S_m(q)$.(82)

4.2.3 Indexação de picos

Outro exemplo de estruturação é o que ocorre quando existem cristais líquidos em solução. Neste trabalho, observou-se fases lamelares, então receberão o foco do texto. Geralmente, os picos oriundos do fator estrutura se superpõem ao fator forma, tornando-se bastante evidentes. Esses picos são consequência da ordenação equidistante das bicamadas, e a posição dos picos está relacionada à distância média das lamelas.(81) Outras mesofases também resultam em fatores estrutura, mas com a posição relativa dos picos em valores diferentes, o que permite a identificação da fase a partir de SAXS.(82) A Figura 22 mostra

o padrão de espalhamento de uma amostra lamelar, obtido neste trabalho. Essa figura é resultado da integração azimutal da imagem da Figura 20.

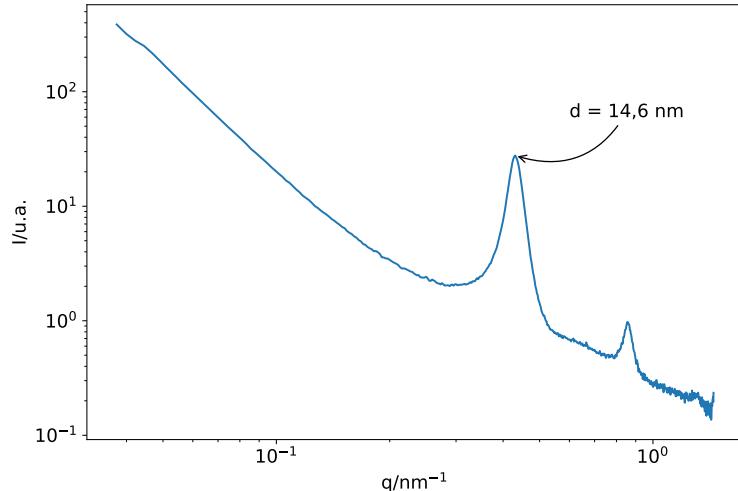


Figura 22 – Curva de espalhamento resultante da integração em ϕ do padrão de espalhamento obtido na Figura 20. Os picos obtidos nessa figura são resultado da difração de raios-X devido à presença de uma estrutura lamelar em solução.

Com o valor de q do primeiro pico, é possível determinar o parâmetro de rede (*lattice parameter*) da mesofase.(86) Para estruturas lamelares, que são de maior relevância para este trabalho, temos que o espaçamento dos picos é de $1 : 2 : 3 : 4 \dots$ (82) O parâmetro de rede, d , é dado pela Equação 4.17, e seu significado está ilustrado na Figura 23. É interessante notar a semelhança desse método de identificação com a determinação do raio de esferas pelos mínimos da Figura 21. Os picos observados também são chamados de picos de Bragg, mostrando a íntima relação com a área de difração de raios-X, e a modelagem desse tipo de curva de espalhamento utiliza os índices de Miller dos objetos.(82)

$$q = \frac{2\pi}{d} \quad (4.17)$$

A partir da distância interlamelar, é possível calcular a espessura lamelar (d_{HC}) caso a fração volumétrica de surfactante (ϕ_s) e solvente (ϕ_w) também sejam conhecidos. Nesse caso, seria necessário somente relacionar as proporções das regiões com o total, a distância interlamelar. Esse é o princípio do método descrito em Ferreira e Loh(87). A fração volumétrica de surfactante pode ser obtida pela Equação 4.18, cujos parâmetros estão explicados na Tabela 2.

$$\phi_s = \frac{V_{\text{HC}} \left(\frac{w_s}{M_s} \right)}{(V_{\text{HC}} + V_P) \frac{w_s}{M_s} + V_w \frac{w_w}{M_w}} \quad (4.18)$$

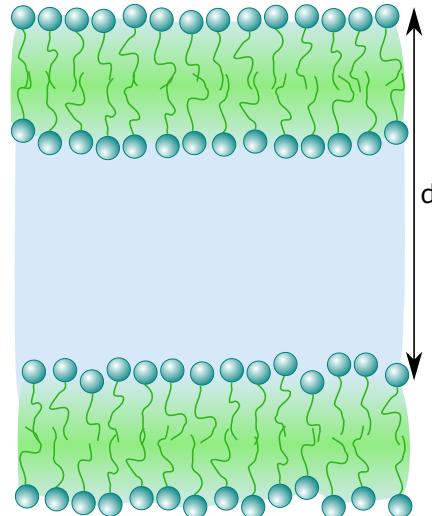


Figura 23 – Distância interlamelar

Tabela 2 – Descrições das variáveis da Equação 4.18

Variável	Descrição
ϕ_s	Fração volumétrica de surfactante
V_{HC}	Volume molar parcial da cadeia alquílica do surfactante
V_P	Volume molar parcial da cabeça do surfactante
w_s	Fração mássica de surfactante
M_s	Massa molar do surfactante
V_w	Volume molar parcial de água
w_w	Fração mássica de água
M_w	Massa molar da água

Sabendo então a fração volumétrica de surfactante, podemos obter a espessura da lamela a partir da distância total pela simples relação (87)

$$d_{HC} = \phi_s d \quad (4.19)$$

Em suma, o espalhamento de raios-X em baixos ângulos é uma técnica que permite a obtenção de parâmetros estruturais médios microscópicos do sistema, desde que se conheça quais são as estruturas mais prováveis presentes na amostra. Isso é feito através do ajuste de modelos desenvolvidos pela descrição matemática das estruturas, pelo método dos mínimos quadrados, ou também pela indexação de picos.

5 Fluorescência

5.1 Diagrama de Jablonski

O fenômeno de fluorescência é uma subdivisão do fenômeno luminescência, posição que compartilha com a fosforescência. A diferença entre os dois fenômenos está no mecanismo de transição eletrônica, que também altera os tempos de vida dos dois fenômenos. De forma geral, os tempos de vida de fluorescência são da ordem de $10^{-8}s$, já a fosforescência os tempos de vida variam de milissegundos a segundos.(88) Neste trabalho, somente o fenômeno da fluorescência é de importância.

Uma maneira de se visualizar os fenômenos de luminescência é através do diagrama de Jablonski. Nesse tipo de diagrama, o eixo y representa energia, e as várias linhas representam níveis energéticos.(88) A Figura 24 mostra um diagrama de Jablonski onde os fenômenos de absorção, fluorescência e fosforescência estão ilustrados. Os níveis S representam os estados singlet, e seu subíndice representa o nível eletrônico, sendo 0 o fundamental. Os níveis vibracionais são marcados de 0 a 4 nesse diagrama, com o estado fundamental marcado com uma linha mais grossa e os outros, com uma linha mais fina. As linhas pontilhadas representam processos não-radiativos e as linhas cheias representam processos radiativos. As cores das linhas são proporcionais aos comprimentos de onda envolvidos, mas não descrevem as cores reais. O nível triplexo é representado como T_1 .

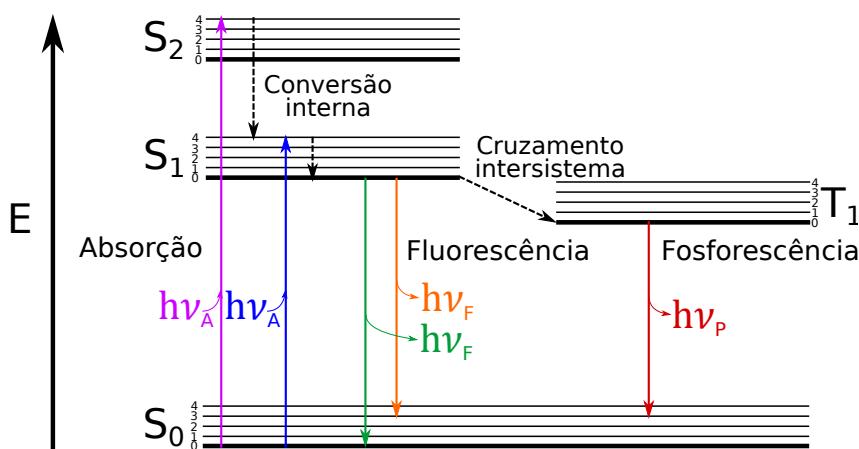


Figura 24 – Diagrama de Jablonski. As linhas horizontais indicam níveis energéticos, com níveis mais altos para cima. As setas indicam transições radiativas e as setas tracejadas indicam transições não radiativas. As cores das setas são proporcionais à energia de cada transição. Por simplicidade, não estão representados os fenômenos de extinção, transferência de energia e interação com o solvente. Adaptado com permissão de Lakowicz(88)

5.2 Origem do fenômeno de fluorescência

Quando uma molécula absorve radiação no comprimento de onda adequado, um de seus elétrons passa para um nível eletrônico maior, e geralmente para um nível vibracional maior também. Porém, a temperatura ambiente geralmente não é suficiente para manter a molécula vibronicamente excitada, então ela relaxa rapidamente (10^{-12} s ou menos) para os níveis vibracionais de menor energia do estado eletrônico excitado, um processo chamado de conversão interna. Essa conversão pode ocorrer de estados eletrônicos mais elevados também. Como essa escala de tempo é muito menor do que a de fluorescência (10^{-8} s), as moléculas excitadas relaxam completamente sua energia vibracional, atingindo um estado eletrônico excitado termicamente equilibrado.(88)

Após esse equilíbrio térmico, um elétron pode decair para o nível eletrônico fundamental, tanto para níveis vibracionais elevados ou fundamentais, emitindo um fóton de energia igual à transição. Há uma diferença das energias de absorção e de emissão devido à conversão interna e à tendência de ocorrer transições para níveis vibracionais elevados. Essa diferença de energia resulta num deslocamento no comprimento de onda dos espectros de absorção e emissão, chamado de deslocamento de Stokes.(88)

O fenômeno de conversão interna também implica que o espectro de emissão geralmente é independente do comprimento de onda do fóton incidido, pois o espectro de emissão ocorre sempre do estado vibracional fundamental do estado eletrônico excitado. Essa regra é conhecida como lei de Kasha.(88)

As transições eletrônicas ocorrem numa faixa de tempo muito rápida, de cerca de 10^{-15} s. Esse tempo é muito rápido para que tenha ocorrido mudanças nas posições dos núcleos. Isso é conhecido como o princípio de Frank-Condon. Uma das consequências desse princípio é que a probabilidade de uma transição $S_1 \rightarrow S_0$ é igual à probabilidade de uma transição $S_0 \rightarrow S_1$, o que resulta em espectros de emissão e absorção espelhados. Quando o espelhamento não é observado, é possível que o espectro de absorção possua uma absorção para um segundo estado excitado S_2 , onde o elétron relaxa rapidamente. Logo, observa-se somente as transições espelhadas entre os estados S_1 e S_0 .

As transições para os estados excitados ocorrem sem alteração do spin do elétron. Porém, caso o elétron troque de spin, no fenômeno chamado de cruzamento intersistema, o novo estado, um triplete, não possui uma transição permitida para o estado singuleto fundamental. Isso faz com que as escalas de tempo para a transição sejam muito maiores do que a fluorescência, onde a transição é permitida.

5.3 Rendimento quântico e tempo de vida

O rendimento quântico é a eficiência de emissão relativo ao número de fótons absorvidos. Quanto mais próximo de 1 for o rendimento quântico, mais intensa é a fluorescência. O tempo de vida é o tempo em que o fluoróforo permanece em seu estado excitado. Quanto maior for o tempo de vida, mais interações podem ocorrer com moléculas ao redor do fluoróforo, e mais informações podem ser obtidas. (88)

A fluorescência é dependente da polaridade do solvente. Isso ocorre porque, geralmente, o fluoróforo eletronicamente excitado possui um dipolo maior do que no estado fundamental. Isso faz com que as moléculas do solvente ao redor do fluoróforo se rearranjam ao redor dele, diminuindo a energia do sistema, aumentando o deslocamento de Stokes. O rearranjo de uma molécula de solvente ocorre na ordem de 40 ps ou menos, e o rearranjo total ocorre em cerca de 10^{-10} s. Dependendo da polaridade do solvente, os efeitos do rearranjo podem ser maiores ou menores, resultando em deslocamentos de Stokes diferentes e espectros de emissão de fluorescência deslocados.(88)

Na área de fluorescência existem dois métodos experimentais, a fluorescência estacionária e a fluorescência resolvida no tempo. Na fluorescência estacionária, a amostra é iluminada e observada constantemente. Como os fenômenos de fluorescência são muito rápidos, efetivamente observa-se uma média dos fenômenos que ocorreram durante a observação. Utilizando equipamentos bastante sofisticados, é possível emitir pulsos de radiação curtos e observar o decaimento da fluorescência com o tempo, em escalas de ns. Isso é conhecido como fluorescência resolvida no tempo. Neste trabalho, foi utilizado somente fluorescência estacionária e, de certo modo, uma combinação das duas técnicas, onde observou-se a variação da intensidade de fluorescência em escalas de ms a minutos.(88)

5.4 Extinção

Há fenômenos que conseguem impedir uma molécula de fluorescer, diminuindo a intensidade de fluorescência medido. Esses fenômenos são chamados de extinção (*quenching*). Há pelo menos três mecanismos possíveis para a extinção:

1. Troca eletrônica
2. Cruzamento intersistemas, ou o efeito do átomo pesado
3. Transferência eletrônica fotoinduzida.

Para a extinção ocorrer, é necessário que haja contato entre a molécula do fluoróforo e do *quencher*. Em micelas dopadas com pequenas quantidades de hidrocarbonetos fluorescentes, é observada a extinção pelo íon brometo, mesmo se as duas espécies estão em meios totalmente diferentes, isto é, o brometo está em solução e o hidrocarboneto está

no interior das micelas. Uma explicação para esse fenômeno é a formação de canais de água causados pela distorção da estrutura micelar pelos hidrocarbonetos, transportando assim o brometo para a proximidade da sonda, realizando a extinção.(89).

No caso de troca eletrônica, há uma molécula que é pobre eletronicamente, chamada de aceptor e o fluoróforo, o doador. Entrando em contato, o doador transfere seu elétron excitado para o aceptor e recebe de volta um elétron no estado fundamental, certadamente ou não. Isso equilibra as cargas no sistema, e faz com que o aceptor esteja no estado excitado. O aceptor em seguida pode tanto perder a energia por processos radiativos quanto não-radiativos. (88)

O cruzamento intersistemas, mecanismo que também dá origem à fosforescência, pode ser induzido por átomos pesados, como halogênios, devido ao acoplamento spin-órbita. Em solução aquosa, um elétron no estado T_1 relaxa por processos não radiativos pois o tempo de vida desse tipo de transição é muito alto. O oxigênio é um *quencher* bastante comum e consegue extinguir a maior parte dos fluoróforos, sendo que em alguns casos é necessário removê-lo do meio para permitir a observação de fluorescência. O mecanismo de atuação do oxigênio ainda é debatido, porém o mais provável é que o oxigênio, paramagnético, causa um cruzamento intersistema, e o sistema depois perde energia não radiativamente. Outros estudos mostram que podem existir vários mecanismos em conjunto atuando, como, além do cruzamento, transferência de carga e troca eletrônica. (88)

A transferência eletrônica é resultante da formação de um complexo entre um doador e um aceptor eletrônico (o fluoróforo pode ser ambos), formando um complexo do tipo $D_p^+ A_p^-$, que pode voltar ao estado fundamental sem emissão, porém em alguns casos é observada a emissão desse complexo. Após a relaxação, o elétron é retornado ao doador. (88)

Outro parâmetro que pode influenciar a fluorescência é a viscosidade do meio onde o fluoróforo se encontra. Isso depende da estrutura e do mecanismo de emissão específico de cada fluoróforo. Por exemplo, uma molécula, conhecida como CCVJ¹, possui um aumento de seu rendimento quântico com o aumento da viscosidade do solvente, em soluções de etileno glicol em glicol. Isso ocorre porque a maior viscosidade atrasa a rotação interna de certos grupos em sua estrutura e dificulta um mecanismo de transferência de carga que extingue a fluorescência, aumentando então o rendimento quântico. (88)

5.5 Aplicações para sistemas micelares

Na literatura, estudos mostram que a fluorescência, e técnicas correlatas como fluorescência resolvida no tempo, *quenching* resolvido no tempo, são capazes de monitorar

¹ 9-(2-Carboxi-2-cianovinil)julolidina

a formação de micelas(90, 91), transição de esferas para cilindros e seu crescimento (92, 93, 94, 95, 96), distribuição de tamanho (97), formação de micelas com outros formatos(98) e dinâmica de solvatação(99, 100). Geralmente, essas técnicas dependem da adição de um fluoróforo em diminutas quantidades. Porém, o salicilato é fluorescente(101), e, como será visto, pode ser utilizado como uma sonda para observar o crescimento das micelas, sendo desnecessário adicionar outras sondas, como outros trabalhos tiveram que fazer.(100, 25)

6 Forças intermoleculares e interagregados

Esta seção se baseia fortemente no excelente livro de Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*(102).

Na natureza existem quatro forças distintas, porém, para o campo dos coloides, a força eletromagnética é de maior importância. As forças comumente estudadas na química, como as interações dipolares e dispersivas, possuem uma origem fundamentalmente eletrostática. De forma geral, potenciais de interação de pares w podem ser escritos de acordo com

$$w(r) = -\frac{C}{r^n} \quad (6.1)$$

onde C é uma constante de interação, r é a distância e n é um fator de distância. A força F é obtida pela derivada dessa equação em função da posição

$$F(r) = -\frac{dw(r)}{dr} = -n\frac{C}{(n+1)r^{n+1}} \quad (6.2)$$

As interações intermoleculares possuem valores de n entre 4 e 5. Isso permite que não seja necessário considerar o sistema como um todo para calcular as interações intermoleculares, pois as energias de interação decaem rapidamente, sendo efetivas somente em curtas distâncias. Isso não ocorre, por exemplo, para a gravidade, onde as forças ainda são relevantes mesmo a longas distâncias. Mie propôs uma forma para o potencial de interação adicionando um componente repulsivo,

$$w(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m} \quad (6.3)$$

onde A e B são as constantes de interação atrativa e repulsiva, respectivamente, e n e m são os fatores de distância. O potencial de Lennard Jones ocorre quando $n = 6$, correspondente às atrações de van der Waals, e quando $m = 12$. Os valores comuns de A e B são 10^{-77} J e 10^{-134} J.

Quando as interações intermoleculares ocorrem através de um meio, como um solvente, é necessário incluir o efeito das moléculas do solvente nos potenciais de interação. Forças que seriam previamente atrativas podem se tornar repulsivas num solvente, caso a energia necessária para remover as moléculas de solvente exceda a energia de aproximação

molecular. Além disso, a presença de moléculas de solvente pode alterar propriedades das moléculas de soluto, como seus momentos de dipolo.

Os valores de energia somente serão úteis se comparados com outros fatores, por exemplo, a energia térmica, que age de modo a equilibrar o sistema e afastar as moléculas. A 1 atm, o valor da energia térmica do solvente é de $\approx 3/2k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura, então interações com energias menores que $3/2k_B T$ não conseguem so sobrepor ao movimento térmico das moléculas.

As interações intermoleculares possuem três origens distintas:

1. Origem puramente eletrostática, como no caso de interações entre íons, dipolos (e quadropolos, etc) permanentes, e interações de polarização.
2. Origem puramente entrópica, que surge do comportamento coletivo das moléculas, como as forças osmóticas.
3. Origem mecânico quântica, como as ligações covalentes, forças de dispersão de van der Waals, ácido-base, forças estérica repulsivas devido ao princípio de exclusão de Pauli.

6.1 Interações Coulombicas

As interação Coulombica depende do campo elétrico entre uma partícula carregada e a carga de outra partícula próxima. O campo elétrico é dado pela Equação 6.4.

$$E = \frac{Q_1}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} \quad (6.4)$$

onde Q_1 é a carga da partícula, ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo e ϵ é a constante dielétrica relativa do meio em questão. Como pode ser visto, a presença de um meio diminui a força da interação eletrostática por ϵ , então em solventes com constantes dielétricas altas, a força eletrostática é bastante enfraquecida. É necessário enfatizar que os termos ϵ e ϵ_0 são dependentes da frequência ν do campo elétrico aplicado (por exemplo, o campo elétrico oscilatório da luz). Em frequência zero, em condições estáticas, esses termos recebem o nome de constante dielétrica, mas fora dessas condições recebem o nome de permissividade elétrica.

O potencial de interação entre cargas é obtido pelo processo oposto da Equação 6.2, ou seja, pela integração da força eletrostática, dada por $F = Q_2 E$ (Equação 6.5),

utilizando o estado de referência das cargas como sendo no infinito.

$$w(r) = \int_{\infty}^r -F(r)dr = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \quad (6.5)$$

Interessantemente, a força gravitacional e a interação Coulombica são comparáveis pois possuem um potencial da forma $1/r$, portanto são de longo alcance, e também são aditivas, isto é, a interação entre dois corpos não é dependente da presença de outros corpos ao redor. Esse conceito é importante, pois as interações dispersivas, de grande relevância para coloides, não são aditivas.

6.2 Interações dipolares

A maioria das moléculas não possui uma carga, mas sim um momento de dipolo, resultante da posição de cargas totais ou parciais em diferentes pontos da molécula. O momento de dipolo é definido como

$$u = ql \quad (6.6)$$

onde u é o momento de dipolo e l é a separação entre as cargas $+q$ e $-q$. Essas cargas não precisam estar alinhadas, sendo necessário então corrigir esse não alinhamento pela soma vetorial dos momentos de dipolo individuais.

A energia de interação entre duas moléculas dipolares (sendo uma delas fixa) é dada por

$$w(r, \theta_1, \theta_2, \phi) = -\frac{u_1 u_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} [2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi] \quad (6.7)$$

onde θ_1 e θ_2 são os ângulos das duas moléculas dipolares em relação à reta que as liga, ϕ é o ângulo de rotação perpendicular a θ_2 , de uma das moléculas. É interessante ver que essa interação também é dependente da constante dielétrica, além de ser dependente de r^{-3} .

Se os dois dipolos puderem rodar livremente, a energia média dessa interação, conhecida como energia de Keesom é dada por

$$w(r) = -\frac{u_1^2 u_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T r^6} \quad (6.8)$$

Note que aqui, a dependência com a distância é da ordem de r^{-6} . Essa é uma das componentes das interações de van der Waals.

6.3 Interações de polarização

Átomos ou moléculas submetidos a um campo elétrico se alinham no sentido contrário ao campo. A magnitude desse alinhamento é dependente da polarizabilidade das moléculas, α , e da intensidade do campo, E ,

$$u_{\text{ind}} = \alpha E \quad (6.9)$$

A polarizabilidade do material é composta por uma componente devida ao dipolo inerente da molécula, se houver, e outra componente sempre presente, que aparece devido à distorção da nuvem eletrônica dos átomos ou moléculas, chamada de polarizabilidade eletrônica, α_0 .

A equação de Debye-Langevin (Equação 6.10) relaciona a polarizabilidade total com a polarizabilidade eletrônica e o momento de dipolo.

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{u^2}{3k_B T} \quad (6.10)$$

Uma maneira de se visualizar essa polarização é considerando um átomo de hidrogênio de Bohr. Quando esse átomo é colocado em um campo elétrico, a posição relativa do elétron e do próton configura um dipolo, que irá interagir com o campo, apesar de que o átomo não possui um momento de dipolo permanente.

Uma consequência da polarização das moléculas é justamente a constante dielétrica, que é medida colocando-se o material entre duas placas carregadas de um capacitor. Devido ao campo elétrico, as moléculas alinham seus dipolos, naturais e induzidos, contrariamente ao campo. A soma desses dipolos alinhados gera um campo contrário ao campo aplicado E_0 , diminuindo o campo efetivo E . A razão E_0/E resulta na constante dielétrica do meio. Quanto maior for a polarização, maior é a queda do campo efetivo, e maior é a constante dielétrica. Há solventes que possuem mecanismos adicionais para gerar polarização, como o deslocamento de cargas por distâncias significativamente maiores que os tamanhos moleculares. Um exemplo disso é a água, onde elétrons ou prótons são transportados pelas ligações de hidrogênio,(102) e amidas secundárias, cujos valores de constante dielétrica podem chegar até 180.(103)

Outra consequência da polarização de moléculas é o surgimento de uma força entre os dipolos permanentes e dipolos induzidos, chamada de interação de Debye, cujo potencial de energia é dado por

$$w(r) = -\frac{[u_1^2 \alpha_{02} + u_2^2 \alpha_{01}]}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^6} \quad (6.11)$$

onde os subíndices 1, 2 indicam as propriedades (momentos de dipolo u e polarizabilidades eletrônicas α_0) de duas moléculas/átomos diferentes. Da mesma maneira que a energia de Keesom (Equação 6.8), a dependência da energia de Debye é proporcional a r^{-6} .

Quando moléculas estão em um meio composto por outras moléculas também com polarizabilidade eletrônica definida, as polarizabilidades de excesso se tornam relevantes, ou seja, é a diferença entre a polarizabilidade de uma molécula com a polarizabilidade natural do meio. Essa abordagem assume que as propriedades são contínuas, o que apresenta suas limitações quando as distâncias de interação são bastante curtas. A Equação 6.12 mostra como a polarizabilidade de uma molécula esférica i , com constante dielétrica ϵ_i e volume v_i , é afetada ao estar num meio de constante dielétrica ϵ .

$$\alpha_i = 3\epsilon_0\epsilon \left(\frac{\epsilon_i - \epsilon}{\epsilon_i + 2\epsilon} \right) v_i \quad (6.12)$$

Essa equação pode ser utilizada para descobrir a polarizabilidade total de uma molécula no estado gasoso (onde $\epsilon = 1$), relação conhecida como a equação de Clausius-Mossotti (Equação 6.13)(104, 105).

$$\frac{\alpha}{(4\pi\epsilon_0)} = \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) \frac{3v}{4\pi} \quad (6.13)$$

A polarizabilidade eletrônica α_0 pode ser calculada por uma modificação da equação de Clausius-Mossotti. Ao invés de se utilizar as constantes dielétricas, onde a frequência de perturbação é zero, é necessário utilizar as permissividades na frequência do UV-visível. Na região do UV-visível, o índice de refração, definido na Equação 6.15, se relaciona diretamente com a permissividade elétrica (Equação 6.14).(105)

$$\epsilon(\nu) = n(\nu)^2 \quad (6.14)$$

$$n = \frac{c_0}{c} \quad (6.15)$$

onde n é o índice de refração, c_0 é a velocidade da luz no vácuo e c é a velocidade da luz no meio.

Com isso, pode-se obter a equação de Lorenz-Lorentz, Equação 6.16,(102) que relaciona a polarizabilidade eletrônica com o índice de refração. Em frequências altas, acima de 10^{12} Hz, dipolos moleculares não possuem tempo suficiente para responder a um campo, então a polarização é devido somente à polarização eletrônica. Essa separação de comportamentos a frequência zero e frequência no UV-Vis, utilizando a constante dielétrica e o índice de refração ocorrerá em outras equações desta seção.

$$\frac{\alpha_0}{(4\pi\epsilon_0)} = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{3v}{4\pi} \quad (6.16)$$

6.4 Forças de van der Waals

As forças de van der Waals são compostas pelas forças dispersivas, junto com as forças de Keesom e Debye. Esse nome vem da dispersão da luz na região do visível e ultravioleta. As forças dispersivas são as mais importantes das três forças, pois estão presentes em todas as moléculas e átomos, podem ser de longa distância, atrativas ou repulsivas, e não são aditivas.

A origem das forças dispersivas está na eletrodinâmica quântica, porém sua natureza ainda é essencialmente eletrostática. Um átomo ou molécula não polar possui momento de dipolo temporal médio igual a zero, mas, como mencionado para o átomo de hidrogênio de Bohr, a cada momento existe um momento de dipolo devido à disposição da nuvem eletrônica ao redor do núcleo. Esse momento de dipolo instantâneo irá induzir um momento de dipolo num átomo vizinho, e estes irão interagir eletrostaticamente. A média temporal dessa atração é não nula, apesar da média temporal dos momentos de dipolo ser nula. O momento de dipolo instantâneo do átomo de hidrogênio de Bohr é de 2,5 Debye, o que não é pequeno.

A energia de interação de van der Waals entre dois átomos, 1 e 2, no vácuo pode ser descrita pela Equação 6.17, proposta por London em 1937.(106)

$$w(r) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_{01}\alpha_{02}}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \frac{h\nu_1\nu_2}{(\nu_1 + \nu_2)} \quad (6.17)$$

onde h é a constante de Planck e ν é a frequência de absorção do átomo. O termo $h\nu_i$ pode ser substituído por I_i , a energia de ionização do átomo i . É possível notar a dependência de r^{-6} que as outras energias também possuem. Essa equação assume que há somente uma absorção eletrônica.

Agora que o terceiro componente foi definido, é possível obter o panorama completo da energia de interação de van der Waals obtido pela soma das três energias,

$$w_{\text{VDW}}(r) = -C_{\text{VDW}}/r^6 = -[C_{\text{Debye}} + C_{\text{Keesom}} + C_{\text{London}}]/r^6 \quad (6.18a)$$

$$= - \left[(u_1^2 \alpha_{02} + u_2^2 \alpha_{01}) + \frac{u_1^2 u_2^2}{3k_B T} + \frac{3\alpha_{01}\alpha_{02}h\nu_1\nu_2}{2(\nu_1 + \nu_2)} \right] / (4\pi\varepsilon_0)^2 r^6 \quad (6.18b)$$

Porém, essa equação possui algumas limitações. Não são consideradas absorções além da primeira absorção eletrônica, e não é possível levar em consideração o meio. MacLachlan utilizou uma somatória de todas as possíveis absorções para expandir a abrangência da equação, e utilizou propriedades de excesso de um sistema contínuo para poder considerar a presença de um meio. Assumindo que todos os meios possuem a mesma energia de absorção, e que as partículas 1 e 2 sejam iguais e dispersas no meio 3, é possível obter a Equação 6.19, onde as contribuições estáticas, onde $\nu = 0$ (Debye e Keesom) foram separadas das contribuições de frequências altas, onde predominam as interações dispersivas. Nessa equação, a_1 é o raio da molécula 1.

$$w(r) = w(r)_{\nu=0} + w(r)_{\nu>0} \approx - \left[3k_B T \left(\frac{\varepsilon_1(0) - \varepsilon_3(0)}{\varepsilon_1(0) + 2\varepsilon_3(0)} \right)^2 + \frac{\sqrt{3}h\nu_e}{4} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{(n_1^2 + 2n_3^2)^{3/2}} \right] \frac{a_1^6}{r^6} \quad (6.19)$$

Alguns fatores podem ser levantados sobre essa equação. Geralmente, a componente com $\nu > 0$ é mais forte que a componente com $\nu = 0$, exceto em solventes polares, como a água. Além disso, a força de van der Waals é reduzida num meio com solvente, devido às propriedades de excesso serem menores do que no vácuo. Por último, a força dispersiva é sempre atrativa entre moléculas iguais(107), mas a expressão expandida mostra que as interações podem ser tanto atrativas quanto repulsivas, quando a propriedade do solvente, como o índice de refração, for intermediário entre as duas partículas. Uma maneira de se visualizar isso é pensando no princípio de Arquimedes. A força gravitacional é, aparentemente, sempre atrativa. Porém, ao colocar uma esfera de isopor no fundo de uma banheira, a esfera irá subir para a superfície, sendo que uma esfera de aço afundaria. A causa da repulsão da esfera de isopor é a força gravitacional, que agiu com maior força no volume de água deslocado pelo isopor do que na própria esfera de isopor, e a deslocou para cima. Neste caso, a densidade dos materiais é análoga ao índice de refração. Quando dois materiais estão num meio com densidade intermediária (ou índice de refração), a força, seja gravitacional ou de van der Waals, entre eles se torna repulsiva.

6.5 Ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas

Na molécula de água, há uma grande diferença de eletronegatividade entre O e H, resultando numa grande polarização dessa ligação. A molécula de água pode ser representada centrada no oxigênio, com duas cargas positivas nos hidrogênios e duas cargas negativas nos pares eletrônicos do oxigênio. Essa interação entre as regiões positiva e negativa das moléculas de água, de natureza eletrostática, é bastante forte, da ordem de $5\text{--}10 \text{ } k_B T$ a 298K. Essa interação pode ser visualizada através das distâncias de ligação, onde a ligação intramolecular O — H é de 0.10 nm, a distância intermolecular O · · · H é 0.176 nm, e a soma dos raios de van der Waals de O e H é de 0.26 nm. Devido à essa forte interação, as moléculas de água formam uma estrutura tetraédrica, com quatro moléculas de água ao redor, no estado sólido, e uma média de 3,5 moléculas de água no estado líquido, ao invés de 12 moléculas para estruturas com empacotamento denso.

A forte tendência da água de formar ligações de hidrogênio influencia quando algum soluto grande, que não consegue realizar ligações de hidrogênio, é adicionado. Não importa a disposição das moléculas de água, algumas das cargas parciais não estarão totalmente equilibradas. Uma consequência disso é o aparecimento de cargas negativas em superfícies hidrofóbicas, pois moléculas de água se direcionam preferencialmente com o oxigênio em direção à essas superfícies, ocorrendo um acúmulo das cargas negativas parciais. Outra consequência é que em solutos hidrofóbicos, como hidrocarbonetos longos, causam uma estruturação da água envolvendo o hidrocarboneto, que é entropicamente desfavorável, já que rompe a estrutura existente e impõe uma estrutura ordenada. Por exemplo, a interação entre n-butano e água é entalpicamente favorável ($\Delta H = -4,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$), porém é extremamente entropicamente desfavorável ($-T\Delta S = +28,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$), resultando no $\Delta G_{\text{transferência}} = +24,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Essa energia é proporcional à área da superfície hidrofóbica, e é próxima à tensão superficial de água e um hidrocarboneto.

A interação hidrofóbica é o nome dado à força de atração entre espécies hidrofóbicas em água, que é muito maior à força de atração daquelas em vácuo, devido ao efeito hidrofóbico. Quando duas moléculas solvatadas se aproximam, suas esferas de hidratação se sobrepõem, e moléculas de água se tornam livres. Do lado oposto, a interação hidrofílica resulta na repulsão de espécies em água, e ocorre em materiais conhecidos por absorver água do ar, isto é, higroscópicos.

O efeito de certos solutos em água pode, então, tanto estruturar quanto desestruturar as moléculas de água locais. Os agentes que desestruturam água são chamados de agentes caotrópicos, e são geralmente hidrofílicos. Por outro lado, agentes que estruturam a água são chamados de agentes cosmotrópicos. Mais informações sobre esse tema podem ser encontrados em Marcus(108)

6.6 Coloides e atração coloidal

Coloides são sistemas onde há uma dispersão de partículas em solução, onde pelo menos uma das dimensões das partículas está na faixa de 5 nm a 100 μm . Coloides podem ser tanto termodinamicamente estáveis, como podem ser instáveis mas com um tempo de vida muito grande. Como exemplos de coloides temos micelas, moléculas poliméricas e emulsões.(109, 102)

Para calcular as interações entre duas partículas, é necessário calcular as atrações e repulsões entre todas as moléculas de uma partícula com todas as moléculas da outra partícula. Logo, as energias se tornam proporcionais ao tamanho das partículas.

Outro fator importante são as dimensões em estudo. As propriedades de gases e fases condensadas são determinadas principalmente pela energia de interação quando as partículas estão em contato. No caso de coloides, a situação se altera, e as interações principais são as de longo alcance. Além disso, quando as partículas são “moles” (do inglês *soft*), isto é, não possuem uma estrutura rígida, as interações se tornam dependentes dos formatos transitórios de ambas as partículas, como, por exemplo, as forças de ondulação de bicamadas. No total, as interações entre coloides são quantitativamente, e qualitativamente, diferentes daquelas de moléculas pequenas.

Como uma aproximação inicial, é possível calcular as interações de van der Waals entre partículas com diversos formatos, assumindo que as forças sejam aditivas. Por exemplo, a interação de van der Waals possui energia $w(r) = C/r^6$ (Equação 6.18a), mas a interação de van der Waals entre duas esferas de tamanhos coloidais de raios R_1 e R_2 separadas por uma distância D é dado pela Equação 6.20.

$$w(D) = \frac{-A}{6D} \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) \quad (6.20)$$

onde A é a constante de Hamaker, conceitualmente semelhante à constante C das interações entre moléculas. A constante de Hamaker é definida como

$$A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2 \quad (6.21)$$

onde C é a constante de interação de van der Waals, ρ é a densidade numérica das partículas 1, 2. Valores típicos de A são da ordem de 10^{-19} J, para $C = 10^{-77}$ J.m⁶ e $\rho = 3 \times 10^{28}$ m⁻³.

É interessante notar a grande divergência entre a energia de interação de van der Waals entre moléculas quanto à sua dependência com a distância. Enquanto a interação intermolecular tem dependência de r^{-6} , a interação interpartícula tem dependência de D^{-1} , parecida com a força gravitacional, caracterizando seu longo alcance.

Porém, a suposição de que as interações de van der Waals são aditivas é falsa. Isso ocorre porque quando um átomo 1 interage com um átomo 2 e um átomo 3, todos próximos, a polarização de 1 em 2 ocorrerá tanto diretamente, como também através da polarização de 1 em 3, que por sua vez irá polarizar 2. Logo, houve uma “reflexão” da polarização de 1 pelo átomo 3. Para resolver esse problema, Lifshitz criou uma teoria onde a estrutura atômica é ignorada, e as interações são descritas somente pelas propriedades do *bulk*, como índices de refração e constantes dielétricas, semelhante à Equação 6.19. Com essa teoria, é possível calcular constantes de Hamaker sem o efeito de retardação (definido em breve), mas considerando a não aditividade. Para o caso onde há duas partículas 1 interagindo num meio 3, a constante de Hamaker possui a forma da Equação 6.22. Como a teoria de Lifshitz se baseia na teoria do contínuo, a separação dos materiais interagentes deve ser maior do que as dimensões moleculares.

$$A = A_{\nu=0} + A_{\nu>0} = \frac{3}{4}k_B T \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right)^2 + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{(n_1^2 + n_3^2)^{3/2}} \quad (6.22)$$

onde ν_e é a frequência da primeira absorção eletrônica dos componentes, geralmente 3×10^{15} s⁻¹.

Da mesma maneira que na equação de MacLachlan (Equação 6.19), a constante de Hamaker pode ser dividida em duas componentes, uma relativa aos dipolos, nunca maior que $3/4k_B T$, e uma componente relativa às interações dispersivas, geralmente mais relevante. Como visto anteriormente, as forças entre duas partículas iguais serão sempre atrativas, porém a magnitude da atração diminui à medida que os índices de refração do solvente e das partículas se tornam parecidos. Esse princípio será essencial para entender os estudos reológicos apresentados neste trabalho.

Um caso onde a contribuição em frequência zero é relevante é na interação de hidrocarbonetos e água, devido principalmente à alta constante dielétrica da água. Nesse caso, $A = A_{\nu=0} + A_{\nu>0} = (0,28 + 0,17) \times 10^{-20}$ J a 300 K, ou seja, a contribuição dos dipolos é mais do que 50% da contribuição total da atração, o que pode ser visualizado como uma consequência do efeito hidrofóbico.

Ambas contribuições da constante de Hamaker podem ser reduzidas com a distância. O termo $A_{\nu>0}$ é reduzido pelos efeitos de retardação (*Retardation Effects*), que se tornam relevantes além de distâncias de 5 nm. Nesse caso, ao invés da energia depender de r^{-1} , começa a depender de r^{-2} . Esses efeitos são consequência do tempo de propagação da força e a frequência de oscilação de dipolos induzidos, que pode ter mudado de configuração no tempo que a energia foi propagada para interagir.

Por outro lado, o termo $A_{\nu=0}$ não é afetado pelos efeitos de retardação, mas é dependente da blindagem por íons em soluções aquosas. Nesse caso, o decaimento é expo-

nencial, dependendo do comprimento de blindagem de Debye. Para um eletrólito 1:1, o comprimento de Debye $1/\kappa$ é dado pela Equação 6.23.

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{0,304}{\sqrt{[\text{Eletrólito}]}} \text{ nm} \quad (6.23)$$

Logo, uma solução 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl possui um comprimento de Debye de aproximadamente 1 nm. A 2 nm, as forças eletrostáticas são da ordem de 13% do valor inicial.

Relacionado ao comprimento de Debye, há o comprimento de Bjerrum, que relaciona a distância onde a energia Coulombica entre duas cargas se iguala à energia térmica (Equação 6.24).

$$\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon k_B T} \quad (6.24)$$

Em soluções aquosas, coloides podem adquirir carga devido à ionização ou dissociação de grupos superficiais, adsorção de íons da solução, ou mecanismos de troca de carga do tipo ácido-base. A carga superficial de íons é contrabalanceada por uma região de contraíons, sendo que parte estão ligados, transientemente, à superfície, na chamada camada de Stern. Outros íons mais distantes à superfície em movimento térmico configuram a dupla camada elétrica difusa, que se estende até o comprimento de Debye a partir da superfície do coloide. A distribuição de íons é dada pela equação de Poisson-Boltzmann.

A maior parte dos contraíons que efetivamente contrabalanceiam a carga está muito próxima à superfície, a uma distância de poucos Ångstrom. Logo, a repulsão entre duas superfícies carregadas num solvente tem origem entrópica (osmótica), não eletrostática. Quando as duas superfícies se aproximam, os contraíons da solução, que estão longe das superfícies por efeitos entrópicos, são forçados à retornar à superfície, perdendo liberdade conformacional, contrariando a força osmótica.

A energia de interação de dupla camada elétrica para duas partículas esféricas de raios R_1 e R_2 a uma distância D é dada por

$$w(D) = \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) Z e^{-\kappa D} \quad (6.25)$$

onde Z é uma constante de interação análoga à constante de Hamaker, definida como

$$Z = 64\pi\varepsilon_0\varepsilon(k_B T/e)^2 \tanh^2(z\psi_0/4k_B T) \quad (6.26)$$

onde z é a valência do eletrólito ($z = 1$ para NaCl), e é a carga do elétron e ψ_0 é o potencial de superfície.

A combinação das forças de van der Waals com as forças de dupla camada elétrica descreve as interações entre coloides. A teoria DLVO foi nomeada em homenagem aos seus criadores (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek). Essa teoria consegue prever, através do equilíbrio entre as energias de van der Waals atrativas e as energias repulsivas de dupla camada, vários fenômenos coloidais, como a estabilidade cinética, coagulação/flocação e repeleptização. Além das forças da teoria de DLVO, ainda há forças de solvatação, estruturais, hidratação, estéricas e ondulação.

7 Micelas gigantes

Este capítulo irá contextualizar a teoria vista nos capítulos anteriores para o campo de micelas gigantes, e expandir em algumas áreas. Excelentes livros e artigos introdutórios podem ser encontrados nas referências (18, 19, 35, 110, 111).

7.1 Estruturas e tamanhos

Como mencionado no Capítulo 1, micelas gigantes são formadas por moléculas de surfactante. O parâmetro de empacotamento dessas moléculas pode ser alterado pela adição de mais surfactante, sais inorgânicos, sais orgânicos (hidrótropos¹), cosurfactantes pequenos, surfactantes não iônicos, pela mistura de surfactantes catiônicos e aniónicos, ou também pela alterações nas características do solvente, como sua temperatura e pH.(18) A alteração do parâmetro de empacotamento leva a mudanças na curvatura micelar, que acaba levando à formação de estruturas diferentes. A Figura 25 mostra um diagrama de fase esquemático para estruturas alongadas.

As micelas gigantes possuem alguns comprimentos característicos. Começando do maior, temos o comprimento de contorno, L_c , que vai de uma ponta à outra da micela. Em solução, as micelas geralmente estão enoveladas, dependendo de sua rigidez, e o tamanho desse novelo é conhecido como raio de giro, R_g . Por sua vez, a rigidez intrínseca, cujo tamanho é definido pelo comprimento de persistência l_p , também está relacionada ao comprimento de Kuhn, k_L pela relação $k_L = 2l_p$.(18) A proporção entre o comprimento de contorno e de persistência de uma micela informa o quanto flexível essa micela é. Por exemplo, micelas longas e com comprimento de persistência curto são bastante flexíveis, porém micelas curtas, da mesma ordem do comprimento de contorno, se comportam como cilindros rígidos. O menor dos comprimentos é o raio da seção transversal (r_{CS}), da ordem do raio de micelas esféricas, em torno de poucos nanômetros. O raio de seção transversal das micelas é próximo ao comprimento da cadeia do surfactante, que está em torno de 2 nm. O comprimento de persistência varia de 15 a 1000 nm, e o comprimento de contorno varia de 4 a 3600 nm.(18) A Figura 26 mostra as escalas de tamanho das micelas gigantes.

Por possuírem tamanhos finitos, as micelas gigantes apresentam pontas. O empacotamento molecular nas pontas é diferente do corpo cilíndrico, caso contrário, não possuiriam a curvatura necessária para “fechar” um cilindro. Por esse motivo, as pontas possuem uma energia maior que na parte cilíndrica da micela.(113) Se a causa principal

¹ Sais anfifílicos mas com uma região apolar pequena

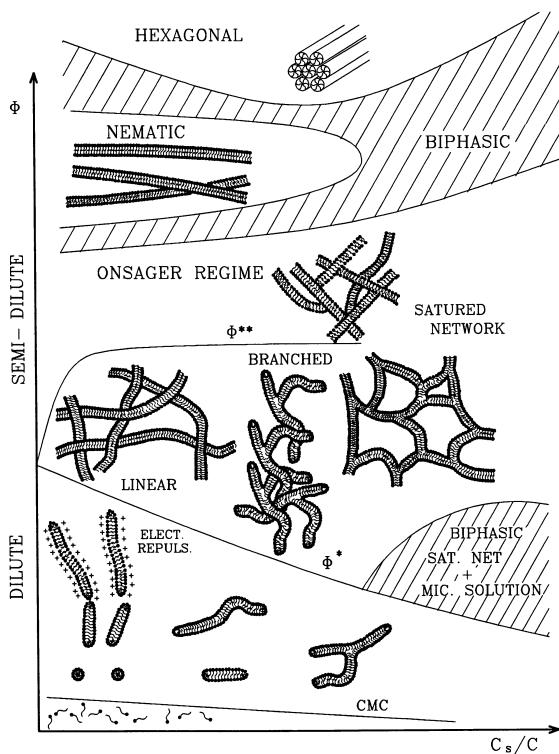


Figura 25 – Diagrama de fase esquemático mostrando as diferentes estruturas alongadas que podem ser formadas em sistemas com surfactantes e sais. Em especial, vale destacar a concentração micelar crítica, CMC, e a concentração de sobreposição, ϕ^* , que será introduzida posteriormente no texto. Além disso, o sistema com micelas gigantes pode tanto possuir micelas lineares, ramificadas, e formando redes. Adaptado com permissão de Herb e Prud'homme(110)

para a mudança no parâmetro de empacotamento para a presença de sais como NaSal, segue que a concentração de NaSal incorporado às pontas deve ser diferente do corpo micelar. O empacotamento diferenciado das pontas pode ser facilmente observado em micelas mais espessas, como de copolímeros em bloco (Figura 27).

Caso mais moléculas de surfactante se dirijam à parte cilíndrica micelar, haverá a formação de micelas mais compridas, caso contrário, haverá um número maior de micelas mais curtas. Assim, quanto maior for a energia das pontas, maior será o comprimento da micela.(113)

Acima da concentração de sobreposição ϕ^* , é possível calcular, pela teoria do campo médio, o comprimento de contorno médio \bar{L}_c , relacionando-o à energia das pontas, E_c (Equação 7.1)(115). Essa teoria considera que o comprimento de persistência é muito maior que o raio de seção transversal, e que o volume excluído pelas cadeias pode ser considerado pelo sistema completo, ao invés de ser tratado localmente. A dependência de

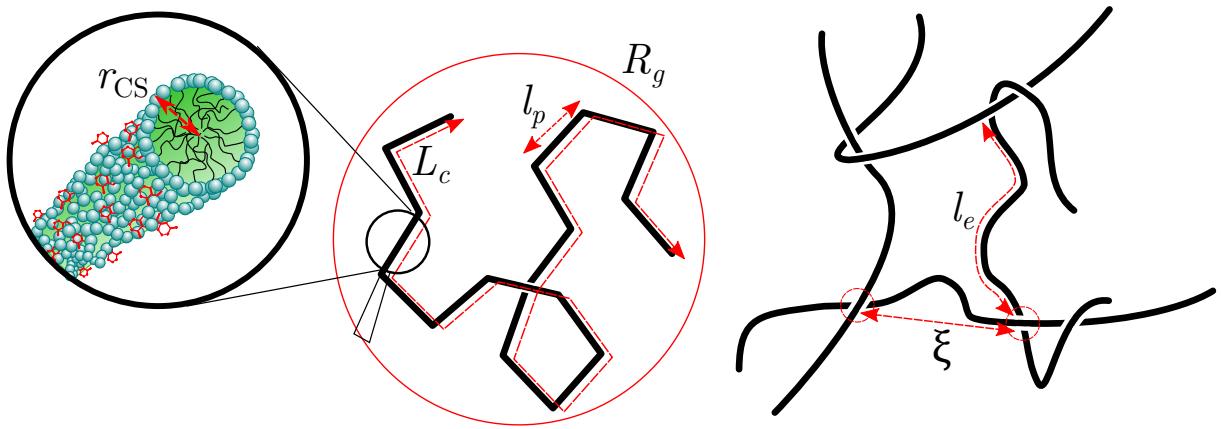


Figura 26 – Escalas de tamanho de micelas gigantes. Da esquerda para a direita, temos o raio de seção transversal r_{CS} , o comprimento de contorno L_c , o comprimento de persistência l_p , o raio de giro R_g , o tamanho da rede polimérica ξ e o comprimento entre dois pontos de entrelaçamento l_e . Esses dois parâmetros serão introduzidos na Subseção 7.2.1. Imagem adaptada com permissão de Dreiss(18) e Hoffmann et al.(112)

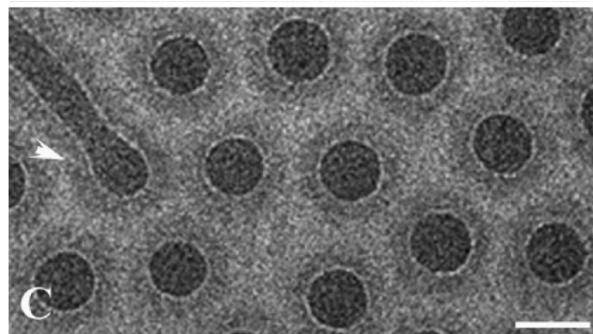


Figura 27 – Imagens de microscopia de transmissão a temperaturas criogênicas (Cryo-TEM) e uma solução de copolímero em dibloco neutro P3017-BdEO na concentração de 10 mg.mL^{-1} em tampão de fosfato. Nessa mistura, há a coexistência de micelas esféricas e de micelas alongadas curtas. É possível observar o interior da micela, mais escuro, e a coroa, mais clara, indicada pela seta branca. Além disso, a ponta inchada se mostra muito evidente. A barra de escala é igual a 50 nm. Retirado com permissão de Shimoni e Danino(114)

$\overline{L_c}$ com a energia das pontas é dada por

$$\overline{L_c} \simeq \phi^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{E_c}{2k_B T}\right) \quad (7.1)$$

onde ϕ é a fração volumétrica de surfactante. Veja o trabalho de Cates e Candau(115) para mais informações sobre essa equação, e sua origem.

Porém, a contribuição eletrostática não foi considerada. A carga na superfície micelar tende a quebrar as micelas. Isso resulta numa diminuição de sua flexibilidade, e também do comprimento total das micelas, pois a energia das pontas é contrabalanceada pela energia dessa repulsão eletrostática, denominada E_e . O comprimento de contorno

médio ajustado é dado por (116, 117)

$$\overline{L}_c \simeq \phi^{\frac{1}{2}} \exp \left(\frac{E_c - E_e}{2k_B T} \right) \quad (7.2)$$

A concentração de transição na presença de efeitos eletrostáticos é dada pela Equação 7.3(116, 117), que é dependente do comprimento de Bjerrum λ_B (descrito na Seção 6.6),

$$\phi^* = \left(\frac{k_B T \lambda_B r_{CS} \nu^{*2}}{E_c} \right)^2 \quad (7.3)$$

onde ν^{*2} é a carga efetiva por unidade de comprimento micelar.

O número de agregação característico \overline{N} é dado por (117)

$$\overline{N} = 2\phi^{\frac{1}{2}} \exp \left[\frac{(E_c - E_e)}{2k_B T} \right] \quad (7.4)$$

Porém, essas equações não consideram a formação de *loops* ou de pontos de ramificação. A formação de *loops* elimina a energia das pontas, em troca de perda de entropia conformacional. Pontos de ramificação, assim como as pontas de micelas, possuem um empacotamento diferente do corpo micelar, mas com a curvatura oposta.

A reologia de sistemas onde se formam redes difere fortemente de quando as cadeias estão lineares.(20, 118) Uma característica importante dos pontos de ramificação é que eles são lábeis, isto é, podem se mover pela cadeia. Nesse caso, o comprimento de contorno \overline{L}_c não possui o mesmo significado físico. Nesse caso, \overline{L}_c denota distância até a cadeia mais próxima, ou o ponto de junção na rede. Isso ocorre porque o sistema ramificado, em escalas de tamanho maiores que \overline{L}_c , oferece uma reserva para o comprimento de contorno, que pode ser armazenado, ou emprestado, para outras cadeias da rede. (20)

7.2 Comportamento reológico

7.2.1 Reologia oscilatória

Caso o comprimento das micelas seja longo o suficiente, isto é, a energia das pontas for grande, as soluções micelares começam a apresentar características elásticas. Isso é facilmente observado pelo fenômeno chamado de *recoil*, quando uma solução é agitada numa direção, e se observa que o fluxo inverte de sentido após algum tempo, evidência de viscoelasticidade.(63)

Quando a concentração é aumentada significativamente, e ultrapassa ϕ^* , e as micelas começam a se sobrepor e a entrelaçar.(115) A separação das cadeias é conhecido como o tamanho da rede (*mesh size*), ξ . Caso a concentração e o comprimento das micelas aumente, as soluções podem se tornar bastante rígidas, semelhantes a géis.

Quando essa rede de micelas é submetida a uma tensão, processos de relaxação começam a ocorrer no material. Micelas gigantes possuem, essencialmente, dois processos de relaxação de tensão, a reptação, presente também em polímeros, e a quebra e recombinação, oriunda de sua natureza autoassociativa.(115) Nos modelos mais simples, o decaimento da tensão ($\mu(t)$) é exponencial, com um tempo de decaimento característico (τ_{rel}), que é modulado por G . Essas relações estão expostas nas equações 7.5(115) e 7.6(20). Essas equações, e grande parte da teoria sobre o relaxamento de micelas gigantes, foram propostas em uma série de artigos (119, 115)

$$\mu(t) \approx \exp\left(\frac{-t}{\tau_{\text{rel}}}\right) \quad (7.5)$$

$$G(t) \equiv G\mu(t) \quad (7.6)$$

A reptação é o movimento da cadeia através de um tubo formado pelos pontos de contato com as cadeias vizinhas, que oferecem obstáculos para o movimento. O modelo considera uma cadeia primitiva no centro do tubo formado pela média das várias conformações possíveis de uma cadeia real. (58) Quando a micela alongada sai do tubo inicial, por movimentos em ambos os sentidos, seu processo de reptação terminou. O termo reptação foi proposto por Pierre de Gennes(120, 121), que posteriormente ganhou o prêmio Nobel em 1991(122), e faz menção ao movimento de rastejar de répteis (do latim *reptare*). (58)

O tempo de reptação é, claramente, dependente do comprimento da cadeia, e pode ser estimado por(115)

$$\tau_{\text{rep}} \simeq \frac{\overline{L_c}^2}{D_c} \quad (7.7)$$

onde D_c é a constante de difusão curvilinear da cadeia dentro do tubo.

Já o tempo que a micela demora para quebrar é dependente de seu comprimento e de uma constante de velocidade dessa “reação”, k_{quebra} .(115) A teoria do campo médio assume que é improvável que essa recombinação ocorra entre as mesmas cadeias que se quebraram. Além disso, é estimado que o tempo para a recombinação é o mesmo que para

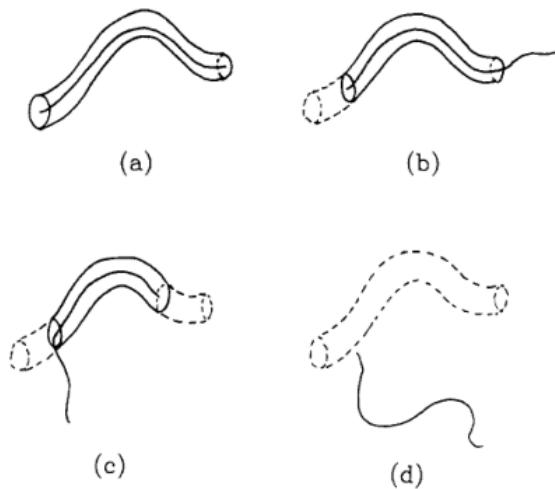


Figura 28 – Reptação de uma cadeia primitiva pelo tubo formado pelos pontos de contato com as cadeias vizinhas. (a) Em $t = 0$, o tubo é definido. (b, c) A difusão da cadeia ocorre pelas extremidades do tubo, devido às barreiras de entrelaçamento. (d) Após um $t \geq \tau_{\text{rep}}$, nada do tubo original permanece, e o novo tubo não tem tensão acumulada. Imagem retirada com permissão de Cates(119)

a quebra.

$$\tau_{\text{quebra}} = (k_{\text{quebra}} \overline{L_c})^{-1} \quad (7.8)$$

Por último, o módulo no platô G (também conhecido, dependendo da referência, como G_0) é dependente da quantidade de pontos de contato das micelas, que, por sua vez, é dependente da fração volumétrica de surfactante ϕ .(115)

$$G \sim \phi^{2,3} \quad (7.9)$$

Dois tempos de relaxação com magnitudes semelhantes resultaria em um decaimento diferente do monoexponencial. Porém, se a magnitude do tempo de quebra e recombinação for muito menor (mais rápido) do que o tempo de reptação, $\tau_{\text{quebra}} \ll \tau_{\text{rep}}$, o tempo de relaxação total se reduz à média geométrica dos dois tempos (Equação 7.10). Quando uma solução de micelas gigantes segue essa consideração, o modelo de Maxwell também pode ser aplicado para descrever seu comportamento reológico.(71)

$$\tau_{\text{rel}} \simeq (\tau_{\text{rep}} \tau_{\text{quebra}})^{\frac{1}{2}} \quad (7.10)$$

Neste trabalho, serão apresentados regimes que tanto seguem quanto não seguem essa consideração. Há duas maneiras de se determinar isso. Uma é pelo ajuste do modelo

de Maxwell (Subseção 2.2.2). Quanto melhor for o ajuste, mais correta é a consideração da Equação 7.10. Outra maneira é pelos gráficos de Cole-Cole (Figura 29), onde G'' é plotado em função de G' . Caso haja somente um tempo de relaxação, e um decaimento exponencial, será observado um semicírculo perfeito, de acordo com a Equação 7.11. Esse tipo de gráfico por ser normalizado por G , reduzindo a escala dos valores dos eixos e facilitando a comparação entre curvas diferentes.(71)

$$\left(G' - \frac{G}{2} \right)^2 + G''^2 = \frac{G^2}{4} \quad (7.11)$$

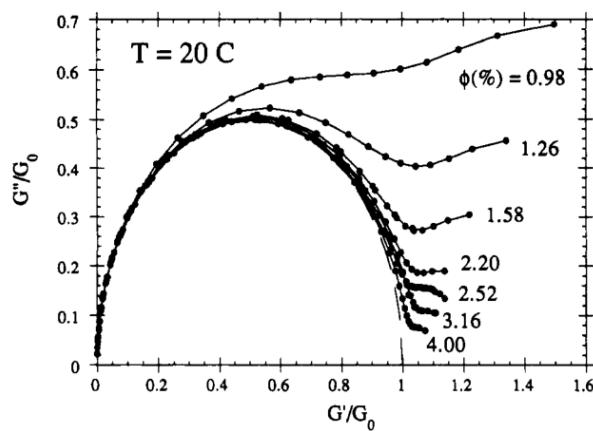


Figura 29 – Diagrama de Cole-Cole para cloreto de cetilpiridínio ($C_{16}\text{PyCl}$) e salicilato de sódio diluídas em soluções de cloreto de sódio 500 mmol.L^{-1} . A proporção $\text{Sal}^-:\text{C}_{16}\text{PyCl}$ foi mantida constante em 0,5. A fração mássica de surfactante foi de 0,98% a 4%. O semicírculo indica o comportamento Maxwelliano ideal, com um único tempo de relaxação. Imagem retirada com permissão de Berret, Appell e Porte(71)

Diagramas de Cole-Cole ajudam a identificar a região onde outros mecanismos de relaxação começam a operar. Um desses modos é chamado de “respiração” das cadeias (*breathing motions*), onde ocorrem flutuações no comprimento do tubo, ao invés da reptação completa das cadeias. Além disso, pode ocorrer a movimentação de Rouse, já descrita previamente para a área de polímeros. (123) A região onde esses modos começam a se tornar relevantes é observada no final do diagrama de Cole-Cole, quando, ao invés de permanecer no semicírculo, a curva começa a subir. No reograma (G' e G'' por ω), isto é observado quando G'' atinge um valor mínimo e começa a subir, sendo que o modelo de Maxwell prevê somente sua queda.

Nesse ponto, a diferença nos valores entre o módulo no platô e o ponto onde G'' começa a subir é proporcional ao comprimento da cadeia entre dois pontos de entrelaçamento.

mento e ao comprimento das micelas, (71)

$$\frac{G''_{\min}}{G'_{\infty}} \sim \frac{l_e}{L_c} \quad (7.12)$$

onde G'_{∞} é o módulo no platô extrapolado para a frequência onde ocorre o mínimo de G'' .

O valor de l_e é proporcional ao tamanho da rede polimérica ξ e ao comprimento de persistência, (71)

$$l_e \sim \xi^{5/3} l_p^{-2/3} \quad (7.13)$$

E por sua vez, o tamanho da rede é dependente de G'_{∞} , que é igual a G , que, por sua vez, é dependente de ϕ , (71)

$$\xi \sim \left(\frac{k_B T}{G'_{\infty}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (7.14)$$

Alguns autores reportam ser possível obter o tempo de relaxação pelo inverso da frequência onde G''_{\min} ,

$$\frac{1}{\tau_{quebra}} \approx \omega_{\min} \quad (7.15)$$

porém, essa estimativa não é estritamente correta e não possui base física.(73)

O reograma para soluções de micelas gigantes que seguem o modelo de Maxwell é bastante similar ao apresentado na página 58. Neste trabalho, várias soluções seguiram esse modelo, como será visto na Seção 18.1.

Esse comportamento pode ser interpretado como apresentado a seguir. Em baixas frequências de perturbação (longos tempos), as micelas possuem tempo suficiente para deslizarumas pelas outras, então a maior parte da energia fornecida é perdida, logo o módulo viscoso, ou de perda, possui valores altos. Em frequências altas, a rede micelar e os entrelaçamentos conseguem armazenar a energia, não possuindo tempo suficiente para deslizar, então o módulo elástico, ou de armazenamento, é alto. Na região intermediária, ambos os mecanismos estão presentes, parte da energia é perdida e parte é armazenada, sendo que no ponto de cruzamento, exatamente metade da energia é preservada e metade é perdida.

7.3 Curvas de fluxo e a dependência da concentração de sal na viscosidade no repouso

Surfactantes catiônicos, como os haletos de alquiltrimetilamônio ou alquiltrípidílio são frequentemente utilizados para a formação de micelas gigantes utilizando sais orgânicos, como o salicilato de sódio, porém vários outros sais conseguem induzir o crescimento micelar. Esse tipo de sistema foi bastante estudado por Hoffmann, para uma variedade de sais e surfactantes(54, 124, 112) e também por outros autores.(125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133)

Tais sais orgânicos possuem uma região hidrofóbica que consegue se inserir na superfície micelar, e ao mesmo tempo manter o grupo carregado exposto à água, na superfície. Isso diminui a carga superficial micelar, aumentando o parâmetro de empacotamento e induzindo o crescimento das micelas. Sais inorgânicos, como Cl^- , também podem promover o crescimento, mas necessitam de concentrações uma ordem de grandeza maiores. Por exemplo, é necessária a concentração de aproximadamente 4 mol.L^{-1} de NaCl para gerar micelas com efeitos viscosos semelhantes aos gerados por NaSal 100 mmol.L^{-1} , numa solução com C_{16}TAB 100 mmol.L^{-1} .²

A viscosidade das soluções de surfactantes catiônicos e sais orgânicos é dependente da concentração e da afinidade do sal pela micela que, por sua vez, depende de sua estrutura. Além disso, a afinidade do sal altera o perfil de viscosidade. Sais com pouca afinidade, como ortometilbenzoato de sódio, possuem um único máximo de viscosidade, já sais como o salicilato de sódio e o orto-hidroxicinamato de sódio geram perfis com dois máximos de viscosidade.(131, 48) A quantidade de salicilato que se concentra na superfície micelar é alta, cerca de 93%, muito mais do que os íons Cl^- e Br^- .(54)

Tais soluções de surfactante e sal aromático podem ser estudadas tanto por reologia oscilatória quanto por curvas de fluxo. Soluções de micelas gigantes, quando submetidas à uma taxa de cisalhamento crescente, começam a se alinhar ao fluxo, diminuindo a viscosidade aparente da solução. Isso as caracteriza como fluidos pseudoplásticos. Quando a taxa de cisalhamento é baixa, a viscosidade não se altera, e pode-se obter uma grandeza conhecida como viscosidade no repouso η_0 por uma variedade de técnicas (Subseção 2.1.5).

As alterações no perfil de viscosidade são devidas à mudanças nos mecanismos de relaxação das micelas, que por sua vez são dependentes da estrutura das micelas em solução, de sua carga e sua concentração. O perfil para C_{16}TAB e NaSal, disposto na Figura 30, é geralmente dividido em cinco regiões.(124)

I Região altamente diluída, onde há micelas esféricas, seguido de micelas cilíndricas

² Dados não publicados

curtas e, em concentrações um pouco mais altas, de micelas gigantes muito distantesumas das outras.

- II Região onde ocorre aumento no número de micelas e crescimento das mesmas, levando ao entrelaçamento e aumento rápido da viscosidade. As micelas estão positivamente carregadas, e não ramificadas. O mecanismo principal de relaxação nesta região é a reptação, porém as soluções não seguem o modelo de Maxwell perfeitamente, pois há um espectro de processos de relaxação. (124) O valor de G dessa região é menor do que nas próximas. (54)
- III Região onde a carga das micelas continua a diminuir com a incorporação crescente de NaSal, levando à uma diminuição da carga superficial. Ao invés de micelas lineares, ocorre a formação de uma rede ramificada de micelas, e a solução começa a seguir o modelo de Maxwell. Quando a solução se aproxima da equimolaridade, a carga superficial das micelas se aproxima a 0. Nessa região, o processo de relaxação principal é a quebra e recombinação.
- IV Região onde a carga das micelas começa a ficar mais negativa devido ao excesso de salicilato em solução(134), mas alguns trabalhos discordam, citando que o salicilato extra pode se encontrar fora, como um contraíon.(135) A estrutura das micelas ainda é ramificada. A carga superficial pode levar a uma diminuição na taxa de colisão entre as micelas e no aumento do comprimento de persistência, aumentando o tempo de relaxação estrutural. A viscosidade menor nesta região, em relação à região II, pode se dever aos íons Sal⁻ livres, que ajudam nos mecanismos de dissipaçāo de tensão.(136)
- V Região onde a quantidade de salicilato aumentou em demasia, e, ao invés do crescimento micelar ocorrer, existe somente a transição para micelas cilíndricas curtas, ou esféricas, com grande excesso de salicilato.

Além desses fatores relativos ao salicilato, há uma contribuição do surfactante. A viscosidade do sistema C₁₆TAB e NaSal é maior, em todas as proporções, que a viscosidade do sistema cloreto de hexadecilpiridínio (C₁₆PyCl) e NaSal (128) Essa diferença ocorre, de acordo com Hoffmann,(137, 138, 139) devido aos contatos “grudentos” (*sticky contacts*) causados pela atração entre grupos metila do C₁₆TAB, hidrofóbicos, com os outros grupos metila de micelas vizinhas. Isso aumenta o tempo de relaxação estrutural, pois o deslizamento entre as micelas se torna mais lento, levando à maior viscosidade. Como o grupo piridínio não possui tais metilas, esse mecanismo não pode existir nessas micelas.

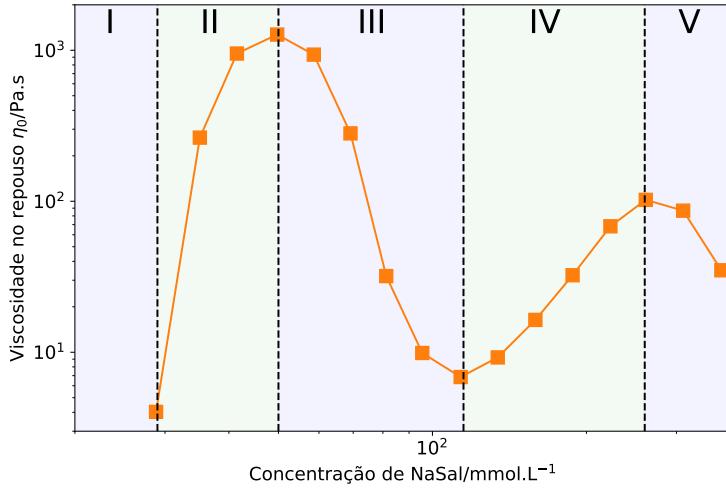


Figura 30 – Perfil de viscosidade de soluções com C₁₆TAB 100 mmol.L⁻¹ e concentrações crescentes de NaSal. As linhas verticais separam as cinco regiões, onde o comportamento e a estrutura micelar são diferentes. Este diagrama foi obtido neste trabalho, e as regiões foram delimitadas de acordo com Rehage e Hoffmann(124).

7.4 Termodinâmica de micelas

Numa solução acima da concentração micelar crítica, existem tanto moléculas de surfactante livres quanto moléculas de surfactante nos agregados. Necessariamente, essas moléculas devem possuir, todas, o mesmo potencial químico μ , (102)

$$\mu = \mu_N = \mu_N^\circ + \frac{k_B T}{N} \log \left(\frac{X_N}{N} \right) = \text{constante} \quad (7.16)$$

onde μ_N é o potencial químico médio de uma molécula num agregado com número de agregação N , μ_N° é o potencial químico padrão médio para uma molécula no agregado com número de agregação N , X_N é a concentração (ou atividade) de moléculas em agregados com o determinado N . A energia por agregado é $N\mu_N^\circ$.(102) X_N pode ser descrito como fração volumétrica ou molar, dependendo das unidades de μ utilizadas.(102)

Logo, no equilíbrio, temos que, para agregados com $N = 1, 2, 3, \dots$:

$$\mu = \mu_1^\circ + k_B T \log X_1 = \mu_2^\circ + \frac{1}{2}k_B T \log \frac{X_2}{2} = \mu_3^\circ + \frac{1}{3}k_B T \log \frac{X_3}{3} = \dots \quad (7.17)$$

De forma geral, o potencial químico dos agregados aumenta com o número de agregação. Deve-se considerar a diferença no potencial químico dessas duas espécies, para

entender em qual concentração ocorre a transição entre monômeros e agregados, a CMC, (102)

$$X_N = N \left[X_1 \exp \left(\frac{\mu_1^\circ - \mu_N^\circ}{k_B T} \right) \right]^N \quad (7.18)$$

À medida que a concentração total de surfactante aumenta, X_1 também aumenta. Porém, X_1 não pode crescer ilimitadamente, pois a soma de todas as concentrações (frações, neste caso) deve ser igual a um. Logo, há um ponto onde X_1 deve parar de crescer. Necessariamente, as moléculas adicionadas devem se dirigir aos agregados. A concentração micelar crítica, CMC, é definida nesse ponto.(102)

$$X_{1,\text{crit}} = \text{CMC} \approx \exp \left(-\frac{\mu_1^\circ - \mu_N^\circ}{k_B T} \right) \quad (7.19)$$

Os agregados não possuem todos o mesmo tamanho, isto é, possuem certa polidispersidade, centrada em certo número de agregação M . O número de agregados com outros tamanhos cai exponencialmente ao redor de M .(19)

No caso de micelas gigantes, o potencial químico das moléculas nas pontas dos agregados é diferente do potencial químico no corpo cilíndrico, devido às energias de empacotamento. Isso foi visto anteriormente na discussão sobre o comprimento micelar (Equação 7.1) Todavia, no equilíbrio, o potencial químico médio do agregado será igual ao de qualquer outra estrutura com N diferentes. É possível representar essa diferença de potenciais químicos por (19)

$$\mu_N^\circ = (N - N_{\text{ponta}}) \mu_{\text{cilindro}}^\circ + N_{\text{ponta}} \mu_{\text{ponta}}^\circ \quad (7.20)$$

Assim, a Equação 7.18 pode ser escrita em função dessa diferença dos potenciais químicos, (19)

$$X_N = \left[X_1 \exp - \left(\frac{\Delta \mu_{\text{cilindro}}^\circ}{k_B T} \right) \right]^N \exp \left[-N_{\text{ponta}} \left(\frac{\Delta \mu_{\text{ponta}}^\circ - \Delta \mu_{\text{cilindro}}^\circ}{k_B T} \right) \right] \quad (7.21)$$

onde $\Delta \mu_{\text{cilindro}}^\circ$ e $\Delta \mu_{\text{ponta}}^\circ$ são as diferenças nos potenciais químicos padrão entre a molécula de surfactante no corpo cilíndrico ou nas pontas e o potencial químico padrão dos unímeros. O segundo termo da Equação 7.21 é a penalidade energética de se colocar uma molécula de surfactante nas pontas, comparada ao corpo.

O número de agregação médio ponderado pelo número de agregados, \bar{N}_n , pode ser obtidos pela somatória da Equação 7.21, (19)

$$\bar{N}_n = N_{\text{ponta}} + \left(\frac{Y}{1 - Y} \right) \quad (7.22\text{a})$$

$$Y = \left[X_1 \exp - \left(\frac{\Delta\mu_{\text{cilindro}}^{\circ}}{k_B T} \right) \right] \quad (7.22\text{b})$$

que possui semelhança com a Equação 7.4, exceto pelo termo eletrostático. Caso a diferença dos potenciais seja muito alta, isto é, a tendência de formação de micelas gigantes seja grande, longe da CMC, o termo Y da Equação 7.22 se reduz a 1, e a equação se reduz a (19)

$$\bar{N}_n = N_{\text{ponta}} + \frac{1}{1 - Y} \quad (7.23)$$

Já o tamanho médio ponderado pela massa (\bar{X}_w) possui uma expressão semelhante, (19)

$$\bar{N}_w = N_{\text{ponta}} + \frac{2}{1 - Y} \quad (7.24)$$

A polidispersidade, dada pela razão \bar{N}_w/\bar{N}_n vai da unidade (monodispersas), quando as micelas estão curtas, até 2, quando as micelas cresceram muito.

Outra maneira de se entender o potencial químico é pelo modelo das forças opositas (OFM, *opposing forces model*). Nesse modelo, o potencial químico é dependente da densidade local superficial das cabeças do surfactante ($\sigma(s)$) ao redor de um ponto s no agregado S e da energia livre local $f(s)$. (19, 113)

$$\mu_N^{\circ} = \int_S \sigma(s) f(s) ds \quad (7.25)$$

O termo $f(s)$ pode ser desmembrando em várias contribuições:

f_h Energia livre de interação entre cabeças

f_s Energia livre interfacial devido à área de contato (a) das cadeias hidrofóbicas com a solução

f_c Energia livre de empacotamento da cauda hidrofóbica.

f_{el} Energia livre eletrostática de repulsão entre as cabeças

Esses termos podem depender da geometria local e da curvatura, portanto sendo diferentes nas pontas das micelas. Os termos desse modelo podem ser calculados pelas seguintes equações (19)

$$f = f_h + f_s + f_c + f_{\text{el}} \quad (7.26a)$$

$$f_h = B/a \quad (7.26b)$$

$$f_s = \gamma a \quad (7.26c)$$

$$f_c = \text{constante} \quad (7.26d)$$

$$f_{\text{el}} = \frac{2\pi k_B T \lambda_B}{\kappa a} \quad (7.26e)$$

onde B é um termo que agrupa todas as repulsões das cabeças dos surfactantes, a é a área de contato entre a região hidrofóbica e a água e γ é a tensão interfacial entre hidrocarboneto e água. O termo f_c é constante, significando que o interior das micelas é considerado como um hidrocarboneto líquido. A área a e a área de seção transversal a_h , do parâmetro de empacotamento, Equação 1.2, estão relacionados através da duas curvaturas locais. O termo eletrostático depende do comprimento de Bjerrum λ_B e do comprimento de Debye $1/\kappa$, introduzidos na página 89.

A contribuição eletrostática para a energia livre é dada por (19)

$$\mu_{\text{el}}^\circ(N) = k_B T c [N \ln(cN) - N] \quad (7.27)$$

onde $c = a/(2\pi r_{\text{cs}} \lambda_B)$. Além disso, o fator $k_B T$ substitui o termo $(e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{água}}\lambda_B)$ da contribuição eletrostática. O termo positivo é $\sim N \ln N$ age contra o termo $(N - N_{\text{ponta}})\mu_{\text{cilindro}}^\circ$ (Equação 7.20), este que, por sua vez, leva ao crescimento das micelas. Somando a contribuição eletrostática ao potencial químico das micelas, chegamos a uma equação que leva as contribuições eletrostáticas em consideração (19)

$$\mu_N^\circ = (N - N_{\text{ponta}})\mu_{\text{cilindro}}^\circ + k_B T c [N \ln(cN) - N] + N_{\text{ponta}}\mu_{\text{ponta}}^\circ \quad (7.28)$$

Esse resultado limita a distribuição de tamanho das micelas, mas somente em soluções diluídas. Quando a concentração aumenta, e o sistema passa para o regime semi-diluído, o comprimento de contorno \overline{L}_c das micelas se torna maior que \tilde{L} ,

$$\tilde{L} \sim r_{\text{cs}}/\phi^{1/2} \quad (7.29)$$

Uma micela carregada observa um ambiente eletricamente neutro em distâncias maiores que \tilde{L} , então qualquer interação eletrostática é blindada. Isso necessita modificar a Equação 7.27 para (19)

$$\mu_{\text{el}}^{\circ}(N) = k_B T \lambda_B \frac{r_{\text{CS}}}{a} \phi^{1/2} \left[\ln \left(\lambda_B \frac{r_{\text{CS}}}{a} \phi^{1/2} \right) - 1 \right] \quad (7.30)$$

Nessa equação, o potencial eletrostático não é mais dependente de N, mas só de ϕ . A energia das pontas considerando a contribuição eletrostática se torna (19)

$$N_{\text{ponta}} \mu_{\text{ponta,efetivo}} = N_{\text{ponta}} \mu_{\text{ponta}} - k_B T \frac{\lambda_B r_{\text{CS}} \Lambda^2}{X^{1/2}} \quad (7.31)$$

onde Λ é a densidade de carga linear ao longo do eixo micelar. É importante observar que os modelos apresentados são aplicados para soluções contendo apenas o surfactante, não o ânion aromático.

7.5 Comportamento calorimétrico

A calorimetria de titulação isotérmica é uma técnica que já foi empregada no estudo a autoassociação de micelas gigantes.(40, 51, 79, 140, 141) Recentemente, observou-se que esse processo, para surfactantes catiônicos e vários aditivos aromáticos, possui um perfil característico.(16, 52)

Numa titulação típica, como mostrado na Seção 3.2, o surfactante é titulado em água. Dessa forma, à medida que a concentração de surfactante aumenta, o sistema prossegue ao ponto onde a micelização ocorre, e, tipicamente, uma variação no calor trocado é observada. Na titulação de micelas gigantes, o mesmo procedimento foi adotado, porém agora, ao invés de se titular o surfactante em água, se titula numa solução do aditivo. Neste trabalho, utilizou-se NaSal. Como o salicilato induz a micelização, é necessário uma concentração menor de surfactante na seringa para se observar o processo de micelização. Isso altera o formato do entalpograma, como será mostrado nesta seção.

A Figura 31a mostra dois exemplos dos sinais obtidos para a titulação C₁₄TAB em uma solução de NaSal 1,5 mmol.L⁻¹ em dois solventes diferentes, água (Figura 31a) e 40% m/m de glicerina, 60% m/m de água (Figura 31b). Essa figura mostra vários detalhes comuns que são observados durante uma titulação. Próximo à região onde ocorre a formação de micelas gigantes, picos adicionais aparecem nos entalpogramas, e, dependendo do solvente, o ruído da linha de base aumenta. Esse segundo pico pode tanto ser endotérmico como exotérmico. Os picos largos podem estar relacionados a um processo lento no sistema, de incorporação de Sal⁻ nas micelas ou de fusão das mesmas.(16) Essa aparente lentidão motivou os estudos de cinética deste trabalho, para se determinar se

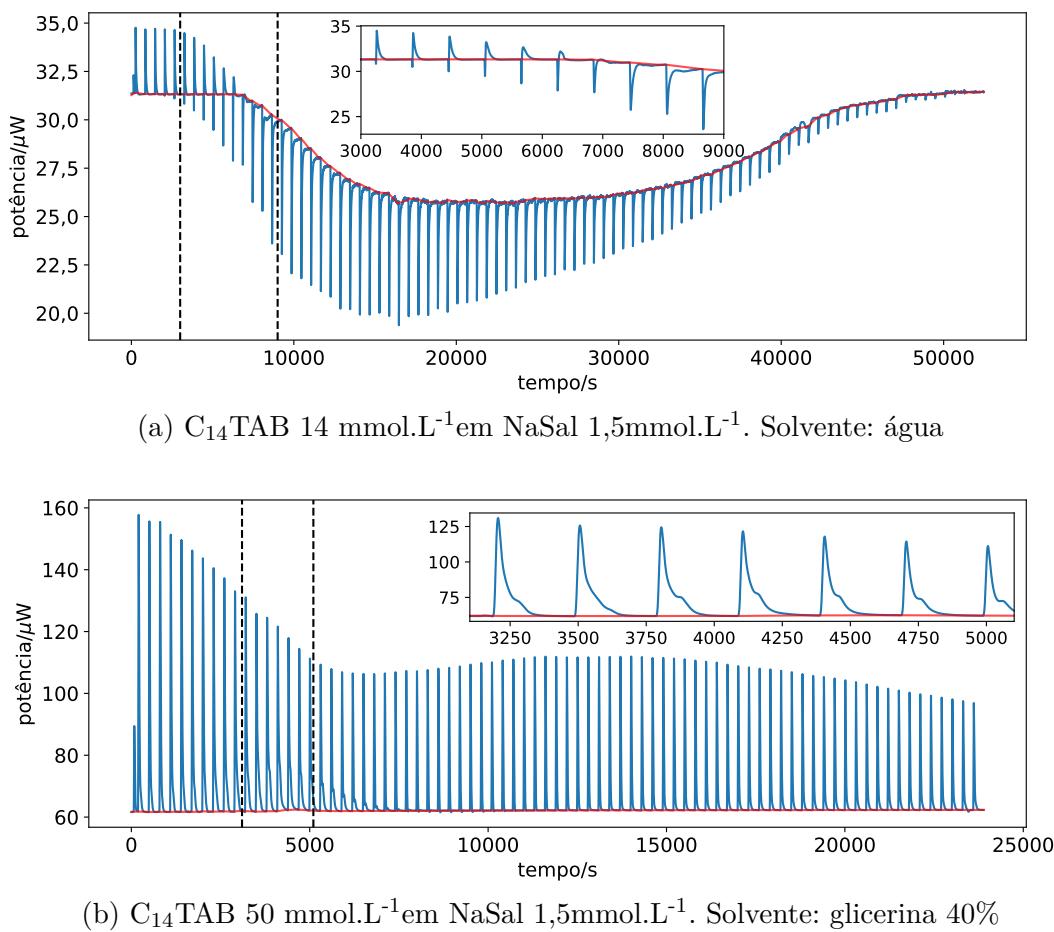


Figura 31 – Potência necessária para manter a cela de amostra e de referência com a mesma temperatura durante uma titulação de C₁₄TAB em NaSal 1,5 mmol.L⁻¹ em água e em glicerina 40% m/m. A região onde se inicia a formação de micelas gigantes, marcada pelas retas verticais, está no *inset*, mostrando a presença de dois picos. A linha vermelha é a linha de base criada automaticamente pelo software.

é uma cinética de crescimento, ou de mistura. A qualidade da linha base nesse tipo de experimento varia bastante com as concentrações das espécies utilizadas e a presença dos aditivos estudados. De forma geral, a variação na linha base começa quando ocorre a formação de micelas gigantes. No grupo, já foram feitos vários estudos para otimizar a linha base, porém não houve muito sucesso.

Geralmente, utiliza-se C₁₄TAB nesse tipo de experimento, ao invés de C₁₆TAB, pois a agregação é menos favorecida, deslocando as curvas para uma faixa maior de concentração de surfactante. Além disso, as soluções são menos viscosas no mínimo, resultando em dados melhores.

O entalpograma integrado, Figura 32 possui um perfil semelhante a todos os sistemas de micelas gigantes estudados até agora, e inclusive foi chamado de “assinatura” da formação de micelas gigantes. Observando-se as variações nessa assinatura, estuda-se o

comportamento calorimétrico das micelas gigantes. (16) Esse entalpograma integrado foi tipicamente dividido em quatro regiões. Em concentrações pequenas de C₁₄TAB, foi proposto que ocorre a formação de micelas mistas, esféricas ou cilíndricas curtas. Em seguida, ocorre a fusão das micelas, liberando a energia de excesso das pontas (Equação 7.21), que leva à queda brusca nos valores de ΔH . Com a adição de mais C₁₄TAB, o sistema sai da proporção ideal entre as espécies, e as micelas começam a encurtar até que, em grande excesso de C₁₄TAB, as micelas se tornam esféricas, e a adição de mais C₁₄TAB leva somente à diluição do conteúdo da seringa, e os valores de entalpia se aproximam de zero.(142, 52)

Do entalpograma é possível obter a concentração de formação de micelas gigantes, C_{WLM}, e a entalpia de formação de micelas gigantes, ΔH_{WLM}° . A posição de formação de micelas gigantes, C_{WLM}, foi definida no ponto de mínimo de entalpia, não no ponto de inflexão, pois o máximo de viscosidade para os sistemas C₁₄TAB e NaSal se encontra no ponto mínimo de ΔH° . (52) A entalpia de formação de micelas gigantes ΔH_{WLM}° é a diferença entre a entalpia imediatamente antes da queda, e a entalpia da C_{WLM}(Figura 32). Essa concentração é análoga à concentração micelar crítica CMC, porém é dependente da concentração de aditivo no meio, que é essencial para o processo de formação.

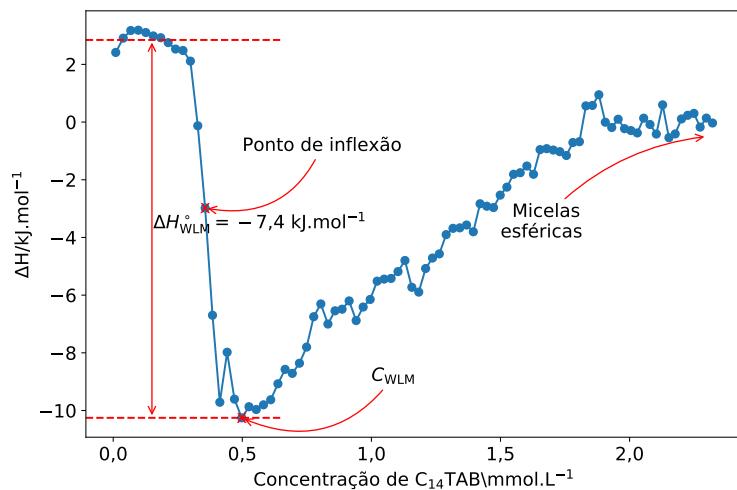


Figura 32 – Calor integrada da Figura 31a, resultando no entalpograma característico da formação de micelas gigantes. A concentração de formação de micelas gigantes C_{WLM}, assim como a entalpia de micelização, ΔH_{WLM}° , estão indicadas. O ruído se deve à linha de base com grande variação.

Resultados recentes do grupo, baseados nos experimentos de fluorescência apresentados neste trabalho, de tensão superficial e de fluorescência resolvida no tempo (na escala de ps), mostraram que essa interpretação está parcialmente equivocada. A região com baixa concentração de C₁₄TAB não contém micelas esféricas ou cilíndricas curtas, e o início da incorporação de NaSal se inicia perto do ponto de inflexão. Nesse ponto, o Sal⁻ e os monômeros de C₁₄TAB começam a se juntar, formando micelas alongadas com

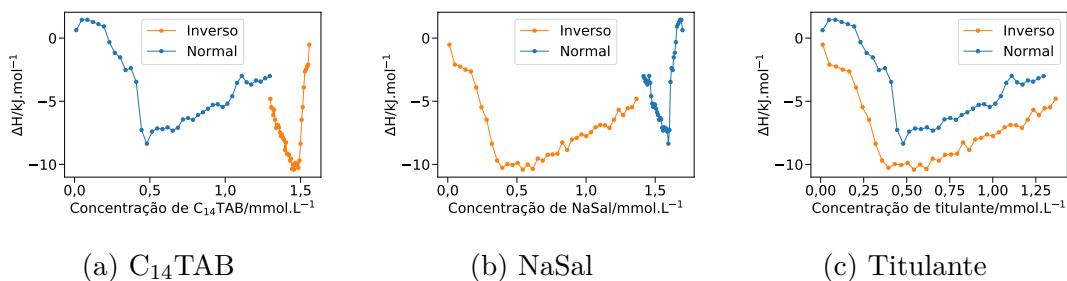


Figura 33 – Entalpogramas de titulações de $C_{14}\text{TAB}$ 7,58 mmol.L^{-1} em NaSal 1,5 mmol.L^{-1} , e de NaSal 7,58 mmol.L^{-1} em $C_{14}\text{TAB}$ 1,5 mmol.L^{-1} . Três valores diferentes para a abscissa foram selecionados. 33a:concentração de $C_{14}\text{TAB}$ na cela. 33b: concentração de NaSal na cela. 33c: concentração de titulante na cela

carga negativa, que rapidamente se neutraliza quando a concentração de $C_{14}\text{TAB}$ é igual a C_{WLM} , onde a viscosidade e, consequentemente, o comprimento das micelas é máximo. A tendência de não formar micelas cilíndricas curtas se deve à energia de excesso das pontas, que seria grande demais, em comparação com a energia do corpo. Quando há surfactante suficiente para formar micelas mais compridas, diminuindo a penalidade das pontas, o processo de autoassociação ocorre.

Outra maneira de se observar a autoassociação de micelas gigantes é titulando uma solução do cossoluto em uma solução de surfactante. Esse processo se aproximaria mais do procedimento utilizado para construir os diagramas de viscosidade da Figura 30. A Figura 33 mostra experimentos onde foram realizadas titulações de $C_{14}\text{TAB}$ em NaSal e de NaSal em $C_{14}\text{TAB}$. Nos experimentos, a concentração do titulante foi fixada em 7,58 mmol.L^{-1} e do titulado 1,50 mmol.L^{-1} , de modo que, no final, a concentração das espécies seja 1,25 mmol.L^{-1} , logo, o estado final dos dois processos é o mesmo. Note, no entanto, que no processo de adição de NaSal ao $C_{14}\text{TAB}$, como já existem micelas de $C_{14}\text{TAB}$, é esperado que ocorra a formação de micelas mistas antes da formação de micelas gigantes.

Um problema com esse tipo de análise é determinar como exibir esse tipo de dado. É possível tanto utilizar a concentração de $C_{14}\text{TAB}$ quanto de NaSal na abscissa, mas isso acaba comprimindo um dos entalpogramas. Outra maneira é utilizar a concentração do titulado, porém, claramente, a abscissa possui significados diferentes. Esse tipo de experimento foi muito pouco estudado, e a definição de parâmetros como C_{WLM} ficam difíceis de serem definidas. Algumas questões podem ser levantadas. Por exemplo, caso a agregação seja observada em determinada concentração de NaSal , a concentração de $C_{14}\text{TAB}$ nesse ponto seria definida como sua C_{WLM} para tal concentração de NaSal ? Estudos mais aprofundados, de viscosimetria e espalhamento de luz, dentre outras técnicas, são necessários para definir essa área.

Uma terceira maneira de se estudar a formação de micelas gigantes é titulando

uma solução de micelas gigantes em água. Esse tipo de experimento também não foi muito aprofundado. Possivelmente, forneceria um segundo valor para a concentração de formação de micelas gigantes em determinada proporção de surfactante e cossoluto. A Figura 34 mostra dois experimentos de titulação de micelas gigantes nas proporções de 10:10 e 20:20 em água.

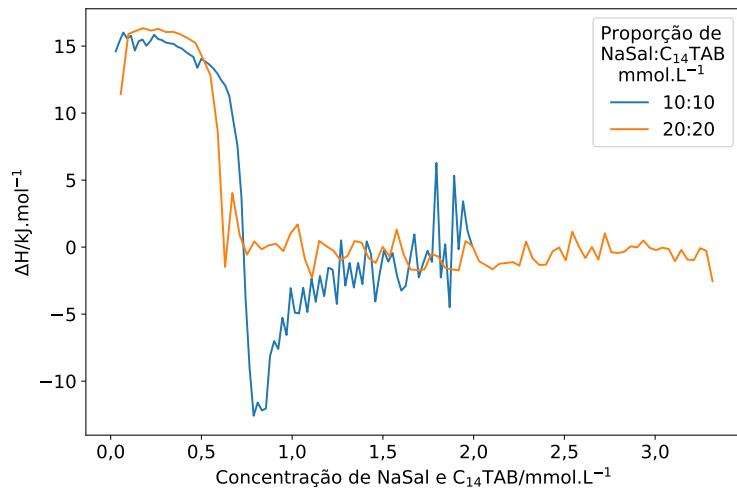


Figura 34 – Entalpogramas de titulações de soluções com micelas gigantes de NaSal e $C_{14}\text{TAB}$, equimolares, nas concentrações de 10 e 20 mmol.L^{-1} .

7.6 Efeito do solvente

Hoffmann observou(143, 144, 145) que a formação de lamelas não era afetada pela adição de alguns aditivos ao solvente, porém a distância interlamelar aumentava significativamente. A interpretação de Hoffmann para o intumescimento se baseou no índice de refração (n) do surfactante e do solvente, propriedades importantes para descrever a atração coloidal, como visto pela constante de Hamaker, Equação 6.22.

Quando a concentração de glicerina em água atinge 60% v/v, o índice de refração do solvente n_3 e do agregado n_1 se tornam iguais. Nessa situação, a atração interlamelar diminui muito, pois a constante de Hamaker, proporcional à diferença desses índices de refração, torna-se próxima de zero. Com a atração interlamelar anulada, as forças repulsivas de ondulação das lamelas conseguem separá-las, intumescendo o sistema. O termo relativo à constante dielétrica na constante de Hamaker é relativamente pequeno, então não foi considerado.

Os sistemas estudados foram:

1. Gräßner et al.(143): diacilfosfatidilcolina com glicerina, 1,3-butanodiol, 1,2-propanodiol

2. Song, Reizlein e Hoffmann(144): uma mistura de 5% de um surfactante não iônico Genapol 070 (LA070) com 50mmol.L⁻¹ de octanol em DMSO, glicerina e sacarose (referenciada simplesmente como *sugar*), e lecitina com glicerol
3. Shinto et al.(145): diacilfosfatidilcolina com água e glicerina.

Posteriormente, Hoffmann e Abdel-Rahem(137) estudaram o efeito do solvente, utilizando glicerina, porém em micelas gigantes de C₁₆TAB e NaSal. Observaram que havia uma grande diminuição na viscosidade dos dois picos de viscosidade, mas a região central, de mínimo de viscosidade, era pouco afetada. Nas regiões afetadas, a relaxação micelar ocorre principalmente por meio da reptação, e como a atração intermicelar se torna menor, devido à constante de Hamaker ser próxima de zero, as micelas conseguem reptar mais rapidamente, diminuindo a viscosidade. Na região central, onde o mecanismo principal é a quebra e recombinação, a atração intermicelar é pouco importante, portanto a viscosidade é pouco afetada.

Em seguida, Abdel-Rahem(146) estudou o efeito do 1,3-butanodiol. Observou que a concentração de 1,3-butanodiol necessário para resultar numa queda de viscosidade é muito menor que glicerina, nas mesmas condições de índice de refração. Isso informa que considerar somente as interações intermicelares não é suficiente para explicar o efeito do aditivo. O autor levanta a hipótese que há um efeito adicional que está alterando o comportamento, a constante dielétrica, que afeta as interações eletrostáticas no meio. Ambos os parâmetros afetam os mecanismos de relaxação estrutural das micelas, alterando os tempos de relaxação e, consequentemente, as viscosidades.

Hoffmann também, em correspondências pessoais, mencionou que conseguiu observar um tempo de relaxação adicional por birrefringência elétrica(147) que estaria relacionado ao tempo em que as micelas demoram para tocar umas às outras. Esse processo, determinado como “sticky contact”(137, 138, 139), promove a maior viscosidade para sistemas com C₁₆TAB do que com, por exemplo, C₁₆PyCl, e estaria relacionado à hidrofilicidade da superfície micelar. Logo, micelas gigantes com superfícies mais hidrofílicas passariam menos tempo em contato, e os processos de relaxação seriam mais rápidos.

8 Inspirações para o projeto

Os estudos de Hoffmann inspiraram grande parte deste trabalho, devido à correlação entre parâmetros macroscópicos do solvente com as propriedades reológicas das micelas gigantes. O fato de que é possível modular a viscosidade das micelas, mantendo sua estrutura, pela adição de glicerina, resultou em vários questionamentos e conversas durante a visita de Hoffmann ao grupo. Logo depois, decidiu-se continuar esses estudos, expandindo-os utilizando outros aditivos.

Além disso, notou-se que haviam resultados de ITC (Figura 31) que indicavam que poderiam existir dois processos ocorrendo em cada injeção, devido à existência de dois picos. A cinética desse processo era bastante longa, e ocorriam na região de formação de micelas gigantes. Começou-se a buscar técnicas para a determinação da cinética de crescimento.

Pedersen, em uma série de artigos(148, 149, 150), observou o crescimento de micelas alongadas utilizando espalhamento de raios-X em baixos ângulos (SAXS), resolvido no tempo. Para iniciar o crescimento das micelas, foi utilizado um aparato de *stopped-flow*, onde duas soluções, que não continham micelas gigantes, eram misturadas. Enquanto o sistema se dirigia ao equilíbrio, as micelas eram formadas. Dessa maneira, uma colaboração foi firmada com seu grupo, e foram medidas a cinética de crescimento.

Em paralelo, observou-se que a fluorescência do salicilato se alterava dependendo da concentração de surfactante no meio. Caso esse processo de inserção e crescimento fosse lento o suficiente, seria possível observá-lo por fluorescência resolvida no tempo, mas em escalas de ms, ao invés de ps dos experimentos tradicionais desse ramo. Assim, o mesmo fenômeno seria observado, em paralelo, por duas técnicas diferentes.

9 Objetivos

Este projeto tem como objetivo central estudar micelas gigantes, sua formação, estrutura e dinâmica, através de alterações na composição do solvente, ao invés de mudanças nos componentes da micela. A hipótese inicial é aquela apresentada inicialmente por Hoffmann e Abdel-Rahem(137), onde solventes com índices de refração similares levariam a perfis de viscosidade semelhantes. Essa hipótese foi testada utilizando outros aditivos hidrofílicos, principalmente através de medidas de reologia e calorimetria de titulação isotérmica. Este é o objetivo primário deste trabalho.

Durante os estudos de calorimetria de titulação isotérmica, notou-se que havia uma cinética lenta na etapa de formação de micelas gigantes, que poderia ser estudada com o mesmo enfoque no solvente que anteriormente. Porém, para possibilitar este estudo de cinética com tamanha abrangência, é necessário realizar estudos preliminares, para se determinar os melhores métodos para medir o crescimento micelar. Este é o segundo objetivo deste trabalho.

Para cumprir esses objetivos, o seguinte plano foi utilizado:

- Estudar como o solvente afeta a reologia de micelas gigantes de C₁₆TAB e NaSal.
 - Variar a concentração de NaSal e observar como a viscosidade no repouso, η_0 , o módulo no platô G , tempo de relaxação τ_{rel} , e outros parâmetros, se comportam à medida que mais aditivo é adicionado à água.
 - * Aditivos: Glicerina, sacarose, dimetilsulfóxido, 1,3-butanodiol, ureia.
 - * Concentrações: 0-60% $m_{aditivo} / (m_{aditivo} + m_{água})$, dependendo do aditivo.
 - Utilizar a teoria vigente na literatura para explicar o efeito do solvente, baseando-se na utilização de parâmetros macroscópicos, como índice de refração e constante dielétrica.
 - Propor novos fatores para complementar a teoria vigente, caso seja necessário.
- Estudar como o solvente afeta a formação de micelas gigantes de C₁₄TAB e NaSal, através de calorimetria de titulação isotérmica. Os aditivos são os mesmos estudados para reologia.
 - Titular C₁₄TAB em NaSal 1,5mmol.L⁻¹ em soluções com concentrações crescentes de aditivo em água.
 - Titular C₁₄TAB nas mesmas misturas binárias, sem NaSal.
 - Comparar os resultados calorimétricos entre si e correlacioná-los com as propriedades do solvente.
 - Comparar os resultados calorimétricos com os resultados reológicos

- Estudar a cinética de crescimento de micelas gigantes através de:
 - Espalhamento de raios-X em baixos ângulos resolvido no tempo. Extrair informações de tamanho pelo ajuste de um modelo apropriado.
 - Fluorescência de NaSal resolvido no tempo. Extrair informações a partir da taxa de decaimento/crescimento de fluorescência.
- Comparar os resultados de cinética com as informações disponíveis na literatura.

Parte II

Materiais e Métodos

10 Reagentes

Os reagentes utilizados, suas respectivas purezas e os fabricantes se encontram na Tabela 3. Suas estruturas se encontram na Figura 35.

Tabela 3 – Reagentes, pureza e fabricantes

Reagente	Pureza	Fabricante
C ₁₆ TAB	≥ 98%	Sigma Aldrich
C ₁₄ TAB	≥ 99%	Sigma Aldrich
C ₁₂ TAB	≥ 98%	Sigma Aldrich
NaSal	99,5%	Sigma Aldrich
Glicerina	85% / H ₂ O	Merck
Sacarose	≥ 99,5%	Sigma Aldrich
Ureia	≥ 99,5%	Sigma Aldrich
DMSO	≥ 99,5%	Sigma Aldrich
1,3-BD	99,5%	Sigma Aldrich
Água	$\sigma = 18,2 M\Omega \cdot cm$	Millipore Direct-Q® 3 UV com bomba

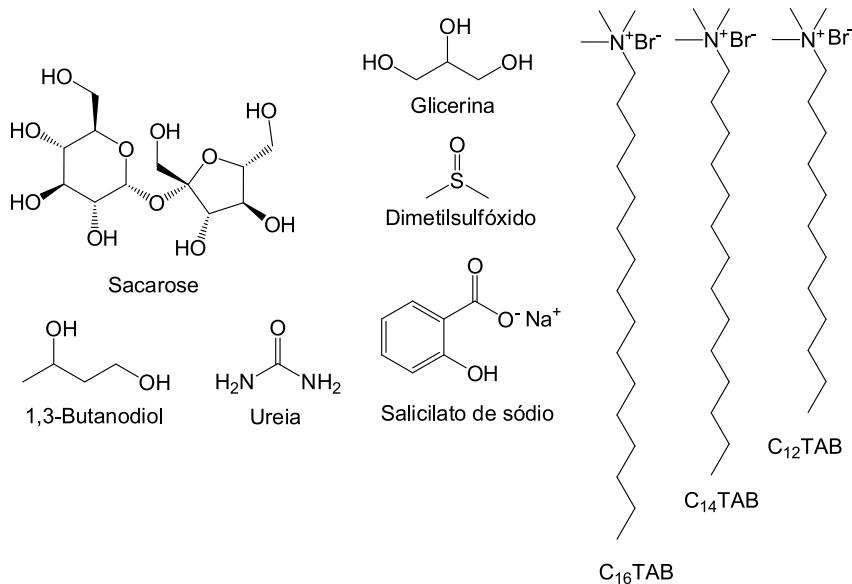


Figura 35 – Estrutura dos reagentes utilizados neste trabalho

11 Reologia

11.1 Preparo das amostras

O preparo de amostras de reologia deve ser feita de modo a garantir a completa homogeneização, e perda de memória reológica da amostra. A densidade do solvente foi utilizada para os cálculos de concentração, para se determinar as concentrações, em mmol.L⁻¹, do surfactante e de NaSal. Não foi considerada a alteração de densidade pela adição de surfactante e NaSal, somente dos aditivos.

Após a pesagem dos componentes em balanças de precisão de quatro casas, frequentemente partindo de soluções estoque altamente concentradas, as amostras foram aquecidas até 50°C em banho maria e homogeneizadas por meio de agitação manual e com vórtex. Temperaturas elevadas auxiliam na dissolução dos componentes e diminuem a viscosidade do meio, por também desfavorecerem o crescimento das micelas. Após já homogeneizadas, as amostras foram mantidas a 50°C por pelo menos uma hora, e depois foram resfriadas lentamente até temperatura ambiente, removendo-as do banho maria. Neste instante, as amostras estão prontas para análise reológica. As amostras foram preparadas no mínimo com 24 h de antecedência. Além disso, preparou-se grandes quantidades da mistura binária de água/aditivo, de modo que tanto as soluções estoque quanto as diluições foram feitas com esse solvente, garantindo uma composição idêntica do solvente em todas as amostras.

11.2 Análises reológicas

Todas as análises reológicas foram realizadas utilizando a geometria placa-placa de 35 mm de diâmetro (P35 Ti L) no reômetro Haake Mars III da Thermo Scientific. Antes de cada análise, a inércia do porta-rotor (*spindle*) e do rotor eram determinadas de modo a controlar por erros relacionados ao encaixe manual do rotor. Também era determinado o ponto zero de altura, onde há o contato do rotor com a base, de modo a estabelecer um espaçamento de 1,000 mm durante as análises. A temperatura era controlada pela combinação de um banho termostatizado e de aquecimento na base, e monitorada por meio de sensores na base.

As amostras foram transferidas para a placa do reômetro simplesmente vertendo-se os tubos falcon até que a área de análise estivesse coberta. Caso as amostras escorressem com grande dificuldade, uma espátula era utilizada para cortar e espalhar o gel sobre a base. Em seguida, o rotor era abaixado e observava-se se não havia falta de amostra

em algum ponto. Caso houvesse falta, a amostra era recuperada e reaplicada na base. A amostra era coberta por um protetor de teflon de modo a minimizar a perda de solvente durante a análise.

Os métodos de análise foram montados de acordo com as necessidades de cada amostra. Em comum, somente havia a etapa de termostatização por 5 minutos na temperatura de análise. Essa etapa garante a total dissipação da tensão devido à transferência da amostra e garante homogeneidade de temperatura. As etapas possíveis foram:

- Análise de varredura de tensão. A faixa de valores de tensão estudada foi geralmente de 0,01 Pa até 5 Pa, espaçados logaritmicamente, analisados a 1 Hz. Com essa análise é possível determinar a região linear, onde os valores de G' e G'' estão constantes, independente da tensão aplicada. Caso uma tensão alta demais seja aplicada, começa a ocorrer a desestruturação do material, e os valores de G' e G'' diminuem. O modo utilizado em todas as análises foi CS (*Control Stress*).
- Análise de varredura de frequência, numa tensão dentro da região linear, geralmente 1 Pa. A faixa de frequência estudada variou de acordo com as necessidades da amostra e com o tempo disponível, pois quanto menor a frequência estudada, maior é o tempo de análise. A faixa de frequência habitual é de 0,01 Hz a 10 Hz (ou $0,0628 \text{ rad.s}^{-1}$ a $62,83 \text{ rad.s}^{-1}$), e 6 medidas por década, espaçadas logaritmicamente. A frequência foi aumentada durante a análise. Este tipo de experimento demora cerca de 20 minutos. O modo utilizado em todas as análises foi CS (*Control Stress*).
- Análise de curva de fluxo. As taxas de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) utilizadas geralmente variavam de $0,001 \text{ s}^{-1}$ a 10 s^{-1} . Caso o platô Newtoniano não fosse observado, diminuia-se a taxa aplicada. Obtinha-se entre 10 e 20 pontos espaçados logaritmicamente. As medidas eram obtidas no modo CR (*Control Rate*).

Ao montar-se um plano experimental, pode-se configurar o equipamento para exportar os dados obtidos de acordo com uma configuração tabular específica, para um arquivo de texto. Isso facilita posteriormente o tratamento de dados. Além disso, o nome do arquivo pode ser gerado automaticamente pela composição da amostra, a hora e a data de análise.

11.3 Tratamento de dados de reologia oscilatória

Para micelas gigantes, a obtenção de informações microscópicas da amostra foi realizada através de um ajuste das curvas de G' e G'' ao modelo de Maxwell (Subseção 2.2.2), Oldroyd, Jeffreys, Dois-Modos e García-Saraji (Subseção 2.2.3). Com um ajuste, foi possível obter informações como o tempo de relaxação estrutural das micelas e os módulos elásticos das soluções. Para realizar o tratamento, os dados foram importados no Python,

e os modelos foram ajustados para G' e G'' , utilizando-se um conjunto de parâmetros para ambas as curvas, obtidos pelo método dos mínimos quadrados.

A região utilizada para os ajustes depende da qualidade subjetiva dos pontos. Por exemplo, em altas frequências de oscilação, a confiabilidade dos valores de G' e G'' foi menor devido à inércia do rotor. Por essa razão, houve muito ruído em altas frequências, e a região de ruído variou de amostra para amostra. Dessa maneira, cada dado foi analisado separadamente, descartando-se os pontos ruidosos. Além disso, foram construídos diagramas de Cole-Cole normalizados pelo módulo elástico para verificar a proximidade do sistema ao modelo de Maxwell.

11.4 Tratamento de dados de curvas de fluxo

Micelas gigantes são fluídios conhecidamente pseudoplásticos, ou seja, sua viscosidade aparente (η) diminui com o aumento da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$). Em baixos valores de $\dot{\gamma}$, a viscosidade aparente é constante, e esse valor é chamado de viscosidade no repouso, η_0 . Esse valor é de maior interesse para este trabalho. Para obter esse valor, foram realizados ajustes lineares da região onde a viscosidade é constante, forçando-se a inclinação da reta a zero. Há também modelos matemáticos que podem ser usados, como Carreau e Cross (Subseção 2.1.6), porém não foram implementados nesta parte do trabalho.

Dados de curva de fluxo também são passíveis de desvios, o que dificultam os ajustes. Nas amostras analisadas, geralmente houve problemas em baixas taxas de cisalhamento. Para contornar esse problema, foi necessário selecionar uma faixa de valores para o ajuste, o que foi feito tanto manualmente quanto programaticamente.

12 Calorimetria de titulação isotérmica

12.1 Preparo de amostra e uso do equipamento

Neste trabalho, utilizou-se várias misturas binárias de água com outros aditivos. Devido à sensibilidade do calorímetro, o solvente de ambas as soluções (da seringa e cela) deve ser estritamente o mesmo, para impedir que exista um sinal de mistura do solvente. Quando o solvente das amostras foi diferente de água, preparou-se inicialmente a quantidade necessária de solvente para todas as amostras, e esse solvente foi utilizado tanto para as soluções da cela quanto da seringa. Após isso, os componentes sólidos foram adicionados às soluções, que foram homogeneizadas manualmente e em vórtex e depois ficaram em repouso por no mínimo 24 horas. Variações de densidade foram somente consideradas na formação do solvente binário, e não foram consideradas nas outras etapas pois a concentração das espécies é menor. As soluções foram preparadas em tubos falcon previamente limpos com etanol, água de torneira e água deionizada três vezes.

A escolha das concentrações das espécies na cela e na seringa dependeu do sistema estudado, e da região do entalpograma que se desejou observar. Neste trabalho, o sistema de referência é uma solução $1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de NaSal na cela e $C_{14}\text{TAB } 14 \text{ mmol.L}^{-1}$ na seringa, com água deionizada como o solvente em comum. Esse sistema permite a observação do início dos entalpogramas, antes da micelização, a formação de micelas gigantes e o início da região de transformação para micelas esféricas. Caso se desejasse observar o perfil completo, era necessário aumentar a concentração de $C_{14}\text{TAB}$, porém perderia-se resolução no início do entalpograma. Quando o solvente foi alterado, foi necessário realizar medidas prévias para determinar a melhor concentração de surfactante para a região que se desejava observar.

Neste trabalho, utilizou-se tanto o VP-ITC da Microcal quanto o PEAQ-ITC da Malvern. A diferença entre esses sistemas é, essencialmente, o volume da seringa e da cela. O volume da cela no VP-ITC é de $1,436 \text{ mL}$, e o volume total da seringa é de $270 \mu\text{L}$. No PEAQ-ITC, o volume da cela é $280 \mu\text{L}$ e da seringa é $40 \mu\text{L}$. Um ciclo de limpeza foi feita antes de qualquer análise.

Para a limpeza do VP-ITC, lavou-se a seringa internamente com aproximadamente 15 mL de etanol, seguido de 25 mL de água deionizada. A cela foi limpa preenchendo-se 5 vezes com etanol, seguido de 500 mL de água deionizada por meio de um sistema de vácuo. Após isso, removeu-se o restante de água na cela, e colocou-se a solução, tomando cuidado para remover bolhas e o excesso de solução. A seringa foi seca, passando-se ar por seu interior, e depois foi preenchida e o conteúdo foi purgado e repreenchido duas vezes.

Quando foi necessário, colocou-se Contrad 70 20% na cela e aumentou-se a temperatura até 50°C por algumas horas para remover alguma sujeira resistente, como proteínas, de análises anteriores, pois o equipamento é multiusuário.

A limpeza do PEAQ-ITC foi feita automaticamente pelo equipamento. Para medições de rotina, utilizou-se somente a função *Rinse*. Nesse modo, passava-se somente água na cela. Na seringa, água foi inicialmente passada, seguida de metanol, para auxiliar na secagem. Quando o sistema precisou de uma limpeza mais profunda, por exemplo, se polímero ou proteína tivesse sido utilizado num experimento anterior, utilizou-se o método *Wash*, que usa Contrad 70 20% para limpar a cela. Em casos extremos, utilizou-se a função *Soak*, onde uma solução de Contrad 70 20% foi colocada na cela por 1 h a 50°C. A cela e a seringa foram preenchidas da mesma maneira que no VP-ITC.

Os parâmetros de análise são:

- Concentração: A concentração das espécies na seringa e na cela devem ser conhecidas com precisão, e podem ser alteradas após o experimento.
- Sensibilidade: Quanto maior a sensibilidade, menor é o valor absoluto do calor que é observado, porém mais detalhes conseguem ser observados. Neste trabalho, a sensibilidade escolhida variou de acordo com a amostra.
- *Reference Power*: Esse valor indica a quantidade de calor que é fornecida continuamente para a cela de referência e de amostra. A faixa de valores disponíveis é dependente da sensibilidade escolhida. Cada sensibilidade possui um valor máximo e um valor mínimo de calor que pode ser fornecido à cela. Por esse motivo, a escolha do *reference power* foi de modo a não passar desses valores de limite. Por exemplo, quando ocorreram processos altamente endotérmicos, com picos altos para cima, o valor do *reference power* foi baixo. Geralmente, escolheram-se valores intermediários neste trabalho, porém algumas medidas exigiram valores bastante baixos.
- Temperatura: Neste trabalho, utilizou-se somente 25°C.
- Rotação: A homogeneização da cela é feita por meio da rotação da seringa, que possui uma pá em sua ponta. Neste trabalho, a rotação foi mantida em 307 rpm para o VP-ITC e 750 rpm para o PEAQ-ITC. Somente em casos onde as soluções eram muito viscosas, a rotação foi aumentada para 400rpm no VP-ITC e 900 rpm no PEAQ-ITC.
- Tempo de espera inicial: Este parâmetro não influencia muito nas análises. Foi mantido no valor recomendado pelo fabricante, 60 segundos.
- Número de injeções: Quanto maior o número de injeções, mais demorado é o experimento, mas melhor é a resolução dos pontos. Em ambos os equipamentos, utilizou-se o máximo de injeções possível, 80 para o VP-ITC e 39 para o PEAQ-ITC. O volume de injeção foi ajustado de modo a injetar todo o volume da seringa no final do experimento.

- Tempo de espera entre injeções: Este parâmetro é importante para garantir que o sistema volte ao equilíbrio após uma injeção. A volta ao equilíbrio é visualizada quando sinal de calor atingir um valor constante, embora nem sempre esse valor seja igual ao valor inicial. Para amostras pouco viscosas, utilizou-se tempos de mistura de 150 s, já para amostras muito viscosas, o tempo foi de 300 a 600 s.

12.2 Tratamento de dados

O calorímetro registra o calor necessário para manter a temperatura entre a cela de amostra e a cela de referência iguais. Cada injeção forma um pico, que pode ser integrado, com referência a uma linha de base, de modo a obter o calor trocado entre a cela e o meio. A determinação da linha base e integração foram realizados automaticamente pelo software fornecido pela Malvern, chamado *Microcal PEAQ-ITC Analysis Software*, e depois verificados caso a caso. Algumas titulações exigiram a subtração de um valor de “branco”, o que foi realizado também pelo software.

Após a verificação das integrações e da linha de base, exportou-se a tabela de injeções, que contém os valores de concentração do titulante e titulado, corrigidos pela diluição, e os valores de entalpia de cada injeção. Essa tabela é posteriormente importada para um software adequado de tratamento, e as curvas comparativas são formadas. É importante notar que a tabela fornecida pelo equipamento possui $n+1$ injeções registradas, e alguns valores das colunas estão transladados de 1. Isso foi alterado antes do tratamento comparativo.

13 SAXS

13.1 Preparo de amostra

A metodologia de preparo de amostra para SAXS foi idêntica à metodologia apresentada na Seção 11.1. Para as amostras de stopped-flow, foi necessário preparar amostras com o dobro de concentração final desejada, devido à mistura na proporção 1:1 no aparato. Por esse motivo, utilizou-se C₁₄TAB, ao invés de C₁₆TAB, devido à sua maior solubilidade e menor temperatura Krafft.

13.2 Aquisição de dados

13.2.1 LNLS

As amostras foram analisadas na linha SAXS01 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS/CNPEM). Em sua maioria, eram pastosas, pois eram compostas por surfactante, ureia e água. Para analisá-las, eram preparados porta-amostras da seguinte maneira: um filme de Kapton era colocado de um dos lados do porta-amostra de acrílico, o gel era transferido com uma espátula para preencher por completo a região interna do porta-amostra, e outro filme de Kapton era colocado para selar a amostra dentro do porta-amostra. Tomou-se cuidado para impedir a formação de bolhas. Depois, os porta-amostras eram encaixados em depressões num trilho. A cabana era aberta e o trilho era colocado no equipamento, e a cabana era fechada.

Remotamente, a posição do trilho pode ser alterada de modo a medir várias amostras sem necessitar abrir a cabana. O tempo de aquisição variou de acordo com a amostra, mas os tempos médios foram de 30 segundos. Como branco, considerou-se o espalhamento de um porta-amostra sem conteúdo, somente com os filmes de Kapton.

Cada análise resulta numa matriz onde o valor de cada posição (i, j) é proporcional à intensidade do feixe registrado pelo sensor. Essa matriz é salva como um arquivo de imagem `tiff`. Para transformar essa imagem em uma curva bidimensional, é necessário realizar uma integração radial, partindo do centro do *beam-stop*. Um programa que pode realizar isso é o FIT2D, criado pelo ESRF. A integração é baseada numa transformação de coordenadas da imagem original, de cartesianas (x, y) para polares (r, ϕ). As intensidades dos vários ângulos ϕ são integrados em função da distância do detector, r , proporcional a θ , e assim se obtém uma curva 2D de SAXS de I em função de q .

Os funcionários do LNLS desenvolveram um script em Python chamado `cake_plot`

que age como intermediário entre o usuário e o Fit2D, e facilita no processo de integração, pois armazena valores de centro do feixe, resolução, dentre outros (dados presentes nos arquivos `geometry_pars.py` e `cake_pars.py`). O `cake_plot` tanto processa dados individuais quanto consegue subtrair os brancos de curvas.

Os perfis de espalhamento obtidos no LNLS não foram ajustados por nenhum modelo, sendo necessário somente a indexação dos picos de espalhamento para a obtenção de informações sobre o sistema.

13.2.2 ESRF

As medidas de SAXS resolvido no tempo foram realizadas na linha ID02 no *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) em Grenoble, França. Esses estudos contaram com a colaboração do Professor Jan Skov Pedersen da Universidade de Århus, Dinamarca. Inicialmente, o contato local realizou as seguintes tarefas:

- Alinhamento do feixe de raios-X
- Limpeza dos capilares utilizando-se *Hellmanex 2%* por 10 minutos
- Determinação do *Dead-Time* do equipamento de *stopped-flow* (SF) por meio da injeção de uma solução 400 mM de KBr. O aparato de *stopped-flow* (SF) é da marca BioLogic SFM-400.
- Alinhamento do *beamstop* e remoção dos pontos indesejáveis por meio de uma máscara, para as distâncias de detector de 3m e 1,5m.
- Testes iniciais variando-se o *binning* do detector e os tempos mínimos de detecção. No final, utilizou-se binning de 8x8.
- Determinação dos diâmetros dos capilares dos sistemas de SF e *Flow-Through* (FT).

Após isso, iniciaram-se as medidas. A interface com a linha de SAXS era feita exclusivamente por meio de comandos de texto, já o sistema de *stopped-flow* possuía uma interface gráfica.

Antes do início das medidas de cinética, foram realizados testes com os estados iniciais e finais dos componentes. Para isso, utilizou-se o capilar de *flow-through*, FT. As amostras eram injetadas por meio de uma seringa de 2 mL, acoplada a um tubo que levava a amostra até o capilar de medida. Após verificar visualmente que não havia nenhuma bolha no sistema, a sala era fechada e os comandos `ccdexpose` e `ccdframes` eram utilizados para se obter, respectivamente, uma curva e uma série de curvas da amostra. O porta-amostras de todos os sistemas foi mantido a uma temperatura constante de 25°C por meio de um conjunto de banhos térmicos.

Vários sistemas diluídos foram testados, mas se mostraram incompatíveis com as exigências experimentais da técnica. O maior problema era a falta de contraste. Para

aumentá-lo, utilizou-se o sistema com maior contraste ($C_{14}TAB + NaSal$), nas concentrações $C_{14}TAB/NaSal$: 55/55; 75/75; 100/100; 100:60. Essa alteração foi suficiente para permitir que um sinal de qualidade relativamente boa fosse adquirido, mesmo com tempos de integração curtos.

Após isso, trocou-se o capilar de FT para SF, e iniciaram-se as medidas de cinética. O equipamento possuía entradas para quatro seringas, sendo que duas possuíam os componentes que seriam misturados, uma continha água, para lavagem, e outra permaneceu vazia. As seringas de amostra eram carregadas com as soluções de interesse e qualquer traço de bolhas era removido através de um esvaziamento e preenchimento completos da seringa. Quando a seringa estava preenchida pela metade, o equipamento não conseguia puxar mais o êmbolo e causava uma série de “socos”, que convenientemente removiam várias bolhas grudadas no êmbolo e nas extremidades. Após exaustivamente checar pela ausência de bolhas, a sala era fechada e iniciavam-se as medidas de cinética.

Inicialmente, media-se o espalhamento do capilar para garantir que não havia resíduos de análises anteriores. Isso era feito com os comandos `ccdexpose` e `ccdframes`. Caso ainda houvesse um pouco de espalhamento, injetava-se água no sistema. Caso contrário, o equipamento estava pronto para as medidas de cinética.

Primeiramente, é necessário determinar os parâmetros de análise. Isso foi feito utilizando-se o comando `ccdmcal`, que simula os tempos de detecção e de espera para cada corrida, e retorna quanto tempo a rodada demorará e quais serão os tempos medidos. O comando `ccdmvdc`, que possui os mesmos parâmetros que `ccdmcal`, de fato inicia a coleta e aquisição de dados. `ccdmvdc` possui a seguinte sintaxe:

```
ccdmvdc <n_frames> <dead1> <dead_start> <dead_factor> <live>
          <live_factor> <salvar(0/1)> <dark> <título>
```

Tabela 4 – Parâmetros do comando `ccdmvdc`

Parâmetro	Significado	valor de exemplo
<code>n_frames</code>	número de curvas que serão adquiridas	30
<code>dead1</code>	tempo inicial de espera, antes da primeira coleta (s)	0,025
<code>dead_start</code>	primeiro tempo de espera, depois da primeira coleta (s)	0,045
<code>dead_factor</code>	fator de aumento geométrico de <code>dead_start</code>	1,2
<code>live</code>	tempo de coleta (s)	0,01
<code>live_factor</code>	fator de aumento geométrico de <code>live</code>	1
<code>salvar</code>	escolher salvar (1) ou não (0)	1
<code>dark</code>	número de frames extras adquiridos com o <i>shutter</i> fechado	3
<code>título</code>	nome do experimento	—

Porém, antes de iniciar a coleta, é necessário configurar o *stopped-flow* para injetar as soluções. O comando `ccdtfg 1 0 0` inicia a mistura das amostras e `ccdtfg 0 0 0`

para. Para sincronizar o início da aquisição com a mistura, é necessário concatenar vários comandos numa linha só, o que é feito separando-os por ;. Por exemplo:

```
so; ccdtfg 1 0 0; ccdmvdv 30 0.025 0.045 1.2 0.01 1 1 3 nome; ccdtfg 0 0 0; sc
```

Os comandos **so** e **sc** abrem e fecham o obturador (abreviações de *shutter open* e *shutter close*). Cada comando desses gerava 30 arquivos de texto, um para cada frame de aquisição, contendo q , a intensidade medida, e o erro estimado.

13.3 Tratamento de dados

13.3.1 Subtração do “branco”

O branco utilizado para as medidas com o capilar de *flow-through* foi obtido medindo-se o capilar com água. Para o *stopped-flow*, mediu-se o capilar com água. O equipamento fornecia dados que não variavam em intensidade com o aumento do tempo de integração, portanto foi possível obter brancos de baixo ruído. Todas as curvas tiveram o branco subtraído utilizando o programa SAXSUtilities, desenvolvido por Michael Sztucki, do ESRF. Esse programa é baseado em Matlab e, no momento de escrita desta tese, requer o *Runtime environment* do Matlab R2016a 64 bits.

13.3.2 Média das curvas de cinética

Como os tempos de integração eram bastante pequenos, foram realizadas várias corridas de modo a melhorar a estatística das curvas. Para calcular a média de cada corrida, é necessário fazer a média de cada curva para cada frame. Isso foi feito utilizando-se um script escrito pelo aluno, em Python. Foi realizada a propagação de erro de todos os pontos.

13.3.3 Ajuste das curvas pelo software SUPERSAXS

Todos os frames de cada corrida média possuíam curvas com formatos similares. Para extrair informações quantitativas dessas curvas, é necessário ajustar um modelo às curvas. O modelo utilizado neste trabalho foi o de cadeias *wormlike core-shell* de Kratky-Porod, considerando volume excluído, com as interações intercadeia modeladas pelo modelo PRISM.

Esse modelo foi escolhido e implementado pelo Prof. Jan Skov Pedersen num programa chamado SUPERSAXS, que foi desenvolvido por ele e Cristiano Oliveira, em Fortran 77. Uma descrição do modelo matemático se encontra no Apêndice A e uma trans-

crição de Fortran 77 para Python se encontra no Apêndice B. O Apêndice C possui um manual de uso do programa SUPERSAXS.

Inicialmente, é necessário obter manualmente os parâmetros de ajuste para uma curva geral, como um ponto de partida. Após obter isso, é possível utilizar o método de batelada, onde as curvas que se deseja tratar são fornecidas sequencialmente num arquivo chamado `INPUT.LIS`. Foi escrito um script que gera esse arquivo (Seção C.7).

Os resultados desses ajustes são gravados num arquivo `RESULT.DAT`. A maneira que esses dados estão dispostos não é muito conveniente para ser importado. Para transformá-los num formato melhor, foi escrito outro script (Seção C.7).

Com os parâmetros importados no software de escolha, seus valores foram comparados para obter a cinética de crescimento das micelas.

14 Fluorescência

14.1 Preparo de amostra

As amostras para fluorescência foram preparadas utilizando a mesma metodologia usada para calorimetria de titulação isotérmica (Seção 12.1), devido aos paralelos que se deseja criar entre as duas técnicas. Para o uso de stopped-flow com fluorescência, as amostras foram preparadas com o dobro de concentração final desejada, para que com a mistura 1:1 resulte na diluição correta.

14.2 Aquisição de dados

14.2.1 Determinação da absorção e emissão

Amostras de NaSal 1,5 mmol.L⁻¹ com concentrações crescentes de C₁₄TAB foram preparadas de modo a medir o espectro de absorção e emissão do salicilato. As amostras foram preparadas a partir de um estoque e diluídas apropriadamente. As medidas foram realizadas no espectrômetro LS 55 da Perkin Elmer.

14.2.2 Fluorescência aplicada no estudo de cinética

Amostras de NaSal 1,5 mmol.L⁻¹ em água, e de NaSal 1,5 mmol.L⁻¹ com C₁₄TAB 1,7 mmol.L⁻¹ foram preparadas para medir a cinética de crescimento. Como comparação, foi preparada uma amostra de NaSal 3,0 mmol.L⁻¹ em água. Um aparato foi montado juntando-se o *stopped-flow* (BioLogic SFM-400), um detector HR4000 da OceanOptics e uma fonte LDLS EQ-99 da Energetiq. Veja a Figura 36 para um diagrama da montagem utilizado.

Para a aquisição de dados, utilizou-se um programa escrito em LabView 2013, da National Instruments. O código de aquisição foi escrito pelo Prof. Dr. René Nome e modificado pelo aluno. O painel frontal do programa se encontra na Figura 37 e o código fonte, na Figura 38.

Após iniciar a aquisição de dados, acionava-se rapidamente o botão de injeção do *stopped-flow*, que empurrava os êmbolos das duas seringas simultaneamente. A pressão utilizada para injeção era de 8 bar. Os tempos de integração e o número de pontos de aquisição variavam de acordo com o experimento. O programa gera dois arquivos, um contendo os *n* comprimentos de onda de cada ponto medido num vetor coluna (*nome_t_int.csv*) e outro continha uma matriz com os *m* × *n* pontos de aquisição, além dos *m* tempos de

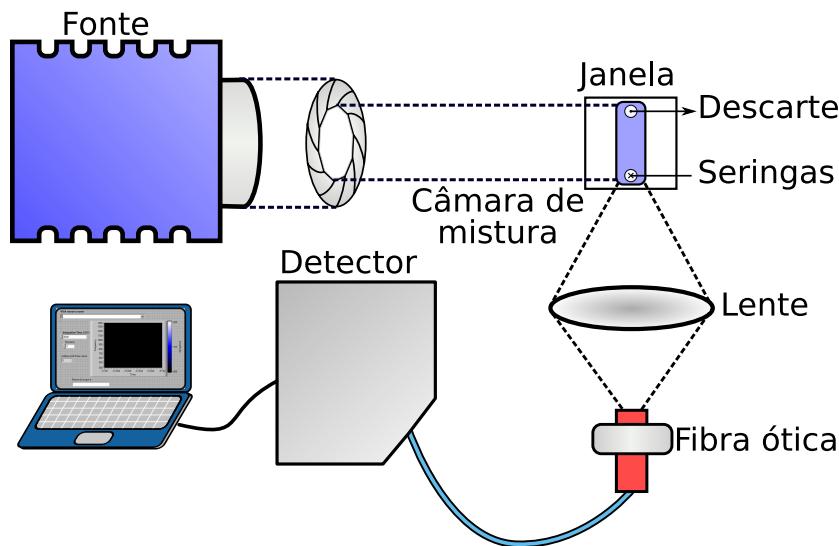


Figura 36 – Diagrama mostrando a montagem experimental para os experimentos de fluorescência resolvida no tempo

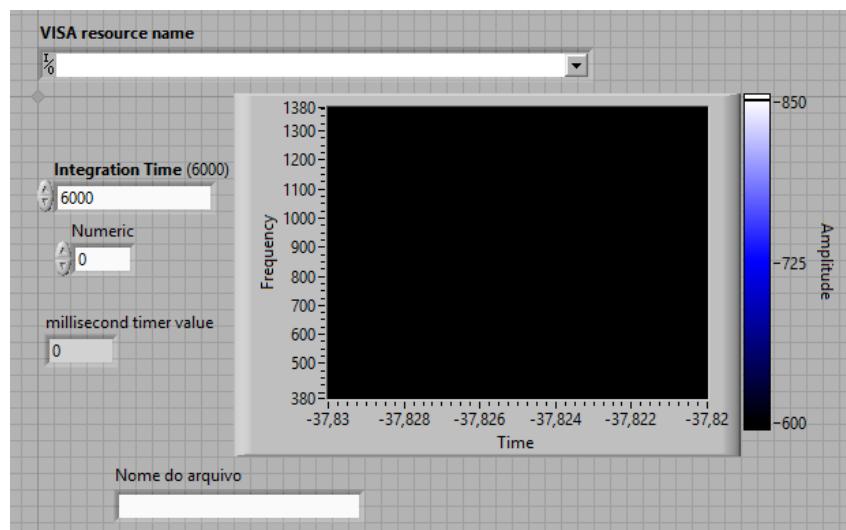


Figura 37 – Painel frontal do programa de aquisição de dados

aquisição, em milissegundos, na primeira coluna (*nome_t_int.csv*). A matriz resultante tem tamanho $m \times n + 1$.

Foi criado um mapa de cor para cada matriz. Dessa matriz, extraiu-se a coluna que continha informações do comprimento de onda no máximo do espectro de emissão, em 411 nm, junto com a coluna de tempos. Esse dado, após ser normalizado pelo máximo de intensidade, foi utilizado para realizar as análises quantitativas de cinética. A listagem 2 mostra o código utilizado para realizar essas tarefas. Esse código foi colocado em um *Jupyter Notebook*, e a cada novo experimento, o nome do arquivo era alterado e todas as tarefas eram aplicadas automaticamente, facilitando muito a visualização ágil dos dados.

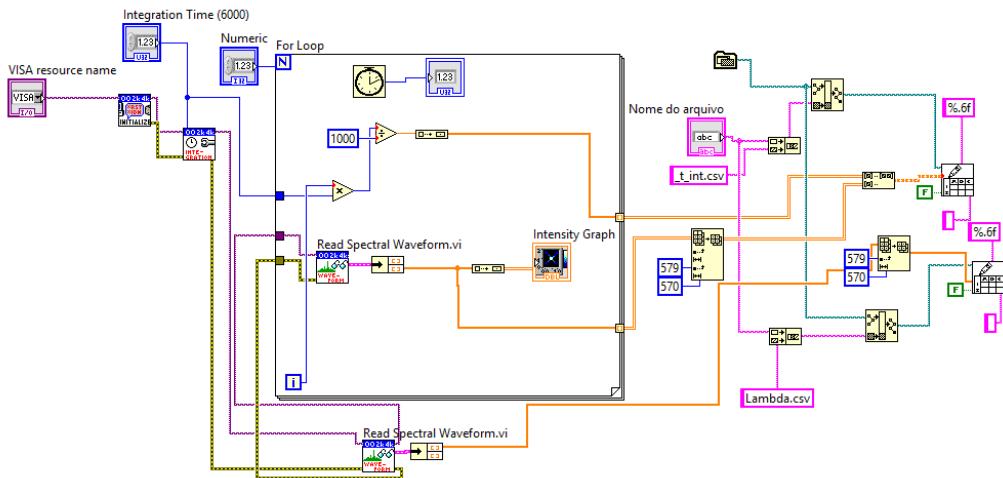


Figura 38 – Código fonte do programa de aquisição de dados

14.3 Tratamento de dados

As informações de intensidade por tempo, em 411 nm, de cada amostra foram plotadas comparativamente. Notou-se que os dados eram bastante ruidosos, mas que havia uma tendência geral. Para facilitar as comparações, aplicou-se o filtro de Savitzky-Golay. Esse filtro ajusta um polinômio de grau n sobre um conjunto de dados de tamanho ímpar (janela), j . O ponto médio experimental então é substituído pelo ponto médio do ajuste. Para os pontos nas extremidades, onde não há pontos suficientes para o tamanho da janela, utilizou-se o modo padrão do pacote *scipy*, interpolação. Por exemplo, no início da aplicação do filtro, há $\frac{j}{2}$ pontos à direita mas menos de $\frac{j}{2}$ pontos à esquerda. Para completar essa falta, é feito um ajuste de grau n dos primeiros j pontos, e esse ajuste é estendido para antes do primeiro ponto, garantindo então que existam $\frac{j}{2}$ à direita e à esquerda do ponto médio.

Utilizou-se dois filtros de segundo grau, mas com tamanhos de janela diferente, para antes e depois da injeção. O ponto de injeção foi determinado manualmente. O tamanho da janela foi escolhido de acordo com o número total de pontos de cada parte. Antes da injeção, utilizou-se como janela o número de pontos, dividido por 2, arredondando para o número inteiro mais próximo, e caso seja ímpar, adicionou-se 1 ao número. Para o conjunto de dados depois da injeção, utilizou-se 201 pontos para conjuntos com 10000 pontos no total e 101 pontos para conjuntos com 5000 pontos. Esses valores foram determinados testando-se várias janelas e escolhendo aquelas com o melhor alisamento.

Após o alisamento, estudou-se o tempo de injeção e a taxa de decaimento após a injeção. O tempo de injeção foi determinado contando-se o número de pontos alisados pertencentes à região de acréscimo de fluorescência. A taxa de decaimento foi determinada realizando-se ajustes monoexponenciais (Equação 14.1) e comparando-se os valores de R^2 (Equação 18.1). Outros modelos foram testados, mas o ajuste monoexponencial descrevia

```

# %% Cela 0
import matplotlib.pyplot as plt
import pandas as pd
5 import numpy as np

# %% Cela 1
filename = 'Exp3_t_int'
10 length = 570
colnames = ['t'] + [f'l{i}' for i in range(0,length)]
dados = pd.read_csv(f'{filename}.csv', sep=' ', decimal=',',
                     names=colnames)
lambdas = pd.read_csv('lambdas.txt', sep=' ', decimal=',',
                     names=['lambda'])

15 # %% Cela 2
num_start = 0
num_stop = -1
plt.scatter(range(0,len(dados['1229']).iloc[num_start:num_stop])),
            dados['1229'].iloc[num_start:num_stop])
20 plt.xlabel('Pto num (tempo = Pto * 6ms)')
plt.ylabel('Intensidade')
plt.gcf().set_figwidth(12)
plt.savefig(filename+'_red.png')

25 # %% Cela 3
intensidades = dados.iloc[:, 1:]
tempos = dados.iloc[:,0]
df = pd.DataFrame([tempos, dados['1229'] / max(dados['1229'])])
30 df.T.to_csv(file.split('_')[0] + '_importante_norm.csv', sep=';',
               index=False)

fig, ax1 = plt.subplots(ncols=1, nrows=1, figsize=(9,6))
im = ax1.imshow(intensidades.T, aspect=13)

35 xlabel = np.linspace(tempos.values[0], tempos.values[-1], num=6)
xlabels = np.concatenate(([0], xlabel))
xlabels = ['{:3.0f}'.format(i) for i in xlabels]

ylabel = np.linspace(350.328184, lambdas.values[-1], num=6)
40 ylabel = np.concatenate(([0], ylabel))
ylabel = ['{:3.2f}'.format(i) for i in ylabel]

ax1.set(xticklabels=xlabels, yticklabels=ylabel, xlabel='tempo/ms',
        ylabel=r'$\lambda$ nm', title=filename)
fig.colorbar(im, orientation='vertical', fraction=0.046, pad=0.04)
45 fig.tight_layout()
fig.savefig(filename.split('_')[0] + '_mapa.png', dpi=150)

```

Código 2 – Código fonte para a criação de mapas de cor e extração de informações em 411 nm. Cada cela se refere a uma cela do Jupyter Notebook utilizado para o tratamento.

muito bem os dados, e era o mais simples.

$$y = y_0 + A_1 e^{\frac{-x}{t_1}} \quad (14.1)$$

15 Técnicas adicionais

15.1 Calorimetria diferencial de varredura

Foram realizadas análises utilizando o equipamento institucional DSC Q100 da TA Instruments. O preparo de amostra seguiu as mesmas considerações descritas na Seção 11.1. Foram programadas rampas de 2°C/min de 1°C a 60°C, e de volta, com intervalos de 3 minutos na temperatura final.

A análise foi realizada sob fluxo de nitrogênio a 50 ml/min e as massas utilizadas estavam na faixa de 10 a 20 mg. As áreas de transição e temperaturas de transição foram determinadas pelo software do equipamento. As larguras a meia-altura foram determinadas de acordo com o script as listagens 3 e 4.

```

import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
import matplotlib as mpl
import glob
5
def meia_altura(arquivo, dic={}):
    arq = pd.read_csv(arquivo, encoding='ANSI', header=53, names=['a',
    'T', 'Q', 'N'], sep=' ', skipfooter=1, skiprows=[8303],
    engine='python')
    abaiixo = arq.loc[:len(arq) // 2, ['T', 'Q']]
    acima = arq.loc[len(arq) // 2:, ['T', 'Q']]
10
    if arquivo + 'abaixo' not in dic.keys():
        linhabase_abaiixo = abaiixo['Q'].median()
    else:
        linhabase_abaiixo = dic[arquivo+'abaixo']
15
    if arquivo + 'acima' not in dic.keys():
        linhabase_acima = acima['Q'].median()
    else:
        linhabase_acima = dic[arquivo+'acima']
20
    abaiixo = abaiixo - linhabase_abaiixo
    acima = acima - linhabase_acima
25
    y_pico_abaiixo = abaiixo['Q'].min()
    x_pico_abaiixo = abaiixo['T'][abaiixo['Q'].idxmin()]
    y_pico_acima = acima['Q'].max()
    x_pico_acima = acima['T'][acima['Q'].idxmax()]
30
    meiaaltura_abaiixo = y_pico_abaiixo / 2
    meiaaltura_acima = y_pico_acima / 2
    interesse_abaiixo = abaiixo[abaiixo['Q'] < meiaaltura_abaiixo]
    interesse_acima = acima[acima['Q'] > meiaaltura_acima]
35
    # continua ...

```

Código 3 – Código fonte para o script de obtenção dos valores de largura a meia altura de curvas de DSC (1/2)

```

# ... continuaçāo
primeiro_abai xo = interesse_abai xo.iloc[0, :]
primeiro_acima = interesse_acima.iloc[0, :]
ultimo_abai xo = interesse_abai xo.iloc[-1, :]
ultimo_acima = interesse_acima.iloc[-1, :]

5      dict_line = {'linestyle': '--', 'color': 'k'}
dict_line2 = {'linestyle': '--', 'color': 'r'}
dict_text = {'horizontalalignment': 'center',
             'verticalalignment': 'center', 'color': 'k', 'fontsize': '10'}
10     fig, ax = plt.subplots(1, 1, figsize=(9, 6))

h1 = ax.plot(abai xo['T'], abai xo['Q'], label='Aquecimento')
h2 = ax.plot(acima['T'], acima['Q'], label='Resfriamento')
ax.axhline(0, **dict_line)
15     ax.text(x_pico_abai xo, y_pico_abai xo, 'x', **dict_text)
ax.text(x_pico_acima, y_pico_acima, 'x', **dict_text)

ax.axhline(meiaaltura_abai xo, **dict_line2)
ax.axhline(meiaaltura_acima, **dict_line2)
20     ax.plot(interesse_abai xo['T'], interesse_abai xo['Q'],
             linestyle='--', linewidth=3, label=None)
ax.plot(interesse_acima['T'], interesse_acima['Q'], linestyle='--',
         linewidth=3, label=None)

ax.text(primeiro_abai xo['T'], primeiro_abai xo['Q'], 'x', **dict_text)
ax.text(primeiro_acima['T'], primeiro_acima['Q'], 'x', **dict_text)
25     ax.text(ultimo_abai xo['T'], ultimo_abai xo['Q'], 'x', **dict_text)
ax.text(ultimo_acima['T'], ultimo_acima['Q'], 'x', **dict_text)

ax.set(xlabel='T/°C', ylabel='Fluxo de calor/W.g$^{-1}$- linha base')
30     ax.set_title(arquivo[:-4], loc='right')

largura_meia_abai xo = ultimo_abai xo['T'] - primeiro_abai xo['T']
largura_meia_acima = primeiro_acima['T'] - ultimo_acima['T']
ax.legend([*h1, *h2], ['Aquecimento', 'Resfriamento'])
35     print(f'Para a amostra {arquivo}, a largura a meia altura da subida
        é '
        f'{largura_meia_abai xo} e da descida é {largura_meia_acima}')
if len(glob.glob('meias_alturas.txt')) == 0:
    fhand = open('meias_alturas.txt', 'w')
    fhand.write('Amostra;aquecimento;resfriamento\n')
40     else:
        fhand = open('meias_alturas.txt', 'a')
    fhand.write(f'{arquivo};{largura_meia_abai xo};{largura_meia_acima}\n'
                ')
fig.savefig(f'{arquivo[:-4]} + "_meia_altura.png"', dpi=150)
45     fhand.close()

```

Código 4 – Código fonte para o script de obtenção dos valores de largura a meia altura de curvas de DSC (2/2)

15.2 Espalhamento dinâmico de luz

Foram realizadas análises de espalhamento dinâmico de luz no Malvern Zetasizer-Nano Zs-Zen3600 com o objetivo de observar o tamanho dos objetos das amostras de surfactante e ureia acima da temperatura de transição. Desse modo, a temperatura de análise foi fixada em 50°C e as amostras foram termostatizadas nessa temperatura por 10

minutos antes das medidas. As medidas foram realizadas em triplicata. Os resultados foram analisados por meio do software *Malvern Zetasizer Software*. As curvas de correlação e distribuição de tamanhos foram exportados e depois plotados com Python.

15.3 Tensiometria

Para a determinação do parâmetro de Gordon das misturas aquosas binárias, mediu-se a tensão superficial no equipamento Attension Theta da Biolin Scientific pelo método da gota pendente. Foram preparadas misturas com composições e densidades conhecidas, e certificou-se de que estavam homogêneas. Utilizou-se uma agulha com 0,7 mm de diâmetro externo, previamente limpa. A câmera foi focada na agulha e foi calibrada utilizando-se o diâmetro conhecido da mesma. Os parâmetros da câmera foram ajustados pelo método automático. A temperatura da sala onde foram realizadas as medidas era de 18°C. Após confirmação de que os parâmetros de análise estavam corretos, medindo-se a tensão superficial de água, iniciou-se as medidas das amostras. Gerava-se uma gota com o maior volume possível de líquido, de modo que a gota estivesse na iminência de cair. Em seguida, iniciou-se a captura de fotos pela câmera, a 12 fotos por segundo, por 10 segundos. Em seguida, cada frame individual foi ajustado pelo método de Young-Laplace, pelo próprio software do equipamento, de modo a obter um valor de tensão superficial, corrigido pela densidade do líquido. Foi obtida a média dos valores de tensão superficial de cada composição, e considerou-se o desvio padrão dessas medidas como o erro experimental. Esse processo foi repetido cinco vezes por amostra.

Parte III

Efeito dos aditivos hidrofílicos

16 Resultados reológicos e calorimétricos

Esta é a parte principal desta tese, na qual houve uma dedicação prolongada. Aqui, pesquisou-se sobre efeitos dos aditivos hidrofílicos no comportamento das micelas gigantes. Parte dos resultados foram publicados na revista *Journal of Colloid and Interface Science*, sob o título “*Rheological and calorimetric study of alkyltrimethylammonium bromide-sodium salicylate wormlike micelles in aqueous binary systems*”(151).

A inspiração para a escolha da glicerina e do DMSO veio de estudos de outras áreas, onde se mostrou que ambos possuíam a capacidade de melhorar o armazenamento criogênico de células animais, como hemárias e esperma(152, 153), sendo que essa propriedade do DMSO está relacionada à sua capacidade de permear membranas(154). Logo, se esses aditivos foram capazes de preservar células vivas após o congelamento, qual seria seu efeito em sistemas de autoassociação? Desse tipo de questionamento vieram os estudos de Hoffmann(143, 144, 145). Em seguida, Abdel-Rahem(146) utilizou o 1,3-butanodiol, devido às suas aplicações como aditivo para fixar fragrâncias e agente antimicrobiano. A sacarose foi escolhida, devido à similaridade de suas interações com a água, e à similaridade da constante dielétrica, com a glicerina, e por já ter sido estudada anteriormente, com lamelas.(144) Por último, a ureia é um aditivo frequentemente descrito como agente desestruturante da água, que leva à desnaturação de proteínas, aumenta a solubilidade de hidrocarbonetos e inibe a agregação micelar.(155) Seguindo a hipótese de Hoffmann e Abdel-Rahem(137), esses aditivos, apesar de serem diferentes estruturalmente, deveriam resultar em efeitos nos perfis de viscosidade, e possivelmente nas outras técnicas, caso seus índices de refração sejam semelhantes.

Serão apresentados inicialmente os resultados de curva de fluxo (Seção 16.1). Em conjunto, serão apresentados os resultados calorimétricos, tanto de formação de micelas gigantes (Seção 16.2) quanto de formação de micelas esféricas (Seção 16.3). Em seguida, serão levantados alguns parâmetros que podem ser utilizados para descrever o efeito dos aditivos (Seção 16.1). Os resultados calorimétricos serão correlacionados aos parâmetros (Seção 17.5). Como complemento aos estudos com as curvas de fluxo, será avaliada a reologia oscilatória (Capítulo 18), e, como será mostrado, a ureia possui um efeito muito diferente, e será estudado mais a fundo no Capítulo 20.

Como base para a discussão, utilizou-se a concentração dos aditivos em fração mísica (% m/m). Isso se deve porque é a base de concentração utilizada na literatura da área, e os bancos de dados possuem as propriedades geralmente em função dessa grandeza. O Apêndice G contém algumas tabelas convertendo a fração mísica para outras grandezas de concentração, como molaridade, molalidade, fração molar e proporções molares.

16.1 Efeitos dos aditivos na viscosidade do repouso

A reologia é uma técnica que pode fornecer informações sobre a dinâmica de relaxação de um material, através da viscosidade. Em especial, o perfil de viscosidade em repouso η_0 (Figura 30) está relacionado com mudanças no processo de relaxação das micelas. Com o intuito de se estudar como a relaxação das micelas é afetada pelos aditivos, foram construídos vários diagramas de viscosidade, sempre com 100 mmol.L⁻¹ de C₁₆TAB, para várias concentrações de aditivo.

Neste momento, os resultados serão discutidos com base somente no índice de refração das soluções, partindo da primeira premissa apresentada na Seção 7.6. Relembrando, essa premissa se baseia na diminuição no valor da constante de Hamaker (Equação 6.22), que diminui a atração entre as micelas, consequentemente acelerando o mecanismo de ruptura, e não afetando o mecanismo de quebra e recombinação (Figura 30). A Figura 39 mostra como o índice de refração das soluções com os aditivos variam em função da fração mássica de aditivo. A reta horizontal possui o mesmo índice de refração, então aditivos diferentes deveriam ter o mesmo efeito na reologia.

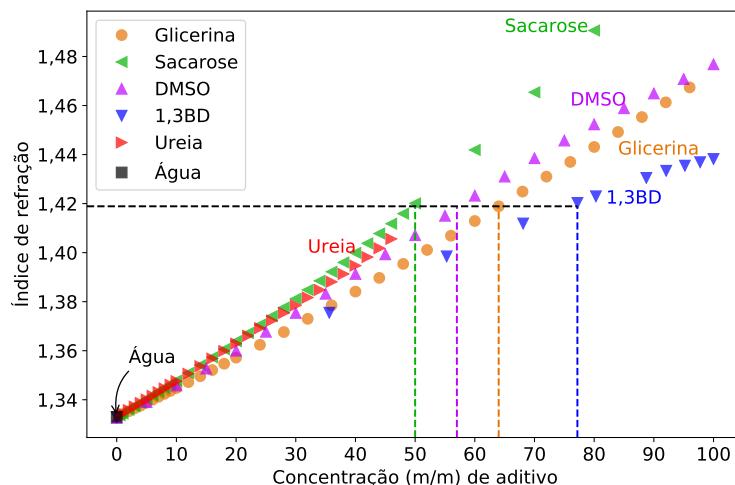


Figura 39 – Índice de refração em função da concentração de glicerina, sacarose e ureia a 20°C(156), e de DMSO(157) e 1,3-butanodiol(158) a 25°C. Na linha horizontal, as amostras dos aditivos teriam o mesmo índice de refração, e deveriam possuir o mesmo efeito na constante de Hamaker.

Inicialmente, comparou-se glicerina com sacarose, devido às suas semelhanças no índice de refração. A Figura 40 mostra os diagramas de viscosidade, em concentrações crescentes de glicerina, e no ponto de igualdade no índice de refração de sacarose, 50%. Em seguida, notou-se que 1,3-BD e DMSO possuíam efeitos semelhantes, como mostra a Figura 41. Por último, a ureia mostrou um comportamento muito diferente dos outros aditivos (Figura 42).

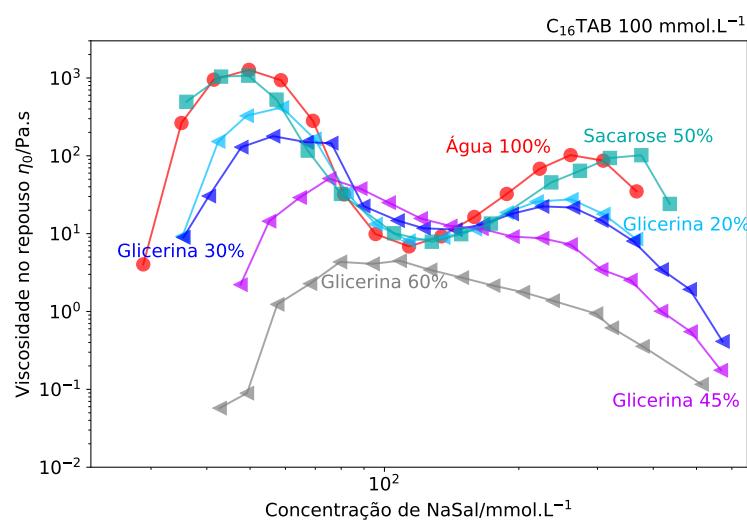


Figura 40 – Viscosidade no repouso η_0 em função da concentração de salicilato de sódio (NaSal) em várias concentrações dos aditivos glicerina e sacarose. 60% de glicerina (V/V) e 50% de sacarose (m/m) estão no ponto de equivalência do índice de refração. As curvas com 30, 45 e 60 % de glicerina foram obtidas pela aluna de mestrado Laila Lorenzetti, coautora do trabalho.

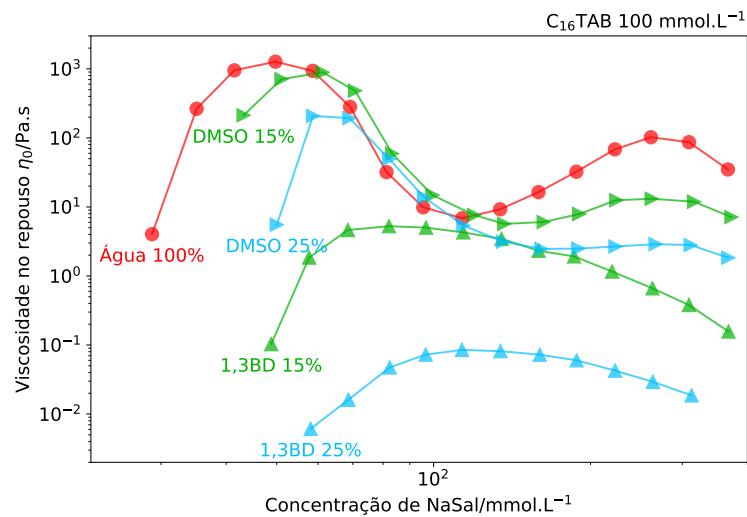


Figura 41 – Viscosidade no repouso η_0 em função da concentração de salicilato de sódio (NaSal) em várias concentrações dos aditivos 1,3-butanodiol (1,3-BD) e dimetilsulfóxido (DMSO). As concentrações de igualdade do índice de refração são 77% (m/m) e 57% (m/m), respectivamente

Os dois picos de viscosidade observados em pequenas concentrações de glicerina diminuem, e a região central permanece pouco afetada, como já havia sido observado.(137) Porém, vemos que a adição de 50% de sacarose praticamente não afetou a viscosidade das soluções, apesar da igualdade no índice de refração dessas soluções. Isso mostra que considerar somente o índice de refração não permite a previsão do comportamento des-

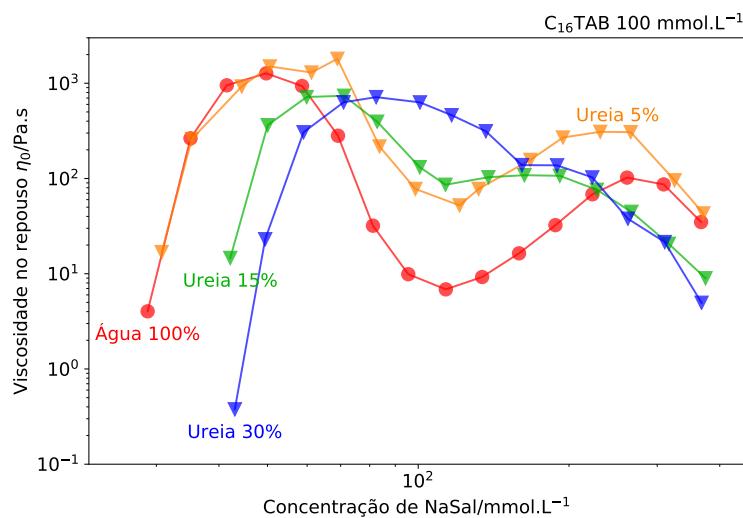


Figura 42 – Viscosidade no repouso η_0 em função da concentração de salicilato de sódio (NaSal) em várias concentrações de ureia. A concentração de igualdade de índice de refração é em torno de 55%.

sas soluções. O perfil de viscosidade de DMSO e 1,3-BD foi muito mais afetado pelos aditivos do que era esperado observando-se somente o índice de refração, em especial o 1,3-butanodiol, onde 15% (m/m) possui o mesmo efeito na viscosidade que 60% de glicerina. No caso da ureia, a viscosidade na região central aumentou, algo não observado nos outros aditivos, porém o perfil é semelhante a outro já observado em água, com orto-hidróxicinamato e C₁₆TAB em pH 9. (131)

16.2 Efeito dos aditivos na calorimetria de micelas gigantes

A calorimetria de titulação isotérmica fornece informações sobre o quanto favorável é a formação das micelas, através da concentração de formação de micelas gigantes, C_{WLM} . As Figuras 43— 47 mostram os perfis de formação de micelas gigantes para glicerina, sacarose, 1,3-butanodiol, dimetilsulfóxido e ureia, respectivamente.

As diferenças entre glicerina e sacarose, novamente, se evidenciaram. Da mesma maneira que na reologia, a presença de sacarose não afetou a formação de micelas gigantes. Já a glicerina teve um efeito deletério na autoassociação, aumentando significativamente a concentração necessária para o crescimento. 1,3-BD e DMSO não se mostraram muito diferentes, apesar dos perfis reológicos serem bastante distintos, algo não totalmente inesperado, já que ambas as técnicas observam fenômenos diferentes. Isso indica que o 1,3-BD não leva à uma diminuição na estabilidade micelar, o que poderia levar à uma diminuição na quantidade de micelas, que poderia diminuir a viscosidade dos sistemas. Logo, o 1,3-BD possui outros mecanismos que afetam as micelas.

O comportamento da ureia seguiu o esperado, de acordo com a literatura(159, 160),

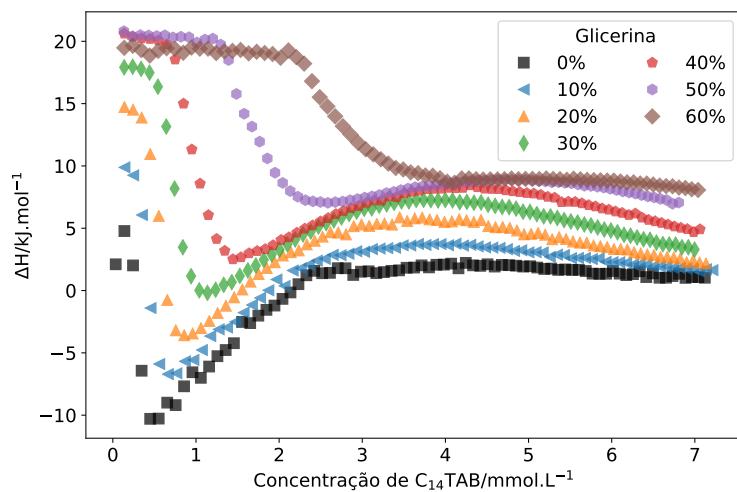


Figura 43 – Efeito da concentração de glicerina nas curvas de titulação de formação de micelas gigantes. A concentração de salicilato de sódio na cela de amostra é de $1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$. A concentração do aditivo está em % (V/V).

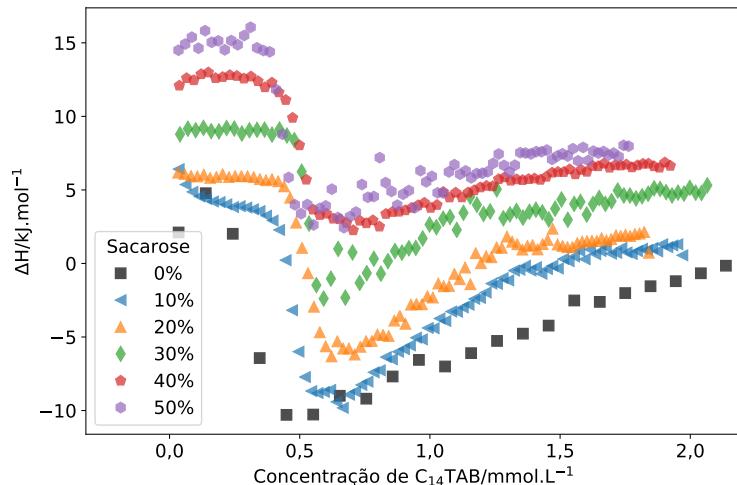


Figura 44 – Efeito da concentração de sacarose nas curvas de titulação de formação de micelas gigantes. A concentração de salicilato de sódio na cela de amostra é de $1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$. A concentração do aditivo está em % (m/m).

com um aumento de C_{WLM} . É interessante notar que o ΔH_{WLM}° diminui com o aumento da concentração de ureia, o que sugere uma diminuição na adsorção de salicilato nas micelas. Em 35% de ureia observa-se um perfil bastante diferente dos outros, porém nessa situação, ocorre a formação de um precipitado, cuja natureza será discutida na Capítulo 20.

Uma maneira de se resumir as curvas calorimétricas é utilizando somente a concentração de formação de micelas gigantes (C_{WLM}) e a entalpia de micelização (ΔH_{WLM}°). Dessa forma, podemos comparar o efeito da concentração dos aditivos nas curvas mais facilmente, como mostra a Figura 48. Esse tipo de figura, utilizando outras propriedades

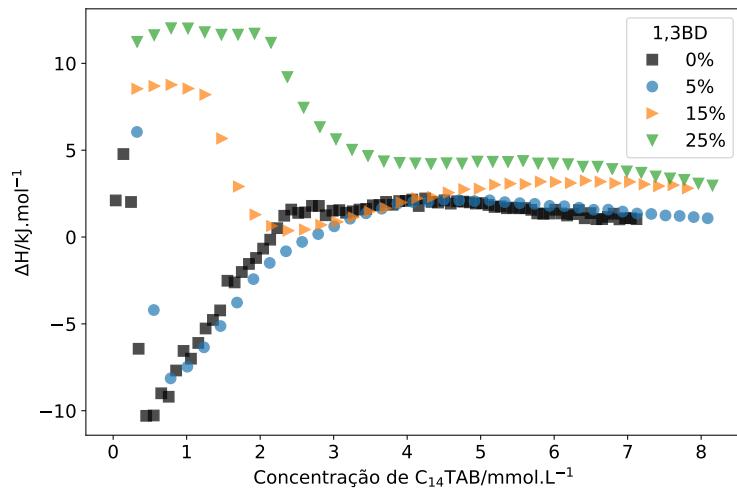


Figura 45 – Efeito da concentração de 1,3-butanodiol nas curvas de titulação de formação de micelas gigantes. A concentração de salicilato de sódio na cela de amostra é de 1,5 mmol.L⁻¹. A concentração do aditivo está em % (m/m).

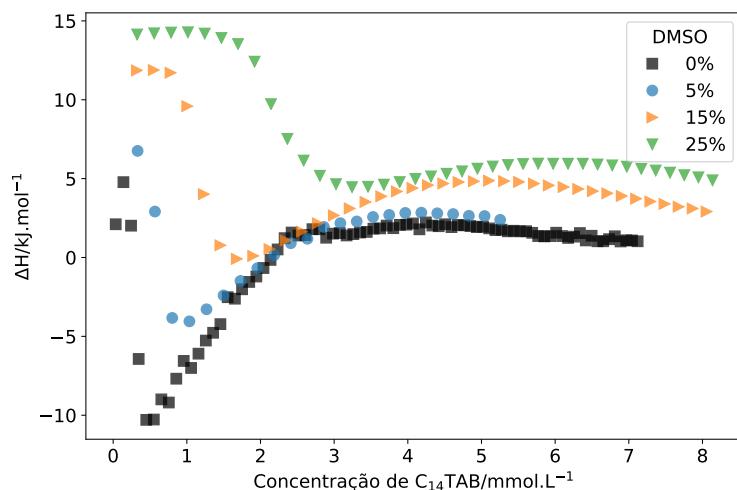


Figura 46 – Efeito da concentração de dimetilsulfóxido nas curvas de titulação de formação de micelas gigantes. A concentração de salicilato de sódio na cela de amostra é de 1,5 mmol.L⁻¹. A concentração do aditivo está em % (m/m).

na abscissa, será utilizado para realizar novas comparações futuramente.

Vemos então claramente que os efeitos dos aditivos na C_{WLM} são relativamente bem comportados, com tendências claras para cada aditivo. Já para a ΔH_{WLM}° , os tendências aparenta ser um pouco caótica, com valores que aumentam e diminuem, como no caso da glicerina.

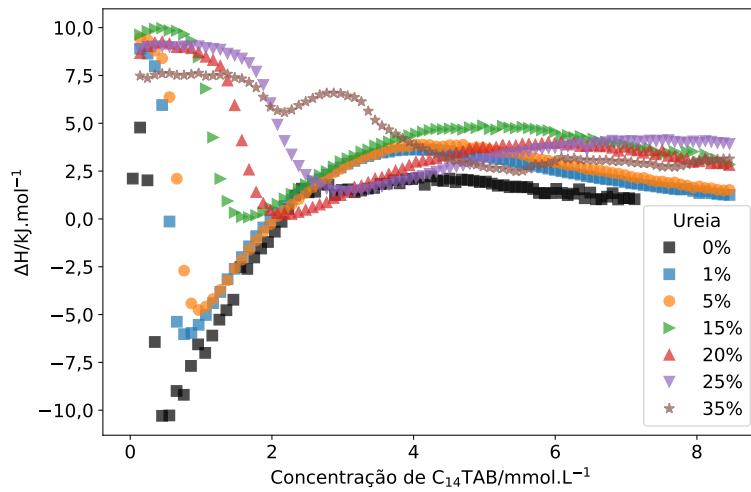


Figura 47 – Efeito da concentração de ureia nas curvas de titulação de formação de micelas gigantes. A concentração de salicilato de sódio na cela de amostra é de 1,5 mmol.L⁻¹. A concentração do aditivo está em % (m/m).

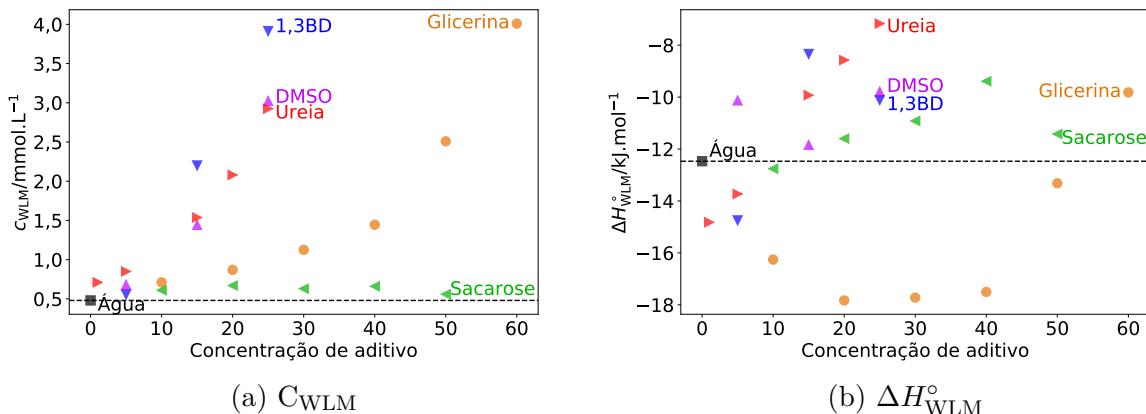
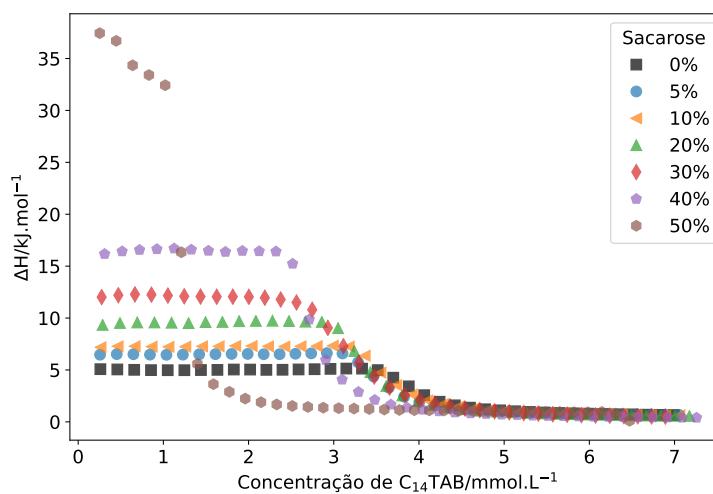
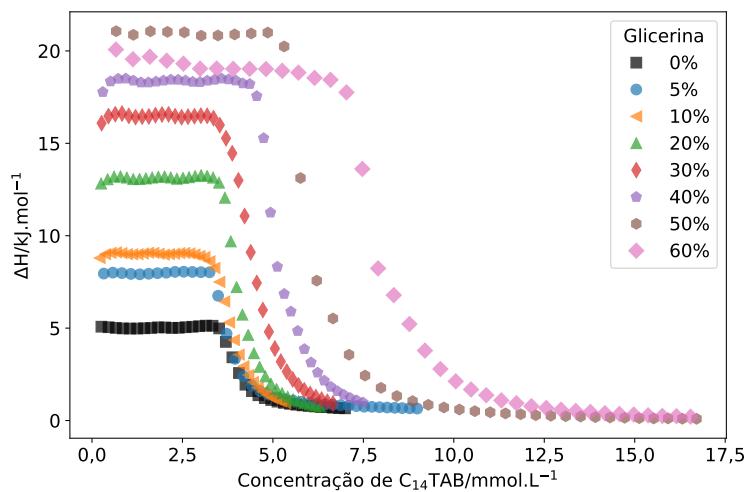


Figura 48 – C_{WLM} e ΔH_{WLM}° , obtidas das Figuras 43—47 em função da concentração de aditivo para titulações de C₁₄TAB em NaSal 1,5 mmol.L⁻¹. A concentração do aditivo está em % (m/m).

16.3 Efeito dos aditivos na calorimetria de micelização

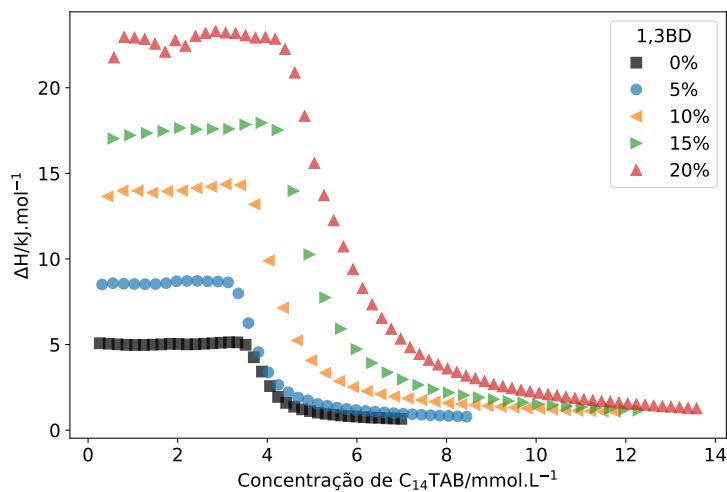
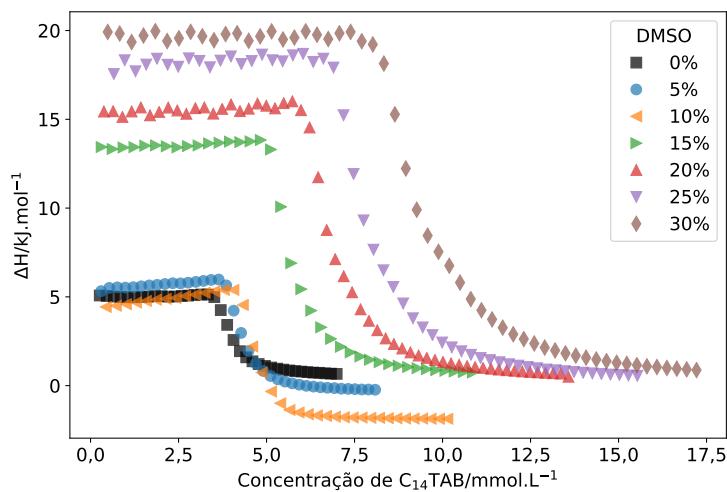
A calorimetria de formação de micelas gigantes possui uma complexidade maior devido à presença do salicilato. Para facilitar a interpretação, foram obtidas informações da formação de micelas esféricas, titulando-se C₁₄TAB em água. As Figuras 49, 50, 51, 52 e 53 mostram as curvas de titulação para glicerina, sacarose, 1,3-butanodiol, dimetilsulfóxido e ureia, respectivamente.

O efeito da glicerina na formação de micelas é semelhante ao efeito em micelas gigantes, exceto pelo aumento do ΔH_{mic}° , na questão da tendência de aumento das concentrações críticas.(161) Mais interessante, porém, é que sacarose levou à uma diminuição

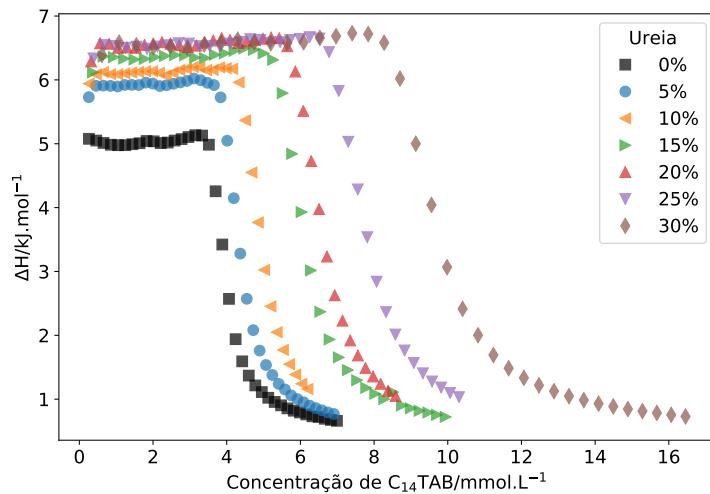


da CMC. Isso já foi observado para SDS(162, 163), C₁₆TAB(164) e Brij 35(165). A literatura sugere que a sacarose pode estruturar a água, portanto aumentando a penalidade entrópica e diminuindo a CMC,(163, 164, 165), assim como pode interagir com a superfície micelar, diminuindo a repulsão entre as cabeças, estabilizando as micelas.(162, 163, 164). Porém, nas micelas gigantes, o grupo carboxilato do salicilato se encontra nessa mesma região, então há uma competição entre hidroxilos e carboxilatos. Como o carboxilato é carregado, interage mais fortemente com as micelas e impede que a sacarose exerça sua influência estabilizadora, logo não afeta as micelas. O efeito do aumento do índice de refração pode ter sido contrabalanceado pela estruturação do solvente, neste caso.

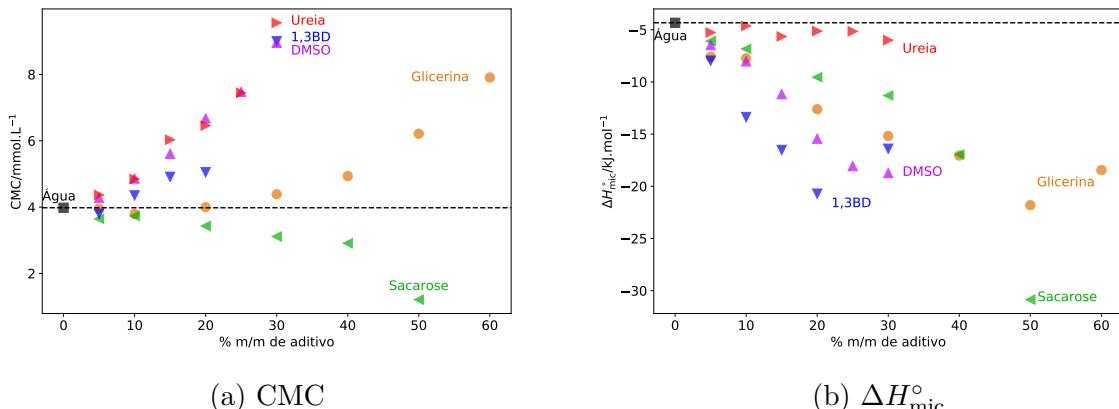
Novamente, o 1,3-BD e DMSO mostraram possuir comportamentos semelhantes entre si, portanto o mecanismo que influencia ambas as micelas gigantes quanto esféricas

Figura 51 – Efeito de 1,3-butanodiol na titulação de C₁₄TABFigura 52 – Efeito de dimetilsulfóxido na titulação de C₁₄TAB.

deve ser semelhante. O aumento na CMC já foi observado anteriormente, tanto para o DMSO(162) quanto para 1,3-BD.(166). A ureia influencia aumentando a CMC, como esperado,(167) porém não afeta muito o $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$. Logo, como não há Sal⁻ para ser dessorvado das micelas, não ocorrem grandes variações de $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$.

Figura 53 – Efeito de ureia na titulação de C_{14} TAB.

Da mesma maneira que anteriormente, essas informações foram resumidas na Figura 54, onde a CMC e o $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$ foram colocados em função da concentração de aditivo.

Figura 54 – CMC e $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$ em função da concentração de aditivo.

Vemos que a tendência da Figura 54a é bastante similar à Figura 48a, com os aditivos seguindo trajetórias bem comportadas. A tendência relativa dos aditivos também é similar, com a sacarose se mantendo mais próxima à linha basal (neste caso, diminuindo a CMC), seguido da glicerina e os outros três aditivos se agruparam, mostrando que seus efeitos são similares. Já a Figura 54b é bastante diferente da Figura 48b, pois aquele demonstra uma clara tendência, praticamente linear para cada aditivo, exceto em altas concentrações, já este, como visto, não possui tendência clara. Isso mostra que a adição de NaSal aumentou a complexidade do sistema. Correlações mais complexas das propriedades com CwLM, CMC, $\Delta H_{\text{WLM}}^{\circ}$ e $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$ serão apresentadas na página 159.

17 Parâmetros estudados

Existem vários parâmetros físico-químicos que descrevem solventes. Inicialmente, o índice de refração foi escolhido com base nos estudos anteriores de Hoffmann, devido à conexão com a constante de Hamaker (Equação 6.22), que modula a atração/repulsão coloidal (para duas esferas, vide Equação 6.20). Quanto mais próximos forem os índices de refração entre o solvente e as micelas gigantes, menor será a atração intermicelar.

A constante dielétrica ϵ é um parâmetro relacionado à polaridade do solvente. Quanto maior for a constante dielétrica, mais fracas são as interações eletrostáticas e dipolares (Equações 6.5, 6.8, 6.11) pois o campo elétrico oposto gerado pelas moléculas do solvente age no sentido contrário do campo elétrico criado por íons e dipolos. Logo, dois íons de cargas opostas não se atraem com tanta facilidade, já que o campo elétrico de um íon decai muito rapidamente, e as forças entrópicas os afastam. Na constante de Hamaker, a contribuição dipolar, que depende da constante dielétrica, é geralmente pequena, e nunca maior que $3/4kT$, porém pode ser relevante na interação de hidrocarbonetos (núcleo micelar) e água.

A permissividade dielétrica e o índice de refração estão ambos relacionados pois dependem da polarizabilidade molecular, e de seu momento de dipolo, u . Efeitos adicionais de separação de carga, que podem ocorrer pela estruturação do solvente em ligações de hidrogênio, não são considerados por essa relação. Logo, é interessante utilizar a constante dielétrica, que considera esses efeitos adicionais do solvente, e o índice de refração, que é proporcional somente à polarizabilidade molecular. É possível combinar a constante dielétrica e o momento de dipolo em um fator, chamado de fator eletrostático, IT , mas esses parâmetros não foram considerados neste trabalho devido à presença de misturas de solventes, e pela facilidade de se utilizar propriedades do contínuo na interpretação.(103)

Dois parâmetros podem ser utilizados para descrever a estruturação de um solvente, a densidade de energia coesiva c (Equação 17.1), e a pressão interna π (Equação 17.2). (103)

$$c = \frac{\Delta U_V}{V_m} = \frac{\Delta H_V - R \cdot T}{V_m} \quad (17.1)$$

$$\pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V_m} \right)_T \quad (17.2)$$

onde ΔU_V e ΔH_V são a energia interna e entalpia de vaporização e V_m é o volume molar do líquido. A razão de se utilizar a entalpia/energia interna de vaporização é a seguinte. Ao levar um líquido de seu estado condensado para o estado gasoso, todas as ligações

líquido-líquido tiveram que ser rompidas. Logo, dividindo-se essa energia pelo volume molar obtemos uma densidade de energia coesiva.(103)

A pressão interna, por sua vez, é a energia necessária para abrir uma cavidade no solvente, pois a variação de volume é necessariamente pequena, de modo a acomodar o soluto. Esse parâmetro é resultado das forças atrativas serem mais fortes que as repulsivas, e portanto está mais relacionado às interações dispersivas e dipolo-dipolo. Já c está relacionado à interações solvente-solvente específicas, como a ligação de hidrogênio.(103)

A diferença entre esses dois parâmetros ($c - \pi$) fornece uma medida da força das ligações de hidrogênio, e a razão $n = \pi/c$ fornece uma medida da relação entre a força das ligações de hidrogênio e outras atrações. Essa razão se aproxima de 1 para hidrocarbonetos e é próxima de zero para solventes com fortes ligações de hidrogênio. O quadrado de c é conhecido também como o parâmetro de solubilidade de Hildebrand, δ . Esse parâmetro foi estendido para sistemas polares, por Hansen.(103)

Porém, os solventes utilizados neste trabalho são todos compostos principalmente por água, e em alguns casos os aditivos são sólidos (ureia, sacarose). Além disso, obter esses parâmetros para as misturas não é uma tarefa para qual o laboratório está equipado. Portanto, é necessário utilizar outro parâmetro que esteja relacionado à estruturação do solvente. Um parâmetro relacionado aos parâmetros de Hildebrand e de Hansen, e que já foi previamente utilizado para discutir sistemas micelares,(161, 166) é o parâmetro de Gordon¹ G , definido na Equação 17.3, que é baseado na tensão superficial, Equação 1.1.(103)

$$G = \frac{\gamma}{\bar{V}_m^{\frac{1}{3}}} \quad (17.3)$$

$$\bar{V}_m = \bar{V}_{m_1}\chi_1 + \bar{V}_{m_2}\chi_2 \quad (17.4)$$

onde γ é a tensão superficial do líquido, \bar{V}_m é o volume molar do líquido que, quando houver mais de um, pode-se utilizar a Equação 17.4 para calculá-lo, e χ é a fração molar.

A razão de se utilizar o parâmetro de Gordon vem de um argumento semelhante ao parâmetro de densidade de energia coesiva. Nesse caso, o aumento da área superficial de um líquido necessita da quebra de interações líquido-líquido das moléculas que vão para a superfície. Um líquido com interações intermoleculares fracas possui uma tensão superficial baixa, pois é fácil quebrar essas ligações. Por outro lado, um líquido com interações intermoleculares fortes, como a água, possui uma tensão superficial bastante alta. Uma grande vantagem de se utilizar o parâmetro de Gordon é que as medidas de tensão superficial de misturas são facilmente realizadas, necessitando então somente a

¹ Não confundir com o módulo no platô G

conversão de γ para G . Porém, Reichardt e Welton(103) nota que c é um parâmetro melhor para descrever a energia coesiva. Isso se torna especialmente evidente quando há aditivos com atividade superficial.

17.1 Índice de refração

A Figura 39 mostrou como o índice de refração varia com a concentração de aditivo. Como os resultados reológicos evidenciaram, considerar somente o índice de refração não é uma maneira muito boa para explicar o comportamento reológico. Caso contrário, haveria um padrão notável num gráfico comparativo das concentrações e entalpias. Isso está evidenciado nas Figuras 55 e 56, onde não há um padrão geral observado para todos os aditivos.

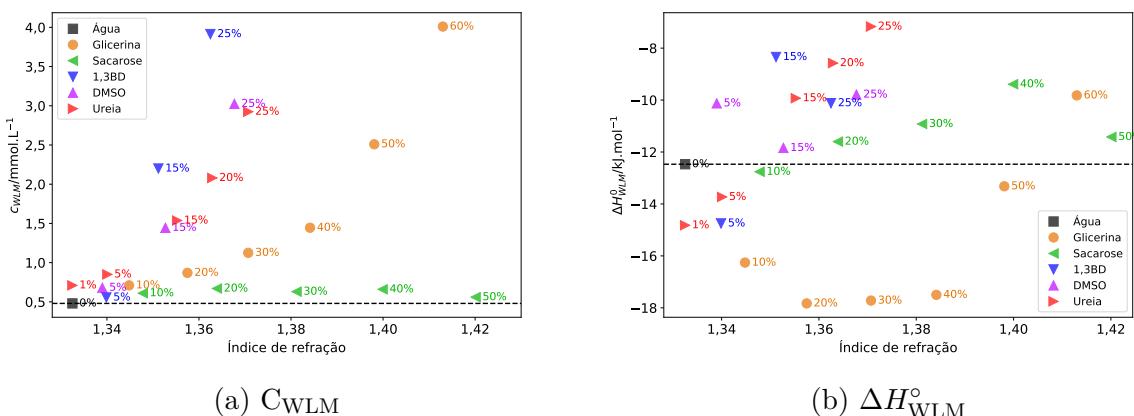


Figura 55 – C_{WLM} e ΔH_{WLM}° em função do índice de refração. A reta tracejada indica os resultados para a água pura.

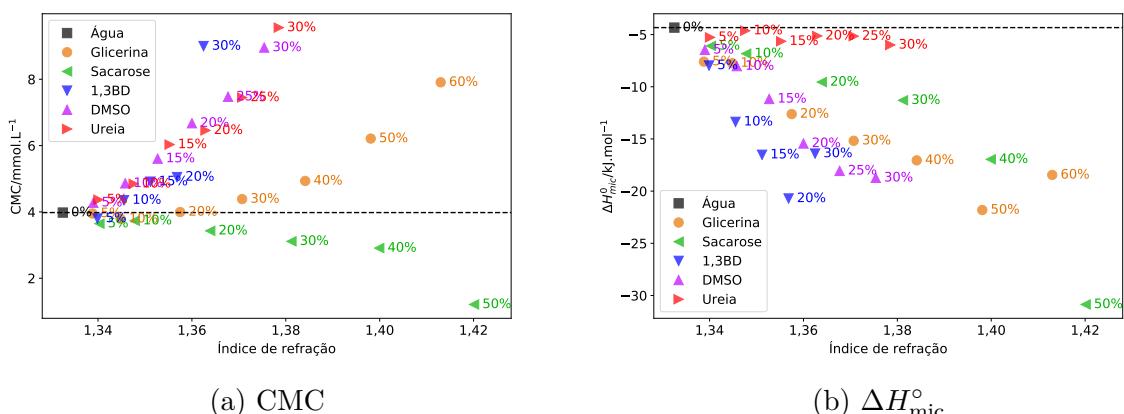


Figura 56 – CMC e ΔH_{mic}° em função do índice de refração. A reta tracejada indica os resultados para a água pura.

Comparando-se as Figuras 55 e 56, pode-se observar que há uma correlação entre as CMC e C_{WLM} . Aparentemente há um grupo composto de 1,3-BD, DMSO e ureia. Glicerina

e sacarose desviam-se significativamente, sendo que sacarose possui o comportamento mais diferenciado, não havendo mudança na C_{WLM} e uma diminuição da CMC.

Agrupamentos desse tipo não podem ser feitos com as entalpias, que parecem ter valores bastante variáveis. Porém, é necessário enfatizar que os valores de entalpia obtidos para a formação de micelas gigantes não são tão confiáveis quanto os de formação de micelas esféricas. Para obter os perfis completos de formação de micelas gigantes, foi necessário aumentar a concentração de surfactante na seringa. Isso reduz a precisão na região inicial do perfil, onde é calculado o ΔH_{WLM}° . Além disso, a resolução dos entalpogramas obtidos pelo calorímetro PEAQ é menor (39 pontos) do que no VP-ITC (90 pontos). Esse problema possui menor relevância para C_{WLM}, que foi definida como sendo o ponto mínimo da curva, não uma subtração de duas regiões pré e pós-micelar. Apesar disso, o padrão observado para as mudanças de entalpia na presença de ureia podem ser explicadas pelo aumento da constante dielétrica do meio, como previamente mencionado.

É interessante notar que as figuras que comparam as concentrações de formação e entalpias com o índice de refração (Figuras 48 e 55, 54 e 56) e a concentração de aditivo são bastante semelhantes. Isso se deve à dependência praticamente linear em baixas concentrações do índice de refração com a concentração de aditivo na escala mássica, um dos motivos para essa escala ser escolhida.

17.2 Constante dielétrica

A constante dielétrica está relacionada ao grau de dissociação de espécies iônicas em solução. Quanto maior a constante, maior o grau de dissociação. Isso resulta, por exemplo, no aumento da CMC pois há menos contraíons para reduzir a carga superficial micelar. A contribuição desse parâmetro já havia sido levantada em um estudo anterior.(166) A Figura 57 mostra como a constante dielétrica varia em função da concentração de aditivo.

Não há variação entre o comportamento da sacarose e glicerina, e o DMSO praticamente não afeta a constante dielétrica na faixa de concentração estudada. O 1,3-BD possui sempre os menores valores de ϵ , o que indica que nessas soluções há a menor desorção de contraíons da superfície micelar. O aditivo que afeta a constante dielétrica mais diferentemente dos outros é a ureia, que aumenta ϵ . Isso se mostrará crucial para explicar seu comportamento diferenciado.

É possível que, com a dessorção de Sal⁻ das micelas, as amostras com maior concentração de ureia se tornem mais carregadas positivamente. Logo, a formação de uma rede ramificada de micelas é menos favorável, pela carga superficial. Por essa razão, não se observa a região intermediária de viscosidade menor, e a viscosidade observada é próxima àquela do sistema altamente carregado.

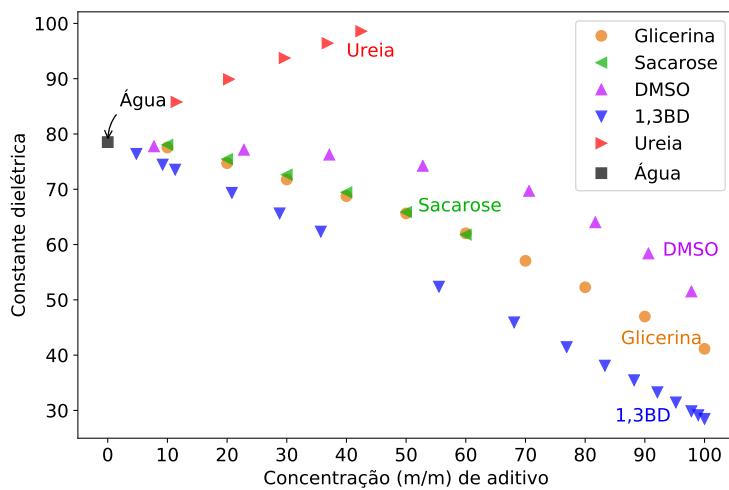
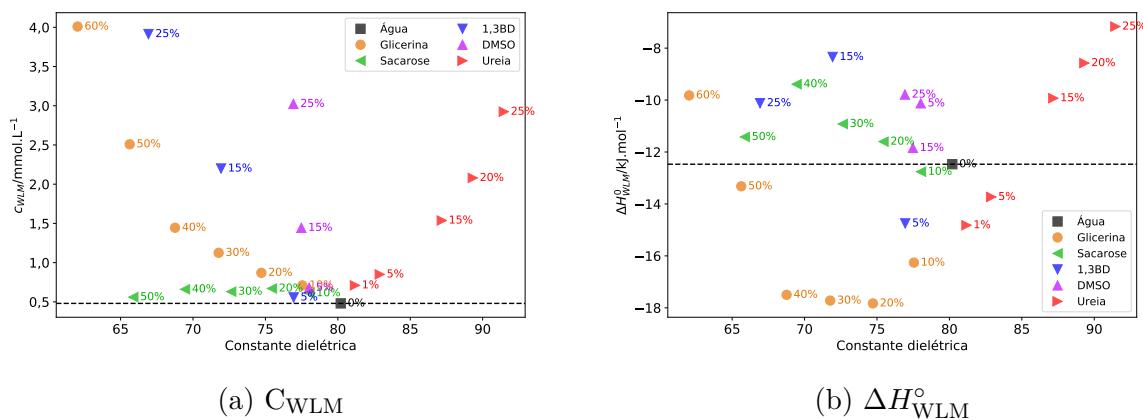
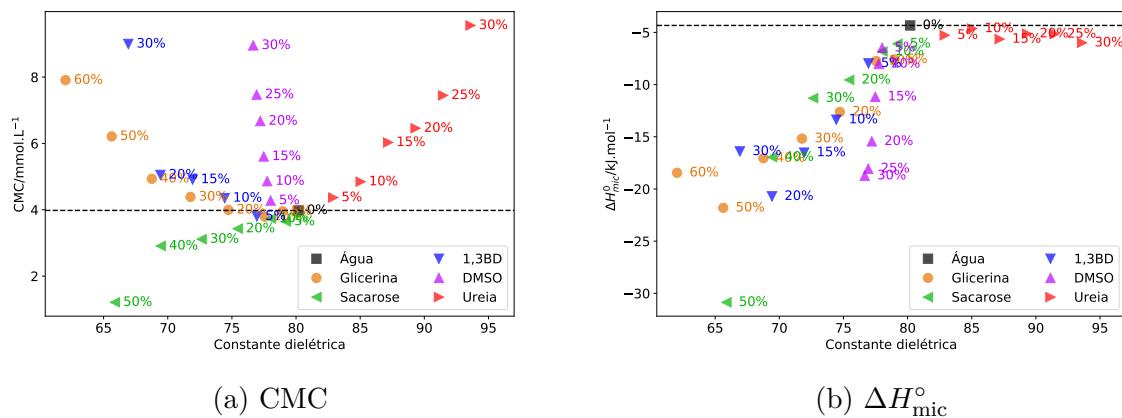


Figura 57 – Constante dielétrica em função da concentração de sacarose,(168) DMSO,(169) 1,3-BD,(158) ureia(170) a 25°C, e glicerina a 20°C.(171)

Os outros aditivos agem de maneira contrária, porém, a quantidade de Sal^- incorporado já é bastante alta, então a ação de incorporar mais salicilato não tem um efeito tão forte. Todavia, ainda é necessário considerar se o aumento da hidrofobicidade do solvente acarretaria numa dessorção de salicilato, apesar de que, devido à sua carga, sua interação com a superfície micelar deve ser mais forte em solventes mais apolares.

Da mesma maneira que o índice de refração, os parâmetros dos ITCs serão comparados com a constante dielétrica do meio para tentar observar algum padrão. Essas comparações estão na Figura 58 e Figura 59.

Algumas observações podem ser feitas quanto aos resultados observados. Aparentemente todos os aditivos possuem uma divergência única do ponto inicial, água, não havendo muita correlação entre eles, com exceção da $\Delta H_{\text{mic}}^\circ$, onde a glicerina, sacarose e 1,3-BD parecem seguir uma tendência semelhante. A ureia, em todos os casos, diverge pois seu valor de constante dielétrica aumenta. O DMSO não afeta grandemente ϵ , mas tanto as concentrações quanto entalpias são fortemente afetadas pelo aumento de sua concentração. Isso indica que a constante dielétrica, por si só, também não consegue explicar os fenômenos observados. Porém, ela é necessária para capturar a divergência observada com a ureia.

Figura 58 – C_{WLM} e ΔH_{WLM}° em função da constante dielétrica ϵ .Figura 59 – CMC e ΔH_{mic}° em função da constante dielétrica ϵ do meio.

17.3 Coesão do solvente e Parâmetro de Gordon

Devido à incapacidade dos outros parâmetros explicarem o comportamento reológico e calorimétrico, procuramos por outras propriedades que possam estar relacionadas. Consultando trabalhos anteriores, pensamos na coesão do solvente para explicar o comportamento reológico e calorimétrico. Solventes bastante estruturados, como a água, diminuem a CMC devido ao aumento da penalidade entrópica. Além disso, estipulamos que solventes mais bem estruturados devem dificultar a locomoção das micelas gigantes durante os processos de reptação, aumentando a viscosidade aparente. A partir disso, foram coletadas informações sobre a coesão dos solventes utilizados.

Glicerina na concentração de 43% (m/m) possui uma probabilidade reduzida de ligações de hidrogênio, portanto a percolação da rede de ligações de hidrogênio é encurtada.(172, 173). Já açúcares são desestruturadores em baixas concentrações e estruturadores em altas. Para a glicose, a estruturação acontece em torno de 25-30% m/m,(174) já outros estudos mencionam 37% (m/m).(175) Sacarose foi descrita em trabalhos anteriores (144) como aditivo para aumento da separação interlamelar, semelhante à glicerina.

É possível que a sacarose afete as micelas e não as bicamadas devido à maior área de contato das micelas com o solvente. Além disso, a reologia observa a dinâmica das micelas ao fluir pelo solvente, já a distância interlamelar é uma propriedade estática, e seria melhor comparada com uma distância intermicelar média.

DMSO foi demonstrado como um agente desestruturador em altas concentrações e estruturador em baixas, e essas propriedades foram descritas como fracas frente à capacidade do DMSO em solubilizar moléculas de surfactante.(176) Já o papel da ureia é inconclusivo de acordo com a literatura, com três mecanismos propostos em estudos,(167) a saber, um mecanismo direto, um mecanismo indireto, e simplesmente um solvente mais polar. O mecanismo direto estabelece que ligações de hidrogênio favoráveis entre água e ureia contribuem para a troca de moléculas de solvente ao redor de regiões hidrofóbicas, aumentando sua solubilidade. O mecanismo indireto se baseia na desestruturação da água, diminuindo o custo energético/penalidade entrópica para solubilizar grupos apolares. O terceiro mecanismo propõe que a ureia aumenta a estabilidade de íons livres e grupos polares em solução devido ao aumento da constante dielétrica do meio.(167)

Para seguir a lógica das discussões na outra seção, é necessário levantar uma propriedade que traduza o conceito de coesão do solvente para um número mensurável. O parâmetro de Gordon já foi utilizado na literatura com esse propósito, então ele será utilizado neste trabalho.(161, 166) Não foi utilizado o parâmetro de densidade de energia coesiva c devido à dificuldade de medir esse parâmetro. Porém, é necessário reforçar que G não traduz perfeitamente o conceito de estruturação, e será utilizado mais como uma maneira para facilitar a discussão. O parâmetro de Gordon já foi definido na Equação 17.3.

As tensões superficiais obtidas estão na Figura 60 e os valores do parâmetro de Gordon calculados estão na Figura 61.

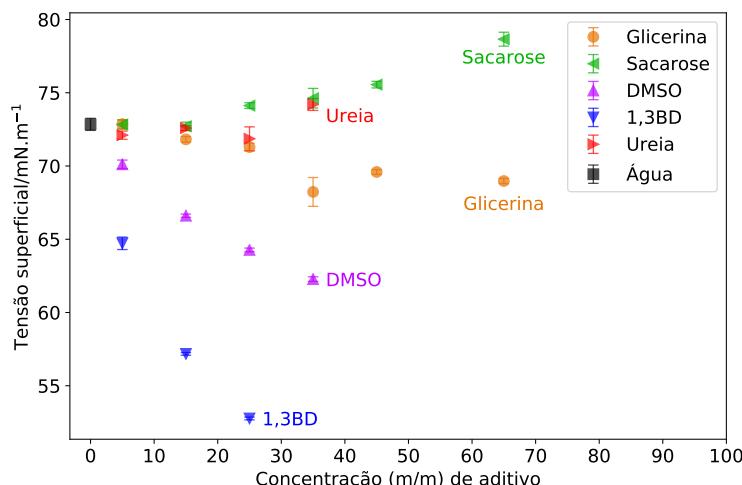


Figura 60 – Tensão superficial de misturas binárias dos aditivos em água

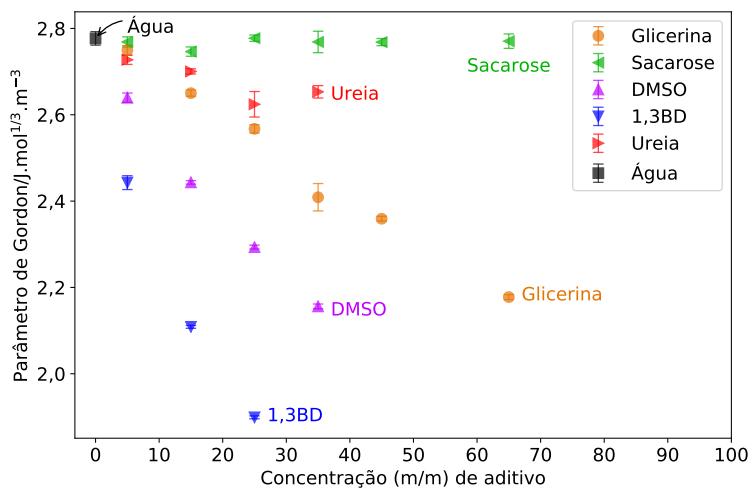


Figura 61 – Parâmetro de Gordon das misturas binárias dos aditivos em água

Podemos observar que os dois gráficos possuem basicamente o mesmo formato. A maior alteração ocorre devido à divisão pelo volume molar, onde a alta massa da sacarose mascara o aumento de sua tensão superficial, tornando os valores de G constantes. Essa divisão também diferencia as curvas de ureia e sacarose.

Pelo posição relativa das retas observadas para cada aditivo, podemos construir a seguinte correlação de estruturação do solvente:

$$1,3\text{-BD} < \text{DMSO} < \text{Glicerina} < \text{Ureia} < \text{Sacarose}$$

Essa sequência possui grande correlação com o comportamento reológico (com exceção da ureia). 1,3-BD, que possui a menor estruturação, reduz mais fortemente a viscosidade das micelas. Já a sacarose praticamente não afetou a estruturação do solvente, e também não afetou muito a viscosidade. Como mencionado, a ureia é uma exceção devido à grande alteração na constante dielétrica, que deve dessorver moléculas de salicilato das micelas e aumentar sua carga. Isso faz com que o mecanismo principal de relaxação seja a reptação na faixa de concentração estudada, então a viscosidade é sempre alta.

Um mecanismo possível para esse acontecimento é o seguinte. A rede criada pelo solvente é enfraquecida quando a estruturação do solvente (parâmetro de Gordon) está baixa, como está esboçado na Figura 62. Logo, a movimentação das cadeias das micelas é favorecida, o mecanismo de reptação é acelerado, e então a viscosidade é mais baixa.

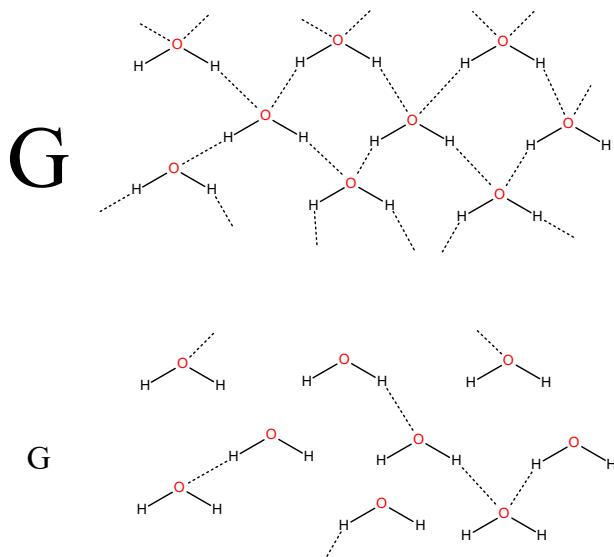
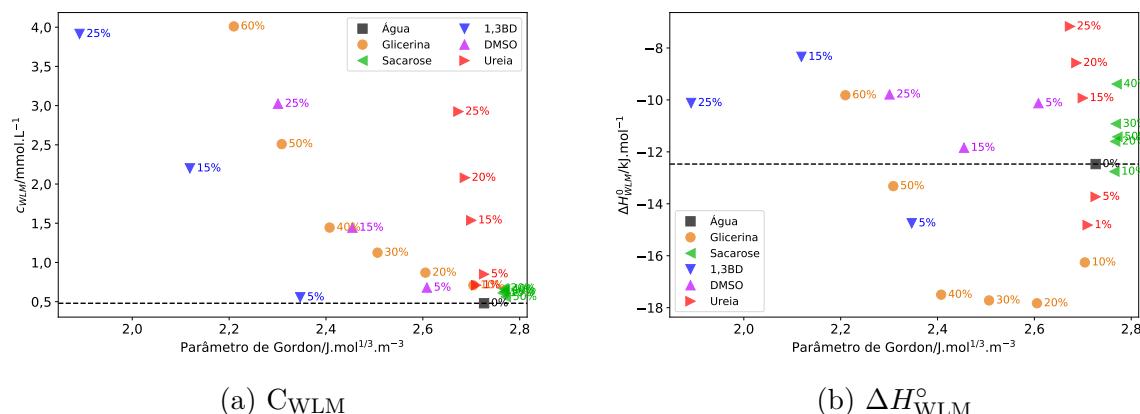


Figura 62 – Ilustração do efeito do parâmetro de Gordon na estruturação do solvente

Para compreender o efeito do parâmetro de Gordon nas titulações, foram criadas figuras comparativas, da mesma maneira que nas seções anteriores. Os comparativos para a formação de micelas gigantes e micelas esféricas estão nas Figuras 63 e 64, respectivamente.

Figura 63 – C_{WLM} e ΔH_{WLM}° em função do parâmetro de Gordon

Pela inclinação das retas observadas nas Figuras 63a e 64a, podemos observar o quão forte é o efeito de uma mudança no parâmetro de Gordon do aditivo específico na concentração de micelização. A ureia possui o efeito mais forte, onde uma pequena variação de G aumentou muito a CMCe C_{WLM} , porém isso se deve principalmente ao aumento de ε . Sacarose não afetou a C_{WLM} e diminuiu a CMC, pelas razões já discutidas. Os outros três aditivos seguem uma tendência semelhante, onde uma diminuição de G resulta no aumento gradativo de C_{WLM} e CMC. Pela inclinação, 1,3-BD possui o efeito mais brando na C_{WLM} , mas se a concentração de aditivo for levada em consideração também, vemos que seu efeito é bastante significativo, atingindo a C_{WLM} de 4 mmol.L⁻¹

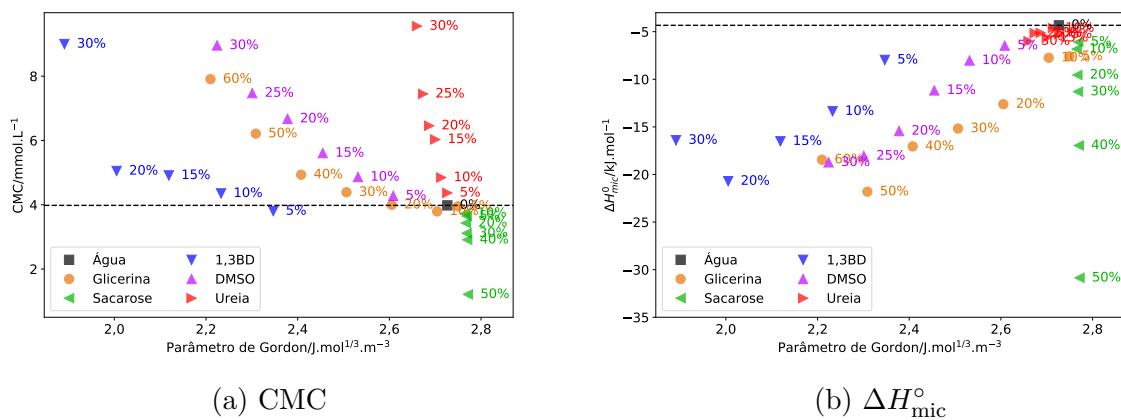


Figura 64 – CMC e $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$ em função do parâmetro de Gordon

com 25% de aditivo, comparado com glicerina, que atingiu essa concentração com 60%. Interessantemente, até 20%, o efeito do 1,3-BD na CMC é bastante pequeno, menor que o DMSO, e há um salto em 30%, equiparando-se ao DMSO.

As $\Delta H_{\text{WLM}}^{\circ}$ não possuem uma ordenação clara. Ureia aparenta ter comportamentos divergentes entre soluções de concentrações baixas ($< 15\%$) e altas ($\geq 15\%$). Já a $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$ possui padrões, como os valores de ureia agrupados, pois não há salicilato para ser dessorvido. Glicerina e DMSO novamente possuem um comportamento relativamente próximo, e 1,3-BD tem o menor efeito na entalpia por variação de G . A sacarose diminui a $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$ e a CMC, apesar de não afetar G , indicando que seu papel está relacionado com a interação com as micelas, não somente seu efeito no solvente.

A correlação do parâmetro de Gordon é especialmente forte com o comportamento reológico (página 152), e, como será visto há algumas correlações que podem ser feitas com a calorimetria. Deve ser enfatizado que esse parâmetro, por si só, também não explica o comportamento completo. É necessário combinar todas essas considerações para entender o sistema. Por exemplo, se um aditivo for ativo na superfície, os valores de tensão superficial irão decair muito fortemente, mas não necessariamente haverá uma alteração forte na estruturação do solvente. Logo, é necessário utilizar aditivos pouco ativos em superfície, e hidrofílicos, caso seja necessário estender este estudo.

17.4 Interação dos aditivos com a superfície micelar

Uma propriedade importante que deve receber enfoque é a interação dos aditivos com a superfície micelar. Aditivos que interagem fortemente afetam muito os processos de autoassociação, como demonstra o salicilato de sódio. Efeitos semelhantes, mas menos intensos, podem complementar os parâmetros levantados até o momento.

Estudos da influência de álcoois lineares na viscosidade de micelas gigantes de

C_{16} TASal e CPySal(45) mostraram que quando álcoois de cadeia curta interagiam com a superfície micelar, agem como um co-solvente e diminuem o comprimento das micelas, logo diminuindo sua viscosidade. Caso 1,3-BD se comporte de maneira similar, esse é mais um efeito que pode resultar nas quedas fortes da viscosidade. Um estudo mostra que o 1,3-BD interage como cosurfactante em cristais líquidos, o que reforça a teoria de seu efeito em micelas gigantes.(177) A reologia oscilatória (Capítulo 18) mostra que o módulo no platô G para as soluções com 1,3-BD é menor que nos outros aditivos, reforçando a ideia de que houve uma alteração na estrutura das micelas. DMSO aparentemente se localiza na superfície micelar, logo abaixo da cabeça dos surfactantes, e altera a flexibilidade de lamelas,(154) portanto é possível que o mesmo ocorra com as micelas gigantes, o DMSO iria aumentar a flexibilidade. A interação entre Sal^- e DMSO na superfície merece mais estudos.

A presença desses aditivos na superfície das micelas durante a relaxação também pode afetar a hidrofilicidade das mesmas, afetando o mecanismo de “sticky contacts”. Isso levaria a uma diminuição na viscosidade das micelas. O 1,3-BD poderia se localizar na superfície micelar, aumentando sua hidrofilicidade, em comparação com as metilas do grupo trimetilamônio, levando à uma diminuição na viscosidade. A glicerina, por ser mais polar, possivelmente não se concentraria tanto na mesma região que 1,3-BD, logo seria menos eficaz em diminuir a viscosidade ou aumentar a CMC. A posição das hidroxilas do 1,3-BD permite que seus grupos polares sejam expostos para uma mesma direção, já a glicerina, devido à repulsão entre as três hidroxilas próximas, não permite que todas se alinhem no mesmo plano, dificultando sua inclusão na superfície micelar. O DMSO pode se solubilizar na superfície micelar e interagir com os grupos metila, pois é menos polar que os outros aditivos, e isso pode resultar em uma diminuição maior na viscosidade que a glicerina, mas não tanto quanto o 1,3-BD.

A sacarose diminui a CMC de outros surfactantes, como SDS, C_{16} TAB e Brij 35, pela interação de suas hidroxilas com a superfície micelar reduzindo a repulsão, e pela estruturação do solvente. Logo, a diminuição de n e ε , que deveriam aumentar a CMC, são compensadas e a CMC é mantida. Não há uma diminuição de C_{WLM} , como houve de CMC, pois o salicilato interage mais fortemente com a superfície micelar, deslocando as hidroxilas da sacarose, logo seu efeito é principalmente na estruturação do solvente.

17.5 Correlações simultâneas dos parâmetros com CMC e $\Delta H_{\text{mic}}^\circ$

Até este momento, foram feitas correlações dos parâmetros do solvente com as propriedades calorimétricas mensuradas somente um a um, com raros casos explicados considerando-se outros parâmetros simultaneamente. Seria interessante tentar correlacionar todas essas propriedades simultaneamente, ou seja, realizar uma análise multivariada.

Na literatura, existem estudos que tentam utilizar análise de fatores e regressões para classificar e estudar as propriedades de solventes na química orgânica(178, 179, 103) e também na área coloidal (161). Esses tipos de análise, chamados de regressão linear múltipla, ou ordinária (*OLS*), regressão de componentes principais *PLS* e regressão dos mínimos quadrados parciais *PLS* são principalmente utilizados na área da química analítica, chamada de Quimiometria.(180)

Uma das necessidades para esse tipo de análise é que as variáveis sejam verdadeiramente independentes umas das outras, aditivas e relevantes ao problema em questão. Como pode ser visto pela Equação 6.14, há certa colinearidade entre o índice de refração e a constante dielétrica. O que as diferencia é fundamentalmente o efeito do solvente e suas interações.

Estudos de classificação dos solventes utilizam os parâmetros já mencionados, e vários outros, como pontos de ebulação, coeficientes de partição, volume molar, constante dielétrica, índice de refração, energia de HOMO e LUMO, parâmetro E_T (30) obtidos a partir de uma sonda solvatocrómica, parâmetro de Hildebrand e momento de dipolo. Não necessariamente esses parâmetros são independentes, o que resultaria numa redução da dimensão dos dados.(103)

O objetivo desta seção é facilitar a interpretação dos resultados calorimétricos através dos parâmetros da solução escolhidos (n , ε , G), e não realizar uma descrição quimiométrica completa, nem atribuir muitos significados físicos aos coeficientes encontrados. Não serão mostrados os resultados desses ajustes para reologia (utilizando a viscosidade como variável dependente, os parâmetros e concentração de NaSal como variável dependente) e calorimetria de micelas gigantes (utilizando C_{WLM} e ΔH_{WLM}° como variáveis dependentes e os parâmetros como variáveis dependentes) pois não foram observadas boas correlações.

Inicialmente, será utilizado um método quimiométrico bastante empregado, o PLS (*Partial Least Squares*), depois será utilizado um método de regressão linear múltipla, mais simples, e por último as misturas binárias serão organizadas em grupos de acordo com suas similaridades, através de um dendrograma.

17.5.1 PLS

Aqui será dada uma breve descrição do método de PLS (*Partial Least Squares*). Mais informações podem ser encontradas no excelente livro de Ferreira(180). O PLS é baseado no método de PCR (*Principal Component Regression*). No PCR, uma matriz com as informações da amostra, \mathbf{X} , é decomposta em duas matrizes, uma denominada escores, \mathbf{T}_A , e outra matriz de pesos, \mathbf{L}_A , e uma matriz de resíduos \mathbf{E} ,

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}_A \mathbf{L}_A^T + \mathbf{E} \quad (17.5)$$

A partir da matriz de pesos, que contém a informação dos componentes principais, realiza-se um ajuste de (180)

$$\mathbf{y} = \mathbf{T}_A \mathbf{q} + \mathbf{e} \quad (17.6)$$

onde \mathbf{y} é a matriz com as variáveis dependentes que se pretende ajustar, \mathbf{q} é o vetor de regressão, que contém os pesos de cada componente principal para realizar o ajuste, e \mathbf{e} é uma matriz de resíduos. Outra maneira de se representar essa equação é por uma maneira estendida

$$\mathbf{y} = q_1 \mathbf{t}_1 + \cdots + q_A \mathbf{t}_A + \mathbf{e}_y \quad (17.7)$$

O vetor de regressão \mathbf{q} pode ser estimado pelo método dos mínimos quadrados, o que resulta em

$$\hat{\mathbf{q}} = (\mathbf{T}_A^T \mathbf{T}_A)^{-1} \mathbf{y} \quad (17.8)$$

A matriz de dados nesse caso sofre uma decomposição de valores singulares (*singular value decomposition*, SVD). Porém, para a análise de PLS, uma restrição é imposta durante a decomposição da matriz de dados. Ocorre um compromisso entre a explicação da variância em \mathbf{X} e a previsão da variável independente \mathbf{y} , então um pouco da propriedade de interesse é colocada no cálculo das variáveis latentes. O algoritmo utilizado para isso neste trabalho foi o algoritmo de NIPALS, proposto por Wold.

Foram feitas análises de PLS com o índice de refração, constante dielétrica e parâmetro de Gordon para tentar prever a CMC e a $\Delta H_{\text{mic}}^\circ$. Utilizou-se dois componentes (de 3) em ambos os casos, os dados foram autoescalados de modo a garantir que todas as parâmetros tenham o mesmo peso no modelo final. Logo, os valores de constante dielétrica, na faixa de 50-80, não teriam um peso 50 vezes maior do que os valores de índice de refração, que estão entre 1 e 1,5.

Utilizou-se validação cruzada com 1 elemento, e sem validação cruzada, e o vetor de previsão permaneceu igual. Essas análises foram realizadas com o software Pirouette 3.11, e comparadas com uma análise que foi feita utilizando pacote *sklearn*, em Python. Esse pacote é livre, ao contrário do Pirouette, então qualquer um pode reproduzir essas análises. Os resultados foram muito próximos, então não serão mostradas as figuras resultantes de ambos os métodos, somente daqueles obtidos no Pirouette. As retas de CMC e $\Delta H_{\text{mic}}^\circ$ medidos por CMC e $\Delta H_{\text{mic}}^\circ$ observados estão presentes nas Figuras 65 e 66, respectivamente.

Pelas curvas de ajuste e do modelo ideal de CMC, podemos observar que as amostras que mais divergem da região central são aquelas com alta concentração de aditivo,

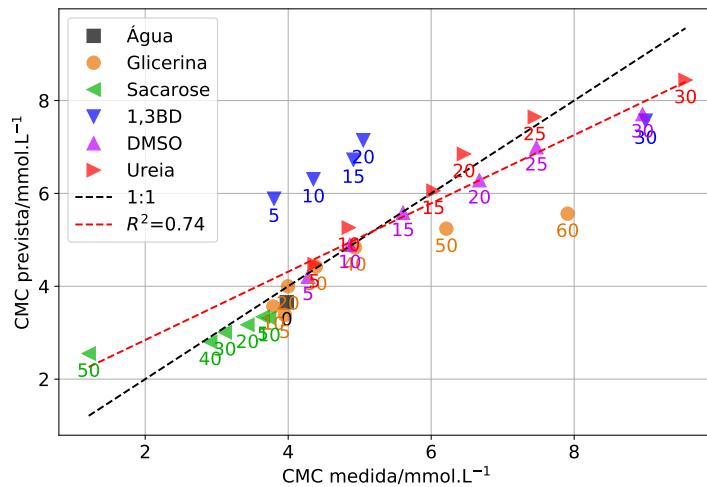


Figura 65 – Comportamento do modelo de CMC criado por PLS, mostrando a correlação entre os valores observados e previstos. A reta preta tracejada mostra o modelo perfeito, onde há uma relação 1:1 entre o observado e o previsto. A reta vermelha mostra o modelo criado, junto com a qualidade do ajuste.

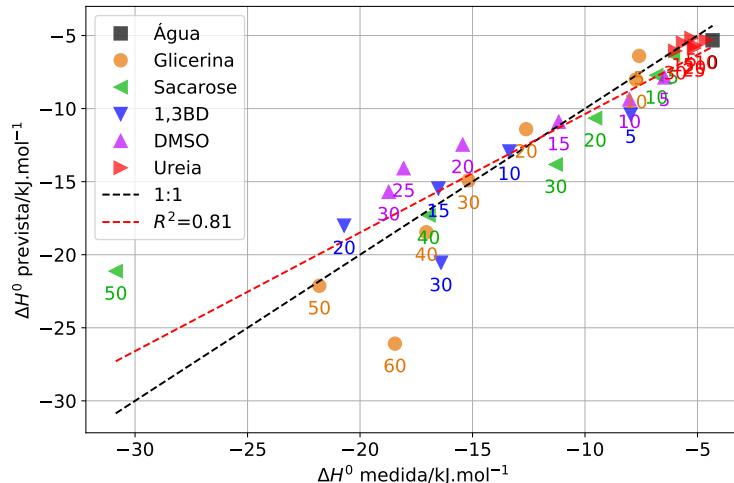


Figura 66 – Comportamento do modelo de $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$ criado por PLS, mostrando a correlação entre os valores observados e previstos. A reta preta tracejada mostra o modelo perfeito, onde há uma relação 1:1 entre o observado e o previsto. A reta vermelha mostra o modelo criado, junto com a qualidade do ajuste.

provavelmente porque a divergência entre suas propriedades e de água pura são muito grandes, e o processo de autoassociação é muito alterado. Além disso, observamos que todas as medidas com 1,3-BD estão distantes da reta 1:1, e as concentrações de 5 a 20 % m/m estão paralelas. Isso indica que esse aditivo possui um efeito adicional, aparentemente constante nessa faixa de concentração, que resulta em valores de CMC menores do que o esperado, observando somente os parâmetros escolhidos. Possivelmente, isso é

consequência da tendência do 1,3-BD de interagir na superfície micelar, diminuir a repulsão e facilitar a autoassociação. Seria interessante realizar ajustes de $\Delta G_{\text{mic}}^{\circ}$, ao invés de CMC, como realizaram outros estudos(166, 161), mas seria necessário estimar o grau de ionização das micelas (Equação 3.2), o que exigiria mais estudos utilizando condutividade elétrica.

A previsão de $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$ é melhor que de CMC, e os compostos que mais fogem do modelo são, novamente, as soluções com maior concentração de aditivo. Em especial, temos 50% de sacarose, 60% de glicerina e 30% de 1,3-BD.

O código para fazer análise de PLS em Python, e uma figura semelhante à Figura 65 está na listagem 5.

O resultado desse modelo é um conjunto de coeficientes que, quando multiplicados pelos parâmetros escolhidos (n , ε , G), resultam nas propriedades (CMC, $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$). Os membros do vetor não possuem unidades pois os dados foram autoescalados, então é necessário desfazer o autoescalamento para obter uma equação que utiliza coeficientes com as unidades utilizadas neste trabalho. As equações 17.9 e 17.10 possuem tanto as relações em unidades usuais (a) quanto autoescaladas (b) para a CMC e $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$, respectivamente.

$$\text{CMC} = -7,206G + 0,225\varepsilon + 27,955n - 31,871 \quad (17.9a)$$

$$\text{CMC}_{\text{AS}} = -0,941G_{\text{AS}} + 0,864\varepsilon_{\text{AS}} + 0,319n_{\text{AS}} \quad (17.9b)$$

$$\Delta H_{\text{mic}}^0 = 7,64G + 0,395\varepsilon - 119n + 101 \quad (17.10a)$$

$$\Delta H_{\text{mic}, \text{AS}}^0 = 0,300G_{\text{AS}} + 0,458\varepsilon_{\text{AS}} - 0,414n_{\text{AS}} \quad (17.10b)$$

Os coeficientes das equações autoescaladas estão relacionados com o quanto cada parâmetro afeta a propriedade. Em especial, os sinais mostram se um coeficiente aumenta ou diminui a propriedade modelada. Por exemplo, na Equação 17.9b, o parâmetro de Gordon possui um sinal negativo. Isso significa que um aumento de G resulta numa diminuição de CMC, o que está de acordo com a interpretação fornecida para G , que é a coesividade do solvente. Solventes mais coesos resultam em penalidades entrópicas maiores, favorecendo a micelização. A constante dielétrica, por outro lado, promove a dissociação de íons da superfície micelar, logo um aumento de ε resulta num aumento de CMC, pois a repulsão entre os surfactantes é maior. O índice de refração, ou melhor, a diferença entre o índice de refração do meio e do surfactante, está relacionado com a atração entre as moléculas de surfactante. Quanto maior for n , mais próximos são os índices de refração, menor é a atração e maior é a CMC.

```

import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
from sklearn.cross_decomposition import PLSRegression
5 Cores = {'Água':'k', 'Glicerina': '#e67300', 'Sacarose': '#00b300',
    ↪ 'Ureia': '#ff0000', '1,3BD': '#0000ff', 'DMSO': '#bf00ff'}
Simbolos = {'Água': 's', 'Glicerina': 'o', 'Sacarose': '<', 'Ureia': '>',
    ↪ '1,3BD': 'v', 'DMSO': '^'}
def_markersize = 10

dados_ME = pd.read_csv(r'./dados experimentais/cmc_ttab/CMC_DH.csv',
    ↪ sep=';', decimal=',')
10 X = dados_ME[['Índice de refração', 'Cte dielétrica', 'Param Gordon']]
Y1 = dados_ME['cmc/mM']
Y2 = dados_ME['DeltaH/kJ.mol-1']

pls = PLSRegression(n_components=2)
15 pls.fit(X, Y1)
Y_pred = pls.predict(X)

fig, ax = plt.subplots(1, 1, figsize=(9,6))

20 for comp in dados_ME['Composto'].unique():
    mascara = dados_ME['Composto'] == comp
    ax.plot(Y1[mascara], Y_pred[mascara], color=Cores[comp],
        ↪ linewidth=0, marker=Simbolos[comp], markersize=def_markersize,
        ↪ label=comp, alpha=0.7)

    r = np.linspace(Y1.min(), Y1.max())
25 ax.plot(r, r, color='k', ls='--') # Reta 1:1

    ax.set(xlabel='CMC observada/mmol.L$^{-1}$', ylabel='CMC
    ↪ prevista/mmol.L$^{-1}$')
    ax.legend()
    ax.grid()
30
    for i, conc in enumerate(dados_ME['Concentração (% m/m)']):
        comp = dados_ME['Composto'][i]
        ax.text(Y1[i], Y_pred[i]-0.2, s=conc, color=Cores[comp],
            ↪ ha='center', va='top')

35 plt.show()

```

Código 5 – Código utilizado para gerar a dependência de CMC com os parâmetros estudados, resultando na Figura 65. A tabela de dados utilizada possui em cada linha as misturas utilizadas, suas concentrações em % m/m, as variáveis dependentes (CMC e $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$) e as variáveis independentes (n , ε , G)

A visualização do efeito desses parâmetros na $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$ é menos trivial. Para interpretar esse fenômeno, é necessário entender a origem da entalpia de micelização. Observamos que somente o índice de refração possui um sinal negativo, logo um aumento de n resulta numa diminuição de $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$ (tornando-se mais negativo). Por outro lado, G e ε mostram que aumentos em seus valores resultam em uma diminuição na amplitude de $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$.

17.5.2 OLS

Outra metodologia que pode ser utilizada para realizar essas correlações é a dos mínimos quadrados ordinários (*ordinary least squares*, OLS). Esse método é mais simples do que o PLS, pois não ocorre uma decomposição em componentes principais. Neste caso, o ajuste é feito reduzindo-se os mínimos quadrados de (180)

$$\mathbf{A} = \mathbf{CB} + \mathbf{E} \quad (17.11)$$

onde \mathbf{A} é a matriz de resposta $I \times J$, neste caso, ou CMC ou $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$, \mathbf{B} é uma matriz $L \times J$ com os coeficientes que fornecem os pesos para as variáveis, \mathbf{C} é uma matriz $I \times L$ com as variáveis independentes e \mathbf{E} é uma matriz $I \times J$ com os erros de cada ponto. I é o número de amostras estudoado, L é o número de coeficientes esperado e J é o número de variáveis independentes utilizado. A nomenclatura pode ser comparada à lei de Beer, $A = (\varepsilon b)c + \text{erro}$.

Para o estudo da CMC, a Equação 17.12 pode ser reduzida para

$$\text{CMC} = a_G \cdot G + a_{\varepsilon} \cdot \varepsilon + a_n \cdot n + e \quad (17.12)$$

Esse tipo de ajuste é igual ao ajuste de uma equação linear, porém com mais de uma variável independente, e é mais recomendado quando o número de variáveis independentes é pequeno.(180)

Foram feitos ajustes por mínimos quadrados ordinários tanto para a previsão da CMC quanto a $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$. Os resultados dos ajustes estão nas Figuras 67 e 68.

Para realizar as análises e criar a Figura 67, utilizou-se o código na listagem 6.

Os modelos obtidos estão nas Equações 17.13 e 17.14. O pacote fornece os parâmetros autoescalados, e para convertê-los em parâmetros nas unidades tradicionais, é necessário desescalá-los, o que pode ser feito com o código da listagem 7.

$$\text{CMC} = -7,073G + 0,239\varepsilon + 43,5n - 54,67 \quad (17.13a)$$

$$\text{CMC}_{\text{AS}} = -0,917G_{\text{AS}} + 0,919\varepsilon_{\text{AS}} + 0,497n_{\text{AS}} \quad (17.13b)$$

$$\Delta H_{\text{mic}}^{\circ} = 6,29G + 0,372\varepsilon - 138n + 132 \quad (17.14a)$$

$$\Delta H_{\text{mic, AS}}^{\circ} = 0,258G_{\text{AS}} + 0,432\varepsilon_{\text{AS}} - 0,480n_{\text{AS}} \quad (17.14b)$$

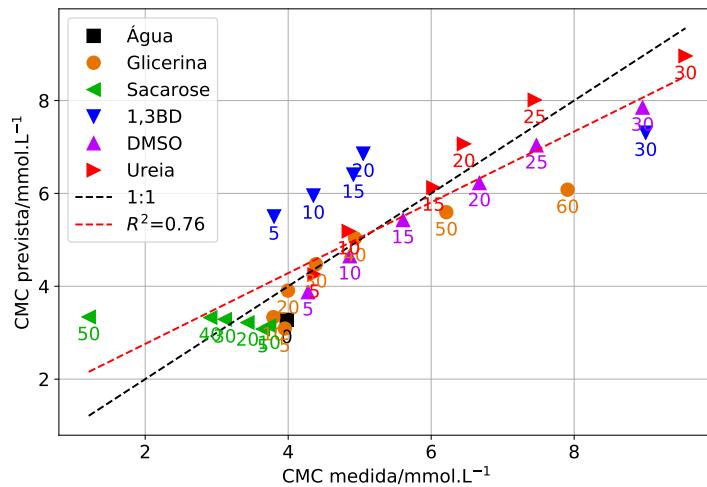


Figura 67 – Comportamento do modelo de CMC criado por OLS, mostrando a correlação entre os valores observados e previstos. A reta preta tracejada mostra o modelo perfeito, onde há uma relação 1:1 entre o observado e o previsto. A reta vermelha mostra o modelo criado, junto com a qualidade do ajuste.

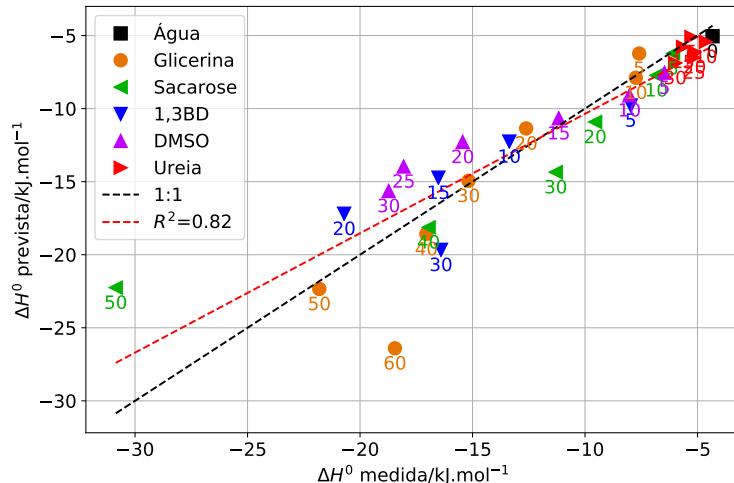


Figura 68 – Comportamento do modelo de $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$ criado por OLS, mostrando a correlação entre os valores observados e previstos. A reta preta tracejada mostra o modelo perfeito, onde há uma relação 1:1 entre o observado e o previsto. A reta vermelha mostra o modelo criado, junto com a qualidade do ajuste.

Ambos os conjuntos de equações são bastante semelhantes, o que mostra que é possível realizar essas correlações tanto com o método mais complexo (PLS) quanto o método mais simples (OLS). Como o número de parâmetros utilizado é pequeno, é recomendado utilizar o método mais simples.

Assim como nas Equações 17.9 e 17.10, os coeficientes dos parâmetros estão relacionados com o quanto cada parâmetro afeta os processos. Os sinais são iguais, logo as

```

import statsmodels.api as sm

Y1_AS = (Y1 - Y1.mean()) / Y1.std()
Y2_AS = (Y2 - Y2.mean()) / Y2.std()
5 X_AS = (X - X.mean()) / X.std()

results = sm.OLS(Y1_AS, X_AS).fit()

Y_modelo = results.params[0] * X_AS.iloc[:,0] + results.params[1] *
    ↪ X_AS.iloc[:,1] + results.params[2] * X_AS.iloc[:,2]
10 Y_modelo_revertido = Y_modelo * Y1.std() + Y1.mean()

fig, ax = plt.subplots(1, 1, figsize=(9,6))

for comp in dados_ME['Composto'].unique():
    mascara = dados_ME['Composto'] == comp
15    ax.plot(Y1[mascara], Y_modelo_revertido[mascara], color=Cores[comp],
        ↪ linewidth=0, marker=Simbolos[comp], markersize=def_markersize,
        ↪ label=comp)

for i, conc in enumerate(pls_pirouette_cmc['Conc']):
    comp = dict_tabela_pls[pls_pirouette_cmc['Comp'][i]]
    if conc == 100:
        conc = '0'
20    ax.text(Y1[i], Y_modelo_revertido[i]-0.2, s=conc, color=Cores[comp],
        ↪ ha='center', va='top')

SStot = np.sum((Y1 - Y1.mean()) ** 2)
chisqr = np.sum((Y1 - Y_modelo_revertido) ** 2)
25 R2 = 1 - chisqr / SStot

min_cmc = Y1.min()
max_cmc = Y1.max()
r = np.linspace(min_cmc, max_cmc)
30 ax.plot(r, r, color='k', ls='--', label='1:1')

z = np.polyfit(Y1, Y_modelo_revertido, 1)
ax.plot(r, z[0] * r + z[1], color='r', ls='--', label=rf'$R^2={R2:.2f}$')
ax.set(xlabel='CMC medida/mmol.L$^{-1}$', ylabel='CMC
    ↪ prevista/mmol.L$^{-1}$')
35 ax.legend()
ax.grid()

```

Código 6 – Código utilizado para gerar a dependência de CMC com os parâmetros estudados, resultando na Figura 67. A tabela de dados utilizada possui em cada linha as misturas utilizadas, suas concentrações em % (m/m), as variáveis dependentes (CMC e $\Delta H_{\text{mic}}^\circ$) e as variáveis independentes (n , ε , G).

interpretações são as mesmas.

Ambos os modelos apresentados possuem validade somente para os mesmos aditivos, nas faixas empregadas. Não há garantia de que esses modelos consigam prever outros aditivos, a não ser que parâmetros adicionais, mais gerais, sejam propostos.

Além disso, os parâmetros escolhidos não são necessariamente independentes, ou seja, não são ortogonais. Isso diminui a qualidade dos modelos criados. Porém, o motivo principal para a criação desses modelos foi tentar interpretar o conjunto de informações simultaneamente, o que é difícil pois o conjunto de dados possui 5 dimensões. Logo, o objetivo desse estudo foi atingido.

```

import sympy as sp
n = sp.Symbol('n')
e = sp.Symbol('e')
G = sp.Symbol('G')
5
n_ave = dados_ME['Índice de refração'].mean()
e_ave = dados_ME['Cte dielétrica'].mean()
G_ave = dados_ME['Param Gordon'].mean()
cmc_ave = dados_ME['cmc/mM'].mean()
10 dh_ave = dados_ME['DeltaH/kJ.mol-1'].mean()

n_std = dados_ME['Índice de refração'].std()
e_std = dados_ME['Cte dielétrica'].std()
G_std = dados_ME['Param Gordon'].std()
15 cmc_std = dados_ME['cmc/mM'].std()
dh_std = dados_ME['DeltaH/kJ.mol-1'].std()

n_reg = results.params['Índice de refração']
e_reg = results.params['Cte dielétrica']
20 G_reg = results.params['Param Gordon']

expr_cmc = (
    (
        (n - n_ave) / n_std * n_reg +
        (e - e_ave) / e_std * e_reg +
        (G - G_ave) / G_std * G_reg
    ) * cmc_std + cmc_ave
)

```

Código 7 – Código utilizado para transformar os parâmetros dos ajustes de autoescalados para valores habituais.

Foram feitas correlações dos parâmetros com as propriedades das micelas gigantes, porém os ajustes foram muito ruins. Isso se deve provavelmente à maior complexidade do sistema, devido à presença de NaSal, e não é possível explicar as variações considerando-se somente três parâmetros.

17.6 Visualização das semelhanças dos solventes

Uma maneira de visualizar a similaridade das misturas binárias é utilizando um dendrograma. Esse tipo de gráfico é produzido calculando-se a distância entre pontos. Neste caso, cada ponto, representando cada mistura, está em um espaço tridimensional, de coordenadas n , ε e G . Inicialmente, calcula-se a distância entre os pontos, e agrupa-se os pontos que forem mais próximos, e repete-se o cálculo de distância, agora entre os grupos. O método de cálculo para a distância entre grupos varia, podendo ser feito, por exemplo, pelo vizinho mais próximo, pelo vizinho mais distante, ou pela média. (180)

Dito isso, foi montado um dendrograma das misturas binárias, que está presente na Figura 69. Do lado esquerdo do gráfico, os solventes estão sendo vistos com grande “criteriosidade”, onde pequenas diferenças conseguem separá-los. À medida que se anda para a direita, a “lupa” se afasta e os solventes começam a se agrupar, até que todos os

solventes são vistos como um só. A reta vertical simboliza o ponto onde a semelhança entre as misturas é de 50%. Nessa região, os solventes podem ser separados em 6 grupos distintos, que foram coloridos.(180)

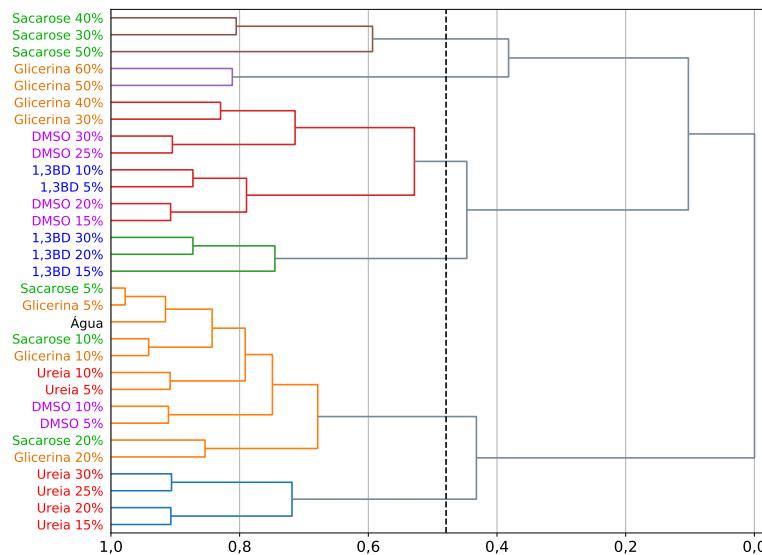


Figura 69 – Dendrograma das propriedades das misturas binárias. A tabela de propriedades utilizada para esse gráfico é a mesma utilizada para os ajustes

Podemos observar a clara divisão entre dois grupos maiores. Um deles, acima, contém todas as misturas com alta concentração de aditivo, e todas as misturas de 1,3-BD. Abaixo, temos todas as misturas de baixa concentração de aditivo, e todas as de ureia. Dentro do grupo da alta concentração, podemos observar que a sacarose se agrupa, assim como a glicerina. Além disso, concentrações altas de glicerina se assemelham à concentrações um pouco menores de DMSO. 1,3-BD em baixas concentrações é parecido com DMSO em concentrações moderadas, e 1,3-BD em altas concentrações se isola.

No grupo de baixa concentração, temos que as misturas de 5-10% dos aditivos estão próximas, e que sacarose e glicerina 5% são as mais próximas da água. Ureia em baixas concentrações afetou pouco as propriedades da solução, e se assemelha também à esses compostos, mais do que DMSO 5-10%. As demais concentrações de ureia se assemelham a esse grupo, provavelmente se separando pela constante dielétrica, e se mantendo próximos pelo índice de refração e parâmetro de Gordon.

Para criar esse dendrograma, utilizou-se o código da listagem 8.

```

from scipy.cluster.hierarchy import dendrogram, linkage,
    set_link_color_palette
labels = dados_ME['Composto'] + ' ' + dados_ME['Concentração (%
    m/m)'].apply(str) + '%'
labels[0] = 'Água'

5 linked = linkage(X_AS, method='complete', metric='euclidean')
set_link_color_palette(['C0', 'C1', 'C2', 'C3', 'C4', 'C5', 'C6'])

plt.figure(figsize=(9, 9))
dn = dendrogram(linked, orientation='right', labels=labels.tolist(),
    show_leaf_counts=True, color_threshold=2.5,
    above_threshold_color='lightSlateGray')

10 ax = plt.gca()
ax.set_xlim(0, 4.9)
xticks = ax.get_xticks()
ax.set_xticks(np.linspace(0, 4.8, 6))
15 xticklabels = np.arange(1, -0.2, -0.2)
xticklabels = [f'{i:.1f}'.replace('.', ',') for i in xticklabels]
ax.set_xticklabels(xticklabels)

ax.axvline(x=2.5, color='k', ls='--')
20 yticklabels = ax.get_yticklabels()
for lab in yticklabels:
    lab.set_fontsize(12)
    comp = lab.get_text().split(' ')[0]
    lab.set_color(Cores[comp])
25 ax.grid(axis='x')

```

Código 8 – Código utilizado para criar o dendrograma da Figura 69

17.7 Estimativas de $\Delta G_{\text{mic}}^\circ$ e $\Delta S_{\text{mic}}^\circ$

Através da Equação 3.2 e Equação 3.3 é possível calcular a variação energia livre de Gibbs de micelização, e a variação da entropia de micelização. Para esses cálculos, é necessário ter o grau de ionização α das micelas , que deve variar muito com a composição da solução. A primeira aproximação desta seção será assumir que as micelas estão totalmente ionizadas, mas idealmente o grau de ionização deveria ser calculado através de medidas de condutividade. Além disso, as equações irão assumir que não há interação dos aditivos com as micelas, e essa será a segunda aproximação. Não existe na literatura um formalismo para a formação de micelas gigantes, então não serão calculados ΔG° e ΔS° para a formação de micelas gigantes. Os cálculos levaram em conta a concentração de aditivo para calcular a fração molar de surfactante na CMC.

Para comparações, foi criada a Figura 70 que contém essas grandezas em função da composição dos aditivos. Ao invés de se utilizar $\Delta S_{\text{mic}}^\circ$ nessa comparação, a contribuição entrópica total, $-T\Delta S_{\text{mic}}^\circ$, foi utilizada. Isso permite avaliar melhor as contribuições relativas de cada grandeza, porque a faixa dos valores de $\Delta S_{\text{mic}}^\circ$ é entre $+60 \text{ J.mol}^{-1}$ a -20 J.mol^{-1} , já os valores de $\Delta H_{\text{mic}}^\circ$ estão na faixa de kJ.mol^{-1} . Essa figura também serve como uma tabela visual.

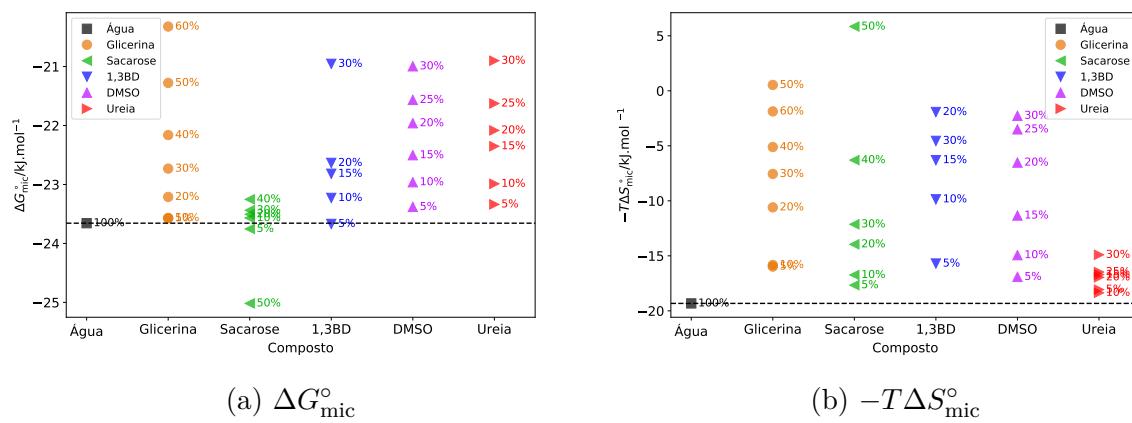


Figura 70 – (70a) Energia livre de Gibbs de micelização e (70b) contribuição entrópica para a micelização ($-T\Delta S_{\text{mic}}^{\circ}$) para os processos de formação de micelas de C₁₄TAB em soluções dos diversos solventes binários utilizados. Essas grandezas foram calculadas a partir da CMC e $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$. A reta horizontal é utilizada como comparação com a água.

Como $\Delta G_{\text{mic}}^{\circ}$ é obtido a partir da CMC, é esperado que a tendência de comportamento das duas grandezas seja a mesma. De forma geral, quanto maior é a concentração de aditivo, maior é a CMC e menor é a $\Delta G_{\text{mic}}^{\circ}$. Há deslocamentos das posições de cada ponto devido à contribuição da alta concentração de aditivo no cálculo da fração molar de surfactante, como fica evidente ao se observar o comportamento da sacarose onde, apesar da CMC gradualmente diminuir, os valores de $\Delta G_{\text{mic}}^{\circ}$ oscilam ao redor do valor em água, para depois cair bruscamente em 50%.

Para todos os compostos estudados, a contribuição entrópica para a micelização se torna cada vez menor, indicando que o termo entálpico se torna mais relevante para o processo. Enquanto que, em água, o termo entrópico corresponde a aproximadamente $\frac{4}{5}$ da contribuição total para $\Delta G_{\text{mic}}^{\circ}$, em sacarose 50% o termo entrópico age contra a micelização. De fato, esse é o único aditivo que levou a uma inversão no valor de $-T\Delta S_{\text{mic}}^{\circ}$. Como esse é também o único aditivo que levou à uma diminuição de $\Delta G_{\text{mic}}^{\circ}$, isso pode significar que a sacarose levou à micelização por sua interação com a superfície micelar, como já foi mencionado.

Já os outros aditivos tiveram aumentos de $-T\Delta S_{\text{mic}}^{\circ}$ possivelmente porque a penalidade entrópica diminui com a desestruturação do solvente. Outra observação interessante ocorre nas variações de 50–60% de glicerina e 20–30% de 1,3-BD. Provavelmente, isso se deve à alteração significativa do solvente nessas condições, que tornou a medida em si pouco confiável, como também foi observado nas figuras anteriores. Se a tendência se mantivesse, possivelmente as concentrações mais altas de glicerina e 1,3-BD teriam valores de $-T\Delta S_{\text{mic}}^{\circ}$ positivos ou próximos de zero, indicando o ponto onde a contribuição entrópica se tornou irrelevante, e a entalpia domina. Vemos também que a ureia pouco

afeta o termo entálpico, mas afeta a CMC. Porém, esse deve ser o aditivo que mais afeta a carga superficial micelar, então é difícil criar especulações confiáveis.

17.8 Conclusão Parcial

Nesta parte do trabalho, mostrou-se o efeito de diversos aditivos na reologia e na calorimetria de micelas gigantes. Os experimentos reológicos mostraram como os processos de relaxação de tensão foram afetados pela adição dos aditivos, e por calorimetria observou-se a espontaneidade de formação de micelas gigantes.

Todos os aditivos estudados tiveram efeitos diferentes nas micelas gigantes. Por um lado, sacarose praticamente não afetou tanto a reologia quanto a formação das micelas gigantes, apesar de promover a formação de micelas esféricas. Por outro lado, 1,3-butanodiol diminuiu fortemente a viscosidade das micelas, porém afetou a formação tanto quanto os outros aditivos. Ureia se mostrou o aditivo mais diferente de todos, aumentando a viscosidade da região de equimolaridade e diminuindo nas outras. Glicerina e DMSO tiveram efeitos semelhantes, tanto diminuindo a viscosidade das micelas quanto sua espontaneidade de formação, com DMSO tendo um efeito um pouco mais forte que glicerina.

Para explicar esses fenômenos, considerou-se alguns parâmetros. Primeiramente, o índice de refração, levantado por Hoffmann e Abdel-Rahem, constante dielétrica, levantado por Abdel-Rahem, e parâmetro de Gordon, também considerado por Abdel-Rahem, mas aplicado somente para micelas esféricas. Combinando-se esses parâmetros com efeitos mais qualitativos, como a posição dos aditivos nas micelas, foi possível explicar os fenômenos observados. O parâmetro com maior correspondência com o comportamento reológico foi o parâmetro de Gordon, relacionado à estruturação do solvente. Quanto mais próximo era o parâmetro de Gordon do solvente ao parâmetro da água pura, menos afetado era o diagrama de viscosidade. Isso pode ser consequência da diminuição da energia coesiva imposta pelo meio e, portanto, mais fácil se torna a dissipação da tensão pelas micelas gigantes. A exceção é ureia, pois é o único aditivo que aumenta a constante dielétrica do meio, e então remove espécies carregadas, como Sal^- , da superfície micelar, aumentando a quantidade de Sal^- necessária para atingir a neutralidade de carga. A interação dos aditivos com a superfície micelar deve ser considerada também, pois 1,3-butanodiol pode agir como um cosurfactante de cadeia curta, diminuindo o tempo de relaxação das micelas, diminuindo sua viscosidade.

As calorimetrias de formação de micelas gigantes foram afetadas pelo solvente. Todos os solventes, com exceção de sacarose, aumentaram a concentração de formação de micelas gigantes, C_{WLM}, por uma combinação dos efeitos levantados. O parâmetro de Gordon diminui a penalidade entrópica do solvente, desfavorecendo agregação. O aumento da constante dielétrica aumenta a dissociação de espécies, aumentando a repulsão,

também levando ao desfavorecimento da agregação. O índice de refração está relacionado à atração das moléculas de surfactante, e quanto maior for o índice, menor é a atração e menor é a tendência de formação micelar.

De modo a observar o efeito de todos os parâmetros simultaneamente, foram realizados ajustes para se obter equações empíricas relacionando os parâmetros às propriedades. Foi possível correlacionar somente as concentrações micelares críticas (CMC) e entalpias de micelização ($\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$) aos parâmetros escolhidos. Isso ocorreu possivelmente pela maior simplicidade do sistema sem NaSal.

As grandezas $\Delta G_{\text{mic}}^{\circ}$ e $\Delta S_{\text{mic}}^{\circ}$ foram estimadas a partir dos dados calorimétricos. Observou-se que as tendências de $\Delta G_{\text{mic}}^{\circ}$ eram similares às de CMC, o que é esperado. Já a $\Delta S_{\text{mic}}^{\circ}$, ajustada para $-T\Delta S_{\text{mic}}^{\circ}$ mostrou que quanto maior é a concentração de aditivo, menor é a contribuição entrópica para a micelização, e que em altas concentrações de sacarose, a entropia de micelização contribuía na direção oposta à micelização, apesar da CMC diminuir. Isso mostra que a sacarose interage com a superfície micelar, levando à micelização, e também que os outros aditivos devem desestruturar o solvente de modo a diminuir a penalidade entrópica.

Como perspectivas futuras, pode-se estudar outros aditivos para verificar o quanto os parâmetros levantados conseguem explicar outros comportamentos. Além disso, quantificar a concentração de aditivo na superfície micelar, mostrar como esses aditivos interagem com as moléculas de surfactante, com as moléculas de salicilato, e seus efeitos na cinética de quebra e recombinação micelar aprofundariam o entendimento sobre micelas gigantes. Utilizando-se condutivímetros de boa qualidade, seria possível aprofundar os estudos de calorimetria, e obter valores mais confiáveis para $\Delta G_{\text{mic}}^{\circ}$ e $\Delta S_{\text{mic}}^{\circ}$, o que ajudaria na discussão sobre a estruturação do solvente, penalidade entrópica e interação dos aditivos com as micelas.

18 Reologia oscilatória

Os aditivos afetam a viscosidade das soluções, como visto na Seção 16.1. Neste capítulo, será estudado o efeito dos aditivos na reologia oscilatória das micelas gigantes, que está relacionada aos processos de relaxação das micelas. Para realizar isso, foram escolhidas algumas concentrações de base, localizadas nos picos de viscosidade e no vale. Essas concentrações são 60, 100 e 260 mmol.L⁻¹ de NaSal. Na ausência de aditivo, também foram analisadas as concentrações de 35, 72, 189 e 365 mmol.L⁻¹.

As curvas foram ajustadas pelos modelos de Maxwell (Equações 2.34, 2.35), Oldroyd (Equações 2.34, 2.43), Jeffreys (Equações 2.44, 2.45), um modelo com dois elementos Maxwellianos, que será chamado de Dois-Modos (Equações 2.41, 2.42) e pelo recém proposto modelo de García-Saraji (Equações 2.46, 2.47). Dos ajustes, foram obtidos os módulos no platô, G , e os tempos de relaxação τ_{rel} , para cada dupla G' e G'' . Além disso, foram calculados os coeficientes de determinação R^2 (Equação 18.1), e os coeficientes de determinação ajustado R'^2 (Equação 18.2).⁽¹⁸⁰⁾ Esse tipo de estudo é utilizado na literatura para se avaliar a qualidade de um modelo.⁽⁷²⁾ Com essas informações, foram criados gráficos de Cole-Cole, onde se analisa G'' em função de G' , normalizados por G . Os coeficientes de determinação são dados por

$$R^2 = 1 - \frac{SQ_{\text{res}}}{SQ_{\text{Tcor}}} \quad (18.1)$$

$$R'^2 = 1 - \frac{MQ_{\text{res}}}{MQ_{\text{Tcor}}} \quad (18.2)$$

onde SQ_{res} é a soma quadrática dos resíduos, SQ_{Tcor} é a soma quadrática total corrigida, MQ_{res} é a média quadrática dos resíduos e MQ_{Tcor} é a média quadrática total corrigida. Esses termos estão definidos nas Equações 18.3 — 18.6.⁽¹⁸⁰⁾

$$SQ_{\text{res}} = \sum_{i=1}^I (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (18.3)$$

$$SQ_{\text{Tcor}} = \sum_{i=1}^I (y_i - \bar{y})^2 \quad (18.4)$$

$$MQ_{\text{res}} = \frac{SQ_{\text{res}}}{I - p} \quad (18.5)$$

$$MQ_{T\text{cor}} = \frac{SQ_{T\text{cor}}}{I - 1} \quad (18.6)$$

onde y_i é o i-ésimo ponto da curva, I é o número total de pontos, \hat{y} é a média dos valores de y (G' ou G''), \hat{y}_i é o i-ésimo valor previsto pelo modelo e p é o número de parâmetros do modelo (p.e. modelo de Maxwell possui G , τ_{rel} , $p = 2$).

O objetivo desta seção é relacionar os reogramas ao perfil de viscosidade no repouso, e determinar qual é a fonte das variações de viscosidade, e se a estrutura micelar foi afetada. Além disso, serão comparados os modelos de ajuste, e se o melhor modelo varia dependendo da região do diagrama. O coeficiente de determinação será utilizado para determinar a qualidade do ajuste, e será estudado se esse parâmetro é confiável.

18.1 Água

Primeiramente, será analisado a reologia oscilatória de amostras com 100 mmol.L^{-1} de $C_{16}\text{TAB}$ e concentrações crescentes de NaSal. As concentrações foram escolhidas de forma a amostrar todas as regiões do diagrama de viscosidade no repouso, vide Figura 71, e mesmo assim realizar medidas com todos os aditivos. Por essa razão, as concentrações dos máximos e mínimos estão um pouco deslocadas. As concentrações utilizadas foram 35, 60, 72, 100, 189, 260 e 360 mmol.L^{-1} de NaSal. Os resultados da reologia oscilatória desses pontos estão na Figura 72.

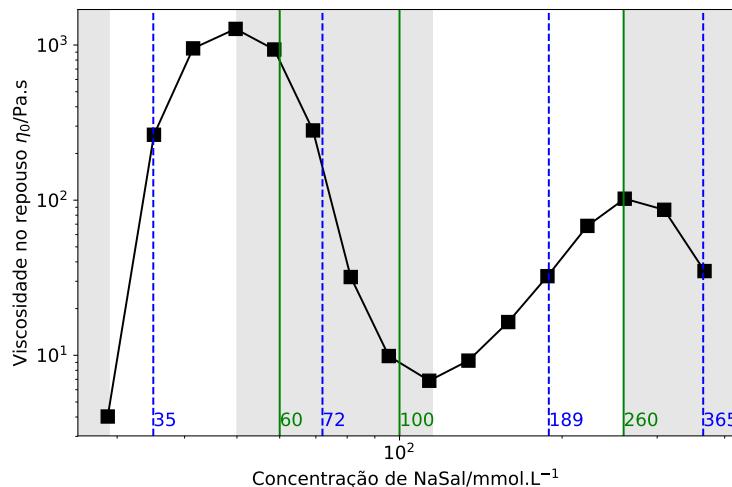


Figura 71 – Perfil de viscosidade para amostras com $C_{16}\text{TAB}$ 100 mmol.L^{-1} em concentrações crescentes de NaSal. As retas verdes indicam as concentrações utilizadas em todas as análises. As retas azuis tracejadas indicam as concentrações extras utilizadas na análise da água. As bandas cinzas indicam as cinco regiões desse tipo de diagrama.

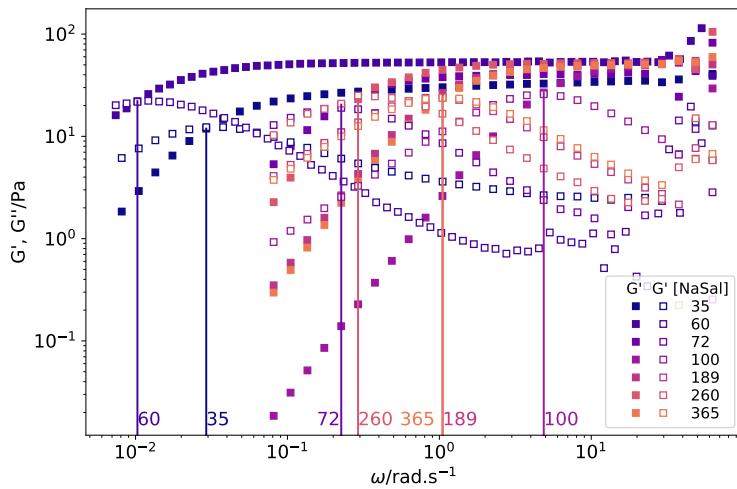


Figura 72 – G' (símbolos cheios) e G'' (símbolos vazados) em função da frequência de perturbação ω , em $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$, para amostras com $C_{16}\text{TAB}$ 100 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ e NaSal em concentrações crescentes, em água. Para facilitar a visualização, o ponto de cruzamento para cada curva está indicado por uma reta horizontal. As curvas de 189 e 365 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaSal se sobrepujaram.

É possível ver que todas as curvas de G' atingem aproximadamente o mesmo valor em frequências altas, onde se encontra o módulo no platô, G . Além disso, pode-se observar que o ponto de cruzamento, indicativo do inverso tempo de relaxação, também oscila, sendo mínimo em 60 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, o máximo de viscosidade, e máximo em 100 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, o mínimo de viscosidade.

Além disso, é possível observar que em frequências altas, os valores de G' e G'' , principalmente, começam a oscilar. Essa oscilação não é real, e é devido a limitações de medida do equipamento. Para fazer os ajustes, todos os pontos a partir do momento em que começam a oscilar foram descartados. Os pontos que aparecem não seguir os modelos, mas que não mostram oscilação, foram mantidos. Os ajustes de Maxwell realizados para essas curvas estão nas Figuras 73 e 74. O código para esse ajuste se encontra na listagem 9, no fim desta seção. Os outros modelos seguiram o mesmo modelo, variando-se as equações de acordo com o modelo.

Na Figura 73a, o ponto de cruzamento visual e o calculado divergem significativamente. Além disso, é observado um aumento de G'' em altas frequências não previsto pelo modelo, e G' também possui uma divergência da planaridade. Isso indica que não há somente um tempo de relaxação nesse sistema, e que outros modos de relaxação se tornam mais evidentes à medida que a frequência aumenta. O mesmo pode ser observado, mas em menor escala, para a Figura 73b.

As outras amostras seguiram consideravelmente bem o modelo de Maxwell, com valores de R^2 próximos à unidade, como mostram as caixas de informação. Além disso,

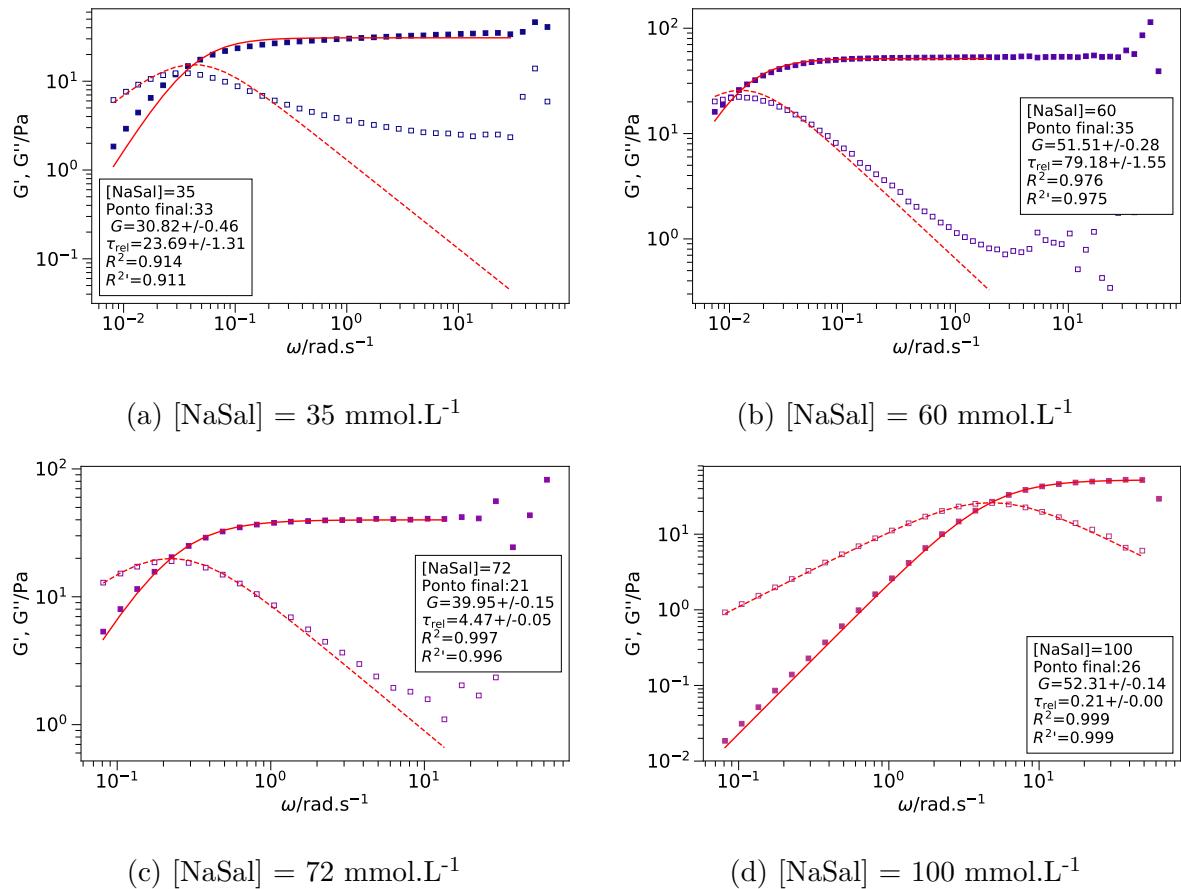


Figura 73 – Ajustes de Maxwell para as curvas da Figura 72 de menor concentração de NaSal

observa-se que não há uma diferença significativa entre R^2 e R'^2 . O mesmo ocorreu para os outros modelos, então esse parâmetro não será utilizado.

O mesmo procedimento foi seguido para os outros modelos. Os ajustes não serão mostrados por brevidade. Os resultados dos ajustes se encontram nas Tabelas 5 — 8.

Tabela 5 – Módulos no platô G , em Pa, em função da concentração de NaSal em mmol.L^{-1} , de todos os ajustes

NaSal	Maxwell	OldroydB	Jeffreys	Dois-Modos 1	Dois-Modos 2	García-Saraji
35	$30,8 \pm 0,5$	$30,8 \pm 0,4$	$30,8 \pm 0,4$	$26,8 \pm 0,3$	$7,3 \pm 0,4$	$30,9 \pm 0,4$
60	$51,5 \pm 0,3$	$51,5 \pm 0,3$	$51,5 \pm 0,3$	32 ± 2	21 ± 2	$51,5 \pm 0,3$
72	$40,0 \pm 0,1$	$39,9 \pm 0,1$	$39,9 \pm 0,1$	$35,9 \pm 0,9$	$4,6 \pm 0,9$	$39,9 \pm 0,1$
100	$52,3 \pm 0,1$	$52,1 \pm 0,1$	$52,2 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,5$	$49,7 \pm 0,5$	$52,31 \pm 0,09$
189	$49,7 \pm 0,3$	$49,6 \pm 0,3$	$49,7 \pm 0,3$	$48,3 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,4$	$49,7 \pm 0,2$
260	$51,6 \pm 0,3$	$51,5 \pm 0,3$	$51,5 \pm 0,3$	50 ± 1	3 ± 1	$51,6 \pm 0,3$
365	$49,8 \pm 0,2$	$49,6 \pm 0,2$	$49,7 \pm 0,2$	$47,0 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,3$	$49,8 \pm 0,1$

Os valores de módulo no platô foram todos próximos em todos os modelos, exceto pelas primeiras concentrações, quando a rede micelar ainda está sendo formada. Isso já foi observado anteriormente(54), e que G essencialmente não varia entre os dois picos,

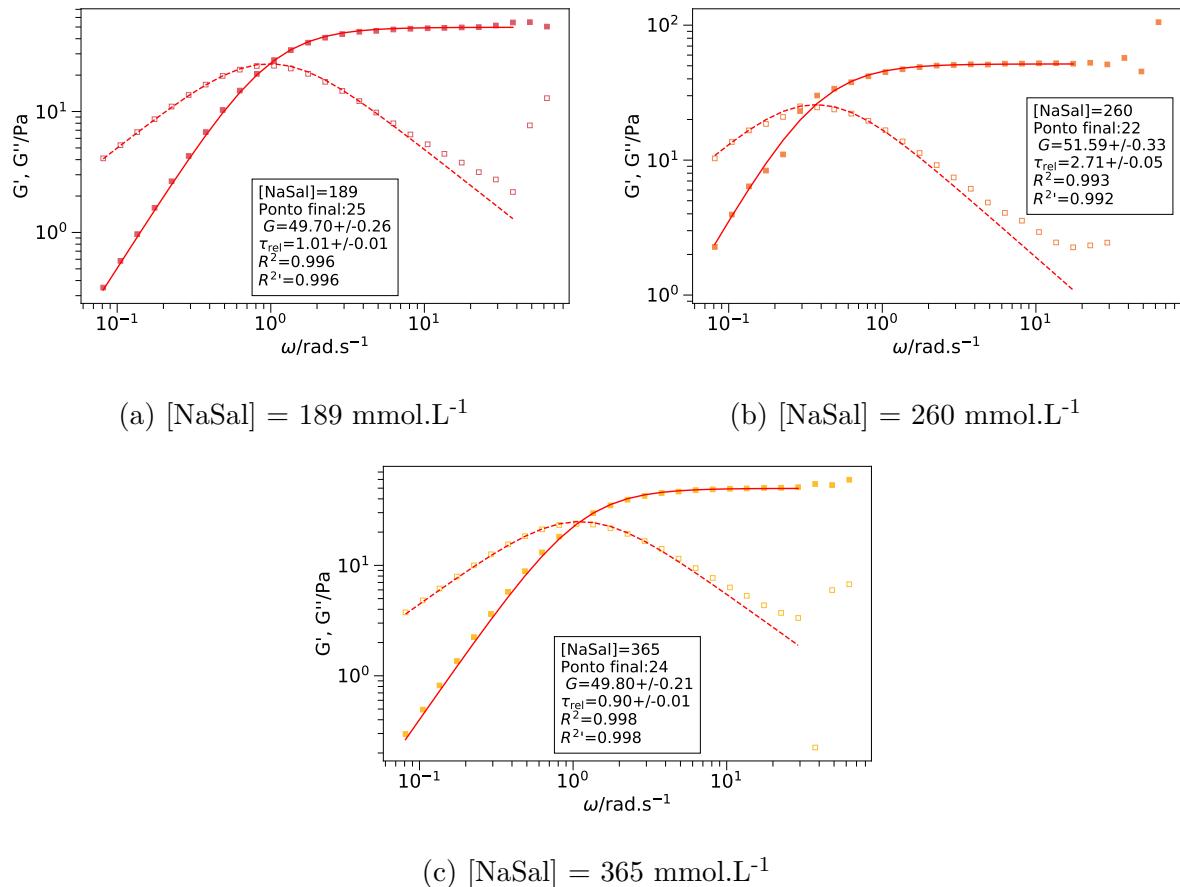


Figura 74 – Ajustes de Maxwell para as curvas da Figura 72 de maior concentração de NaSal

Tabela 6 – Tempos de relaxação, τ_{rel} em s, de todos os ajustes, em função da concentração de NaSal em mmol.L^{-1} . O segundo tempo de relaxação do modelo de Jeffreys não foi incluído nesta tabela pois todos os valores eram da ordem de 1ms, e possuíam um desvio alto. Esses valores se encontram na Tabela 7.

NaSal	Maxwell	OldroydB	Jeffreys 1	Dois Modos 1	Dois Modos 2	García-Saraji
35	24 ± 1	24 ± 1	24 ± 1	$29,3 \pm 0,8$	$0,76 \pm 0,08$	40 ± 8
60	79 ± 2	79 ± 2	79 ± 2	128 ± 5	38 ± 2	110 ± 67
72	$4,47 \pm 0,05$	$4,49 \pm 0,05$	$4,49 \pm 0,05$	$4,99 \pm 0,09$	$1,4 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,2$
100	$0,209 \pm 0,001$	$0,212 \pm 0,001$	$0,212 \pm 0,001$	$0,055 \pm 0,008$	$0,221 \pm 0,002$	$0,219 \pm 0,004$
189	$1,01 \pm 0,01$	$1,02 \pm 0,01$	$1,02 \pm 0,01$	$1,06 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$	$1,04 \pm 0,03$
260	$2,71 \pm 0,05$	$2,72 \pm 0,05$	$2,72 \pm 0,05$	$2,84 \pm 0,08$	$0,4 \pm 0,2$	$2,78 \pm 0,08$
365	$0,90 \pm 0,01$	$0,911 \pm 0,008$	$0,911 \pm 0,008$	$0,971 \pm 0,007$	$0,15 \pm 0,02$	$0,95 \pm 0,02$

indicando que a estrutura micelar se mantém constante.

No modelo de Dois-Modos, não há uma restrição para os valores de $G_{0,1}$ e $G_{0,2}$, e observa-se que os dois módulos variam entre um valor perto de 50 Pa e outro entre 3-5 Pa, praticamente insignificante. Esse segundo módulo, provavelmente, está auxiliando no ajuste da região final de G'' , onde há uma divergência para cima de G' e G'' . A amostra com 60 mmol.L^{-1} de NaSal, porém, mostrou dois valores bastante diferentes

Tabela 7 – Valores da viscosidade em altas frequências η_∞ , do modelo de Oldroyd, do segundo tempo de relaxação do modelo de Jeffreys, em ms, e dos parâmetros a , em s, e b , do modelo de García-Saraji. Esses valores estão próximos aos apresentados pelos autores. (72)

NaSal	$\eta_\infty/\text{Pa.s}$	$\tau_{rel,2}/\text{ms}$	a/s	b
35	$0,14 \pm 0,05$	5 ± 1	$2,8 \ 0,6$	$0,3 \ 0,1$
60	$0,5 \pm 0,4$	10 ± 8	$1,6 \ 0,8$	$0,2 \ 0,4$
72	$0,07 \pm 0,02$	$1,8 \pm 0,6$	$0,2 \ 0,1$	$0,6 \ 0,2$
100	$0,023 \pm 0,004$	$0,45 \pm 0,08$	$0,03 \ 0,02$	$0,6 \ 0,2$
189	$0,04 \pm 0,02$	$0,7 \pm 0,3$	$0,05 \ 0,06$	$0,9 \ 0,4$
260	$0,10 \pm 0,04$	$2,0 \pm 0,8$	$0,10 \ 0,09$	$1,0 \ 0,4$
365	$0,07 \pm 0,01$	$1,4 \pm 0,3$	$0,09 \ 0,04$	$0,8 \ 0,2$

Tabela 8 – Valores do coeficiente de determinação R^2 de todos os ajustes. O valor de coeficiente ajustado não será incluso pois não diverge significantemente.

NaSal	Maxwell	OldroydB	Jeffreys	Dois-Modos	García-Saraji
35	0,914	0,925	0,925	0,988	0,941
60	0,976	0,977	0,977	0,998	0,979
72	0,997	0,997	0,997	0,999	0,998
100	0,999	1,000	1,000	1,000	1,000
189	0,996	0,997	0,997	0,999	0,997
260	0,993	0,994	0,994	0,994	0,994
365	0,998	0,999	0,999	1,000	0,999

de G quando comparados aos outros mas, se somados, resultam no módulo dos outros modelos, mostrando que os dois elementos do modelo são, de fato, aditivos. Isso ocorreu provavelmente porque há uma região pequena antes do cruzamento, então não foi possível ajustar muito bem a curva por completo. Adquirir pontos antes do cruzamento nesse caso é, experimentalmente, muito difícil, pois exigiria muitas horas para completar uma análise, e a secagem da amostra seria difícil de ser adequadamente prevenida. Os desvios de todos os parâmetros estão semelhantes, e são maiores para as amostras longe da concentração de 100 mmol.L⁻¹. Uma exceção é, novamente, o modelo de Dois Modos, que possui incertezas maiores, possivelmente porque variações nesses parâmetros não resultam em mudanças significativas na qualidade do ajuste, já que utilizar um único parâmetro foi adequado.

Os valores de tempo de relaxação seguem o mesmo perfil de viscosidade, como pode ser visto na Figura 75. Entre os modelos, os valores de τ_{rel} também estão todos próximos, com exceção do modelo de Dois Modos e de García-Saraji. No modelo Dois Modos, um dos tempos se aproxima dos tempos dos outros modelos, e o outro tempo é diferente. Com 60 mmol.L⁻¹, o mesmo fenômeno ocorreu com os tempos de relaxação, mas neste caso a média dos dois tempos (128 e 38), 83, é parecido com os outros tempos de

relaxação. Os tempos de relaxação para as amostras com 35 e 60 mmol.L⁻¹ do modelo de García-Saraji demonstraram grande variabilidade em comparação com os outros modelos, em especial a amostra com 60 mmol.L⁻¹. Isso pode se dever à falta de pontos antes do cruzamento, sendo que o modelo necessita do perfil completo de viscosidade para estimar como o tempo de relaxação varia com a frequência. O segundo tempo de relaxação do modelo de Jeffreys, presente na Tabela 7, possui valores muito baixos e com incerteza alta, mostrando que esse parâmetro não é relevante ao ajuste, e também é diferente do segundo tempo de relaxação do modelo Dois-Modos. A viscosidade em frequências altas, do modelo de Oldroyd, que visa ajustar a região de alta frequência de G'', também não teve um ajuste muito bom, com altas incertezas.

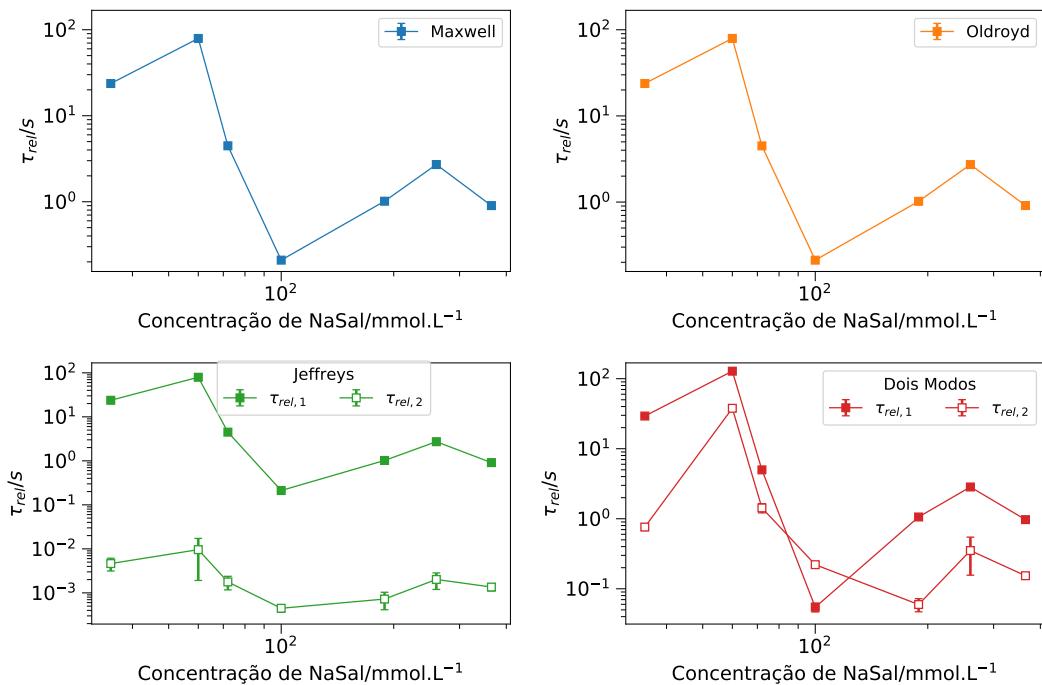


Figura 75 – Tempos de relaxação, em segundos, calculados pelo ajuste dos quatro modelos estudados. As linhas são guias para os olhos, para mostrar a similaridade com o perfil de viscosidade (Figura 71).

O coeficiente de determinação possuiu valores muito altos para as amostras com concentração de NaSal maior que 100 mmol.L⁻¹, sendo máximo nesse caso. Para as amostras com 35 e 60, o ajuste foi pior. Além disso, pode-se observar que os modelos mais complexos possuem um ajuste melhor. Isso é esperado, pois com mais parâmetros é possível aproximar mais o modelo ao dado experimental. Porém, essa melhoria pode não possuir significado físico, sendo completamente um resultado matemático. Isso ocorreu mais evidentemente nos modelos de Dois Modos e de García-Saraji, onde os parâmetros, em geral, possuíam incertezas maiores pois acabavam descrevendo as mesmas regiões dos espectros mecânicos. A Figura 76 mostra os ajustes do modelo de Dois-Modos e García-Saraji para a amostra com 35 mmol.L⁻¹ de NaSal, evidenciando que o coeficiente de ajuste

melhorado não implicou numa descrição melhor do sistema.

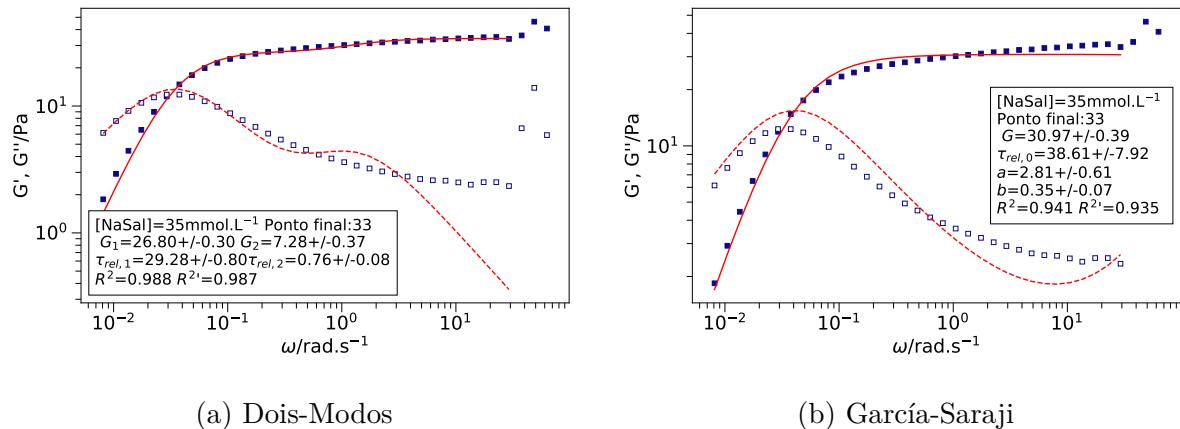


Figura 76 – Ajuste do reograma completo para a amostra com 100 mmol.L^{-1} de C_{16}TAB e 35 mmol.L^{-1} de NaSal com os modelos de Dois Modos e de García-Saraji

Utilizando os valores de G calculados pelos modelos, foi construído um diagrama de Cole-Cole, presente na Figura 77. Utilizou-se o G do modelo de Maxwell, já que os valores entre modelos não variaram muito. Esse tipo de diagrama possui um formato semicircular caso o conjunto de dados seguir bem o modelo de Maxwell. Essa é uma maneira alternativa de se visualizar o quanto bons são os ajustes. É possível criar um diagrama sem normalizar G' e G'' por G , mas isso torna a comparação entre sistemas diferentes mais difícil.

Com o diagrama de Cole-Cole, é possível observar, graficamente, que as amostras com 35 e 60 mmol.L^{-1} de NaSal são as que menos se ajustam ao modelo, já as outras são

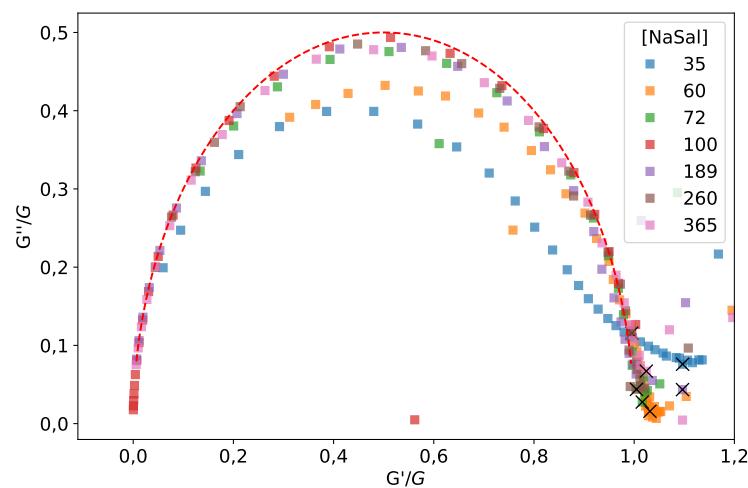


Figura 77 – Diagrama de Cole-Cole com G' e G'' normalizado, para amostras com 100 mmol.L^{-1} de C_{16}TAB e concentrações crescentes de NaSal. A linha tracejada mostra como seria o comportamento ideal, 100% Maxwelliano. As marcas x indicam o último ponto considerado nos ajustes.

melhores. É possível, a partir de diagramas como esses, estimar outras propriedades das micelas (Equação 7.12) mas isso necessita de valores confiáveis para altas frequências (à direita no diagrama), o que não ocorreu.

```

from lmfit import minimize, Parameters
import pandas as pd
import numpy as np

5 def maxwell_elast(w, G0, lambda1):
    return G0 * (lambda1 * w) ** 2 / (1 + (lambda1 * w) ** 2)

def maxwell_visc(w, G0, lambda1):
    return G0 * (lambda1 * w) / (1 + (lambda1 * w) ** 2)
10
15 def ajuste_Maxwell(w, G1, G2, chutes=[10, 1]):
    datasets = [G1, G2]
    params = Parameters()
    params.add('G0', chutes[0], vary=True, min=0)
    params.add('tr', chutes[1], vary=True, min=0)

    def residual_maxwell(params, x, datasets):
        model_elast = maxwell_elast(x, params['G0'], params['tr'])
        model_visc = maxwell_visc(x, params['G0'], params['tr'])
20
        resid1 = datasets[0] - model_elast
        resid2 = datasets[1] - model_visc
        return np.concatenate((resid1, resid2))

25    fit = minimize(residual_maxwell, params, args=(w, datasets))
    return fit

df = pd.read_csv('OF_água100.csv', encoding='utf8', delimiter=';',
                 decimal=',', names=['w', 'G1', 'G2', 'T'], header=1)
pontos = {'OF_água100.csv': 26} # ...
30 final = pontos['OF_água100.csv']

dataset_x = df['w'].iloc[0:final]
dataset_elast = df['G1'].iloc[0:final]
dataset_visc = df['G2'].iloc[0:final]
35
40 fit = ajuste_Maxwell(dataset_x, dataset_elast, dataset_visc)
G0_fit = fit.params['G0']
tr_fit = fit.params['tr']

SSTcor_elast = sum((dataset_elast - np.mean(dataset_elast)) ** 2)
SSTcor_visc = sum((dataset_visc - np.mean(dataset_visc)) ** 2)

modelo_elast = maxwell_elast(dataset_x, G0_fit, tr_fit)
modelo_visc = maxwell_visc(dataset_x, G0_fit, tr_fit)
45
50 SSres = fit.chisqr
SSTcor = SSTcor_elast + SSTcor_visc
R2 = 1 - SSres / SSTcor

MQres = SSres / (final - 2)
MQTcor = SSTcor / (final - 1)
R2lin = 1 - MQres / MQTcor

```

Código 9 – Código utilizado para realizar o ajuste de Maxwell de ambos os conjuntos de dados (G' e G'') simultaneamente.

18.2 Aditivos

O mesmo processo de análise foi feito com os aditivos. Os reogramas foram divididos em várias imagens para facilitar as comparações. As misturas analisadas e as imagens são: 30 e 60% (m/m) de Glicerina (Figura 78), 50% (m/m) de Sacarose (Figura 79), e 5 (Figura 79), 15 e 30% (m/m) de Ureia (Figura 80) 15 e 25% (m/m) de DMSO (Figura 81), 15 e 25% (m/m) de 1,3-BD (Figura 82). As linhas verticais são ajudas para diferenciar as curvas, e apontam para o ponto de cruzamento.

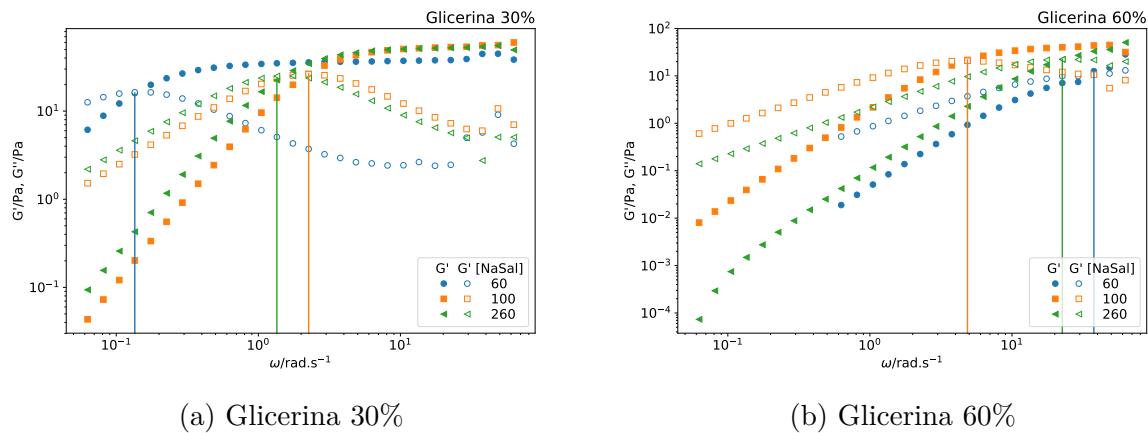


Figura 78 – G' (símbolos cheios) e G'' (símbolos vazados) em função da frequência de perturbação ω , para amostras de $C_{16}\text{TAB}$ 100 mmol.L^{-1} , NaSal 60, 100 e 260 mmol.L^{-1} e glicerina 30 e 60% (m/m).

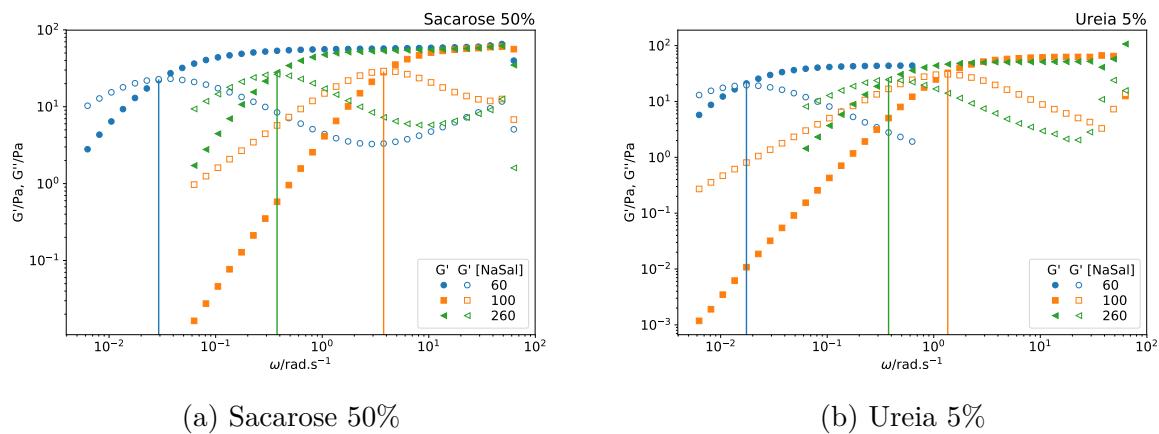


Figura 79 – G' (símbolos cheios) e G'' (símbolos vazados) em função da frequência de perturbação ω , para amostras de $C_{16}\text{TAB}$ 100 mmol.L^{-1} , NaSal 60, 100 e 260 mmol.L^{-1} e sacarose 50 % (79a) e ureia 5% (m/m) (79b)

De início, é possível observar que várias das amostras não possuem um comportamento próximo ao Maxwelliano, em especial as amostras com 1,3-BD, 60% de glicerina e 30% de ureia com 60 mmol.L^{-1} de NaSal. Em comum, essas amostras possuem baixa viscosidade. Interessantemente, todas as amostras, com exceção de 1,3-BD 25%, aparentam possuir valores de G próximos, da ordem de 10-50 Pa, independente da viscosidade

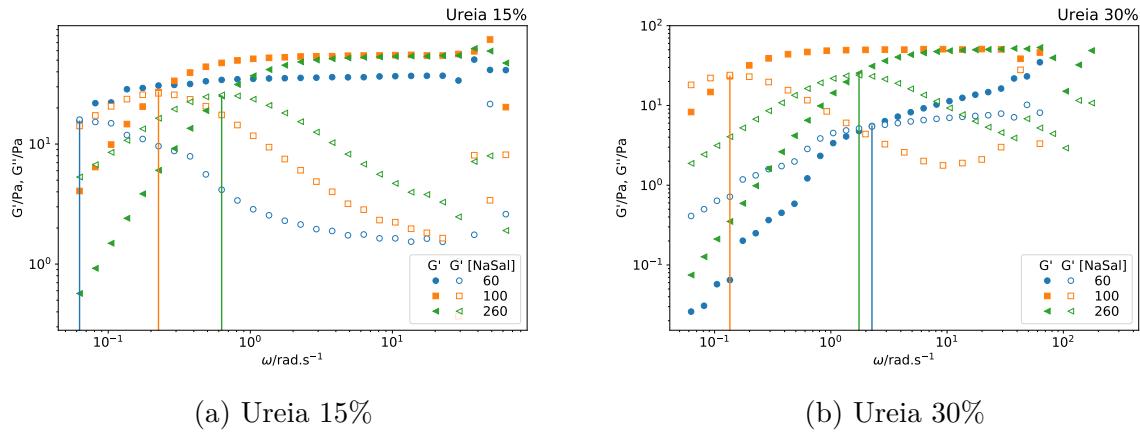


Figura 80 – G' (símbolos cheios) e G'' (símbolos vazados) em função da frequência de perturbação ω , para amostras de $C_{16}\text{TAB}$ 100 mmol.L⁻¹, NaSal 60, 100 e 260 mmol.L⁻¹ e ureia 15% e 30% m/m

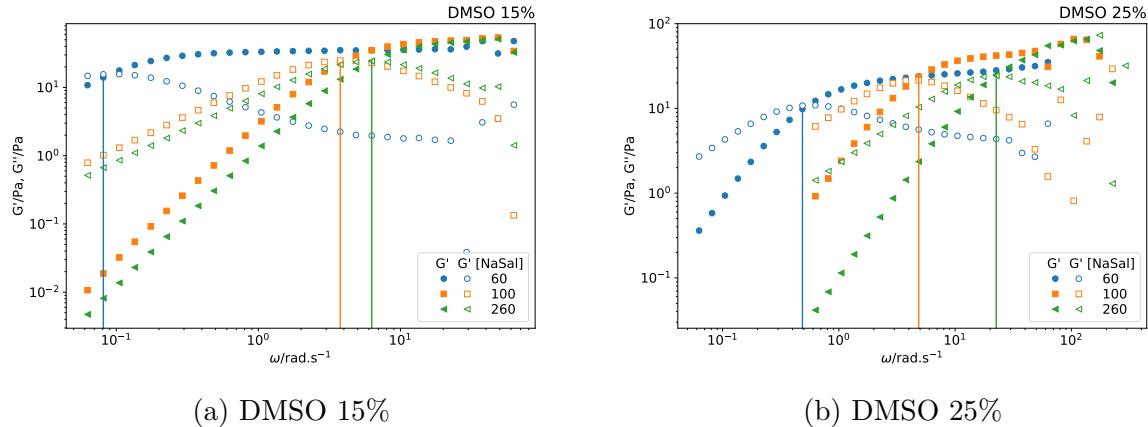


Figura 81 – G' (símbolos cheios) e G'' (símbolos vazados) em função da frequência de perturbação ω , para amostras de $C_{16}\text{TAB}$ 100 mmol.L⁻¹, NaSal 60, 100 e 260 mmol.L⁻¹ e DMSO 15% e 25% m/m

total da solução, o que mostra que a estrutura micelar nesses sistemas foi mantido, e a viscosidade foi afetada por mudanças no tempo de relaxação, primariamente. Além disso, as amostras com 50% de sacarose foram as únicas analisadas que possuem a região de alta frequência de G'' bem definida, possivelmente devido à alta viscosidade do solvente.

Com esses dados, foram realizados ajustes com os quatro modelos. Os coeficientes de determinação R^2 se encontram na Tabela 9, os módulos no platô se encontram na Tabela 10 e os tempos de relaxação se encontram na Tabela 11.

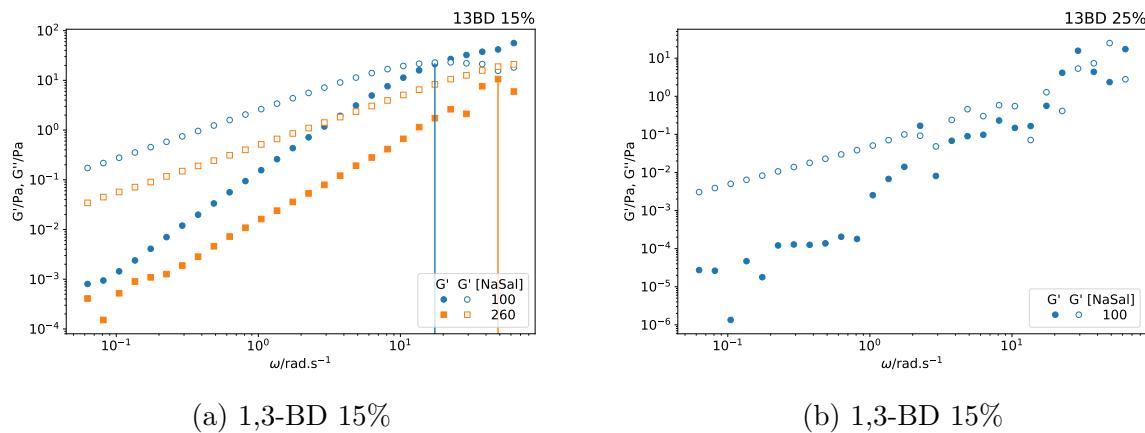


Figura 82 – G' (símbolos cheios) e G'' (símbolos vazados) em função da frequência de perturbação ω , para amostras de C₁₆TAB 100 mmol.L⁻¹, NaSal e 1,3-butanodiol 15% e 25% m/m. Nem todas as amostras possuíam consistência suficiente para serem medidas no reômetro, então foram descartadas da análise.

Tabela 9 – Valores do coeficiente de determinação R^2 para os ajustes das amostras com C₁₆TAB 100 mmol.L⁻¹, concentrações crescentes de NaSal, também em mmol.L⁻¹, e seletas concentrações de aditivo, em % m/m. O valor de coeficiente ajustado não será incluso pois não diverge significativamente.

Aditivo	% Adit	[NaSal]	Maxwell	OldroydB	Jeffreys	Dois Modos	Garcia-Saraji
Glicerina	30	60	0,981	0,988	0,988	0,997	0,978
Glicerina	30	100	0,998	0,999	0,999	1,000	0,998
Glicerina	30	260	0,998	0,999	0,999	1,000	0,999
Glicerina	60	60	0,901	0,941	0,901	0,912	0,972
Glicerina	60	100	0,991	0,999	0,999	1,000	0,999
Glicerina	60	260	0,998	0,999	0,999	0,999	0,975
Sacarose	50	60	0,916	0,954	0,954	0,953	0,999
Sacarose	50	100	0,992	0,999	0,999	1,000	0,972
Sacarose	50	260	0,951	0,989	0,989	0,998	0,758
Ureia	5	60	0,989	0,990	0,990	0,999	0,991
Ureia	5	100	0,999	0,999	0,999	1,000	0,999
Ureia	5	260	0,998	0,999	0,999	0,999	0,999
Ureia	15	60	0,913	0,928	0,928	0,969	0,900
Ureia	15	100	0,998	0,999	0,999	1,000	0,998
Ureia	15	260	0,997	0,998	0,998	0,999	0,999
Ureia	30	60	0,765	0,786	0,786	0,938	0,959
Ureia	30	100	0,996	0,997	0,997	0,999	0,999
Ureia	30	260	0,997	0,998	0,998	1,000	0,984
DMSO	15	60	0,960	0,971	0,971	0,994	0,989
DMSO	15	100	0,998	0,998	0,998	0,999	0,999
DMSO	15	260	0,998	0,999	0,999	1,000	0,999
DMSO	25	60	0,938	0,966	0,966	0,996	0,940
DMSO	25	100	0,998	0,999	0,999	1,000	0,999
DMSO	25	260	0,975	0,982	0,975	0,977	0,999
1,3-BD	15	100	0,999	0,999	0,999	0,999	0,807
1,3-BD	15	260	0,955	0,975	0,975	0,975	0,998
1,3-BD	25	100	0,571	0,602	0,602	0,571	0,999

Tabela 10 – Módulos no platô G , em Pa, para amostras com C_{16} TAB 100 mmol.L⁻¹, concentrações crescentes de NaSal, também em mmol.L⁻¹, e seletas concentrações de aditivo, em % m/m.
Erros de 0 significam que o algoritmo não conseguiu estimar um erro.

Aditivo	% Adit	[NaSal]	Maxwell	OldroydB	Jeffreys	Dois Modos 1	Dois Modos 2	García-Saraji
Glicerina	30	60	35,5 ± 0,3	35,4 ± 0,2	35,5 ± 0,2	33,3 ± 0,3	38 ± 0,3	34,5 ± 0,2
Glicerina	30	100	53,8 ± 0,2	53,4 ± 0,2	53,6 ± 0,1	5,3 ± 0,2	52,3 ± 0,1	51,1 ± 0,2
Glicerina	30	260	52 ± 0,2	51,7 ± 0,1	51,8 ± 0,1	50,3 ± 0,2	4,5 ± 0,2	50,1 ± 0,2
Glicerina	60	60	26 ± 2	65 ± 14	26,27 ± 0	2 ± 2	26 ± 2	25,6 ± 0,3
Glicerina	60	100	43,4 ± 0,5	41,9 ± 0,2	42,6 ± 0,2	39,7 ± 0,1	12,5 ± 0,3	44,1 ± 0,2
Glicerina	60	260	45 ± 0,3	43,3 ± 0,5	44,1 ± 0,3	31 ± 15	16 ± 16	57 ± 1
Sacarose	50	60	56,3 ± 0,8	56,3 ± 0,6	56,3 ± 0,6	46 ± 2	13 ± 2	47,5 ± 0,3
Sacarose	50	100	59,9 ± 0,6	58,5 ± 0,2	59,2 ± 0,2	57,05 ± 0,1	18,8 ± 0,7	54 ± 3
Sacarose	50	260	55,7 ± 0,8	55,5 ± 0,4	55,6 ± 0,4	54 ± 0,2	22 ± 1	1,4 ± 0,4
Ureia	5	60	42,8 ± 0,3	42,7 ± 0,3	42,7 ± 0,3	14 ± 1	30 ± 1	35,5 ± 0,2
Ureia	5	100	63 ± 0,2	62,9 ± 0,2	62,9 ± 0,2	61,5 ± 0,2	3,7 ± 0,3	53,8 ± 0,1
Ureia	5	260	51 ± 0,2	50,9 ± 0,1	50,9 ± 0,1	49,3 ± 0,3	2,5 ± 0,3	52,0 ± 0,1
Ureia	15	60	35,3 ± 0,3	35,3 ± 0,3	35,3 ± 0,3	33 ± 0,4	3,6 ± 0,4	26 ± 3
Ureia	15	100	54,3 ± 0,1	54,3 ± 0,1	54,3 ± 0,1	53,5 ± 0,1	1,9 ± 0,2	43,6 ± 0,2
Ureia	15	260	53,6 ± 0,2	53,4 ± 0,2	53,5 ± 0,2	51,4 ± 0,3	3,6 ± 0,3	45,0 ± 0,2
Ureia	30	60	23 ± 1	20 ± 1	21 ± 1	9,8 ± 0,9	20 ± 1	56,6 ± 0,5
Ureia	30	100	50 ± 0,2	49,9 ± 0,2	49,9 ± 0,2	47,1 ± 0,7	3,5 ± 0,7	60,1 ± 0,2
Ureia	30	260	50,2 ± 0,2	50 ± 0,2	50,1 ± 0,2	47,1 ± 0,3	4,9 ± 0,3	56,0 ± 0,4
DMSO	15	60	34,4 ± 0,3	34,4 ± 0,2	34,4 ± 0,2	32,8 ± 0,2	3,4 ± 0,2	43 ± 0,00
DMSO	15	100	51,1 ± 0,2	51,1 ± 0,3	51,1 ± 0,2	48 ± 1	5 ± 1	63,0 ± 0,2
DMSO	15	260	50 ± 0,3	49,3 ± 0,2	49,7 ± 0,2	47,3 ± 0,5	6,5 ± 0,5	51,0 ± 0,1
DMSO	25	60	25,4 ± 0,5	25,2 ± 0,4	25,3 ± 0,4	22,2 ± 0,2	8 ± 0,3	35,3 ± 0,2
DMSO	25	100	44,1 ± 0,2	43,8 ± 0,2	43,9 ± 0,2	41,7 ± 0,4	4,2 ± 0,3	54,33 ± 0,09
DMSO	25	260	57 ± 1	61 ± 2	56,52 ± 0	8 ± 13	50 ± 12	53,6 ± 0,1
1,3-BD	15	100	47,6 ± 0,3	47,6 ± 0,4	47,55 ± 0	6 ± 5	43 ± 4	22 1±
1,3-BD	15	260	55 ± 4	13 ± 2	23 ± 3	13 ± 5	2E6 ± 3E9	50,0 ± 0,2
1,3-BD	25	100	0,8 ± 0,1	0,4 ± 0,2	0,5 ± 0,2	0 ± 0	0,76 ± 0	50,2 ± 0,2

Tabela 11 – Tempos de relaxação τ_{rel} , em s, dos ajustes realizados. O segundo tempo de relaxação do modelo de Jeffreys está em ms.

Aditivo	% Adit	[NaSal]	Maxwell	OldroydB	Jeffreys 1	Jeffreys 2	Dois Modos 1	Dois Modos 2	Garcia-Saraji
Glicerina	30	60	6,4 ± 0,2	6,5 ± 0,1	6,5 ± 0,1	8±2	7 ± 0,1	0,61 ± 0,09	11,1 ± 0,9
Glicerina	30	100	0,428 ± 0,005	0,436 ± 0,003	0,436 ± 0,003	1,4±0,2	0,029 ± 0,002	0,448 ± 0,002	0,26 ± 0,07
Glicerina	30	260	0,631 ± 0,007	0,642 ± 0,004	0,642 ± 0,004	1,8±0,2	0,662 ± 0,003	0,05 ± 0,005	0,158 ± 0,002
Glicerina	60	60	0,027 ± 0,002	0,013 ± 0,002	0,03 ± 0	0±0	0,2 ± 0,2	0,023 ± 0,004	1,9 ± 0,2
Glicerina	60	100	0,196 ± 0,004	0,213 ± 0,002	0,213 ± 0,002	3,4±0,2	0,2248 ± 0,0009	0,0196 ± 0,0009	0,228 ± 0,006
Glicerina	60	260	0,0444 ± 0,0004	0,0464 ± 0,0006	0,0464 ± 0,0000	0,9±0,2	0,035 ± 0,007	0,06 ± 0,02	0 ± 2
Sacarose	50	60	25 ± 1	24,6 ± 1	24,6 ± 1	5±0,7	33 ± 2	3,1 ± 0,9	868 ± 557025
Sacarose	50	100	0,24 ± 0,005	0,255 ± 0,002	0,255 ± 0,002	2,7±0,1	0,2622 ± 0,0007	0,0109 ± 0,0005	0,010 ± 0,001
Sacarose	50	260	2,6 ± 0,1	2,65 ± 0,06	2,65 ± 0,06	4,7±0,4	2,74 ± 0,02	0,016 ± 0,001	0,06 ± 0,02
<hr/>									
Ureia	5	60	55 ± 1	55 ± 1	55 ± 1	5±1	40±20	26 ± 2	7,1 ± 0,4
Ureia	5	100	0,753 ± 0,006	0,759 ± 0,006	0,759 ± 0,006	0,8±0,2	0,78 ± 0,005	0,054 ± 0,008	0,443 ± 0,005
Ureia	5	260	2,53 ± 0,02	2,54 ± 0,02	2,54 ± 0,02	1,5±0,3	2,64 ± 0,02	0,31 ± 0,06	0,661 ± 0,008
Ureia	15	60	14,2 ± 0,6	14,2 ± 0,5	14,2 ± 0,5	2,9±1	16 ± 0,5	0,9 ± 0,2	1 ± 241415
Ureia	15	100	4,37 ± 0,04	4,38 ± 0,03	4,38 ± 0,03	1,3±0,2	4,46 ± 0,02	0,19 ± 0,03	0,217 ± 0,005
Ureia	15	260	1,47 ± 0,02	1,48 ± 0,01	1,48 ± 0,01	1,4±0,3	1,55 ± 0,01	0,16 ± 0,02	0,051 ± 0,008
Ureia	30	60	0,1 ± 0,01	0,15 ± 0,02	0,15 ± 0,02	5±2	0,55 ± 0,09	0,03 ± 0,004	37 ± 5
Ureia	30	100	6,71 ± 0,09	6,75 ± 0,08	6,75 ± 0,08	2,9±0,9	7,2 ± 0,1	1,5 ± 0,3	0,256 ± 0,003
Ureia	30	260	0,573 ± 0,007	0,581 ± 0,006	0,581 ± 0,006	1,2±0,2	0,622 ± 0,004	0,091 ± 0,008	2,9 ± 0,1
<hr/>									
DMSO	15	60	9,3 ± 0,3	9,4 ± 0,2	9,4 ± 0,2	3,1±0,8	10,1 ± 0,1	0,32 ± 0,04	55 ± 0
DMSO	15	100	0,238 ± 0,003	0,239 ± 0,003	0,239 ± 0,003	0,1±0,2	0,256 ± 0,006	0,06 ± 0,02	0,78 ± 0,01
DMSO	15	260	0,154 ± 0,002	0,159 ± 0,002	0,159 ± 0,002	1,1±0,2	0,166 ± 0,002	0,022 ± 0,004	2,62 ± 0,03
DMSO	25	60	1,42 ± 0,08	1,49 ± 0,06	1,49 ± 0,06	7±1	1,78 ± 0,03	0,089 ± 0,006	18 ± 3
DMSO	25	100	0,218 ± 0,002	0,222 ± 0,002	0,222 ± 0,002	0,9±0,2	0,233 ± 0,002	0,043 ± 0,006	4,50 ± 0,05
DMSO	25	260	0,041 ± 0,002	0,036 ± 0,002	0,04 ± 0	0±0	0,1 ± 0,1	0,035 ± 0,006	1,57 ± 0,03
1,3-BD	15	100	0,0515 ± 0,0004	0,0515 ± 0,0007	0,05 ± 0	0±0	0,11 ± 0,03	0,046 ± 0,003	1000 ± 428081
1,3-BD	15	260	0,0081 ± 0,0006	0,024 ± 0,003	0,024 ± 0,003	11±2	0,024 ± 0,006	0 ± 0,002	7,1 ± 0,2
1,3-BD	25	100	0,07 ± 0,02	0,12 ± 0,06	0,12 ± 0,06	30±30	10,78 ± 0	0,07 ± 0	0,62 ± 0,02

Tabela 12 – Valores da viscosidade em altas frequências η_∞ , do modelo de Oldroyd e dos parâmetros a , em s, e b , do modelo de García-Saraji

Aditivo	% Adit	[NaSal]	η_∞	a/s	b
Glicerina	30	60	0,11 ± 0,03	0,9 ± 0,3	0,6 ± 0,1
Glicerina	30	100	0,005 ± 0,010	0,1 ± 0,5	0,2 ± 0,6
Glicerina	30	260	0,055 ± 0,008	0,0010 ± 0,0017	1,7 ± 0,4
Glicerina	60	60	0,18 ± 0,03	0,7 ± 0,3	0,6 ± 0,1
Glicerina	60	100	0,039 ± 0,009	0,02 ± 0,03	0,9 ± 0,4
Glicerina	60	260	-0,08 ± 0,02	0 ± 94	0 ± 34
Sacarose	50	60	0,000 ± 0,009	19 ± 12876	0 ± 1
Sacarose	50	100	0,24 ± 0,02	0,001 ± 0,001	1,6 ± 0,9
Sacarose	50	260	0,02 ± 0,01	0,001 ± 0,003	3 ± 1
Ureia	5	60	0,30 ± 0,06	0,6 ± 0,2	0,7 ± 0,2
Ureia	5	100	0,076 ± 0,008	0,0134 ± 0,0079	1,2 ± 0,2
Ureia	5	260	0,10 ± 0,01	0,04 ± 0,01	1,0 ± 0,1
Ureia	15	60	-0,34 ± 0,09	8 ± 344090	0 ± 44
Ureia	15	100	0,147 ± 0,010	0,02 ± 0,01	1,1 ± 0,2
Ureia	15	260	0,038 ± 0,009	0,1 ± 0,2	0,3 ± 0,4
Ureia	30	60	0,28 ± 0,04	2,6 ± 0,4	0,38 ± 0,04
Ureia	30	100	0,159 ± 0,008	0,0100 ± 0,0045	1,3 ± 0,1
Ureia	30	260	0,26 ± 0,02	0,4 ± 0,1	0,75 ± 0,08
DMSO	15	60	2 ± 1	90 ± 0	207 ± 0
DMSO	15	100	0,05 ± 0,01	0,04 ± 0,03	0,8 ± 0,2
DMSO	15	260	0,07 ± 0,01	0,11 ± 0,03	0,9 ± 0,1
DMSO	25	60	0,10 ± 0,03	1,3 ± 0,5	0,5 ± 0,1
DMSO	25	100	0,07 ± 0,01	0,14 ± 0,03	0,89 ± 0,10
DMSO	25	260	0,08 ± 0,01	0,14 ± 0,05	0,7 ± 0,1
1,3-BD	15	100	0,09 ± 0,03	17 ± 172	0,0 ± 0,3
1,3-BD	15	260	0,14 ± 0,04	0,3 ± 0,1	0,8 ± 0,2
1,3-BD	25	100	0,06 ± 0,01	0,08 ± 0,04	0,7 ± 0,2

Observa-se novamente que o modelo de Dois Modos possui valores de R^2 mais próximos de 1 do que os outros modelos mas, novamente, isso não significa que o modelo forneça informações melhores sobre o sistema.

Alguns parâmetros mostram incertezas de 0, o que significa que o algoritmo de ajuste não conseguiu estimar um valor. Os valores dos módulos G dessa vez divergiram em alguns casos, por exemplo, no sistema 60% de glicerina e 60 mmol.L⁻¹ de NaSal, entre o modelo de Oldroyd e de Maxwell. Isso pode se dever ao fato de que não há uma região com frequências acima do ponto de cruzamento, se existir.

Os demais valores de G calculados e estimados pelos gráficos estão próximos, na faixa de 40-60Pa. Isso está relacionado à Equação 7.9, onde G depende somente da concentração do surfactante. Das amostras bem comportadas, os valores de G dos modelos estão dentro do intervalo de confiança. Além disso, vemos novamente que G_1 e G_2 do modelo Dois-Modos são intercambiáveis, e que um dos dois parâmetros são próximos ao G dos outros modelos, de forma geral.

Os tempos de relaxação possuíram algumas variações entre os modelos, nas amostras menos comportadas. O segundo tempo de relaxação do modelo de Jeffreys e de Dois-Modos são diferentes, sendo o segundo tempo do modelo de Jeffreys praticamente irrelevante, visto por estar na escala de ms. Os tempos de relaxação do modelo de Dois-Modos são geralmente diferentes dos outros. Os valores de η_∞ e a e b não mostraram diferenças significativas entre os aditivos. Seria esperado que b fosse afetado pelo solvente, mas não há uma tendência nos valores.

Com os valores de G calculados pelo modelo de Maxwell, foram criados os diagramas de Cole-Cole, que estão nas Figuras 83, 84 e 85.

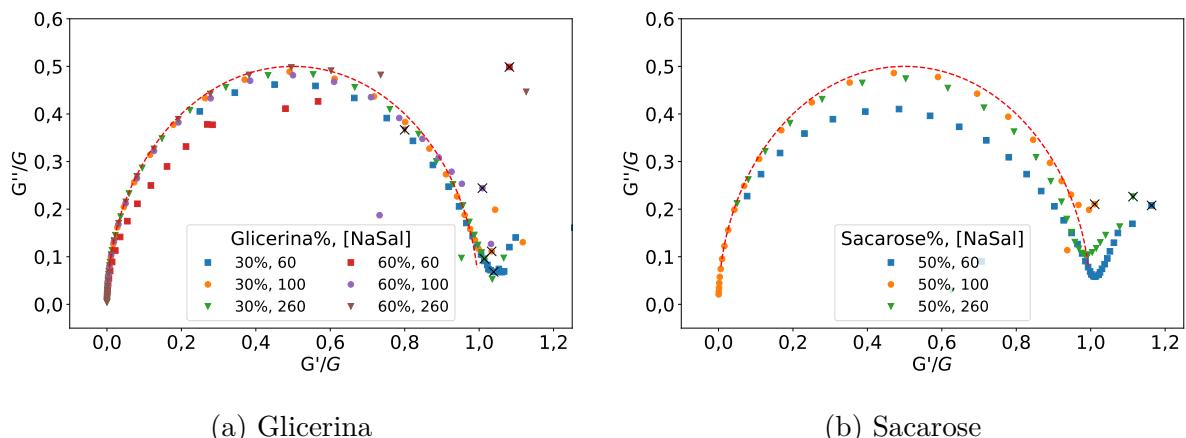


Figura 83 – Diagrama de Cole-Cole com G' e G'' normalizados por G , de amostras de C₁₆TAB 100 mmol.L⁻¹, NaSal em três concentrações. Os aditivos estudados foram 30% e 60% de glicerina e 50% m/m de sacarose. As marcas x indicam o último ponto de ajuste.

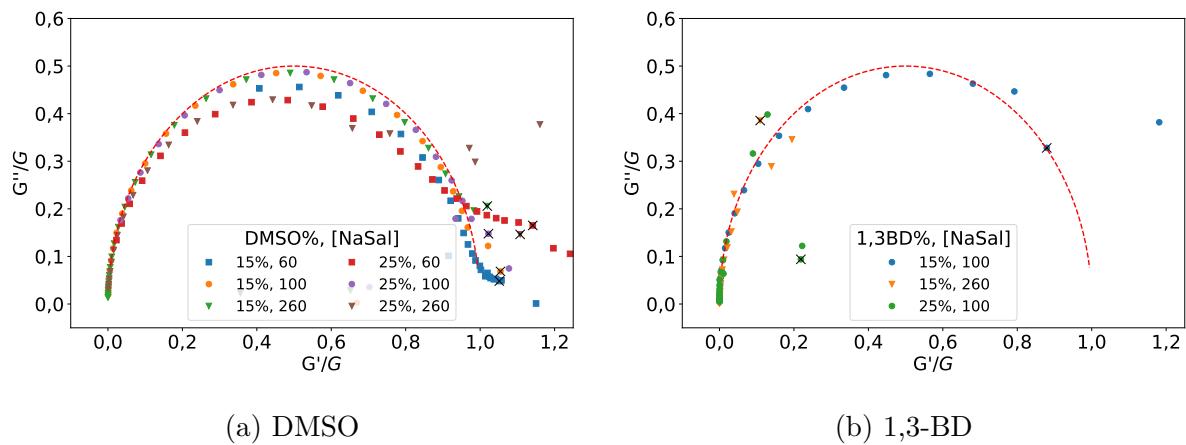


Figura 84 – Diagrama de Cole-Cole com G' e G'' normalizados por G , de amostras de C_{16} TAB 100 mmol.L⁻¹ e NaSal em três concentrações. Algumas amostras não puderam ser analisadas devido à baixa consistência. As concentrações dos aditivos foram 15 e 25% m/m de DMSO e 1,3-BD. As marcas x indicam o último ponto de ajuste.

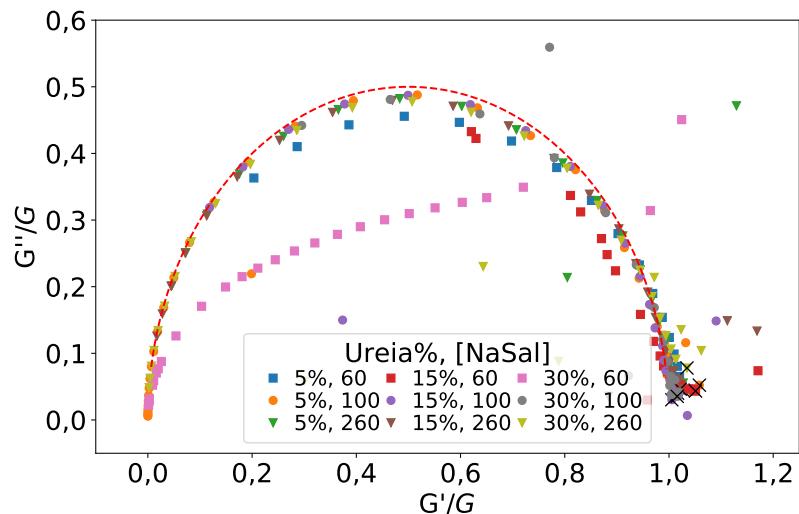


Figura 85 – Diagrama de Cole-Cole com G' e G'' normalizados por G , de amostras de C_{16} TAB 100 mmol.L⁻¹, NaSal em três concentrações e com 5, 15 e 30% m/m de ureia. As marcas x indicam o último ponto de ajuste.

Observa-se assim que a maior parte das amostras segue bem o comportamento ideal. Como exceções, temos a amostra com sacarose 50% e 60 mmol.L⁻¹ de NaSal. Como já vimos anteriormente que a sacarose afeta pouco as micelas, não é estranho que o comportamento dessa amostra seja próximo ao observado para a água (Figura 77). Interessantemente, essa amostra aparenta desviar mais do comportamento esperado do que a amostra equivalente em água, sendo mais próxima à amostra com 35 mmol.L⁻¹.

As amostras com 1,3-BD, em sua maioria, não seguiram o modelo, com grandes divergências na região inteira. Com DMSO, as amostras com 60 mmol.L⁻¹, em ambas as

concentrações de DMSO, e 260 mmol.L^{-1} a 25%, fugiram mais da idealidade. Para ureia, observa-se que algumas amostras começaram em relações G'/G'' maiores, mas mesmo assim seguiram bem o modelo em proporções maiores. Isso foi observado para 5 e 15% de ureia e 60 mmol.L^{-1} de NaSal, e 15% de ureia e 100 mmol.L^{-1} de NaSal. A maior divergência apareceu para a amostra 30% de ureia e 60 mmol.L^{-1} de NaSal, que possuía baixa resistência, e a malha micelar foi bastante afetada, como pode ser observado pelo valor de $G = 20 \text{ Pa}$.

18.3 Conclusão parcial

Observou-se que a variação da viscosidade, na maior parte das soluções, foi devido à alterações no tempo de relaxação das micelas τ_{rel} , e não no módulo no platô G . As exceções são as soluções que possuíam baixa viscosidade. Interessantemente, as amostras de 100 mmol.L^{-1} , com 60% de glicerina e 15% de 1,3-BD, apesar de possuírem viscosidades semelhantes, tiveram ajustes diferentes. Isso pode significar que há mecanismos extras que diminuiram a viscosidade com o 1,3-BD, possivelmente devido à sua posição na superfície micelar. Todas as outras soluções com 1,3-BD não seguiram um comportamento típico de micelas gigantes.

A Figura 86, análoga à Figura 75, resume os resultados de τ_{rel} para os diferentes aditivos e concentrações. Utilizou-se somente o modelo de Maxwell para esta figura porque, neste caso, é representativo dos outros modelos também. É possível observar que, da mesma maneira que na Figura 75, as regiões onde se encontram os picos de viscosidade possuem os τ_{rel} mais longos. Interessantemente, em concentrações de aditivo onde há uma transição no perfil de viscosidade (por exemplo, 15% de ureia), os tempos de relaxação também estão intermediários. Os tempos de relaxação de algumas composições não puderam ser determinados, então alguns perfis não estão completos.

Todos os modelos utilizados ajustaram bem os conjuntos de dados, e não houve ganho significativo em qualidade pela troca de modelo, mostrando que, nesses casos, o modelo mais simples, o de Maxwell, é suficiente para explicar os dados. As regiões com alta frequência das amostras com 35 e 60 mmol.L^{-1} de NaSal frequentemente divergiram dos modelos, e o sucesso no tratamento dessa região variou bastante, mas nunca foi muito satisfatória, com os modelos utilizados.

O coeficiente de determinação R^2 mostrou que amostras foram melhor ajustadas, e, de forma geral, forneceu valores mais próximos de 1 para os modelos mais complexos, apesar de não haver um ganho significativo no entendimento desses sistemas. Os parâmetros extras obtidos, como $\tau_{\text{rel},2}$, geralmente não possuíram significado. Por exemplo, no modelo de Jeffreys, $\tau_{\text{rel},2}$ sempre teve valores muito baixos, da ordem de ms, o que resultaria em informações sobre a região de altas frequências dos reogramas, onde não havia

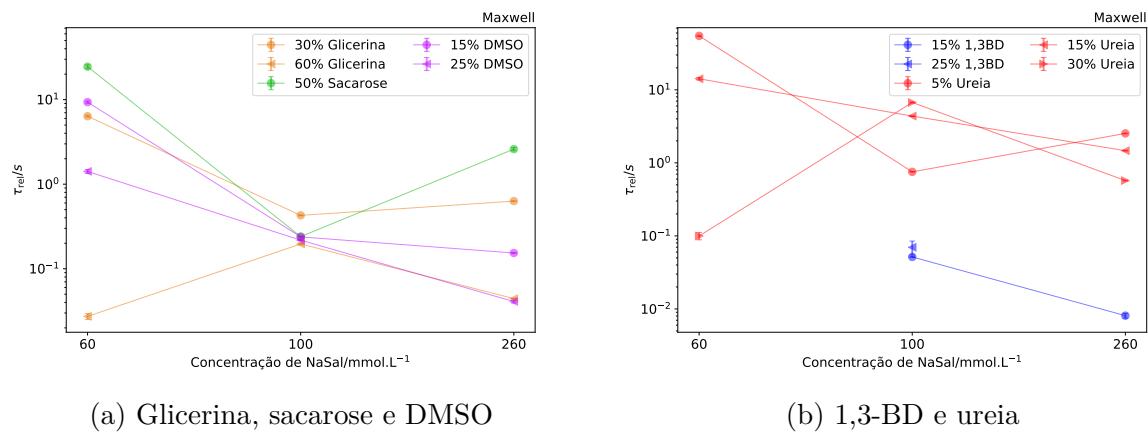


Figura 86 – Tempos de relaxação τ_{rel} , em s, para os ajustes de Maxwell das amostras com $C_{16}\text{TAB}$ 100 mmol.L^{-1} e três concentrações de NaSal. As linhas são guias para os olhos.

pontos experimentais de qualidade.

Além disso, em água, os coeficientes de determinação se aproximaram à unidade nas amostras com 100 mmol.L^{-1} de NaSal, e se aproximaram de 0,9 para amostras com menos NaSal. Isso indica que antes do mínimo, o comportamento das micelas não é Maxwelliano, e se torna após o mínimo. A queda em frequências mais altas pode se dever a variações experimentais, ou a presença de mais pontos além do cruzamento.

19 Conclusão

A viscosidade de soluções de micelas gigantes foi afetada pela adição de diversos aditivos hidrofílicos. Utilizando a teoria de atração coloidal, dois parâmetros foram propostos para explicar o comportamento observado, o índice de refração e a constante dielétrica. Outro parâmetro numérico foi considerado, o parâmetro de Gordon, além de contribuições não numéricas, como o particionamento dos aditivos na superfície micelar e seus efeitos na estrutura micelar.

Utilizando esses parâmetros, foi possível correlacionar as viscosidades com a concentração e a natureza dos aditivos. De forma geral, quanto maior o efeito do aditivo na estrutura do solvente, maior a queda na constante dielétrica e maior o índice de refração, menor era a viscosidade. Dos aditivos estudados, o 1,3-butanodiol mais fortemente diminuiu a viscosidade das micelas, já a sacarose não afetou a viscosidade.

Os mesmos parâmetros foram utilizados, com pouco sucesso, para descrever o comportamento da formação de micelas gigantes, observado por ITC. Porém, houve notável correlação entre a CMC e a $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$, indicando que o processo de micelização com NaSal é mais complexo, e não pode ser explicado utilizando somente os três parâmetros descritos.

O aditivo com o efeito mais diferente dos outros foi a ureia, provavelmente porque é o único aditivo que aumenta a constante dielétrica do meio, apesar de pouco afetar o parâmetro de Gordon. Ocorre a formação de um pico de viscosidade, como nos outros casos, porém com viscosidade maior do que na ausência de ureia. Quando a concentração de ureia era aumentada para acima de 35%, ocorria uma separação de fase, que podia ser separada por centrifugação, resultando numa fase mais densa, branca, e outra fase límpida.

20 Efeito da ureia

20.1 Motivação

A ureia demonstrou um comportamento que divergiu bastante dos outros aditivos. Por esse motivo, ela será estudada um pouco mais profundamente. Foi estudado principalmente o efeito da ureia em soluções de C₁₆TAB, C₁₄TAB e C₁₂TAB, com concentrações diferentes de ureia e surfactante. O efeito do salicilato não foi muito estudado de modo a simplificar o sistema.

Em concentrações de ureia maiores que 35%, em temperatura ambiente, ocorre a formação de uma fase esbranquiçada, viscosa. A amostra se torna totalmente transparente e pouco viscosa quando aquecida. A Figura 87 mostra uma sequência de fotos referentes ao resfriamento de uma amostra de C₁₆TAB 300 mmol.L⁻¹ com 37% de ureia, partindo de 60°C e atingindo a temperatura ambiente de 25°C. A transição foi estudada utilizando-se calorimetria diferencial de varredura (DSC). A identidade da mesofase formada em temperaturas menores, por sua vez, foi estudada a partir de espalhamento de raios-X em baixos ângulos (SAXS). A estruturação das soluções em temperaturas acima da temperatura de transição foi estudada por espalhamento dinâmico de luz (DLS). Também foram estudadas a reologia da fase esbranquiçada e o calor de interação entre surfactante e ureia por calorimetria de titulação isotérmica.

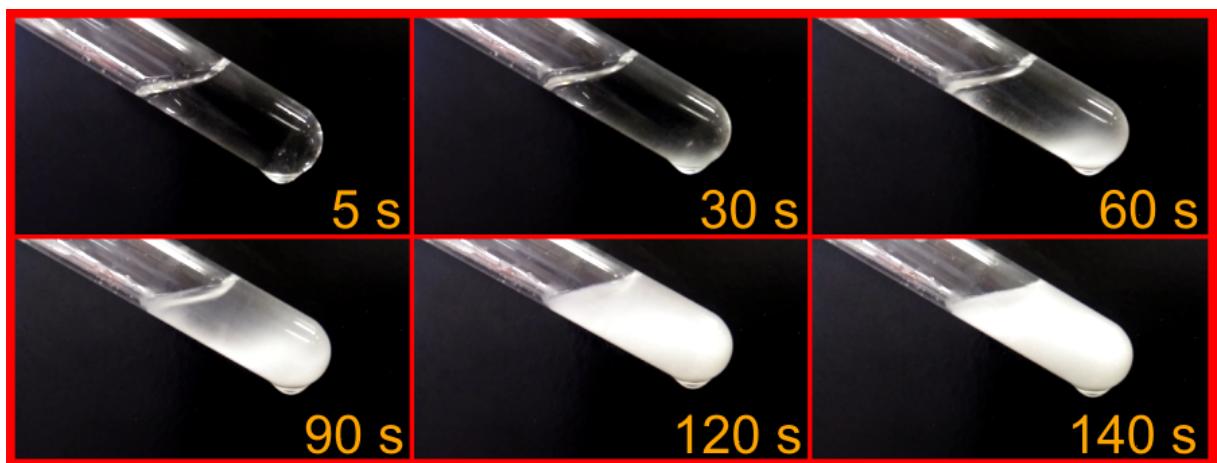


Figura 87 – Resfriamento de uma amostra de C₁₆TAB 300 mmol.L⁻¹ e 37% m/m de ureia.

A contagem do tempo se iniciou no instante que a amostra foi removida do banho a 60°C e terminou quando a amostra se mostrou totalmente sólida, e em temperatura ambiente (22°C).

20.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Foram preparadas soluções de ureia, em várias concentrações, com três surfactantes ($C_{16}\text{TAB}$, $C_{14}\text{TAB}$ e $C_{12}\text{TAB}$), em nas concentrações de 100, 200 e 300 mmol.L^{-1} (equivalentes a 3, 6, e 9% de surfactante, aproximadamente). Os termogramas resultantes foram organizados em figuras de modo a facilitar comparações. A Tabela 13 lista as comparações realizadas e em quais figuras estão apresentadas. Essas amostras não possuem memória térmica, então não é necessário realizar uma corrida anterior.

Tabela 13 – Comparações de termogramas de amostras de surfactante (concentração em mmol.L^{-1}) e ureia (% m/m), e suas respectivas figuras

Surf. e Conc. em mmol.L^{-1}	% Ureia	Figura
$C_{16}\text{TAB}$ 100	38—45	88a
$C_{16}\text{TAB}$ 300	38—45	88b
$C_{16}\text{TAB}$ 100, 200, 300	45, 40	89
$C_{14}\text{TAB}$ 100, 200, 300	45, 40	90
$C_{12}\text{TAB}$ 100, 200, 300	45, 40	91
$C_{16}\text{TAB}$ 100 NaSal 60	35, 40, 45	92a
$C_{16}\text{TAB}$ 100 NaSal 100	35, 40, 45	92b
$C_{16}\text{TAB}$ 100 NaSal 250	35, 40, 45	92c

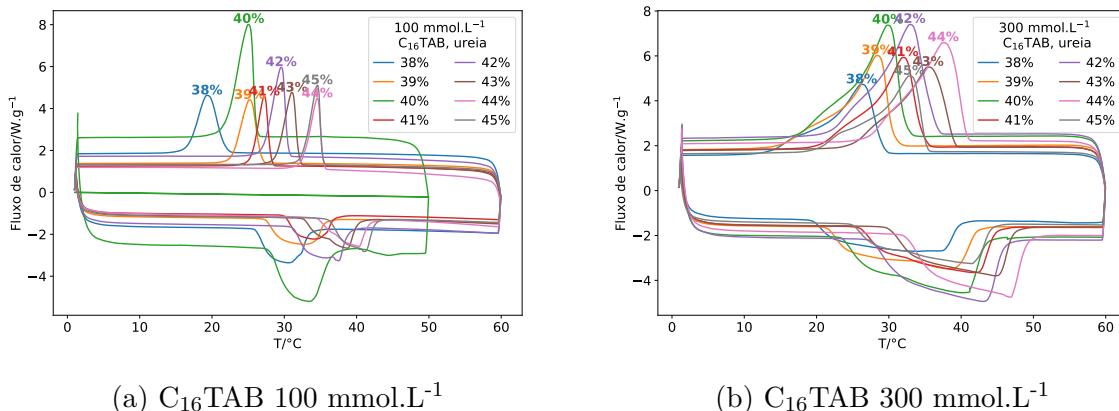


Figura 88 – Termogramas de soluções de $C_{16}\text{TAB}$ 100 mmol.L^{-1} (88a) e 300 mmol.L^{-1} (88b), em concentrações crescentes de ureia, de 38 a 45% m/m.

Qualitativamente, pode-se observar que com o aumento de concentração de ureia, a temperatura de transição T também aumenta. Além disso, com o aumento da concentração de surfactante, a área de transição A aumenta e fica mais larga. Provavelmente, então, a concentração de ureia se relaciona com a estabilidade dos agregados, mas a concentração de surfactante, na faixa estudada, afeta somente a quantidade de agregados formados.

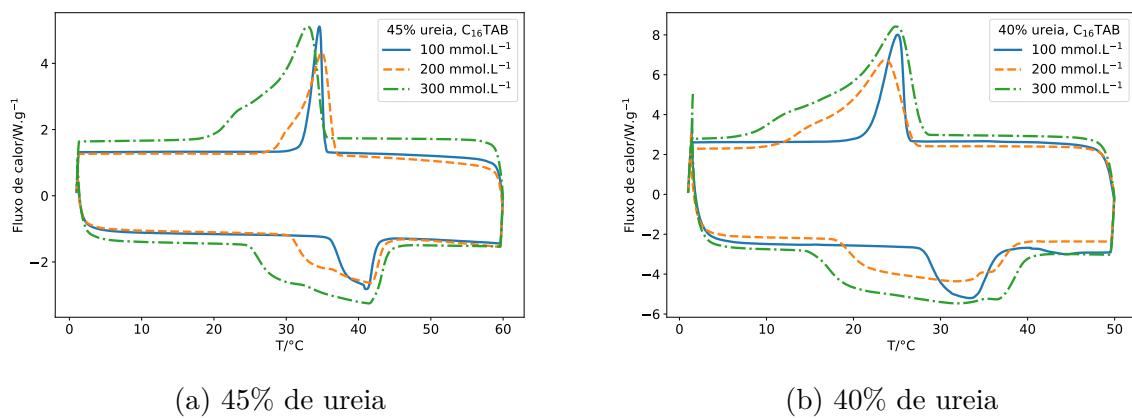


Figura 89 – Termogramas de C₁₆TAB 100, 200 e 300 mmol.L⁻¹ em soluções em 45% (89a) e 40% (89b)

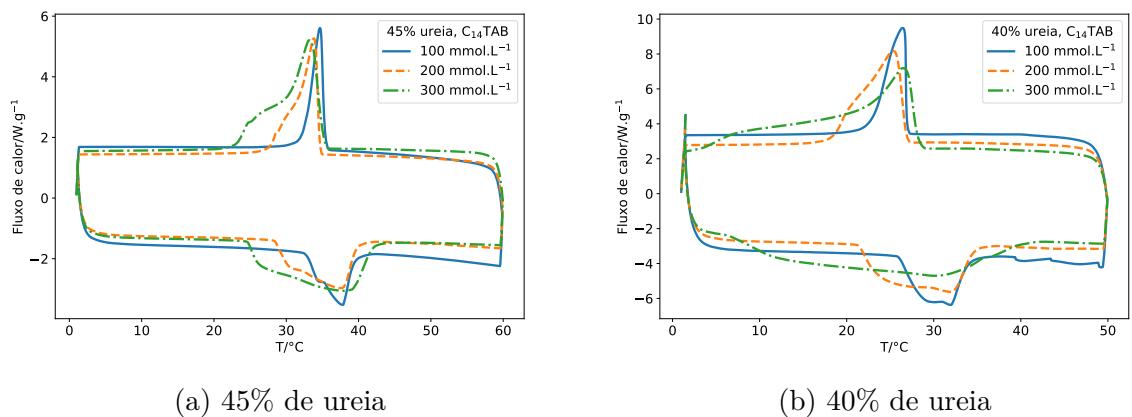


Figura 90 – Termogramas de soluções de C₁₄TAB 100, 200 e 300 mmol.L⁻¹, em 45% (90a) e 40% (90b) de ureia

A temperatura de transição durante o aquecimento, T_{aq} , é sempre maior que a temperatura de transição no resfriamento, T_{res} . A largura a meia altura, L , segue a mesma tendência. Isso pode estar relacionado com a cinética de desfazer e refazer os agregados.

Observa-se também que com o aumento na concentração de ureia, L é pouco afetada, porém T aumenta gradativamente, já a área A varia dependendo da natureza do surfactante, com $C_{16}\text{TAB}$ e $C_{14}\text{TAB}$ sendo próximos entre si, e diferentes de $C_{12}\text{TAB}$.

A adição de NaSal causa uma diminuição na temperatura de transição, especialmente visível em 250 mmol.L⁻¹ de NaSal. Em vários casos não foi possível medir valores para as áreas de transição de resfriamento.

As Tabelas 14 e 15 mostram as temperaturas de transição no aquecimento e resfriamento, obtidas pelo valor do máximo do pico, as áreas de transição e as larguras a meia altura dos picos de todos os experimentos realizados. A Figura 93 relaciona as propriedades com a concentração de ureia.

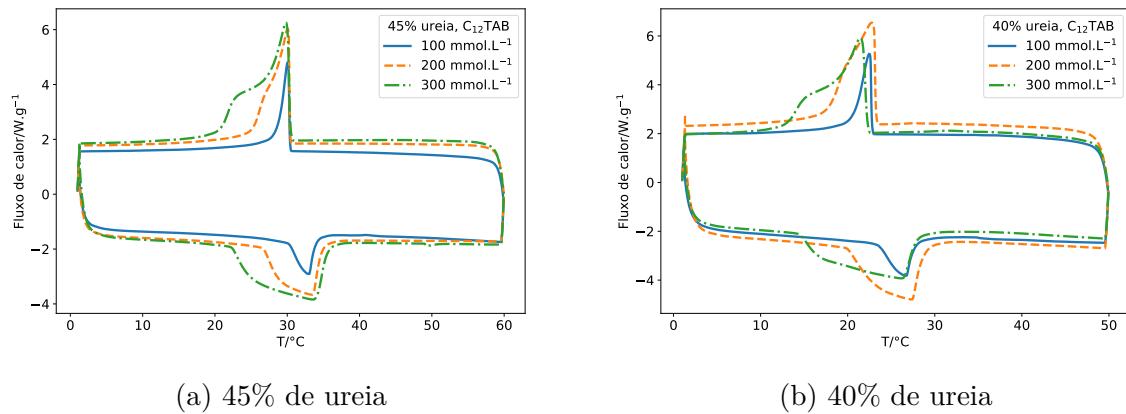


Figura 91 – Termogramas de soluções de C₁₂TAB 100, 200 e 300 mmol.L⁻¹, em 45% (91a) e 40% (91b) de ureia

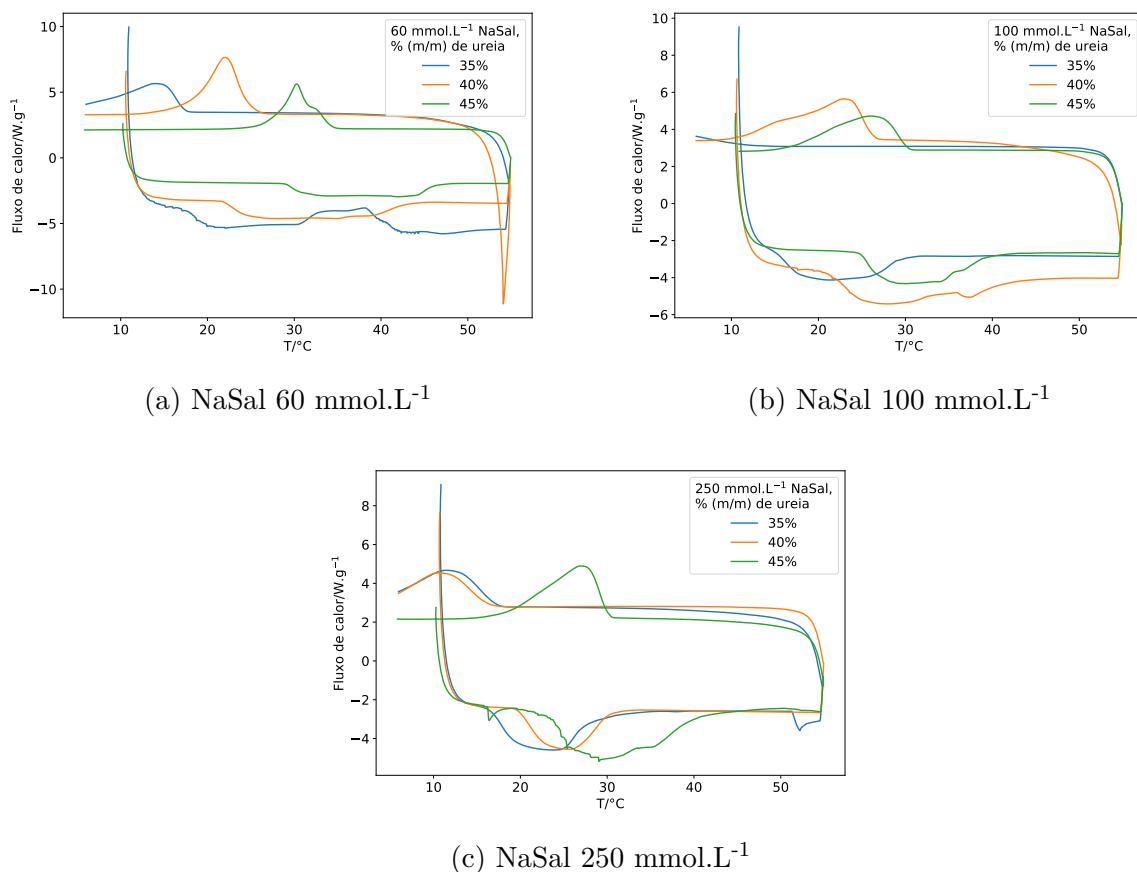


Figura 92 – Termogramas de soluções de NaSal 60, 100 e 250 mmol.L⁻¹ e C₁₆TAB 100 mmol.L⁻¹, em 35%, 40% e 45% (m/m) de ureia

Tabela 14 – Temperaturas de transição ($T/^\circ\text{C}$), áreas de transição por massa de amostra ($A/\text{J.g}^{-1}$) e largura a meia altura dos picos de transição ($L/^\circ\text{C}$) dos ciclos de aquecimento (aq) e resfriamento (res) para três surfactantes (Surf.), C_{16}TAB , C_{14}TAB , C_{12}TAB , cujas concentrações estão em mmol.L^{-1} , em várias concentrações % (m/m) de ureia

Surfactante	C_{surf}	% Ureia	T_{aq}	T_{res}	A_{aq}	A_{res}	L_{aq}	L_{res}
C_{16}TAB	100	38	30,5	19,3	19,4	19,5	5,6	3,0
		39	32,5	25,2	22,6	22,8	6,4	2,4
		40	33,3	25,1	20,9	19,4	5,6	3,0
		41	34,1	27,2	18,1	18,4	5,3	1,6
		42	37,5	29,6	19,7	20,0	6,0	1,9
		43	38,7	31,1	19,7	19,7	5,4	1,8
		44	40,2	34,6	19,7	19,7	4,9	1,6
		45	41,0	34,6	20,4	20,2	4,6	1,5
		200	40	31,6	23,6	48,8	49,4	6,4
		200	45	41,6	34,9	34,8	39,0	10,3
C_{16}TAB	300	38	33,7	26,2	52,8	54,3	17,1	5,8
		39	38,2	28,3	55,8	56,6	17,2	5,1
		40	40,0	29,7	52,5	54,0	15,7	5,5
		41	41,7	31,9	52,7	53,0	14,8	5,4
		42	42,9	32,8	53,7	53,2	14,1	6,3
		43	44,7	35,4	53,2	52,9	13,8	6,8
		44	46,8	37,5	52,6	50,9	13,2	6,9
		45	41,4	32,8	54,4	55,2	15,4	5,8
		100	40	31,9	26,4	11,1	10,7	4,6
C_{14}TAB	200	45	37,8	34,7	11,2	11,9	4,7	1,6
		40	31,9	25,3	23,5	22,8	10,3	3,5
		45	37,4	33,8	25,1	25,9	8,8	2,6
		300	40	29,8	26,5	34,0	35,1	15,4
		40	37,8	33,2	38,2	39,9	14,0	4,1
		45	31,9	25,3	23,5	22,8	10,3	3,5
		100	40	26,7	22,5	17,7	18,0	6,0
C_{12}TAB	200	45	33,0	30,1	16,2	16,5	2,5	1,1
		40	27,4	22,8	32,6	33,2	5,4	1,8
		45	33,4	30,0	31,7	32,5	6,3	2,8
		300	40	26,2	21,5	68,0	65,1	4,9
		40	33,5	29,8	49,2	50,1	10,6	3,7
		45	31,9	25,3	23,5	22,8	10,3	3,5

Tabela 15 – Temperaturas de transição ($T/^\circ\text{C}$), áreas de transição por g de amostra ($A/\text{J.g}^{-1}$) e largura a meia altura dos picos de transição ($L/^\circ\text{C}$) dos ciclos de aquecimento (aq) e resfriamento (res) para C₁₆TAB com NaSal, cujas concentrações estão em mmol.L⁻¹, em três concentrações % (m/m) de ureia

% Ureia	Surfactante	C_{surf}	C_{NaSal}	T_{aq}	T_{res}	A_{aq}	A_{res}	L_{aq}	L_{res}
35	C ₁₆ TAB	100	60	22,0	14,6	16,5	11,33	-	-
40		100	60	27,6	22,0	22,2	20,56	-	-
45		100	60	42,0	23,5	30,3	21,69	15,0	3,0
35		100	100	20,7	-	19,7	-	10,9	-
40		100	100	27,1	22,9	22,7	18,75	15,3	9,1
45		100	100	29,9	26,0	21,6	19,08	11,0	8,5
35		100	250	22,8	12,7	25,1	12,34	8,5	8,7
40		100	250	23,3	11,8	18,8	10,74	7,1	7,5
45		100	250	29,1	27,0	48,6	28,85	12,3	6,9

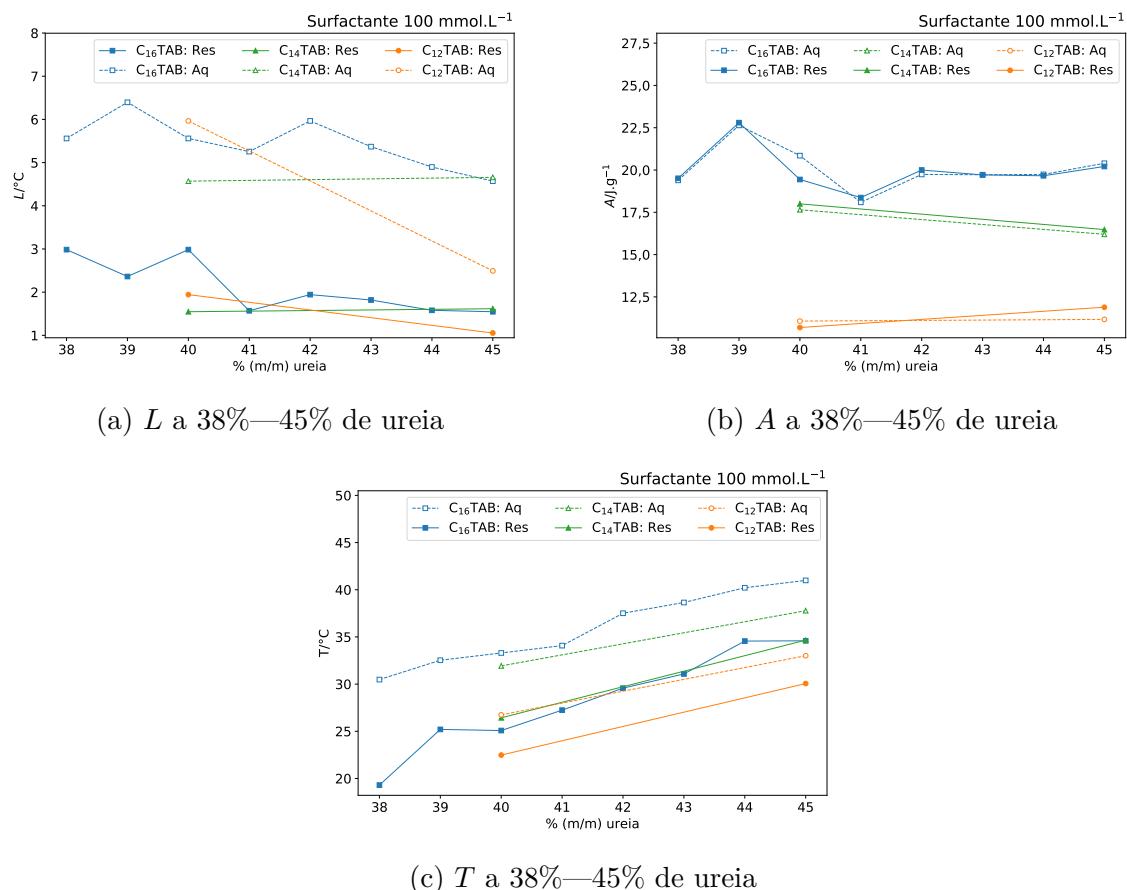


Figura 93 – Variação da largura a meia altura L (93a), área do pico A (93b), temperatura de transição T (93c) para os ciclos de aquecimento aq e resfriamento res de amostras de C₁₆TAB, C₁₂TAB e C₁₄TAB de 38% a 45% de ureia e 100 mmol.L⁻¹ de surfactante.

20.3 SAXS

Foram realizadas análises de SAXS para determinar a estrutura da fase branca. As amostras para análise continham tanto a fase branca quanto a outra fase límpida, mas isso não altera os perfis de espalhamento. O papel do comprimento da cadeia e da concentração de surfactante foram avaliados (Figuras 94, 95, 96).

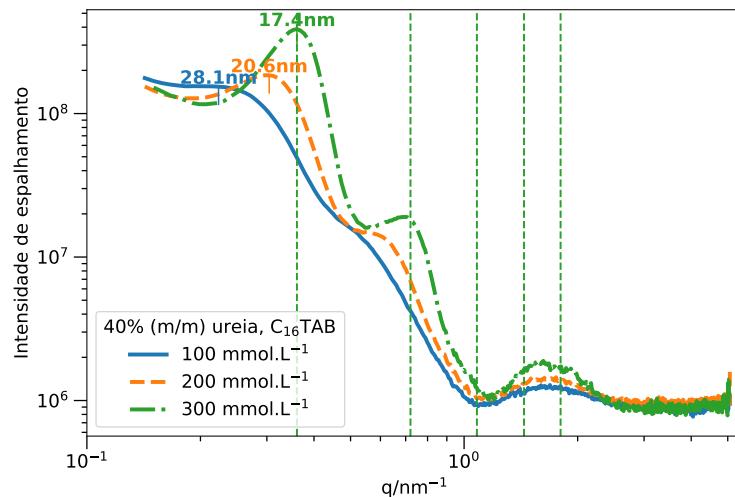


Figura 94 – Curvas de SAXS de C_{16} TAB 100, 200 e 300 mmol.L^{-1} e 40% (m/m) de ureia.
Os parâmetros de rede foram calculados com o primeiro pico. As retas verticais indicam as posições 1 : 2 : 3 ... em relação ao primeiro pico.

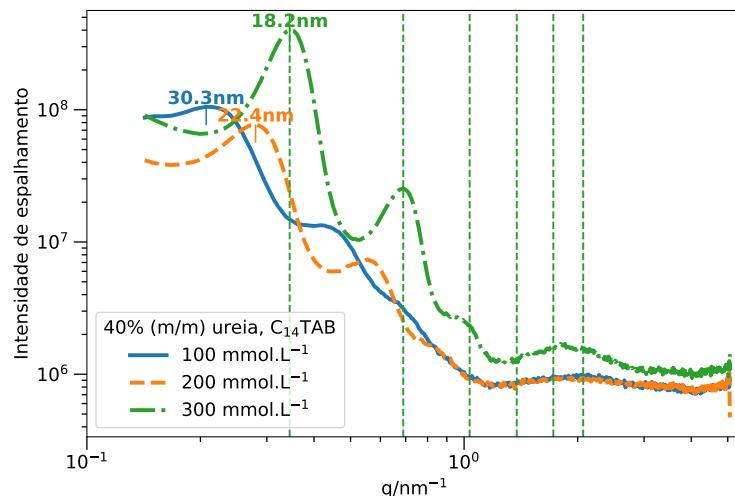


Figura 95 – Curvas de SAXS de C_{14} TAB 100, 200 e 300 mmol.L^{-1} e 40% (m/m) de ureia.
Os parâmetros de rede foram calculados com o primeiro pico. As retas verticais indicam as posições 1 : 2 : 3 ... em relação ao primeiro pico.

Para analisar a fase presente, é necessário indexar os picos, como informado na Subseção 4.2.3. Isto é, determinar os valores de q de seus máximos e observar a relação

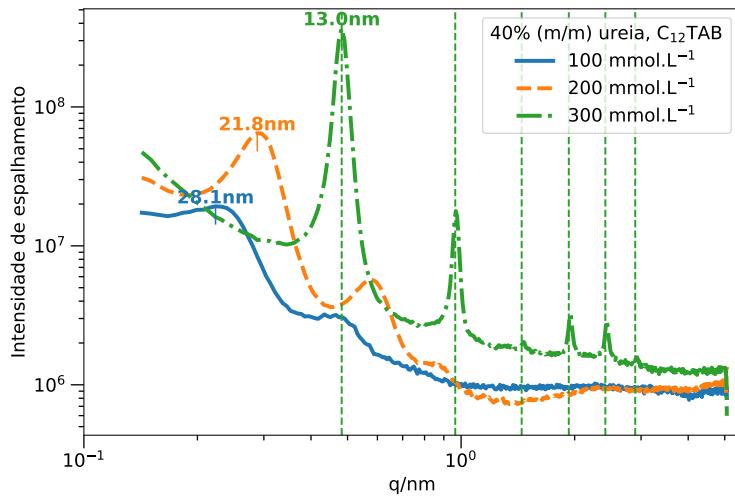


Figura 96 – Curvas de SAXS de C_{12}TAB 100, 200 e 300 mmol.L^{-1} e 40% (m/m) de ureia.
Os parâmetros de rede foram calculados com o primeiro pico. As retas verticais indicam as posições 1 : 2 : 3 ... em relação ao primeiro pico.

entre eles. Lamelas possuem espaçamento 1 : 2 : 3, e como em todas as curvas mostradas aqui seguem esse espaçamento, podemos concluir que todas as amostras formam lamelas. Com a Equação 4.17 é possível determinar a distância de rede das lamelas, que é a distância entre o início de uma lamela, passando pela parte hidrofóbica e pelo solvente até atingir a superfície de outra lamela.

As distâncias de repetição estão ilustradas junto com os valores dos picos nas figuras. É possível observar que as distâncias se tornam menores a medida que a concentração de surfactante aumenta, possivelmente porque mais surfactante resulta também em menos solvente. Além disso, é possível que a carga das micelas se torne menor devido à presença de mais contraíons em solução. Observa-se também que os picos se tornam melhor definidos e aparentemente menos largos com mais surfactante. É interessante notar que C_{12}TAB possui picos muito bem definidos em 300 mmol.L^{-1} , e que sua distância de repetição é muito menor que os outros casos. A espessura dos picos está inversamente relacionada com o tamanho dos “cristalitos”, de acordo com a equação de Scherrer.(181) Logo, o aumento de concentração de surfactante também aumenta o tamanho dos cristalitos.

Também foi analisado o efeito da concentração de ureia em amostras de 300 mmol.L^{-1} de C_{16}TAB (Figura 97). Interessantemente, a adição de ureia aparenta diminuir o tamanho dos cristalitos, tanto que o trio de picos na faixa de q acima de 1 nm^{-1} se junta, formando uma banda só em concentrações de ureia acima de 39%. Observamos também que a distância de repetição é um pouco afetada pela adição de ureia, aumentando de 14,5 para 18,3 nm.

Além disso, foram analisadas amostras a 50°C para obter informações sobre a

fase transparente (Figura 98). Observa-se que os padrões de espalhamento se alteraram drasticamente, e que o padrão para C₁₆TAB e C₁₄TAB são bastante diferentes. Não foi possível medir C₁₂TAB pois havia muito pouco contraste.

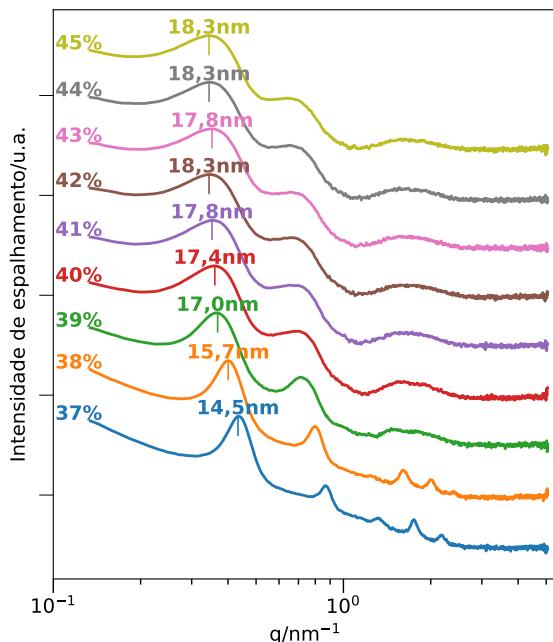


Figura 97 – Curvas de SAXS de C₁₆TAB 300 mmol.L⁻¹ em concentrações crescentes de ureia, com os parâmetros de rede calculados com o primeiro pico.

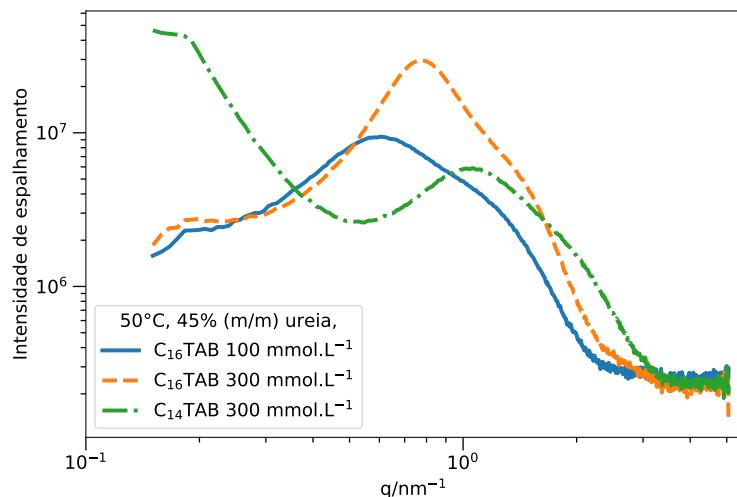


Figura 98 – Curvas de SAXS de C₁₆TAB 100 e 300 mmol.L⁻¹ e C₁₄TAB 300 mmol.L⁻¹ com 45% de ureia, a 50°C. As distâncias de correlação no pico foram calculadas.

Em temperaturas elevadas, as soluções são pouco viscosas, transparentes e isotrópicas. Essas características sugerem que há alguma estrutura como micelas esféricas, micelas cilíndricas curtas ou vesículas nessas soluções. Seria interessante comparar os per-

sis de espalhamento da estruturas similares, e a maneira mais fácil de realizar isso é medir soluções com a mesma concentração de surfactante, mas sem ureia. A Figura 99 mostra os padrões de espalhamento de micelas em água para os três surfactantes, a 100, 200 e 300 mmol.L⁻¹.

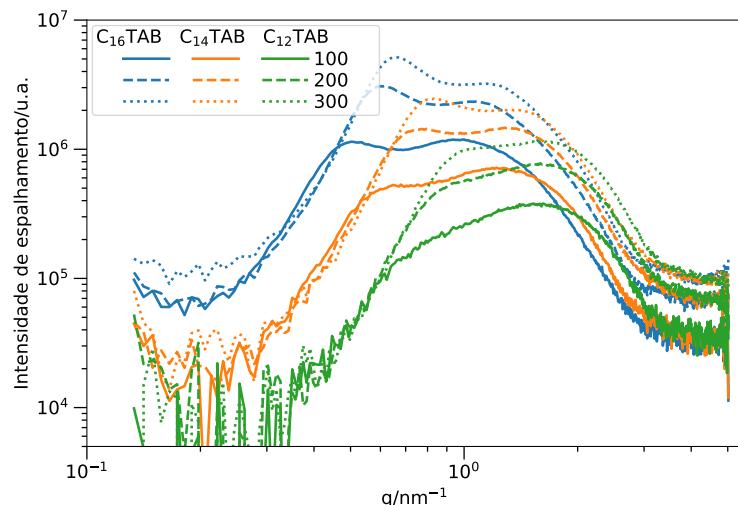


Figura 99 – Curvas de SAXS de C₁₆TAB, C₁₄TAB e C₁₂TAB 100, 200 e 300 mmol.L⁻¹ em água, mostrando o perfil característico de micelas globulares carregadas.

Observa-se o perfil característico de micelas carregadas, com um pico do correlação q_{corr} em valores de q menores e outro pico estrutural q_{estr} .(128) Quanto mais carregadas forem as micelas, menor será a distância de correlação A Figura 100 evidencia os picos de correlação.

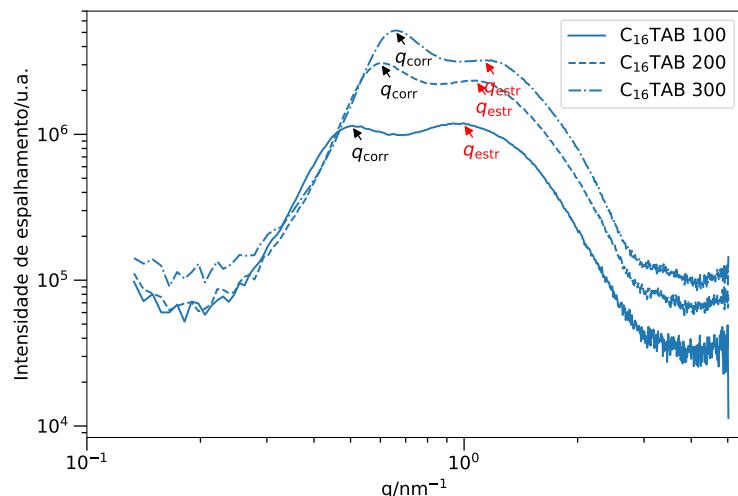


Figura 100 – Curvas de SAXS de C₁₆TAB 100, 200 e 300 mmol.L⁻¹ em água, evidenciando os picos de correlação.

Utilizando a Equação 4.17, é possível encontrar a distância intermicelar média. A Tabela 16 mostra as distâncias intermicelares calculadas por esse método. O raio de uma micela está na faixa de 1,6 a 2,1 nm (Tabela 17), mostrando que, em altas concentrações de surfactante, as micelas estão bastante próximas umas das outras, em média.

Tabela 16 – Distâncias intermicelares d_{im} /nm de soluções de micelas esféricas de $C_{16,14,12}\text{TAB}$ 100, 200, 300 mmol.L⁻¹ calculadas a partir da Equação 4.17.

Concentração/mmol.L ⁻¹	$C_{16}\text{TAB}$	$C_{14}\text{TAB}$	$C_{12}\text{TAB}$
100	12,5	9,7	9,5
200	10,5	8,3	7,1
300	9,5	7,6	6,3

Observamos então que a distância intermicelar diminui com o aumento da concentração de surfactante. Isso é esperado, uma vez que mais micelas estão presentes e, possivelmente, a presença de uma maior quantidade de contraíons diminui a carga superficial micelar, logo a repulsão intermicelar diminui. Considerando esse fato, há uma semelhança entre as curvas das soluções de surfactante com ureia a 50°C (Figura 98) e as soluções de surfactante em água a 25°C (Figura 99). Se as micelas estiverem com menos íons adsorvidos, o pico de correlação q_{corr} se tornará mais intenso, sendo possível até encobrir o pico estrutural. As curvas estão comparadas na Figura 101.

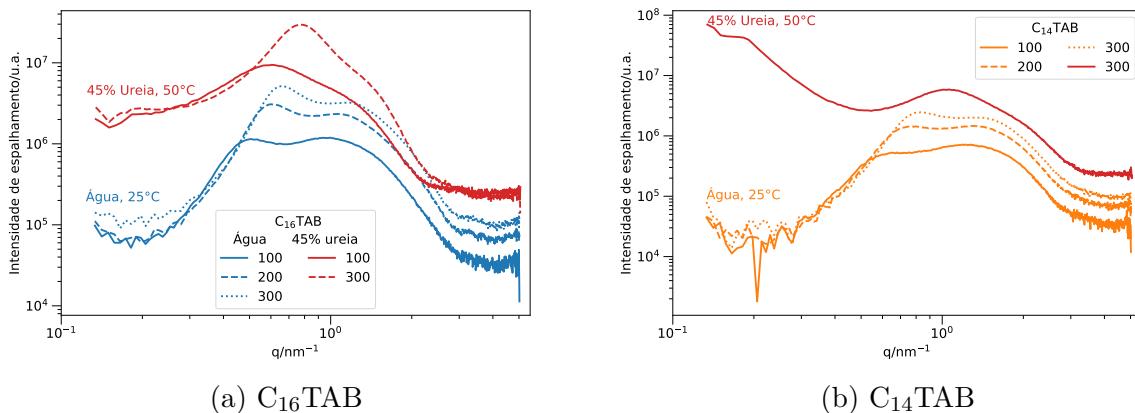


Figura 101 – Curvas de SAXS de $C_{16}\text{TAB}$ (101a) e $C_{14}\text{TAB}$ (101b) em água a 25°C e em ureia 45% a 50°C

Vemos então a grande similaridade das curvas. Há diferenças na intensidade de espalhamento, provavelmente devido à composição diferente das regiões espalhadoras e devido a uma mudança na temperatura. Na região de baixo q da Figura 101b há uma queda que não existe nas outras curvas. Isso pode ser um erro experimental, devido a uma subtração pouco ideal do *background*, ou também pode haver estruturas maiores nessa

amostra, possivelmente vesículas. Dessa maneira, há fortes indícios que ao se aquecer a solução, ocorre uma transição lamela—micela esférica.

Na Seção 20.4, mostra-se que em temperaturas elevadas, há estruturas com um tamanho de aproximadamente 100-300 nm e outras com tamanhos de 3-5 nm. Esses dados foram obtidos por espalhamento dinâmico de luz. Isso reforça a ideia de que há estruturas pequenas, micelares, nessa temperatura.

De modo a comparar as estruturas lamelares observadas com a estrutura lamelar do surfactante puro, obteve-se as curvas de SAXS dos três surfactantes sólidos. Os padrões de espalhamento para os surfactantes sólidos estão na Figura 102.

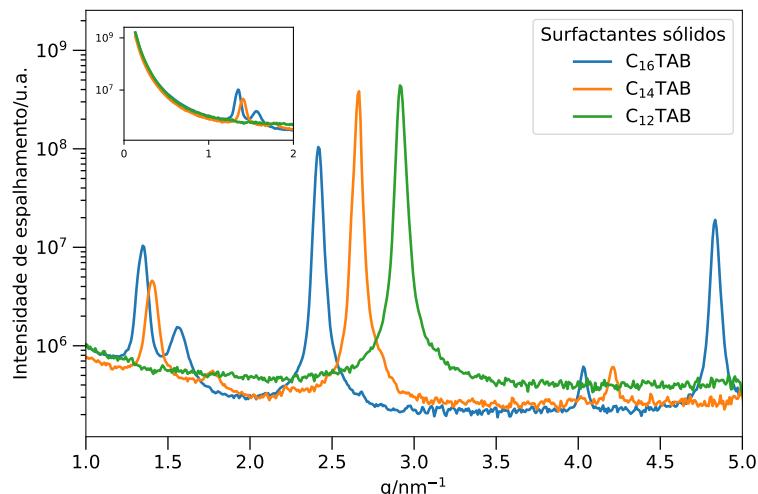


Figura 102 – Curvas de SAXS de C₁₆TAB, C₁₄TAB e C₁₂TAB sólidos, a 25°C. O *inset* mostra o perfil de espalhamento em valores baixos de q

Testou-se a indexação das seguintes fases utilizando o programa SGI: H2, Fd3m, Pn3m, Im3m, Pm3n, Ia3d, P4332, Primitiva, Fm3m e lamelar. Nenhuma dessas fases teve picos coincidentes com os picos mostrados na figura. Portanto, não é possível realizar uma comparação direta com os padrões de espalhamento para as fases lamelares observadas (Figuras 94, 95, 96, 97).

Como mostrado na Subseção 4.2.3, é possível calcular a espessura lamelar d_{HC} a partir da fração volumétrica φ dos componentes. No entanto, não é possível utilizar diretamente a Equação 4.18, pois é necessário considerar também o outro componente do solvente, a ureia. Por essa razão, foi realizada uma modificação, resultando em

$$\phi_s = \frac{V_{HC} \left(\frac{w_s}{M_s} \right)}{(V_{HC} + V_P) \frac{w_s}{M_s} + V_w \frac{w_w}{M_w} + V_{ur} \frac{w_{ur}}{M_{ur}}} \quad (20.1)$$

onde os termos V_{ur} , w_{ur} e M_{ur} se referem ao volume molar parcial de ureia, fração mássica de ureia e massa molar da ureia, respectivamente. Para estimar o comprimento das cadeias, pode-se utilizar a equação de Tanford,(102)

$$l = 0,150 + 0,126n \quad (20.2)$$

onde l é o comprimento da cadeia de surfactante em nm e n é o número de carbonos na cadeia. Os volumes das cadeias também podem ser estimadas por uma equação, mas optou-se pelo site Chemicalize¹ para isso. Com isso, foram calculadas as distâncias interlamelares (Tabela 17). Foram estimados erros para o máximo dos picos, com base em sua largura e para os volumes para se obter valores de d_{HC} com incerteza.

Tabela 17 – Distâncias interlamelares e espessuras lamelares calculadas pelo método de Ferreira e Loh(87)

Surfactante	Concentração/mmol.L ⁻¹	d/nm	d_{HC}/nm	l/nm
C_{16}TAB	100	36 ± 5	$0,9 \pm 0,2$	
	200	23 ± 1	$1,1 \pm 0,2$	2,16
	300	$14,6 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,2$	
C_{14}TAB	100	38 ± 3	$0,8 \pm 0,2$	
	200	27 ± 1	$1,1 \pm 0,2$	1,91
	300	$13,2 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,1$	
C_{12}TAB	100	26 ± 2	$0,5 \pm 0,1$	
	200	13 ± 1	$0,50 \pm 0,08$	1,6
	300	$10,9 \pm 0,3$	$0,58 \pm 0,09$	

Visto que o comprimento da cadeia do surfactante é maior que a espessura lamelar, os valores calculados estão muito longe de serem aceitáveis. Isso ocorreu porque é necessário saber qual é a composição das fases, isto é, quanta água está na fase límpida e quanta água está na fase lamelar. Portanto, é necessário separar a fase lamelar da outra fase, o que pode ser realizado por centrifugação.

Quanto maior era a concentração de ureia, maior era a resistência das amostras à centrifugação. Além disso, foi necessário utilizar forças de 50000 g (aproximadamente 25000 rpm) para realizar a separação das fases num tempo de horas. Ademais, com velocidades de 5000 rpm, mesmo após sete dias de centrifugação, a separação da amostra não foi completa. As partes superiores foram separadas das partes inferiores, onde estavam as lamelas, e foi feita uma correlação da massa de lamela e a massa do solvente. A partir disso, seria possível calcular a espessura lamelar com a concentração efetiva de surfactante formando a lamela.

¹ <<https://chemicalize.com/>> Acessado em 28/05/2018

Foi realizado um experimento com 35% (m/m) de ureia de modo a diminuir o tempo de centrifugação. A Tabela 18 mostra as massas obtidas para ambas as fases após a centrifugação de amostras de $C_{16,14,12}\text{TAB}$ 100, 200 e 300 mmol.L^{-1} .

Tabela 18 – Massas das fases líquidas $m_{\text{líquido}}$ e sólidas (lamelas) $m_{\text{sólido}}$ de amostras de $C_{16,14,12}\text{TAB}$ nas concentrações de 100, 200 e 300 mmol.L^{-1} em 35% de ureia. m_{extra} é a massa de surfactante descontada da fase lamelar.

Surf.	$c_{\text{surf}}/\text{mmol.L}^{-1}$	$m_{\text{líquido}}/\text{g}$	$m_{\text{sólido}}/\text{g}$	m_{surf}/g	$m_{\text{extra}}/\text{g}$
$C_{16}\text{TAB}$	99,7	2,5251	2,4681	0,1608	2,3073
	199,2	2,8278	2,1766	0,3118	1,8648
	299,5	2,9638	2,0391	0,4544	1,5847
$C_{14}\text{TAB}$	103,6	3,6639	1,3548	0,1551	1,1997
	199,3	3,6479	1,3523	0,2891	1,0632
	296,6	3,6396	1,3628	0,4186	0,9442
$C_{12}\text{TAB}$	97,6	4,5646	0,4443	0,1342	0,3101
	195,8	4,5670	0,4405	0,2622	0,1783
	299,9	4,5839	0,4347	0,3916	0,0431

A massa da fase lamelar parece ser independente da concentração de surfactante, isto é, a quantidade de ureia no meio está determinando a concentração da fase lamelar produzida. O $C_{16}\text{TAB}$ parece ser uma exceção, porém isso pode se dever ao fato de que, mesmo com as velocidades de rotação utilizadas, não foi possível garantir uma separação completa (determinado visualmente). Além disso, observou-se que com o resfriamento da solução de 3°C (para 17°C), ocorreu a formação de mais fase branca, com cristais mais aciculares, visualmente diferente da fase compacta formada após a centrifugação, provavelmente devido ao ponto Krafft do surfactante nessa fase. Possivelmente, há uma proporção entre surfactante e ureia que está compondo a fase límpida. Dessa maneira, não é possível calcular d_{HC} com precisão, pois não foi possível quantificar a concentração das espécies.

20.4 DLS

De modo a obter informações complementares sobre as soluções em temperaturas elevadas, foram realizadas medidas de DLS de amostras de $C_{16,14}\text{TAB}$ 100, 200, 300 mmol.L^{-1} e 40% (m/m) de ureia a 50°C. $C_{12}\text{TAB}$ não foi analisado por possuir essencialmente os mesmos padrões dos outros surfactantes. As distribuições de tamanho (Figuras 103a, 104a), obtidas a partir de um ajuste das curvas de correlação (Figuras 103b, 104b). Cada medida foi feita em triplicata.

Pode-se observar que não há diferenças muito significativas entre as amostras, tanto se comparadas concentrações diferentes quanto surfactantes diferentes. Nota-se que

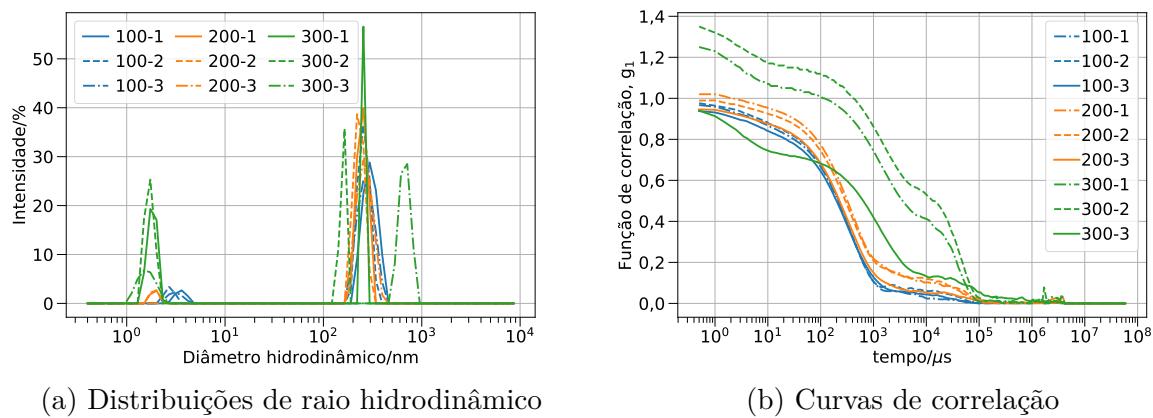


Figura 103 – Curvas de distribuição de tamanho e de correlação de C₁₆TAB 100, 200 e 300 mmol.L⁻¹ com 40% de ureia a 50°C, obtidos em triplicatas

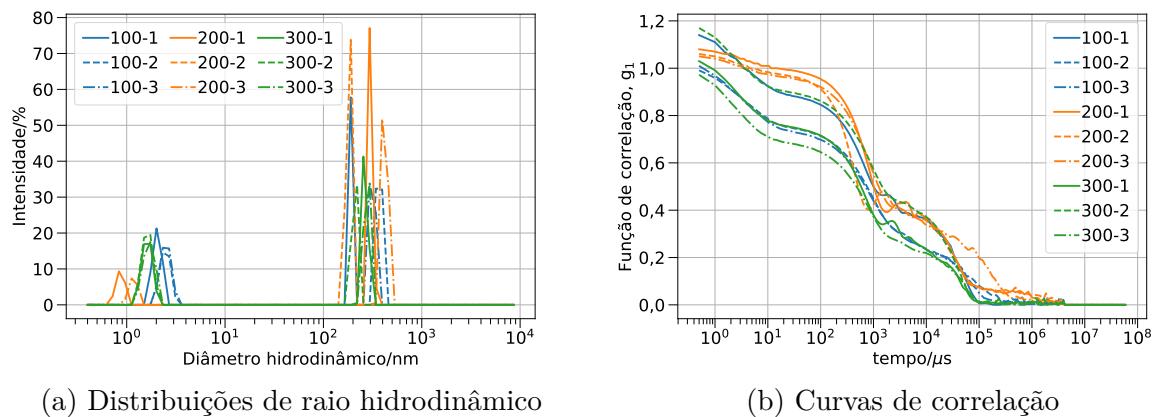


Figura 104 – Curvas de distribuição de tamanho e de correlação de C₁₄TAB 100, 200 e 300 mmol.L⁻¹ com 40% de ureia a 50°C, obtidos em triplicatas

há estruturas pequenas, na faixa de 3-5 nm de diâmetro, muito provavelmente micelas esféricas, como visto anteriormente por SAXS. Além disso, há estruturas com tamanhos de 100 a 300 nm. Devido à baixa viscosidade e transparência das soluções, é possível que existam lamelas em forma de vesículas nessas condições, em conjunto com micelas esféricas.

A qualidade das curvas de correlação é muito ruim, havendo muitas irregularidades, como valores de g_1 maiores que 1, e vários perfis de decaimento sobrepostos, indicativos de várias estruturas com raios diferentes. No entanto, juntando as informações obtidas por SAXS e por DLS, é possível concluir, com relativa certeza, de que acima da temperatura de transição, são formadas micelas esféricas.

20.5 Entalpia de interação de ureia com surfactante

De modo a investigar a espontaneidade da interação entre ureia e micelas de C₁₄TAB, foram realizadas titulações calorimétricas isotérmicas de ureia sobre uma solução de C₁₄TAB 12 mmol.L⁻¹, e foi descontado o valor da titulação de ureia em água. Utilizou-se concentrações crescentes de ureia, de 40 a 160 mmol.L⁻¹. Não foi possível testar concentrações maiores de ureia, semelhantes às condições experimentais das seções anteriores, porque o calor de interação se tornava muito intenso. A Figura 105 mostra os entalpogramas com o branco já descontado, obtidos em função da concentração de ureia na cela. Foram realizados ajustes lineares dessas curvas para se obter o valor do intercepto quando a concentração de ureia tende a zero. Os valores estão na Figura 106.

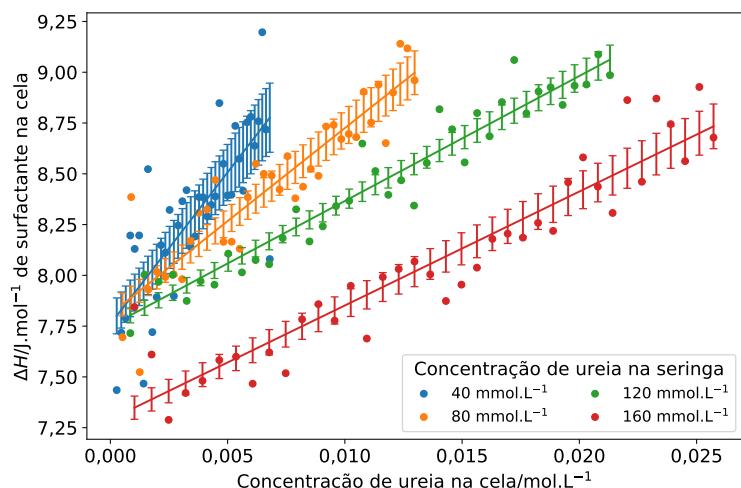


Figura 105 – Entalpogramas da titulação de ureia em C₁₄TAB 12mmol.L⁻¹, com o calor normalizado pela concentração de surfactante na cela e com subtração do branco. As linhas contínuas são ajustes lineares.

Podemos observar que os valores para as concentrações menores de ureia são iguais entre si, cerca de 7.8 J por mol de surfactante na cela. Somente quando a concentração se torna muito alta, o valor de interação diminui. Esse valor é bastante pequeno, indicando que a interação de ureia com o grupo trimetilâmônio, nessas condições, é pouco intensa. Para comparação, a Figura 107 mostra os brancos de titulação de ureia em água. Observamos que esses valores são maiores que os valores calculados para a interação surfactante-ureia.

Para facilitar a comparação, a Figura 108 mostra os calores registrados pelo equipamento tanto na titulação de ureia em água quanto na titulação de ureia em C₁₄TAB 12 mmol.L⁻¹.

Há uma notável semelhança entre as curvas da Figura 108b e Figura 107, com primariamente um deslocamento nos valores absolutos das curvas, pois não houve a nor-

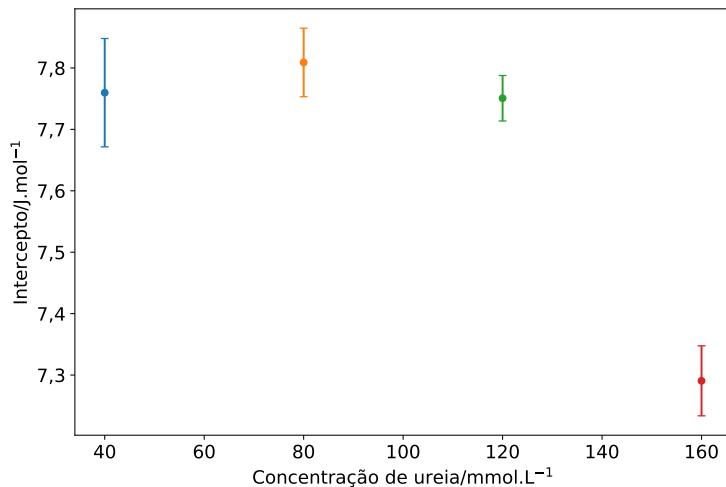


Figura 106 – Entalpia de interação de ureia/surfactante em função da concentração de ureia utilizada na titulação, obtidos pelo intercepto dos ajustes lineares.

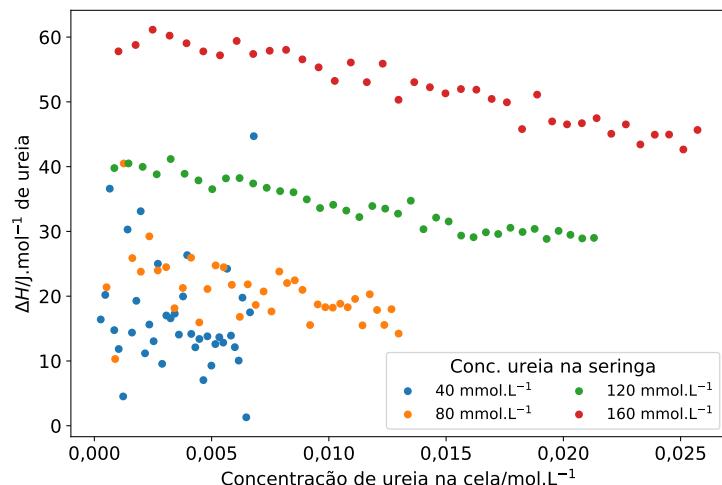
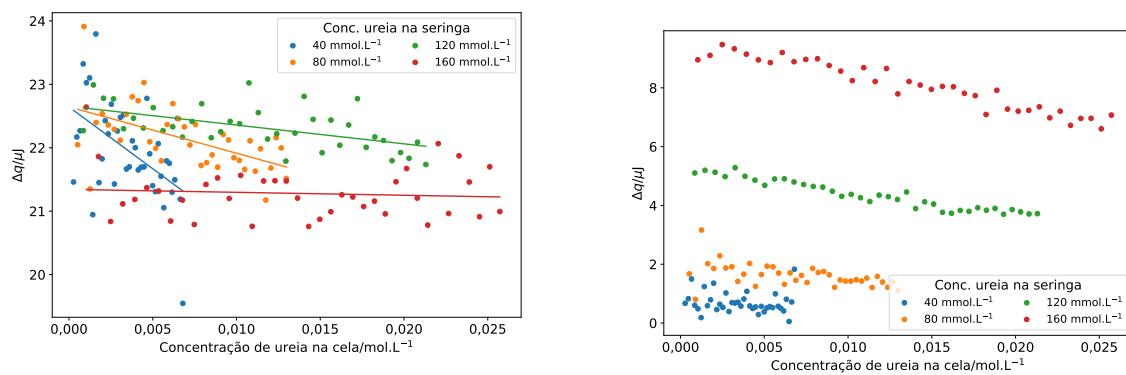


Figura 107 – Enthalpogramas da titulação de ureia em água

malização pela concentração de espécie na cela. Já a Figura 108a difere grandemente da Figura 105 principalmente porque a concentração de C₁₄TAB diminui no decorrer da titulação, então o valor de $\Delta H/J \cdot mol^{-1}$ de surfactante na cela difere de $\Delta q/J$. Vemos o mesmo padrão, com as curvas de 40, 80 e 120 $mmol \cdot L^{-1}$ de ureia na seringa partindo do mesmo ponto e a curva de 160 $mmol \cdot L^{-1}$ de ureia na seringa paralela à curva de 120 $mmol \cdot L^{-1}$.

A entalpia de dissolução de ureia em água é positiva, como foi observado durante a mistura dos componentes durante o preparo de amostra. Logo, é razoável que a entalpia de diluição de ureia também seja, pois interações ureia-ureia e ureia-água estão sendo trocadas por interações ureia-água e água-água, respectivamente.

Foi levantada também a hipótese de que a ureia está aumentando a concentra-



(a) Titulação ureia em $C_{14}\text{TAB}$ 12 mmol.L^{-1}
com subtração do branco

(b) Titulação ureia em água

Figura 108 – Calores experimentais sem normalização para as titulações de ureia em água e em solução de $C_{14}\text{TAB}$ 12 mmol.L^{-1} . A a Figura 108a faz paralelo com a Figura 105 e a Figura 108b faz paralelo com a Figura 107. As retas representam a tendência de cada curva, obtidas através de um ajuste linear.

ção micelar crítica do surfactante, levando à sua desmicelização durante a titulação com $C_{14}\text{TAB}$. Porém, o aumento da CMC somente ocorre de maneira apreciável em concentrações muito maiores de ureia, então os efeitos observados devem ser somente devido à interação de micelas de $C_{14}\text{TAB}$ com ureia.

O código utilizado para gerar a Figura 105 se encontra nas listagens 10 e 11. As outras figuras foram geradas com códigos semelhantes, alterando-se os valores de y.

```

import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
import glob
5 import re
from uncertainties import ufloat
def linear(x, slp, inter):
    return inter + slp * x
10 c_surf = 12.107      # mmol/L
V_cela = 240e-6        # L
conc_ur = re.compile(r'\d?\d\dmM')
15 fig, ax = plt.subplots(1, 1, figsize=(9, 6))
colors = [f'C{i}' for i in range(10, -1, -1)]
arquivos = glob.glob(r'./csv/convertidos/*csv')
brancos = [i for i in arquivos if 'ctrl' in i]
20 experimentos = [i for i in arquivos if 'ctrl' not in i]
experimentos = [i for i in experimentos if '- 2' not in i]
# continua ...

```

Código 10 – Código utilizado para gerar a Figura 105 (1/2)

```

# ... continua&gt;
for exp in experimentos:
    df = pd.read_csv(exp)
    df = df.iloc[1:,:]
5     Cur = conc_ur.findall(exp)[0].replace('mM', ' mmol.L$^{-1}$')
    df_br = pd.read_csv(brancos_unique[Cur])
    df_br = df_br.iloc[1:, :]
    nome = f'{Cur}'
    x = df['Xt'] * 1e-3
10    y = (df['DQ'] - df_br['DQ']) * 1e-6 / (df['Mt'] * 1e-3 * V_cela) # 
        → (Real - branco)uJ / (n Surf. cela)

    p, cov = np.polyfit(x, y, deg=1, full=False, cov=True)
    errs = np.sqrt(np.diag(cov))

15    u_int = ufloat(p[1], errs[1])
    u_slp = ufloat(p[0], errs[0])
    y_vals_errs = [linear(i, u_slp, u_int) for i in x]
    y_vals = [i.nominal_value for i in y_vals_errs]
    y_errs = [i.std_dev for i in y_vals_errs]
20
    color = colors.pop()
    ax.plot(x, y, linewidth=0, markersize=5, marker='o', label=nome,
        → color=color)
    ax.errorbar(x, y_vals, yerr=y_errs, color=color, capsized=3)

25 ax.set(xlabel='Concentração de ureia na cela/mol.L$^{-1}$',
        → ylabel=r'$\Delta H$/J.mol$^{-1}$ de surfactante na cela')
    ax.legend(ncol=2, fontsize='small', title='Conc. Ureia')
    ax.set_title('TTAB 12 mmol.L$^{-1}$', loc='right')

```

Código 11 – Código utilizado para gerar a Figura 105 (1/2)

20.6 Conclusão

A ureia demonstrou possuir um comportamento muito diferente dos outros aditivos estudados. Ocorre a formação de fases lamelares com temperaturas de transição entre 20 e 40°C, dependendo da concentração de ureia, e do comprimento da cadeia do surfactante. Essa fase lamelar se separa da outra fase, que é límpida e fluida, mas somente após forte centrifugação. A formação das lamelas é fundamentalmente regida pela ureia, pois a adição de mais surfactante não levou à sua incorporação na fase lamelar, já que era possível precipitar o excesso de surfactante com o abaixamento da temperatura. Em temperaturas acima da temperatura de transição, a fase lamelar se transformava numa fase límpida e pouco viscosa, semelhante à outra fase em temperaturas baixas, que contém principalmente micelas esféricas, mas possivelmente contém vesículas. Com isso, a fase lamelar foi caracterizada com a clareza necessária para este trabalho.

Das informações presentes, algumas teorias sobre o papel da ureia podem ser levantadas. Possivelmente, a ureia está substituindo grandes quantidades de água, desidratando as moléculas de surfactante, levando a um aumento da concentração local de surfactante, o que acaba induzindo a transição para lamelas. Além disso, como as áreas das curvas de DSC são pouco afetadas pela quantidade de ureia, é pouco provável que exista ureia no

interior das bicamadas, o que já era esperado, devido à sua polaridade. Como o salicilato afeta as áreas e temperaturas de transição, há uma competição do efeito desse sal com a ureia, o que sugere que estão próximos, isto é, a ureia está interagindo com o grupo trimetilamônio do surfactante. Durante o resfriamento, ocorre a formação das lamelas homogeneamente pelo meio, conferindo certa resistência mecânica à solução. Isso demonstra que a fase lamelar é formada de tal maneira que exista interação entre os diversos domínios lamelares, e que ocorreu a formação de um gel de lamelas.

Como próximos estudos, seria interessante obter um diagrama de fase completo de surfactante e ureia, e determinar a concentração de ureia, e de surfactante, em ambas as fases. Assim, seria mais fácil propor um modelo para as estruturas formadas, qual seria o papel da ureia na formação dos agregados, e porque ocorre a separação de fases. Com essas novas informações, mais teorias poderiam ser levantadas sobre o papel da ureia na formação desses agregados. Estudos de ressonância magnética nuclear poderiam fornecer informações sobre a posição e as interações das moléculas de ureia, mas seria necessário elaborar amostras e conjuntos de pulsos para evitar os efeitos da alta viscosidade. O uso da água deuterada levaria também à outras informações, como a facilidade da separação das fases com água deuterada, e assim indicando a quantidade de água está presente na bicamada.

Parte IV

Cinética de crescimento

21 SAXS resolvido no tempo

O objetivo desta seção é determinar a cinética de crescimento de micelas de surfactantes catiônicos e NaSal, tanto por SAXS resolvido no tempo quanto por fluorescência resolvida no tempo. Esse estudo foi realizado para verificar se os picos secundários vistos na Figura 31 são devido ao crescimento micelar, ou a algum outro processo.

21.1 Estudos preliminares

Antes de iniciar as medidas de SAXS resolvido no tempo, foram testadas várias amostras para observar qual é a combinação de surfactante e cossoluto com mais contraste, e que possui maior diferença entre os estados iniciais e finais. Foram escolhidos C₁₆TAB, C₁₄TAB e C₁₂TAB com surfactantes, inicialmente, mas o C₁₆TAB foi descartado rapidamente pois a temperatura ambiente era menor do que o ponto Krafft do surfactante, e haveria a precipitação do mesmo dentro das seringas de injeção. Como cossoluto, escolheu-se NaSal, 4-clorobenzoato e 3,4-diclorobenzoato. Os cossolutos clorados, conhecidos por formarem micelas gigantes com surfactantes catiônicos,(182) apresentariam maior contraste, por possuírem maior densidade eletrônica, e por isso foram escolhidos.

Foram preparadas soluções nas concentrações de 100 mmol.L⁻¹ de surfactante, que caracteriza o estado antes do crescimento, e 100 mmol.L⁻¹ de surfactante com 100 mmol.L⁻¹ do cossoluto, que caracteriza o estado depois do crescimento. Após o preparo e estabilização das amostras, as mesmas foram injetadas no capilar de *flow-through* do equipamento. As curvas adquiridas estão na Figura 109. Não foi incluída a mistura 3,4-diclorobenzoato e surfactante, pois o contraste era muito baixo, e não havia uma boa relação sinal-ruído.

Observando as curvas, é possível notar que a diferença entre os estados iniciais e finais de C₁₂TAB não são muito diferentes, possivelmente porque as micelas formadas não possuem um comprimento muito significativo. Já a diferença entre os estados iniciais e finais para C₁₄TAB é bastante pronunciada. Um gráfico comparativo foi criado, realçando as regiões de maior importância (Figura 110).

A região em baixos valores de q é bastante ruidosa na amostra com C₁₄TAB 100 mmol.L⁻¹ devido ao baixo contraste entre a amostra e o *background*. O mesmo ocorre na amostra com micelas gigantes de NaSal e C₁₄TAB, e a queda na curva não possui significado físico. Isso será importante na discussão, pois observar-se-á que essa região terá um decaimento em q^{-4} , que pode não ter significado físico, e é um artefato oriundo do baixo contraste. É interessante notar a semelhança entre o perfil de espalhamento obtido aqui e na Figura 99, obtido na linha SAXS1 do LNLS. A principal diferença é

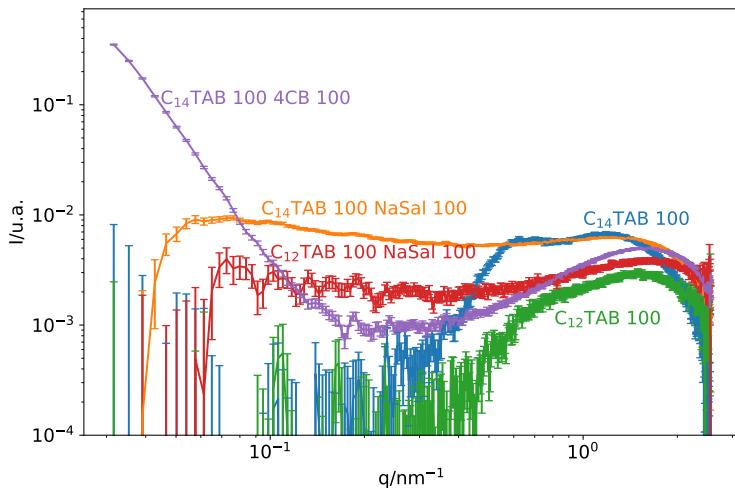


Figura 109 – Curvas de SAXS para várias misturas de surfactantes e cossolutos, com 100 ms de tempo de integração. 4CB se refere ao 4-clorobenzoato.

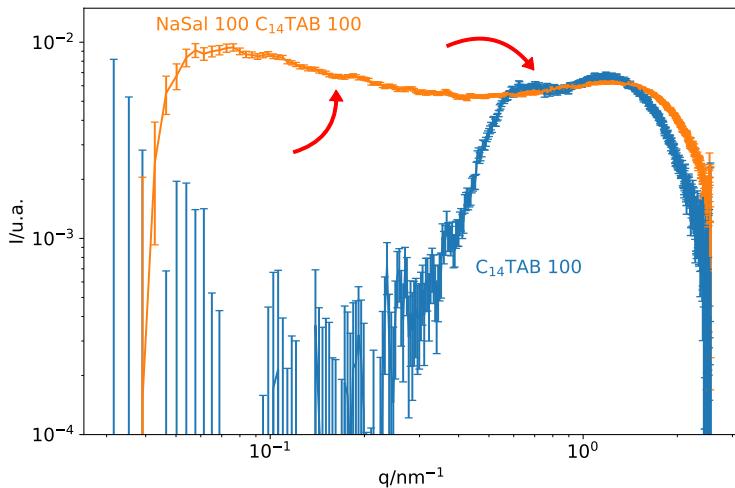


Figura 110 – Curvas de SAXS para amostras de $C_{14}\text{TAB}$ 100mmol.L^{-1} (antes) e 100mmol.L^{-1} de $C_{14}\text{TAB}$ com 100mmol.L^{-1} de NaSal (depois). As setas indicam as regiões onde será observada a maior diferença nas curvas.

uma faixa de q menor, que fornece informações sobre estruturas maiores, o que é mais apropriado ao estudo de micelas gigantes.

21.2 TR-SAXS

Com essas informações, foram medidas várias misturas de $C_{14}\text{TAB}$ e NaSal , nas proporções de 55:55, 75:75, 100:100 e 60:100 de $\text{NaSal:C}_{14}\text{TAB}$. Todas as concentrações estão em mmol.L^{-1} . Com essas variações de concentração, era esperado observar mudanças na cinética de crescimento. A amostra com 60:100 $\text{NaSal:C}_{14}\text{TAB}$ foi escolhida por possuir

uma carga positiva e, consequentemente, resultar numa solução micelar mais viscosa, cujo crescimento poderia ser mais lento também. Essa última amostra foi medida em duas distâncias de detector, 3 m e 1,5 m, para ver se isso afetava os resultados dos ajustes. Todas as outras amostras foram medidas com o detector a 3 m de distância.

Várias combinações de tempos de espera foram estudadas, e no final concluiu-se que os parâmetros disponíveis na Tabela 4 forneceram a melhor razão sinal-ruído com o menor tempo possível de integração. Com esses parâmetros pode-se calcular o tempo desde a mistura inicial até um determinado *frame*. Para as amostras analisadas, os tempos do início de cada *frame* estão na Tabela 19.

Tabela 19 – Tempos de mistura no início de cada *frame* para as análises de SAXS resolvido no tempo

Frame	Tempo/s								
1	0,035	7	0,249	13	0,583	19	1,127	25	2,045
2	0,065	8	0,295	14	0,655	20	1,248	26	2,252
3	0,097	9	0,344	15	0,734	21	1,380	27	2,479
4	0,131	10	0,397	16	0,820	22	1,525	28	2,727
5	0,168	11	0,454	17	0,914	23	1,683	29	2,999
6	0,207	12	0,516	18	1,016	24	1,856	30	3,298

Cada combinação NaSal:C₁₄TAB foi analisada no mínimo 5 vezes, e foi feita uma média das curvas, com propagação de erro. Cada curva foi analisada pelo software SUPERSAXS. As Figuras 111, 112, 113, 114 e 115 mostram os dados obtidos e os ajustes de cada uma das curvas médias. As curvas estão coloridas de modo que as primeiras estejam em tons escuros e as últimas, em tons claros. Os números dos *frames* estão juntos de cada cor em cada figura. Como a região de baixo *q* possui barras de erro muito grandes, os ajustes podem apresentar quedas nessa região, sem significado físico.

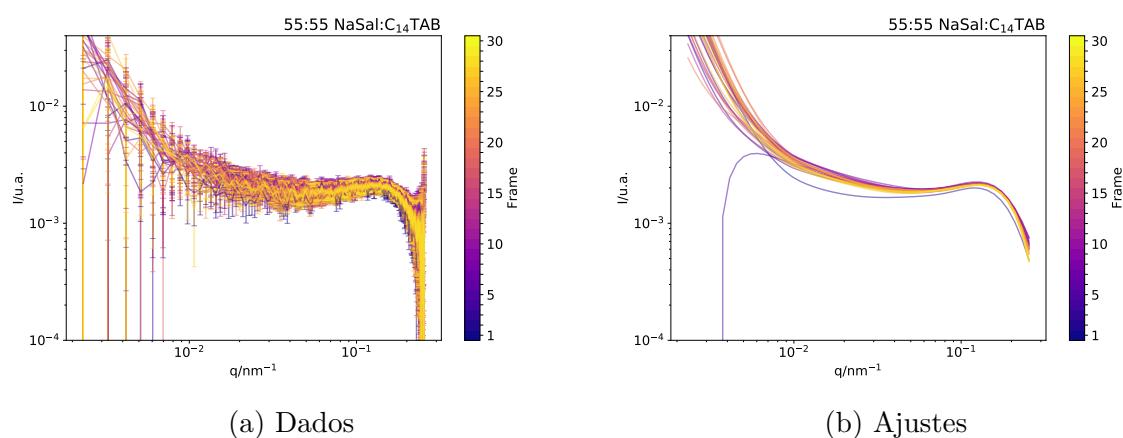


Figura 111 – Dados experimentais médios das curvas de SAXS nas aquisições numeradas de 1-30, numeradas do menor ao maior tempo de espera. As curvas foram obtidas pela mistura de 55 mmol.L⁻¹ de NaSal com 55mmol.L⁻¹ de C₁₄TAB.

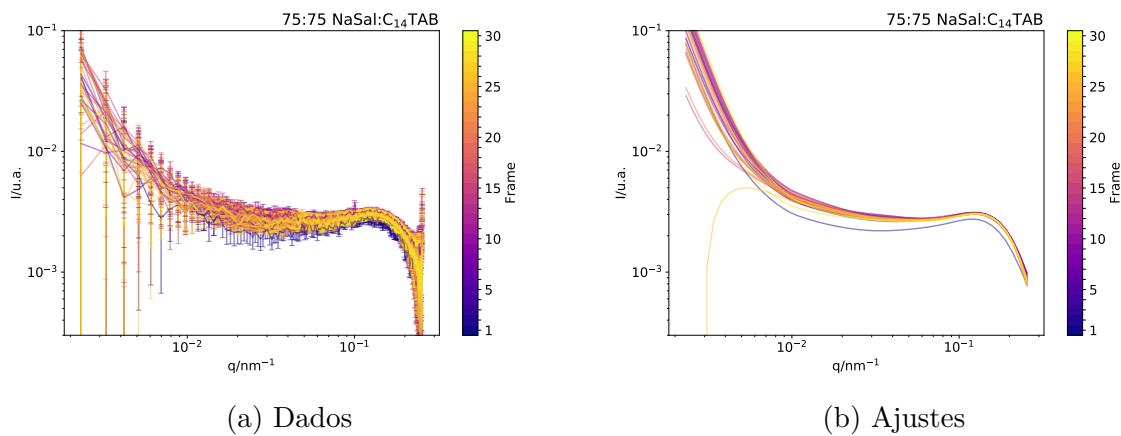


Figura 112 – Dados experimentais médios das curvas de SAXS nas aquisições numeradas de 1-30, numeradas do menor ao maior tempo de espera. As curvas foram obtidas pela mistura de 75 mmol.L⁻¹ de NaSal com 75 mmol.L⁻¹ de C₁₄TAB.

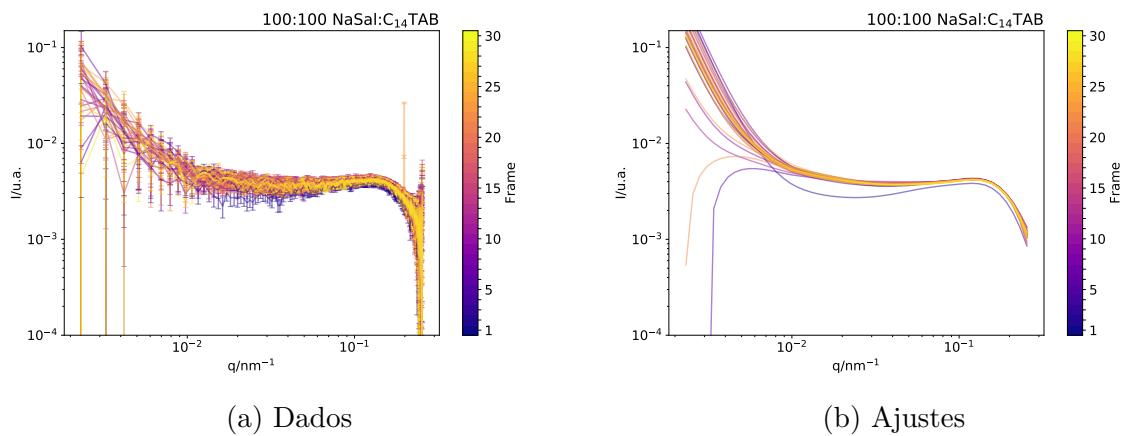


Figura 113 – Dados experimentais médios das curvas de SAXS nas aquisições numeradas de 1-30, numeradas do menor ao maior tempo de espera. As curvas foram obtidas pela mistura de 100 mmol.L⁻¹ de NaSal com 100 mmol.L⁻¹ de C₁₄TAB.

Todos os primeiros *frames* das curvas possuem um formato diferente dos demais, que é mais pronunciado à medida que a concentração aumenta. Isso mostra que em 35 ms, as micelas possuíam uma estrutura diferente do que em 65 ms, e adiante. Essas curvas são, todavia, bastante próximas em formato ao estado final da Figura 110, o que significa que o crescimento micelar está quase completo em 35 ms e se completa em 65 ms. Uma possível explicação para esse resultado é a alta concentração de micelas no meio. Isso acelera a cinética de colisão entre micelas e cossolutos. Além disso, a rede micelar pode se tornar tão densa que o meio se torna homogêneo para SAXS, e não é possível distinguir entre uma micela e outra.

Na maior parte das curvas, é possível observar que na região de baixo q , há um decaimento exponencial. O modelo utilizado não prevê esse comportamento, que teve de

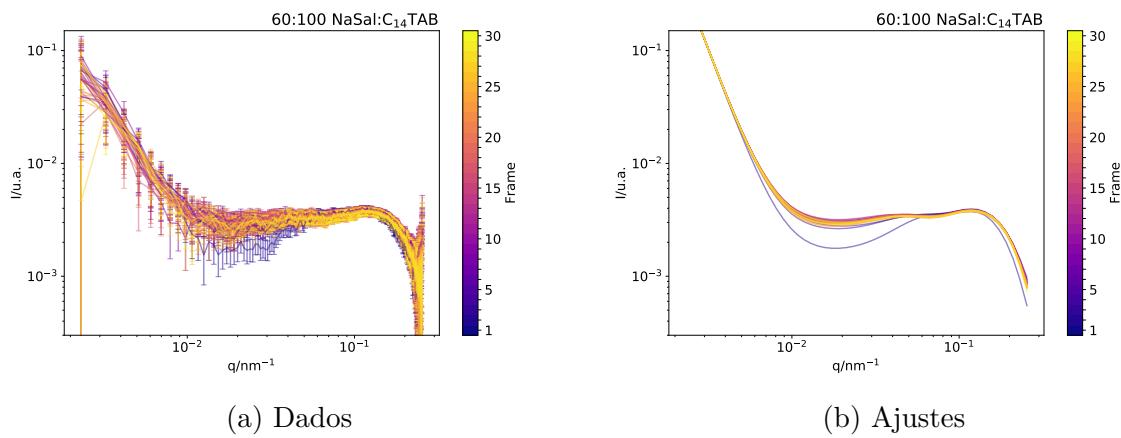


Figura 114 – Dados experimentais médios das curvas de SAXS nas aquisições numeradas de 1-30, numeradas do menor ao maior tempo de espera. As curvas foram obtidas pela mistura de 60 mmol.L⁻¹ de NaSal com 100 mmol.L⁻¹ de C₁₄TAB.

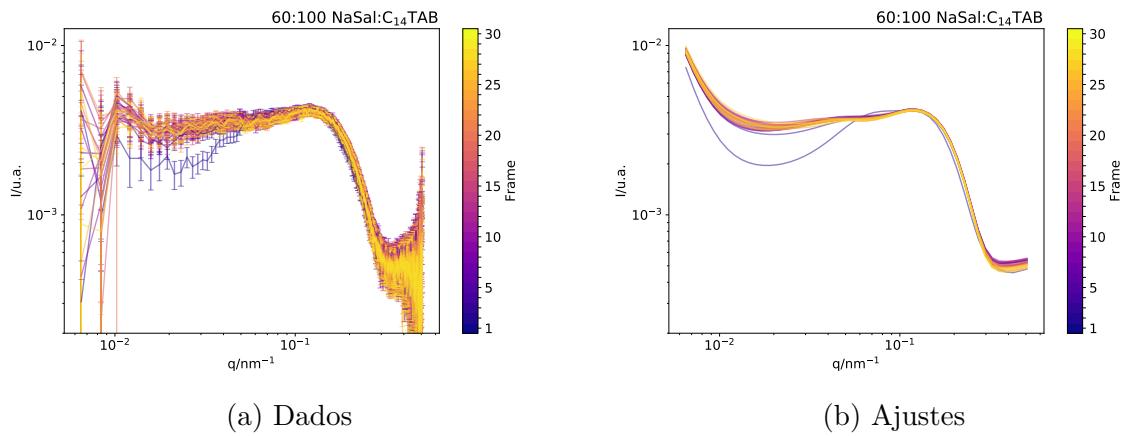


Figura 115 – Dados experimentais médios das curvas de SAXS nas aquisições numeradas de 1-30, numeradas do menor ao maior tempo de espera. As curvas foram obtidas pela mistura de 60 mmol.L⁻¹ de NaSal com 60 mmol.L⁻¹ de C₁₄TAB. Neste caso, a distância do detector é de 1,5m, abrangendo uma faixa de q diferente.

ser incluído externamente. O valor do expoente, em todos os ajustes, foi de 4, isto é, o decaimento segue q^{-4} . Se essa região for verdadeira, a validade do modelo utilizado para o tratamento se torna questionável. Porém, essa queda não foi observada na cela de *flow-through*, como mencionado anteriormente. Além disso, houveram ligeiras variações no valor do *background* entre cada amostra, devido à limpeza, apesar de que se garantiu que nenhum sinal significativo era observado. A Figura 116 mostra a minúscula diferença entre o *background*, medido com o capilar seco e vazio, e o capilar após a primeira limpeza com água. Essa pequena diferença pode gerar o sinal em baixo q com o decaimento observado devido à baixa intensidade nos sinais, devido ao curto tempo de integração, necessário para medidas cinéticas, e o baixo contraste entre as micelas e o solvente. Logo, a região em baixo q , provavelmente, não possui significado físico, e o decaimento exponencial utilizado

é somente um artifício matemático para auxiliar no ajuste das curvas.

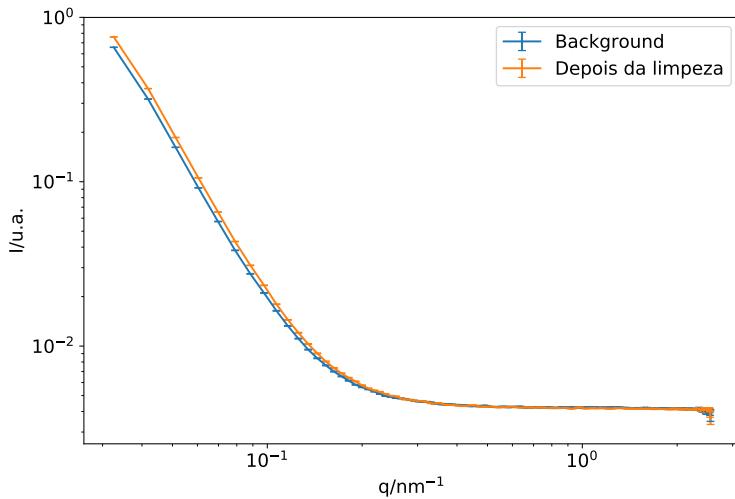


Figura 116 – Diferença entre o sinal de SAXS do *background* e após a limpeza com água.

Os resultados dos ajustes se encontram nas Figuras 117, 118 e 119. A Tabela 20 resume as mesmas informações. Parte dos parâmetros de ajuste não foram variados, para auxiliar na convergência. Por exemplo, o comprimento de Kuhn e de contorno foram fixados em 1000 nm e 5000 nm, respectivamente, pois a alteração de qualquer um não resultava numa alteração significativa das curvas. Isso significa que não foi possível observar a cinética de mudança do comprimento das micelas por essa técnica. As diferenças nos formatos das curvas se devem a outros parâmetros.

Os parâmetros obtidos da amostra 60:100 NaSal:C₁₄TAB nas duas distâncias de detector são, em alguns casos, diferentes. Isso ocorre nas medidas da espessura da super-

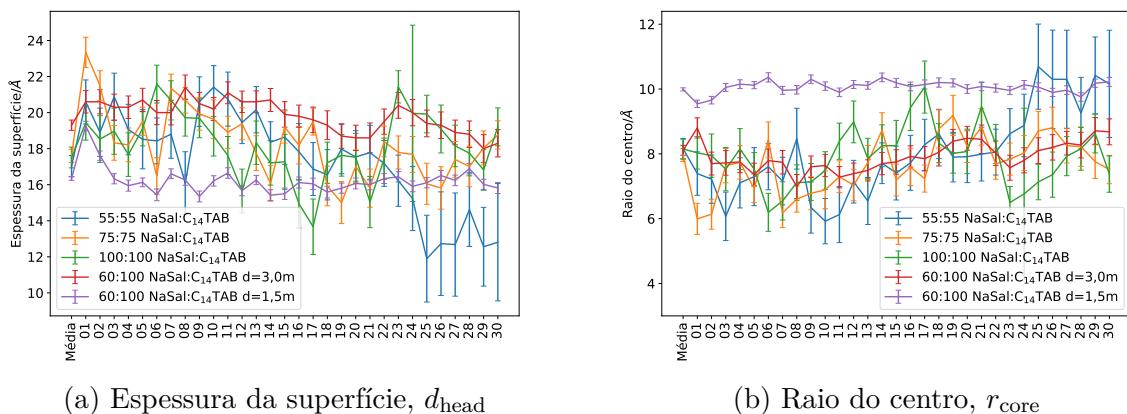


Figura 117 – Parâmetros d_{head} e r_{core} , ambos em Å, das cinco amostras medidas. Os números indicam o *frame*, e o tempo após a mistura pode ser checada na Tabela 19. “Média” significa o resultado do ajuste da média das curvas 2-30, que eram praticamente idênticas.

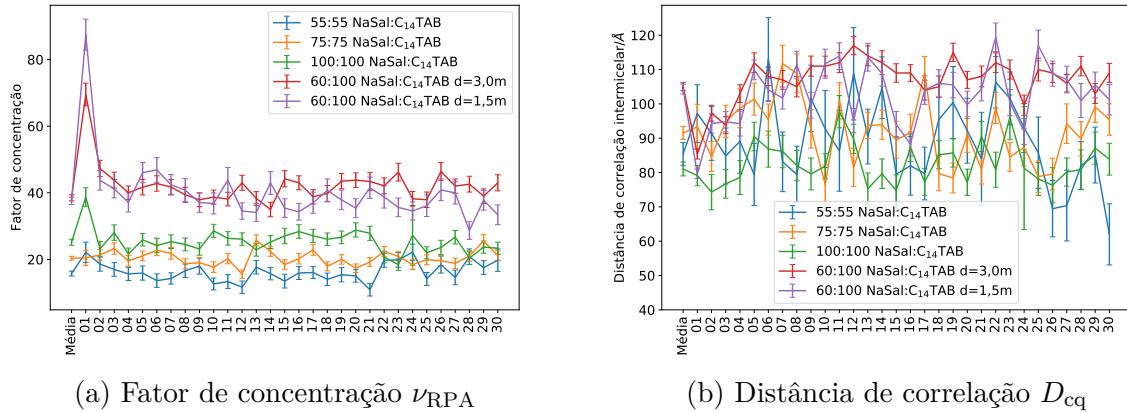


Figura 118 – Parâmetros ν_{RPA} e D_{cq} em Å, das cinco amostras medidas. Os números indicam o *frame*, e o tempo após a mistura pode ser checada na Tabela 19. “Média” significa o resultado do ajuste da média das curvas 2-30, que eram praticamente idênticas.

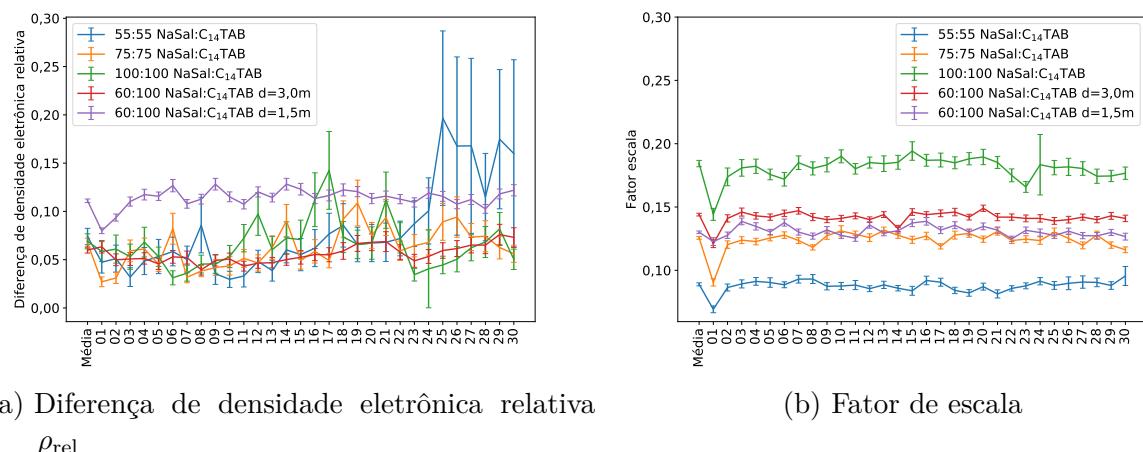


Figura 119 – Parâmetros ρ_{rel} e scale das cinco amostras medidas. Os números indicam o *frame*, e o tempo após a mistura pode ser checada na Tabela 19. “Média” significa o resultado do ajuste da média das curvas 2-30, que eram praticamente idênticas.

Tabela 20 – Parâmetros de ajuste das curvas de SAXS escolhidos para comparação. Como as curvas 2–30 são praticamente idênticas, foi realizada uma média delas, que depois foi ajustada ao modelo, resultando nos parâmetros aqui.

Composição	Posição	scale/10 ³	$d_{\text{head}}/\text{\AA}$	$r_{\text{core}}/\text{\AA}$	ρ_{rel}	$D_{CQ}\text{\AA}$	ν_{RPA}
55:55	Média	89 ± 1	17,0 ± 0,6	8,2 ± 0,3	74 ± 8	85 ± 3	15,8 ± 0,7
	Primeiro	69 ± 3	21 ± 1	7,4 ± 0,7	50 ± 10	97 ± 8	22,0 ± 3,0
75:75	Média	126 ± 1	17,6 ± 0,4	8,0 ± 0,2	67 ± 5	92 ± 2	20,4 ± 0,6
	Primeiro	90 ± 3	23,3 ± 0,8	6,0 ± 0,5	27 ± 5	93 ± 7	20,0 ± 2,0
100:100	Média	184 ± 3	17,5 ± 0,6	8,2 ± 0,3	69 ± 8	81 ± 2	25,2 ± 0,9
	Primeiro	144 ± 5	19 ± 1	8,0 ± 0,5	60 ± 10	79 ± 3	39,0 ± 3,0
60:100	Média	144 ± 1	19,3 ± 0,3	8,1 ± 0,2	60 ± 3	105 ± 1	38,5 ± 0,9
	Primeiro	121 ± 3	20,6 ± 0,6	8,8 ± 0,3	63 ± 6	85 ± 1	70,0 ± 3,0
60:100 1,5m	Média	130 ± 1	16,4 ± 0,1	9,99 ± 0,05	111 ± 2	104 ± 1	38,0 ± 1
	Primeiro	123 ± 3	19,3 ± 0,3	9,5 ± 0,1	80 ± 3	80 ± 1	87 ± 5

fície, raio do *core*, e na diferença de densidade eletrônica. O raio do *core* e da superfície são complementares, e aparecem na região de alto q , devido ao pequeno tamanho. Logo, as amostras com $d=1,5$ m, que possuem melhor definição na região de alto q , também possuem barras de erro menores, em ambos r_{core} e d_{head} . Além disso, os valores de r_{core} são maiores para $d=1,5$ m, mas d_{head} são complementarmente menores. De qualquer maneira, ambas as distâncias são bastante semelhantes em todas as amostras. Interessantemente, o valor médio da primeira medida é consistentemente diferente das outras, resultado do crescimento das micelas entre o primeiro e os próximos *frames*.

O comprimento da cadeia de surfactante pode ser estimado pela equação de Tanford (Equação 20.2). Com isso, o raio de seção transversal de micelas gigantes com C₁₄TAB ($n = 14$) é de aproximadamente 2 nm, ou 20 Å. Considerando a presença do grupo trimetilamônio, carregado, e da molécula de salicilato, que pode se posicionar na paliçada micelar próximo à superfície ou mais no interior, os tamanhos calculados para d_{head} e r_{core} são factíveis, com um raio total de 30 Å (3 nm).

A diferença entre o primeiro e os últimos *frames* também foi observada no fator de concentração e na distância de correlação. Quanto maior a concentração, maior foi o efeito, e foi máximo no caso onde a composição é 60:100. A diferença entre o primeiro e os últimos frames do fator de concentração pode se dever, ao crescimento das micelas. Antes do crescimento estar finalizado, não há uma rede micelar tão densa, então o fator de concentração é diferente. A distância de correlação, pelo outro lado, mostra que antes do crescimento, a carga superficial micelar era menor, devido à menor distância, e depois se estabilizou. Essas propriedades foram as mais importantes para a diferenciação entre o primeiro *frame* e os demais.

Por último, vemos que a maior parte das amostras possui o parâmetro ρ_{rel} próximos, com o caso 60:100 1,5 m sendo o mais discrepante. Há uma diferença entre o primeiro e os últimos *frames* possivelmente porque, como a incorporação de salicilato não terminou,

a diferença de densidade eletrônica da superfície micelar e do interior é diferente. Isso se refletiu no fator de escala, também. Esse parâmetro, porém, não possui muito significado físico, dado que a intensidade do sinal medido não é absoluta.

21.3 Conclusão parcial

Foi possível observar que há uma diferença entre as curvas de SAXS obtidas após 35 ms da mistura, e as demais, o que significa que o crescimento micelar foi muito rápido, possivelmente devido à alta concentração do sistema. Essas diferenças foram quantificadas através de ajustes das curvas, das quais foram extraídos parâmetros estruturais das micelas. Infelizmente, observou-se mudanças nos raios da seção transversal das micelas, e não nos comprimentos de Kuhn e de contorno, então não foi possível estimar esses tamanhos.

Para obter resultados de cinética mais adequados, algumas mudanças experimentais podem ser feitas. Na Parte III, observou-se que a sacarose não afetou a estrutura das micelas. Logo, poderia utilizar-se uma solução de sacarose para aumentar a viscosidade da solução e diminuir a cinética de crescimento. Porém, não se pode aumentar muito a viscosidade, pois há o perigo de estourar o capilar do porta-amostra durante a injeção.

Além disso, a presença de sacarose pode melhorar o contraste, apesar da diferença dos índices de refração entre micela e solvente diminuir. Isso se deve ao fato de que SAXS é dependente da densidade eletrônica total, não somente a densidade eletrônica proporcional ao índice de refração. Além disso, observou-se que C₁₄TAB possui um contraste negativo com a água, isto é, espalha menos que o solvente. A presença do 3,4-diclorobenzoato aumentou a densidade eletrônica nas micelas, mas isso resultou numa diminuição do contraste total. Sacarose aumentaria a densidade eletrônica do solvente, mantendo a densidade da micela fixa, logo, aumentaria-se o sinal de espalhamento.

Seria possível também utilizar um sistema diferente, que também forma micelas gigantes e que possua, intrinsecamente, maior contraste. Esse foi o caso dos sistemas utilizados na literatura.(149, 148, 150). Isso permitiria que a concentração das espécies seja menor, diminuindo a velocidade da reação. Além disso, caso o sistema tenha contraste o suficiente, seria possível aliar estudos de calorimetria de titulação isotérmica com SAXS resolvido no tempo e o modelo desenvolvido aqui, para correlacionar o crescimento micelar com as várias regiões do entalpograma. Isso permitiria observar, por exemplo, se o crescimento das micelas na região do mínimo do ITC é mais lento do que, por exemplo, numa região com mais surfactante, onde o comprimento micelar final é menor.

22 Fluorescência resolvida no tempo

22.1 Estudos preliminares

Primeiramente foram analisadas as curvas de emissão e absorção da molécula de salicilato livre em água e incorporada em micelas. Foram preparadas soluções $1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de NaSal, com concentrações de C₁₄TAB de 0 a $4,5 \text{ mmol.L}^{-1}$. As curvas de emissão e absorção de salicilato estão na Figura 120. O comprimento de onda de excitação utilizado foi distante do máximo de absorção, devido à alta fluorescência. Isso não influencia no espectro de emissão, devido à lei de Kasha, pois as moléculas excitadas relaxam até o estado vibracional fundamental do primeiro nível eletrônico excitado, para depois fluorescer. As fendas no equipamento foram ajustadas de modo a maximizar a relação sinal/ruído mas ainda assim permitir medir todas as amostras.

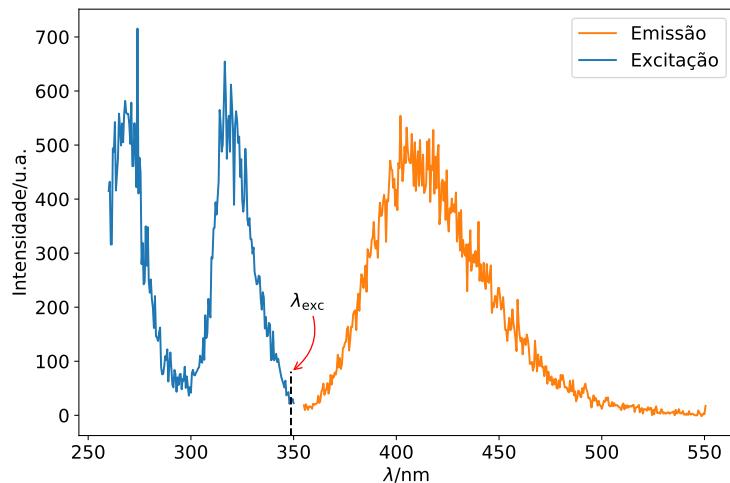


Figura 120 – Curvas de emissão e excitação de NaSal. O comprimento de onda de excitação foi de 348 nm.

Pode-se observar que há dois máximos de absorção, em 260 e 325 nm, e um máximo de emissão. Com o aumento da concentração de C₁₄TAB, a intensidade do sinal de emissão também aumentou. Porém, como os sinais eram bastante ruidosos, ajustou-se uma função aos sinais, descrita na Equação 22.1, para facilitar a visualização. Essa equação foi escolhida somente por se ajustar bem ao formato da curva. Poderia ter sido realizado um alisamento de Savitzky-Golay, porém o resultado seria mais ruidoso. As curvas ajustadas

estão na Figura 121.

$$y = y_0 + Ae^{-ez-z+1} \quad (22.1a)$$

$$z = (x - xc) / w \quad (22.1b)$$

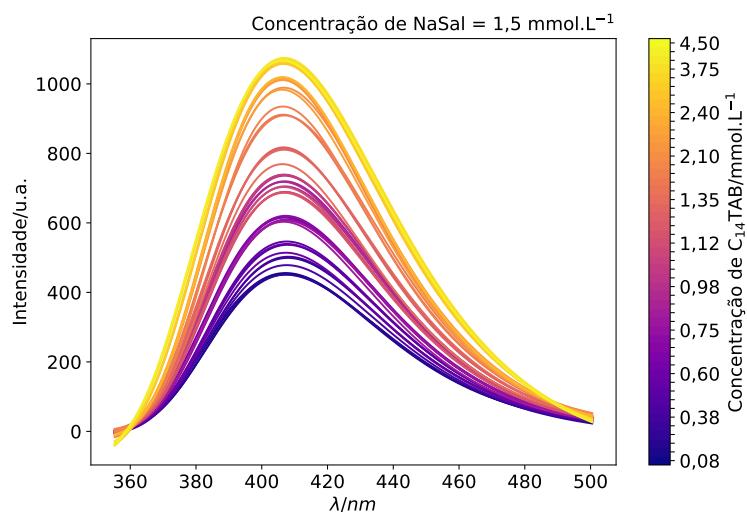


Figura 121 – Emissão de fluorescência de soluções de NaSal com C₁₄TAB em concentrações crescentes.

Os máximos de todos os espectros de emissão foi em 411 nm, e por essa razão, esse comprimento de onda foi utilizado em todos os experimentos posteriores. O aumento de fluorescência da molécula de salicilato se deve à mudança do ambiente, quando se dirige à paliçada micelar. Isso aumenta o rendimento quântico do processo de fluorescência porque há uma menor proporção das moléculas excitadas que perde a sua energia por processos não radiativos, como colisão com moléculas de água.

Portanto, a intensidade de fluorescência é dependente da inserção de salicilato nas micelas. Os processos de formação de micelas gigantes, observados por calorimetria, também ocorrem mediante a inserção de salicilato, logo os dois processos podem ser relacionados. A Figura 122 relaciona experimentos de ITC com a fluorescência em 411 nm.

Na literatura, há um estudo que correlaciona o entalpograma com a viscosidade da solução, que se altera devido ao crescimento de micelas gigantes.(52) Esses valores de viscosidade foram extraídos para realizar mais comparações. A Figura 123 mostra as três propriedades em função da concentração de C₁₄TAB.

Como todas as propriedades são dependentes da inserção de Sal⁻ nas micelas, foi estudado se há uma correlação mais direta entre elas. A fluorescência é dependente da

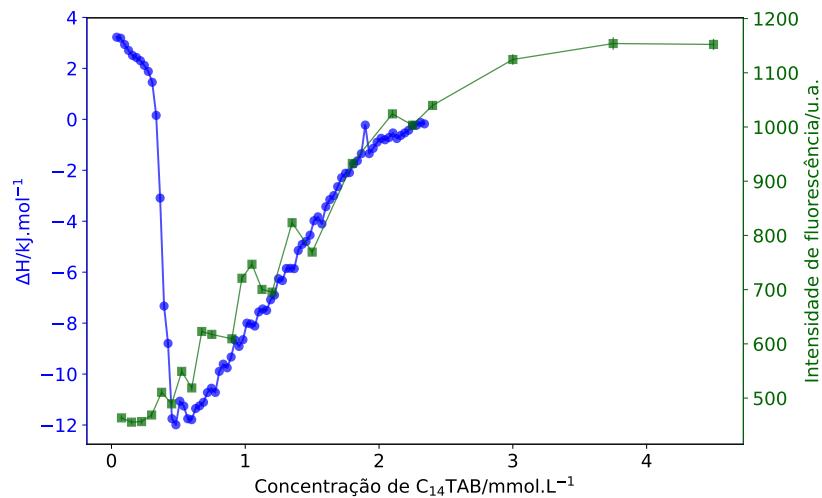


Figura 122 – Titulação de $C_{14}\text{TAB}$ 14 mmol.L⁻¹ em NaSal 1,5 mmol.L⁻¹, comparado com o máximo de emissão, obtidos pela Figura 121.

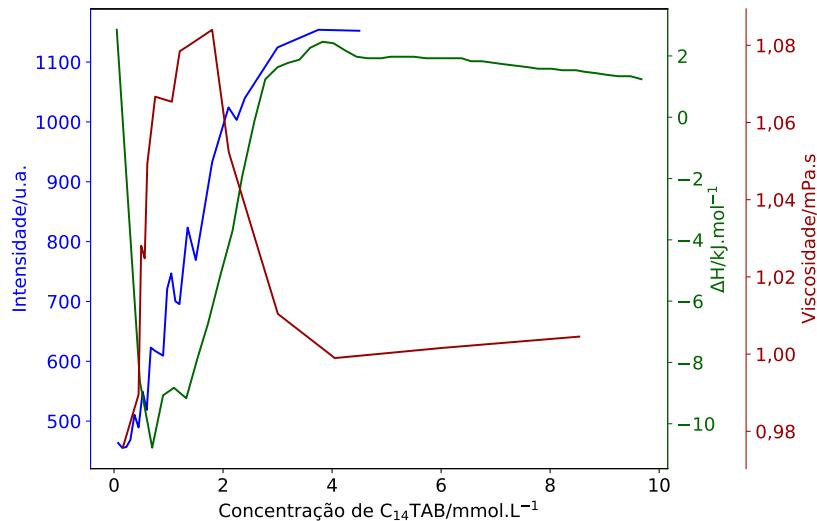


Figura 123 – Viscosidade, em mPa s, de (52), intensidade de fluorescência e entalpia de mistura de amostras (de (52)) com 1,5 mmol.L⁻¹ de NaSal e concentrações crescentes de $C_{14}\text{TAB}$. Por clareza, os pontos experimentais foram omitidos e estão ligados por linhas.

quantidade total de Sal^- inserida. Já as entalpias de mistura individuais são dependentes da quantidade de Sal^- incorporados às micelas em cada etapa. A viscosidade é uma propriedade dependente da concentração de NaSal e de surfactante. Para uma determinada concentração de NaSal, há um máximo de viscosidade que pode ser conferida ao sistema, e que se esgota se muito surfactante é adicionado. O total, a somatória, de viscosidade conferida ao sistema é então, de certa maneira, análoga ao calor de mistura. Assim, a integração do entalpograma seria proporcional à incorporação de Sal^- , e a integração da viscosidade seria proporcional à quantidade total de viscosidade “consumida” por $C_{14}\text{TAB}$.

A Figura 124 mostra a correlação entre viscosidade e calorimetria integradas, e normalizadas pelo valor máximo, e a intensidade de fluorescência.

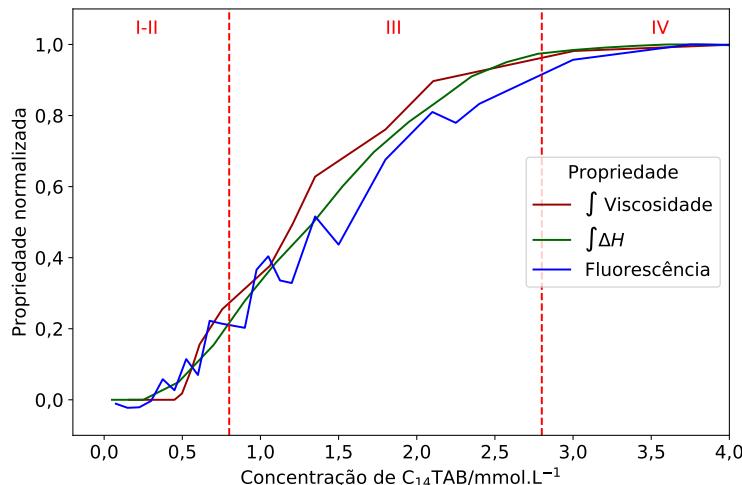


Figura 124 – Correlações entre viscosidade integrada, entalpia integrada e intensidade de fluorescência, todas normalizadas. Por clareza, apenas as linhas conectando os pontos experimentais estão indicados.

É possível ver então que, de fato, as três propriedades estão correlacionadas, e é possível relacionar uma determinada intensidade de fluorescência com a quantidade de salicilato incorporado, a viscosidade e a calorimetria.

22.2 Cinética medida por fluorescência

Foram realizados estudos de cinética misturando-se duas soluções, de forma que sua mistura resulte numa solução com micelas gigantes. Uma maneira de se fazer isso é misturando uma solução de NaSal $1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ e outra contendo tanto NaSal $1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ quanto $C_{14}\text{TAB } 1,7 \text{ mmol.L}^{-1}$. Essa concentração de $C_{14}\text{TAB}$ está longe da região do mínimo, com baixa viscosidade. Quando misturadas, a concentração de $C_{14}\text{TAB}$ será diminuída pela metade, atingindo a concentração de $0,85 \text{ mmol.L}^{-1}$, próximo ao mínimo. Logo, observaria-se o crescimento das micelas, através de uma queda de concentração, em paralelo a experimentos de saltos de temperatura ou pressão.(138) A Figura 125 ilustra a mistura que irá ocorrer, e sua relação com o entalpograma e a fluorescência.

Com as amostras prontas, montou-se o aparato descrito na seção experimental (Subseção 14.2.2), e foram injetadas as soluções. Em parte dos experimentos, a cela de medida foi lavada com água até que todo sinal de fluorescência do salicilato desaparecesse. Na outra parte, a cela não foi limpa, de modo a observar se havia diferença no sinal de fluorescência imediatamente após a injeção, e após alguns minutos.

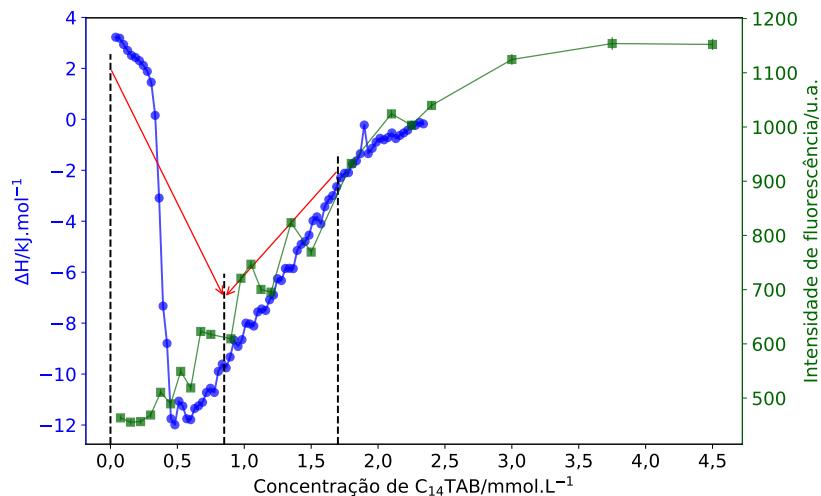


Figura 125 – Entalpograma e fluorescência de NaSal. As setas começam da composição que estará presente em cada seringa, antes da injeção no *stopped-flow*, e indicam qual é o estado final após a injeção. A concentração de NaSal é de 1,5 mmol.L⁻¹ em ambas as soluções.

Como resultado de cada análise, um mapa de cor é obtido, contendo os espectros medidos em y, o tempo em x, e as cores correspondendo à intensidade do sinal. Um mapa de cor padrão se encontra na Figura 126. Mesmo sem detectar qualquer luz, o detector possui um sinal base constante em torno de 650, que não foi subtraído pois não influenciava nos ajustes de decaimento.

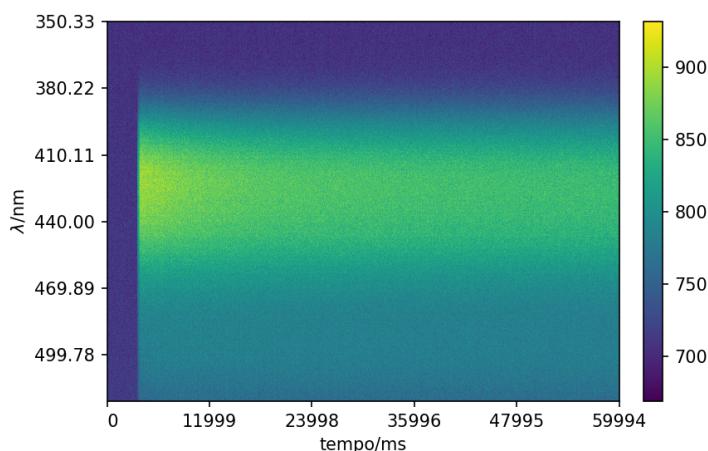


Figura 126 – Mapa de cor obtido após um experimento de cinética, mostrando a intensidade de fluorescência em função do tempo e do comprimento de onda. É possível observar a banda de fluorescência, com máximo em 411 nm, vista na Figura 120, e como a intensidade diminui gradativamente com o tempo

Desse mapa, foi retirada a variação da intensidade em 411 nm, o máximo do sinal, em função do tempo. Cada sinal é extremamente ruidoso, devido ao baixo tempo de

integração de 6 ms. A Figura 127 mostra essa seção do mapa de cor, evidenciando o ponto de injeção, onde a intensidade de fluorescência aumenta.

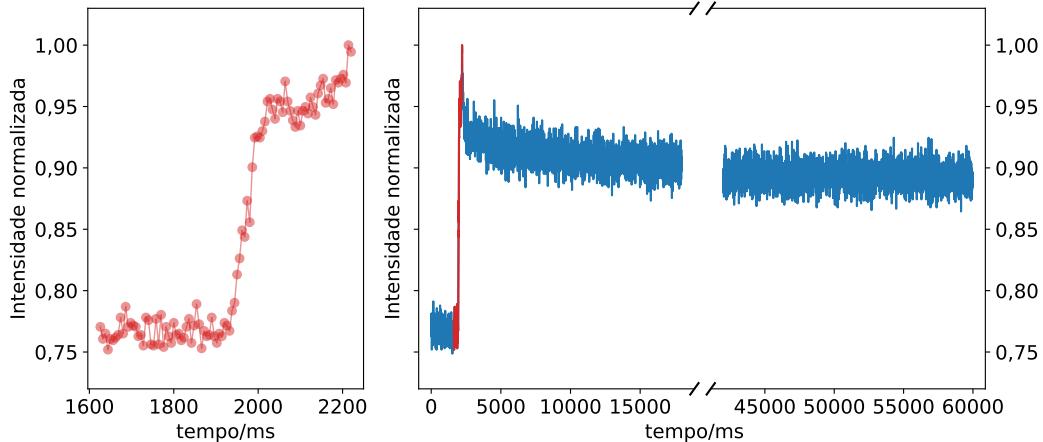


Figura 127 – Seção em 411 nm do mapa de cor da Figura 126. Em vermelho, à esquerda, está a região onde ocorre a injeção. À direita, o perfil de fluorescência contém a região pré-injeção, a região de injeção, em vermelho, e a região de pós-injeção, que decai gradativamente em função do tempo.

Cada curva possui três regiões distintas. A primeira, antes da injeção, corresponde ao sinal de fluorescência do porta-amostra. Quando é feita a injeção, a intensidade de fluorescência aumenta abruptamente, devido à introdução de C₁₄TAB e NaSal ao porta-amostra. A terceira região começa após o pico de intensidade, onde há, aparentemente, um decaimento gradual e bastante lento de fluorescência.

A região de inflexão foi analisada para obter-se o tempo de mistura das soluções. Possivelmente esse tempo de mistura esteja relacionado ao crescimento micelar, pois ambos ocorrem em escalas de tempo próximas às observadas por SAXS. Além disso, a região após o máximo, onde ocorre o decaimento, também foi analisada, de modo a determinar se esse decaimento se deve à lenta transição das micelas de uma seringa para o estado final, próximo ao máximo de viscosidade.

Cada curva foi alisada pelo método de Savitzky-Golay de segundo grau, utilizando uma janela variável para cada região da curva. Para a região de inflexão, foi utilizada uma janela pequena, com aproximadamente a metade do número de pontos da região de inflexão. Para a região de decaimento, foi utilizada uma janela de 201 pontos, muito maior, para aumentar a intensidade de alisamento. A Figura 128 mostra como a utilização de Savitzky-Golay é essencial para a análise das curvas.

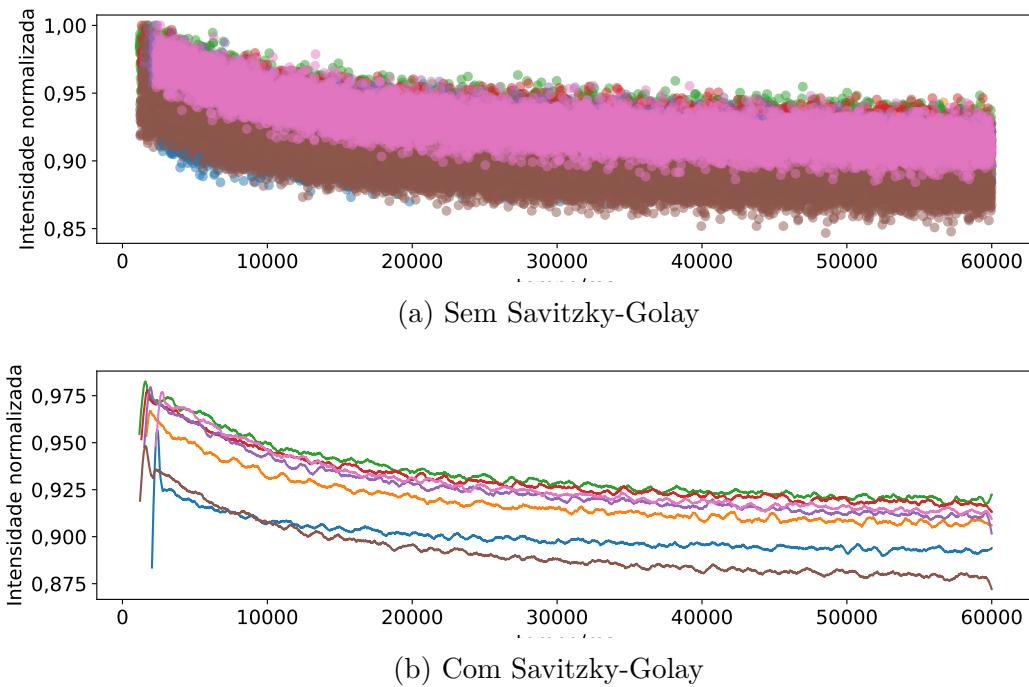


Figura 128 – Intensidades de fluorescência após a injeção de $C_{14}\text{TAB}$ 1,7 mmol.L⁻¹ com NaSal 1,5 mmol.L⁻¹ em NaSal 1,5 mmol.L⁻¹, sem alisamento (Figura 128a) e com alisamento (Figura 128b) de segundo grau e janela de 201 pontos.

Como comparativo, foram analisadas injeções de NaSal 3,0 mmol.L⁻¹ em água, e com soluções 4% e 10% de sacarose (em ambas as seringas), para simular a viscosidade das micelas. Assim, observar-se-ia se há decaimento de fluorescência, e se há diferenças na região de inflexão. Essas análises serão denominadas, de forma geral, como o branco do experimento. Além disso, foram analisadas as misturas de $C_{14}\text{TAB}$ 1,7 mmol.L⁻¹ e NaSal 1,5 mmol.L⁻¹ em água, ao invés de NaSal, para observar se a intensidade de fluorescência basal interfere nos parâmetros medidos.

A Figura 129 mostra cinco curvas de decaimento descriptivas das cinco diferentes combinações utilizadas na mistura.

Os tempos de aumento de fluorescência foram medidos manualmente, contando-se o número de pontos da linha base até o máximo de fluorescência. Já a região de decaimento após o alisamento foi analisada pelo ajuste de várias equações de decaimento, até observar-se, pelo valor de R^2 e os erros dos parâmetros, que o melhor modelo é o de decaimento exponencial simples (Equação 14.1). A Tabela 21 mostra o valor médio do coeficiente de determinação para os ajustes exponenciais, o valor médio da constante de decaimento e o valor médio do tempo de injeção.

Observa-se que há uma diferença significativa tanto no coeficiente de determinação quanto na constante de decaimento entre as injeções com e sem $C_{14}\text{TAB}$. Os valores menores de R^2 e os erros maiores se devem à menor taxa de decaimento, isto é, a curva

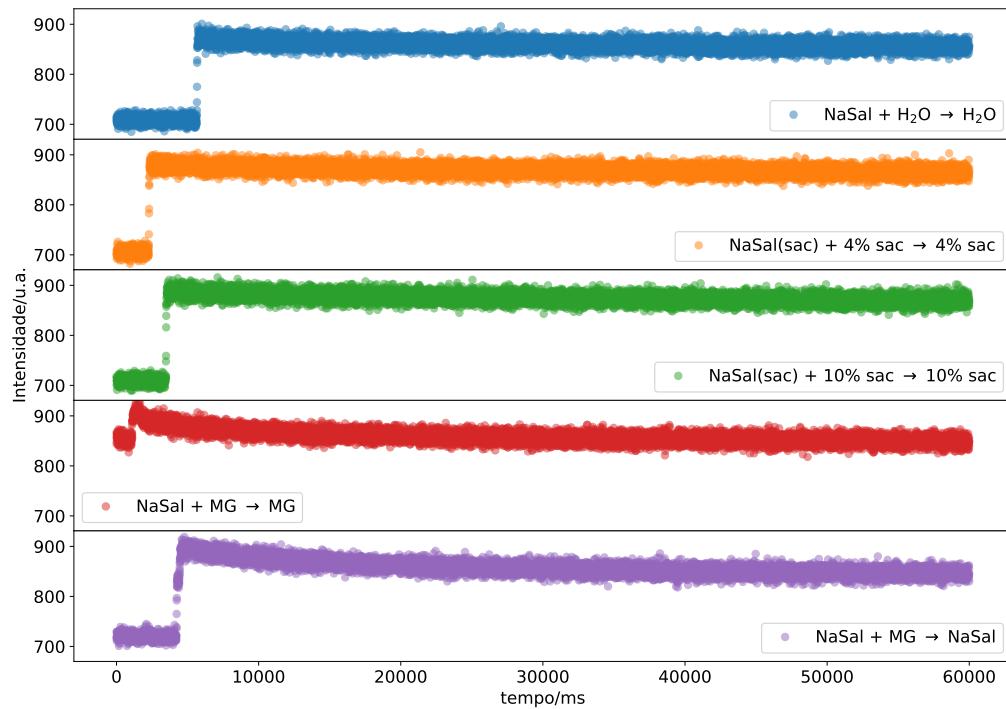


Figura 129 – Perfis de fluorescência em 411 nm para cinco diferentes experimentos realizados de forma a testar se há diferença entre os perfis de mistura na presença de C₁₄TAB.

Tabela 21 – Parâmetros médios dos ajustes exponenciais, e da contagem da região de inflexão, para várias diferentes misturas. MG significa solução de C₁₄TAB 1,7 mmol.L⁻¹ e NaSal 1,5 mmol.L⁻¹. As misturas com MG ocorreram com NaSal 1,5 mmol.L⁻¹, e com os solventes, iguais em ambas as seringas, ocorreram com NaSal 3,0 mmol.L⁻¹.

Mistura	replicatas	R ²	t ₁ /ms	t _{inj} /ms
NaSal + H ₂ O → H ₂ O	8	0.934	23100 ± 234	60 ± 24
NaSal _{sac} → Sacarose 4%	7	0.946	25600 ± 240	64 ± 9
NaSal _{sac} → Sacarose 10%	5	0.956	26100 ± 228	44 ± 14
MG + NaSal → NaSal	10	0.987	14540 ± 48	64 ± 9
MG + NaSal → H ₂ O	6	0.987	14190 ± 41	62 ± 34

é mais próxima a uma reta horizontal. Porém, não se observa uma diferença entre os tempos de injeção. Isso indica que o crescimento micelar ocorre após a injeção, e prossegue bastante lentamente.

A hipótese de que o fenômeno que concede o decaimento exponencial é o crescimento micelar foi testado de uma maneira bastante simples. Um papel foi colocado na

frente da fonte de luz. Caso o decaimento seja devido ao crescimento micelar, este deve prosseguir sem a incidência de radiação, e então, quando a luz for reincidida, a intensidade de fluorescência deve ser menor. Caso contrário, é possível que a incidência de luz esteja resultando em alguma modificação no sistema. A Figura 130 mostra a curva resultante, e a junção das duas regiões pré- e pós-bloqueio.

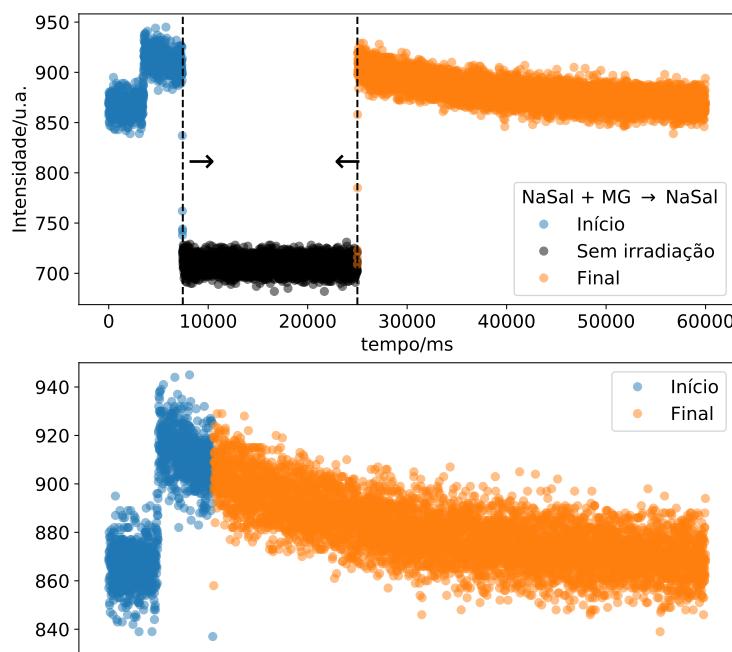


Figura 130 – Intensidade de fluorescência em função do tempo. Durante o experimento, foi colocada uma folha de papel entre a fonte de luz e o porta-amostra, que foi retirada pouco tempo depois. As duas seções da curva foram juntadas, mostrando que o decaimento não ocorre sem a irradiação.

Observa-se claramente que o decaimento recomeça assim que a luz começa a reincidir na amostra. Isso coloca em dúvida as conclusões observadas anteriormente. Possivelmente, o decaimento se deve a algum fenômeno fotoquímico ou fotofísico desconhecido.

Como o decaimento aparenta ocorrer em tempos muito longos, foi utilizado outro equipamento para comparar os resultados, utilizando tempos de integração de 1s, mas com uma incidência de radiação muito menos intensa. A Figura 131 mostra as curvas observadas para todas as misturas utilizadas na Tabela 21.

Claramente não é observado nenhum decaimento. Essa informação, contraditória com os experimentos anteriores, indica que não foi observado, em nenhuma instância até agora, o crescimento micelar, somente processos relacionados ao processo de análise. Ou o crescimento micelar ocorreu em muito pouco tempo, como nos experimentos de SAXS, ou

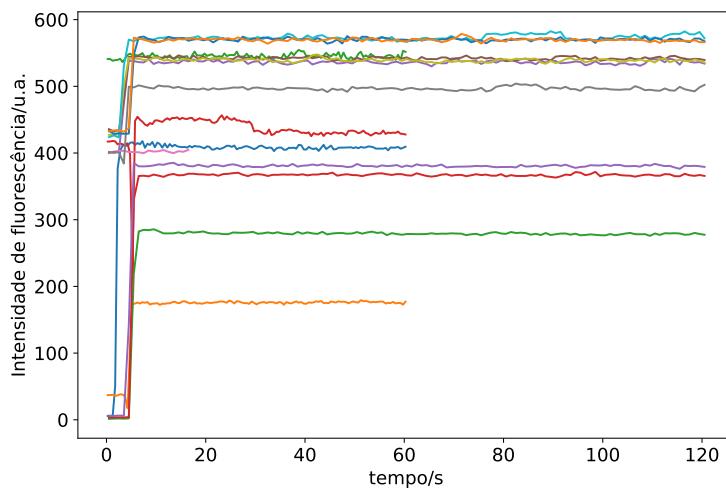


Figura 131 – Evolução da fluorescência em função do tempo em outro equipamento, com tempos de integração de 1s, para as diferentes injeções indicadas na Tabela 21. Não há diferença no decaimento das curvas.

a incidência de luz auxilia nesse processo, ou o crescimento micelar não pode ser observado por fluorescência.

22.3 Conclusão parcial

Observou-se que a fluorescência de Sal^- aumentava com o aumento da concentração de C_{14}TAB . Isso foi atribuído à uma menor quantidade de Sal^- em solução, e o ponto onde a fluorescência começa a subir é o mesmo ponto onde começa o crescimento micelar. Foi possível correlacionar isso a outras propriedades, a viscosidade e os resultados calorimétricos.

Porém, resultados contraditórios mostram que a determinação de cinética de crescimento micelar, através da fluorescência e stopped-flow, é experimentalmente difícil. Assim, estudos posteriores, com técnicas experimentais mais refinadas, serão necessários para determinar, com total certeza, se o crescimento micelar pode ser diretamente observado por fluorescência.

23 Conclusões sobre a cinética de crescimento

Estudos de cinética de crescimento foram realizados tanto por SAXS resolvido no tempo quanto por fluorescência junto de um aparato de stopped-flow.

Nos experimentos com SAXS, não foi possível observar o processo completo de crescimento micelar. Ou o processo termina por volta de 60 ms após a mistura, ou a concentração é tão alta que a técnica de SAXS, na faixa de q utilizada, não é capaz de diferenciar faixas de tamanho maiores. Para essas análises, utilizou-se o ajuste de um modelo altamente complexo, descrito detalhadamente nos Apêndice A e Apêndice B. Esse modelo poderá ser utilizado posteriormente pelo grupo, e por outros, para a análise de objetos alongados *core-shell* como micelas gigantes.

Nos experimentos de fluorescência, observaram-se alterações no decaimento de intensidade de fluorescência entre experimentos onde ocorre o crescimento micelar, e quando ocorre somente a diluição de NaSal. Porém, esses resultados foram invalidados por experimentos posteriores, que influenciaram a incidência de radiação no porta-amostra, levantando a hipótese de que a fonte utilizada está interferindo nos processos medidos. Para determinar isso, será necessário realizar experimentos mais refinados, com controle eletrônico de injeção com alta resolução temporal, controle de parada de amostra no porta-amostra (*dead-stop*), sistemas de aquisição menos ruidosos e um método de excitação mais seletivo ao comprimento de onda desejado.

24 Conclusões finais

Os resultados reológicos mostraram que foi necessário considerar parâmetros além do índice de refração n , inicialmente proposto, para explicar os fenômenos observados. A constante de Hamaker A possui, além de n , uma contribuição da constante dielétrica ϵ , parâmetro que também está relacionado com a capacidade de solvatação de cargas. Esse parâmetro foi necessário para entender como a ureia afeta os resultados reológicos e calorimétricos, pois esse é o único aditivo que aumenta esse parâmetro, o que pode ter levado à dessorção de íons salicilato e contraíons da superfície micelar.

Apesar disso, somente esses dois parâmetros não foram suficientes para explicar as variações observadas. Glicerina 60% e sacarose 50% possuem praticamente os mesmos valores de ambos, mas perfis de viscosidade e de calorimetria totalmente diferentes. Foi proposto um terceiro, o parâmetro de Gordon G , relacionado com a estruturação do solvente. Esse parâmetro, apesar de não oferecer a melhor descrição da energia coesiva, já foi utilizado na literatura para explicar fenômenos em outros sistemas de autoassociação. Foi visto que havia uma boa correlação entre o efeito dos aditivos estudados e seus respectivos parâmetros de Gordon. Por exemplo, a sacarose não afetou o valor de G , e tanto o perfil reológico quanto calorimétrico não foram afetados. Já o 1,3-BD possui a maior queda de G , e os efeitos mais fortes na viscosidade, apesar de que a calorimetria foi pouco afetada.

Essa divergência entre o comportamento reológico e calorimétrico sugere que é necessário considerar também fatores adicionais, relacionados à estrutura dos aditivos, como sua capacidade de interagir com a superfície ou o interior da micela. Esses efeitos de superfície dificultaram a explicação completa dos perfis de calorimetria de formação de micelas gigantes, principalmente as variações de $\Delta H_{\text{WLM}}^\circ$. Porém, os três parâmetros empregados foram suficientes para explicar a maior parte das variações em CMC e $\Delta H_{\text{mic}}^\circ$. Essas correlações mostram também que dois fenômenos díspares, como a reologia de micelas gigantes no regime semidiluído, e a formação de micelas em concentrações muito diluídas estão relacionados, e são afetados pelas características do solvente de maneiras similares, mas não idênticas.

Logo, a hipótese inicial está incompleta, e é necessário considerar alterações não só na constante de Hamaker, como o efeito da estruturação do solvente e a interação dos aditivos com a superfície micelar, duas características relacionadas com a estrutura de cada aditivo. Essa abordagem diferenciada e resultado inédito garantiram a publicação desse estudo numa revista de qualidade da área.

Em etapas futuras, esse estudo poderá ser expandido utilizando-se mais aditivos. Por exemplo, poderia ser proposta uma série de álcoois, similares aos estudados, com do-

mínios polares de tamanhos diferentes. Como todos são líquidos, a energia coesiva poderia ser estimada pela entalpia de vaporização, e seu efeito comparado com o parâmetro de Gordon. Poderiam ser estudados aditivos que aumentam ε , como aminas secundárias, e comparar seu efeito com a ureia. Como sistema de comparação, poderiam ser utilizados surfactantes que formam lamelas, pois essas estruturas são afetadas mais fortemente por variações na constante de Hamaker do que micelas gigantes, assim separando os efeitos desse fenômeno dos efeitos do solvente. Além disso, poderiam ser propostos parâmetros numéricos adicionais, por exemplo, relacionados à interação dos aditivos com a superfície micelar. Estudos de simulação poderiam fornecer detalhes adicionais sobre como a estrutura do solvente afeta as micelas gigantes.

Notou-se também que a ureia levou à formação de estruturas lamelares em altas concentrações. As técnicas utilizadas, apesar de não apresentar definitivamente como é a estrutura dessas lamelas e qual é o papel da ureia, possibilitam a expansão em outras áreas. Por exemplo, poderia ser utilizada Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para estudar a localização da ureia nos agregados, e Microscopia de Transmissão Eletrônica em temperaturas criogênicas (Cryo-TEM) para determinar os tamanhos dos domínios formados.

Seguindo o tema de correlacionar propriedades diferentes, foi possível mostrar que a calorimetria, viscosidade e intensidade de fluorescência de salicilato possuem correlações entre si, então as alterações em uma das propriedades levam à mudanças nas outras propriedades também. Com isso em mente, esperava-se que o decaimento na intensidade de fluorescência estaria relacionado ao aumento da viscosidade, logo, ao crescimento das micelas. Porém, o decaimento presente nesse experimento não foi comprovadamente ligado ao crescimento micelar, podendo ter origem na fonte de luz utilizada. Esses resultados abrem caminho para estudos futuros, onde poderão ser utilizadas fontes de luz mais específicas, menos intensas, para medir o espalhamento, e estudos com uma montagem experimental mais sofisticada e precisa.

Por último, através de SAXS resolvido no tempo observou-se que a cinética de crescimento das micelas ocorria na faixa de tempo entre 35 e 65 ms. O maior desafio desse experimento foi justamente a escolha de um sistema com bom contraste. Com isso em mente, seria possível continuar essa área de pesquisa utilizando uma combinação de surfactante e cossoluto fluorescente com um contraste muito melhor. O cossoluto poderia ser escolhido com base em estudos na literatura onde se observa as características em comum dos aditivos que formam micelas gigantes. Dessa maneira, seria possível aliar os estudos de ITC, de fluorescência e de SAXS resolvido no tempo para determinar a cinética de crescimento de micelas.

Referências Bibliográficas

- 1 HOLMBERG, K. et al. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2002. 0-471 p. ISSN 0883-7554. ISBN 0471498831, 0470856424. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/0470856424>>. 38, 39, 40, 41
- 2 EVANS, D. F.; WENNERSTRÖM, H. *The colloidal domain: Where physics, chemistry, biology, and technology meet*. 2. ed. Wiley-VCH, 1999. ISSN 0935-9648. ISBN 1521-4095. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/adma.19960080318>>. 38
- 3 GIBBS, F. The history of the manufacture of soap. *Annals of Science*, Informa UK Limited, v. 4, n. 2, p. 169–190, abr. 1939. ISSN 0003-3790, 1464-505X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00033793900201191>>. 39
- 4 LEVEY, M. The early history of detergent substances: A chapter in Babylonian chemistry. *Journal of Chemical Education*, American Chemical Society (ACS), v. 31, n. 10, p. 521, out. 1954. ISSN 0021-9584, 1938-1328. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ed031p521>>. 39
- 5 WENNERSTRÖM, H. Micelles. physical chemistry of surfactant association. *Physics Reports*, Elsevier BV, v. 52, n. 1, p. 1–86, abr. 1979. ISSN 0370-1573. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0370-1573\(79\)90087-5](https://doi.org/10.1016/0370-1573(79)90087-5)>. 39
- 6 LAURIDSEN, J. B. Food emulsifiers: Surface activity, edibility, manufacture, composition, and application. *J Am Oil Chem Soc*, Wiley, v. 53, n. 6Part2, p. 400–407, jun. 1976. ISSN 0003-021X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/bf02605731>>. 39
- 7 D Balzer. *Aqueous Viscoelastic Surfactant Solutions for Hair and Skin Cleaning*. 1995. EP0681832. 39
- 8 SCHRAMM, L. L. (Ed.). *Surfactants: Fundamentals and applications in the petroleum industry*. Cambridge: Cambridge University Press, 2000. ISBN 9780511524844. Disponível em: <<https://doi.org/10.1017/cbo9780511524844>>. 39
- 9 MINCH, M. J.; CHEN, S.-S.; PETERS, R. Specificity in the micellar catalysis of a hofmann elimination. *Journal of Organic Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 43, n. 1, p. 31–33, jan. 1978. ISSN 0022-3263, 1520-6904. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jo00395a007>>. 39
- 10 VINCENT, B. McBain and the centenary of the micelle. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier BV, v. 203, p. 51–54, jan. 2014. ISSN 0001-8686. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.11.012>>. 39
- 11 FRANK, H. S.; EVANS, M. W. Free volume and entropy in condensed systems III. entropy in binary liquid mixtures; partial molal entropy in dilute solutions; structure and thermodynamics in aqueous electrolytes. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 13, n. 11, p. 507–532, nov. 1945. ISSN 0021-9606, 1089-7690. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1723985>>. 40

- 12 TANFORD, C. The hydrophobic effect and the organization of living matter. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 200, n. 4345, p. 1012–1018, jun. 1978. ISSN 0036-8075, 1095-9203. Disponível em: <<https://doi.org/10.1126/science.653353>>. 40
- 13 ALVES, C.; PEDERSEN, J. S.; OLIVEIRA, C. L. P. Calculation of two-dimensional scattering patterns for oriented systems. *J Appl Cryst*, International Union of Crystallography (IUCr), v. 50, n. 3, p. 840–850, maio 2017. ISSN 1600-5767. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/s1600576717005179>>. 40, 68
- 14 CALABRESE, M. A.; WAGNER, N. J. Detecting branching in wormlike micelles via dynamic scattering methods. *ACS Macro Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 7, n. 6, p. 614–618, maio 2018. ISSN 2161-1653, 2161-1653. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00188>>. 40
- 15 CHU, Z.; FENG, Y. pH-switchable wormlike micelles. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 46, n. 47, p. 9028, 2010. ISSN 1359-7345, 1364-548X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c0cc02415e>>. 40
- 16 ITO, T. H. et al. The thermal signature of wormlike micelles. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier BV, v. 94, p. 61–66, mar. 2016. ISSN 0021-9614. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.10.021>>. 40, 64, 105, 107
- 17 LIN, C.; ZHAO, J. Nile red probing for sphere-to-rod-to-wormlike micelle transition in aqueous surfactant solution. *Dyes and Pigments*, Elsevier BV, v. 84, n. 3, p. 223–228, mar. 2010. ISSN 0143-7208. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2009.09.006>>. 40
- 18 DREISS, C. A. Wormlike micelles: Where do we stand? recent developments, linear rheology and scattering techniques. *Soft Matter*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 3, n. 8, p. 956, 2007. ISSN 1744-683X, 1744-6848. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/b705775j>>. 13, 40, 42, 91, 93
- 19 KALER, E.; ZANA, R. (Ed.). *Giant Micelles*: Properties and applications. Boca Raton: CRC Press, 2007. (Surfactant Science). ISSN 2155-6512. ISBN 9780849373084, 9781420007121. Disponível em: <<https://doi.org/10.1201/9781420007121>>. 40, 59, 91, 102, 103, 104, 105
- 20 CATES, M. E.; FIELDING, S. M. Rheology of giant micelles. *Advances in Physics*, Informa UK Limited, v. 55, n. 7-8, p. 799–879, nov. 2006. ISSN 0001-8732, 1460-6976. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00018730601082029>>. 40, 94, 95
- 21 MESSAGER, R. et al. Are giant micelles living polymers? *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 60, n. 14, p. 1410–1413, abr. 1988. ISSN 0031-9007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevlett.60.1410>>. 40
- 22 SHIKATA, T. et al. Enormously elongated cationic surfactant micelle formed in CTAB—aromatic additive systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier BV, v. 119, n. 1, p. 291–293, set. 1987. ISSN 0021-9797. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90271-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90271-2)>. 40

- 23 PORTE, G.; APPELL, J.; POGGI, Y. Experimental investigations on the flexibility of elongated cetylpyridinium bromide micelles. *Journal of Physical Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 84, n. 23, p. 3105–3110, nov. 1980. ISSN 0022-3654, 1541-5740. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/j100460a027>>. 40
- 24 ODA, R. et al. Elongated aggregates formed by cationic Gemini surfactants. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 15, n. 7, p. 2384–2390, mar. 1999. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la9814889>>. 40
- 25 MAKHLOUFI, R. et al. Fluorescence quenching and elastic and quasi-elastic light scattering studies of elongated micelles in solutions of cetyltrimethylammonium chloride in the presence of sodium salicylate. *Journal of Physical Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 93, n. 24, p. 8095–8101, nov. 1989. ISSN 0022-3654, 1541-5740. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/j100361a024>>. 40, 78
- 26 DANINO, D. et al. Branched threadlike micelles in an aqueous solution of a trimeric surfactant. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 269, n. 5229, p. 1420–1421, set. 1995. ISSN 0036-8075, 1095-9203. Disponível em: <<https://doi.org/10.1126/science.269.5229.1420>>. 40
- 27 SHI, H. et al. A drag reducing surfactant threadlike micelle system with unusual rheological responses to pH. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier BV, v. 418, p. 95–102, mar. 2014. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.11.078>>. 40
- 28 IMAI, S.-i.; SHIKATA, T. Viscoelastic behavior of surfactant threadlike micellar solutions: Effect of additives 3. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier BV, v. 244, n. 2, p. 399–404, dez. 2001. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7992>>. 40
- 29 BROWN, W.; JOHANSSON, K.; ALMGREN, M. Threadlike micelles from cetyltrimethylammonium bromide in aqueous sodium naphthalenesulfonate solutions studied by static and dynamic light scattering. *Journal of Physical Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 93, n. 15, p. 5888–5894, jul. 1989. ISSN 0022-3654, 1541-5740. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/j100352a047>>. 40
- 30 APPELL, J.; PORTE, G. Polymerlike behaviour of giant micelles. *Europhysics Letters*, IOP Publishing, v. 12, n. 2, p. 185–190, maio 1990. ISSN 0295-5075, 1286-4854. Disponível em: <<https://doi.org/10.1209/0295-5075/12/2/016>>. 40
- 31 BOMBELLI, F. B. et al. Giant polymerlike micelles formed by nucleoside-functionalized lipids. *Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society (ACS), v. 106, n. 44, p. 11613–11621, nov. 2002. ISSN 1520-6106, 1520-5207. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp020463m>>. 40
- 32 GARAMUS, V. M. et al. Scattering from polymerlike micelles of TDAO in Salt/Water solutions at semidilute concentrations. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 16, n. 16, p. 6431–6437, ago. 2000. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la000085h>>. 40
- 33 WON, Y.-Y.; DAVIS, H. T.; BATES, F. S. Giant wormlike rubber micelles. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 283,

- n. 5404, p. 960–963, fev. 1999. ISSN 0036-8075, 1095-9203. Disponível em: <<https://doi.org/10.1126/science.283.5404.960>>. 40
- 34 GEORGIEVA, G. S. et al. Synergistic growth of giant wormlike micelles in ternary mixed surfactant solutions: Effect of octanoic acid. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 32, n. 48, p. 12885–12893, nov. 2016. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03955>>. 40
- 35 DREISS, C. A.; FENG, Y. (Ed.). *Wormlike Micelles: Advances in systems, characterisation and applications*. Croydon: Royal Society of Chemistry, 2017. ISBN 9781782625162. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/9781782629788>>. 11, 41, 51, 91
- 36 ISRAELACHVILI, J. N.; MITCHELL, D. J.; NINHAM, B. W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 72, p. 1525, 1976. ISSN 0300-9238. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/f29767201525>>. 40
- 37 ZOU, A. et al. Influence of ionic charges on the bilayers of lamellar phases. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 23, n. 6, p. 2977–2984, mar. 2007. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la063148q>>. 41
- 38 TUNG, S.-H.; HUANG, Y.-E.; RAGHAVAN, S. R. A new reverse wormlike micellar system:~ mixtures of bile salt and lecithin in organic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 128, n. 17, p. 5751–5756, maio 2006. ISSN 0002-7863, 1520-5126. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja0583766>>. 41
- 39 MACKEBEN, S.; MüLLER, M.; MüLLER-GOYMANN, C. C. The influence of water on phase transitions of a drug-loaded reverse micellar solution into lamellar liquid crystals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier BV, v. 183-185, p. 699–713, jul. 2001. ISSN 0927-7757. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0927-7757\(01\)00496-4](https://doi.org/10.1016/s0927-7757(01)00496-4)>. 41
- 40 ŠARAC, B.; BEŠTER-ROGAČ, M. Temperature and salt-induced micellization of dodecyltrimethylammonium chloride in aqueous solution: A thermodynamic study. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier BV, v. 338, n. 1, p. 216–221, out. 2009. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.06.027>>. 42, 63, 64, 105
- 41 GARAMUS, V. M. et al. Scattering from short stiff cylindrical micelles formed by fully ionized TDAO in NaCl/Water solutions. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 19, n. 9, p. 3656–3665, abr. 2003. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la026938i>>. 42
- 42 HELGESON, M. E. et al. A systematic study of equilibrium structure, thermodynamics, and rheology of aqueous CTAB/NaNO₃ wormlike micelles. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier BV, v. 349, n. 1, p. 1–12, set. 2010. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.05.045>>. 42, 59

- 43 BAI, G.; LOPES, A.; BASTOS, M. Thermodynamics of micellization of alkylimidazolium surfactants in aqueous solution. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier BV, v. 40, n. 10, p. 1509–1516, out. 2008. ISSN 0021-9614. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.05.016>>. 42
- 44 ŠARAC, B. et al. Thermodynamic study for micellization of imidazolium based surface active ionic liquids in water: Effect of alkyl chain length and anions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier BV, v. 532, p. 609–617, nov. 2017. ISSN 0927-7757. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.01.062>>. 42, 64
- 45 BAYER, O. et al. The influence of solubilized additives on surfactant solutions with rodlike micelles. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier BV, v. 26, n. C, p. 177–203, 1986. ISSN 0001-8686. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0001-8686\(86\)80021-5](https://doi.org/10.1016/0001-8686(86)80021-5)>. 42, 155
- 46 BIELAWSKA, M. et al. Determination of CTAB CMC in mixed water+short-chain alcohol solvent by surface tension, conductivity, density and viscosity measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier BV, v. 424, p. 81–88, maio 2013. ISSN 0927-7757. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.017>>. 42
- 47 KAMADA, M.; SHIMIZU, S.; ARAMAKI, K. Manipulation of the viscosity behavior of wormlike micellar gels by changing the molecular structure of added perfumes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier BV, v. 458, n. 1, p. 110–116, set. 2014. ISSN 0927-7757. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.01.003>>. 42
- 48 ITO, T. H. et al. Molecular variations in aromatic cosolutes: Critical role in the rheology of cationic wormlike micelles. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 30, n. 39, p. 11535–11542, set. 2014. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la502649j>>. 42, 99
- 49 MAHADEVI, A. S.; SASTRY, G. N. Cation– π interaction: Its role and relevance in chemistry, biology, and material science. *Chemical Reviews*, American Chemical Society (ACS), v. 113, n. 3, p. 2100–2138, nov. 2012. ISSN 0009-2665, 1520-6890. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr300222d>>. 42
- 50 UMEASIEGBU, C. D.; BALAKOTAIAH, V.; KRISHNAMOORTI, R. pH-induced re-entrant microstructural transitions in cationic surfactant–hydrotrope mixtures. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 32, n. 3, p. 655–663, jan. 2016. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02211>>. 42
- 51 ŠARAC, B. et al. Salicylate isomer-specific effect on the micellization of dodecyltrimethylammonium chloride: Large effects from small changes. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 29, n. 14, p. 4460–4469, mar. 2013. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la400161n>>. 42, 105
- 52 ITO, T. H. et al. Calorimetric and light scattering investigations of the transition from spherical to wormlike micelles of C14TAB triggered by salicylate. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 31, n. 22, p. 6020–6026, maio 2015. ISSN

- 0743-7463, 1520-5827. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b01027>>. 21, 42, 105, 107, 221, 222
- 53 BINGHAM, E. C. Rheology. i. the nature of fluid flow. *Journal of Chemical Education*, American Chemical Society (ACS), v. 6, n. 6, p. 1113, jun. 1929. ISSN 0021-9584, 1938-1328. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ed006p1113>>. 44
- 54 REHAGE, H.; HOFFMANN, H. Viscoelastic surfactant solutions: Model systems for rheological research. *Molecular Physics*, Informa UK Limited, v. 74, n. 5, p. 933–973, dez. 1991. ISSN 0026-8976, 1362-3028. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00268979100102721>>. 44, 50, 58, 59, 99, 100, 173
- 55 BOGER, D. V. *An Introduction to Rheology*. [s.n.], 1989. v. 32. 331–333 p. ISSN 03770257. ISBN 0444871403. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0377025789850153>>. 44, 51
- 56 HOFFMANN, H.; REGER, M. Emulsions with unique properties from proteins as emulsifiers. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier BV, v. 205, p. 94–104, mar. 2014. ISSN 0001-8686. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.08.007>>. 44
- 57 KRONBERG, B.; HOLMBERG, K.; LINDMAN, B. An Introduction to the Rheology of Polymer and Surfactant Solutions. *Surface Chemistry of Surfactants and Polymers*, p. 361–376, 2014. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/9781118695968.ch19>>. 44, 47, 49, 50
- 58 GOODWIN, J. W.; HUGHES, R. W. *Rheology for Chemists*: An introduction. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008. ISSN 1430-4171. ISBN 9780854048397. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/9781847558046>>. 11, 45, 46, 48, 49, 52, 95
- 59 CROSSLAND, I. G.; JONES, R. B.; LEWTHWAITE, G. W. The use of helically coiled springs in creep experiments with special reference to the case of bingham flow. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 6, n. 9, p. 1040–1046, jun. 1973. ISSN 0022-3727. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0022-3727/6/9/307>>. 45
- 60 SCHLEICHERT, J.; KLETZIN, U. Creep and relaxation behavior of spring steel wires. *Engineering for a Changing World*, Ilmenau, v. 59, 2017, n. 4.1.02, nov. 2017. 45
- 61 PILPEL, N. Viscoelasticity in aqueous soap gels. *British Journal of Applied Physics*, IOP Publishing, v. 17, n. 7, p. 957–960, jul. 1966. ISSN 0508-3443. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0508-3443/17/7/415>>. 46
- 62 HOFFMANN, H. et al. The influence of the salt concentration on the aggregation behavior of viscoelastic detergents. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier BV, v. 17, n. 1, p. 275–298, ago. 1982. ISSN 0001-8686. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0001-8686\(82\)80025-0](https://doi.org/10.1016/0001-8686(82)80025-0)>. 46
- 63 HOFFMANN, H.; EBERT, G. Surfactants, micelles and fascinating phenomena. *Angewandte Chemie. International Edition in English*, Wiley, v. 27, n. 7, p. 902–912, jul. 1988. ISSN 0570-0833, 1521-3773. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.198809021>>. 46, 94

- 64 BARNES, H.; HUTTON, J.; WALTERS, K. (Ed.). *Rheology Series*. Elsevier, 1989. v. 3. (Rheology Series, v. 3). ISSN 0169-3107. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444874696500019>>. 11, 47
- 65 SCHRAMM, G. A Practical Approach to Rheology and Rheometry. *Rheology*, p. 291, 1994. ISSN 0942-9352. Disponível em: <<http://www.polymer.cn/bbs/File/UserFiles/UpLoad/200904010309415s.pdf>>. 47, 48
- 66 LANDÁZURI, G. et al. On the shear thickening behavior of micellar aqueous solutions of cetyltrimethylammonium fluorobenzoates: Effect of the fluor position. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier BV, v. 436, p. 10–17, set. 2013. ISSN 0927-7757. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.076>>. 50
- 67 KWIATKOWSKI, A. L. et al. Impact of salt co- and counterions on rheological properties and structure of wormlike micellar solutions. *Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society (ACS), v. 120, n. 49, p. 12547–12556, dez. 2016. ISSN 1520-6106, 1520-5207. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.6b09817>>. 51
- 68 VLIET, T. v.; LYKLEMA, H. 6 rheology. In: *Fundamentals of Interface and Colloid Science*. Amsterdam: Elsevier, 2005. IV, cap. 6, p. 6.1–6.88. ISBN 9780124605299. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s1874-5679\(05\)80024-8](https://doi.org/10.1016/s1874-5679(05)80024-8)>. 52, 59
- 69 COX, W. P.; MERZ, E. H. Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *J. Polym. Sci.*, Wiley, v. 28, n. 118, p. 619–622, abr. 1958. ISSN 0022-3832, 1542-6238. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pol.1958.1202811812>>. 55
- 70 MANERO, O. et al. Dynamics of worm-like micelles: The cox–merz rule. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 106, n. 1, p. 1–15, ago. 2002. ISSN 0377-0257. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0377-0257\(02\)00082-4](https://doi.org/10.1016/s0377-0257(02)00082-4)>. 55
- 71 BERRET, J. F.; APPELL, J.; PORTE, G. Linear rheology of entangled wormlike micelles. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 9, n. 11, p. 2851–2854, nov. 1993. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la00035a021>>. 14, 59, 96, 97, 98
- 72 GARCÍA, B. F.; SARAJI, S. A new insight into the dependence of relaxation time on frequency in viscoelastic surfactant solutions: From experimental to modeling study. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier BV, v. 517, p. 265–277, maio 2018. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.078>>. 23, 59, 60, 170, 175
- 73 CALABRESE, M. A. *Developing Structure-Property Relationships in Branched Wormlike Micelles Via Advanced Rheological and Neutron Scattering Techniques*. Tese (PhD) — University of Delaware, 2017. Disponível em: <<http://udspace.udel.edu/handle/19716/23138>>. 59, 98
- 74 LU, H. et al. Wormlike micelles in mixed amino acid-based anionic surfactant and zwitterionic surfactant systems. *J Surfact Deterg*, Wiley, v. 18, n. 4, p. 589–596, mar. 2015. ISSN 1097-3958, 1558-9293. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11743-015-1683-9>>. 60

- 75 LOH, W.; BRINATTI, C.; TAM, K. C. Use of isothermal titration calorimetry to study surfactant aggregation in colloidal systems. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, Elsevier BV, v. 1860, n. 5, p. 999–1016, maio 2016. ISSN 0304-4165. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2015.10.003>>. 62, 63
- 76 BOUCHEMAL, K. et al. What can isothermal titration microcalorimetry experiments tell us about the self-organization of surfactants into micelles? *Journal of Molecular Recognition*, Wiley, v. 23, n. 4, p. 335–342, nov. 2009. ISSN 0952-3499, 1099-1352. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/jmr.998>>. 62, 63, 64
- 77 OLOFSSON, G.; LOH, W. On the use of titration calorimetry to study the association of surfactants in aqueous solutions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, FapUNIFESP (SciELO), v. 20, n. 4, p. 577–593, 2009. ISSN 0103-5053. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s0103-50532009000400002>>. 63
- 78 KFOURI, M. S.; ANDRADE, M. M. R.; SABADINI, E. Host-guest interaction into the cage of a supramolecular iron-organic complex – is the process enthalpically or entropically- driven? *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier BV, v. 131, p. 613–619, abr. 2019. ISSN 0021-9614. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.12.020>>. 64
- 79 LIU, J. et al. Enthalpy measurements for the formation of salt-induced wormlike micelles using isothermal titration microcalorimetry. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier BV, v. 380, n. 1-3, p. 308–313, maio 2011. ISSN 0927-7757. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.03.019>>. 64, 105
- 80 LÖF, D. et al. A calorimetry and light scattering study of the formation and shape transition of mixed micelles of EO₂₀PO₆₈EO₂₀Triblock copolymer (P123) and nonionic surfactant (C₁₂EO₆). *Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society (ACS), v. 111, n. 21, p. 5911–5920, maio 2007. ISSN 1520-6106, 1520-5207. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp071101n>>. 64
- 81 GLATTER, O. *Scattering Methods and their Application in Colloid and Interface Science*. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2018. 1–360 p. ISBN 9780128135808. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/c2016-0-04640-5>>. 65, 66, 69, 71
- 82 NARAYANAN, T. Synchrotron small-angle x-ray scattering. In: *Soft Matter Characterization*. Springer Netherlands, 2008. i, p. 899–952. ISBN 9781402044649, 9781402044656. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4465-6__17>. 12, 66, 67, 68, 69, 71, 72
- 83 OLIVEIRA, C. L. P.; PEDERSEN, J. S. Small-angle x-ray scattering (SAXS): Structure of proteins and particles in solution. *Material de aula*, 2012. 67, 68, 69
- 84 PECORA, R. Basic Concepts – Scattering and Time Correlation Functions. *Soft-Matter Characterization*, p. 1–40, 2008. 68
- 85 PEDERSEN, J. S. Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: Modeling and least-squares fitting. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier BV, v. 70, p. 171–210, jul. 1997. ISSN 0001-8686. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0001-8686\(97\)00312-6](https://doi.org/10.1016/s0001-8686(97)00312-6)>. 70

- 86 PERCEBOM, A. M. et al. Phase behavior controlled by the addition of long-chain n-alcohols in systems of cationic Surfactant/Anionic polyion complex salts and water. *Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society (ACS), v. 122, n. 18, p. 4861–4869, abr. 2018. ISSN 1520-6106, 1520-5207. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.8b01788>>. 72
- 87 FERREIRA, G. A.; LOH, W. Structural parameters of lamellar phases formed by the self-assembly of dialkyldimethylammonium bromides in aqueous solution. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Sociedade Brasileira de Química (SBQ), v. 27, n. 2, p. 392–401, 2015. ISSN 0103-5053. Disponível em: <<https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150297>>. 24, 72, 73, 202
- 88 LAKOWICZ, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer US, 2006. 362 p. ISSN 10643745. ISBN 9780387312781, 9780387463124. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>>. 13, 74, 75, 76, 77
- 89 BURROWS, H. D. et al. Bromide ion quenching of micellized hydrocarbon fluorescence: a search for effects of emitter lifetime on the quenching behaviour. *Journal of Photochemistry*, v. 12, n. 4, p. 285 – 292, 1980. ISSN 0047-2670. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0047267080850441>>. 77
- 90 ZETTL, H. et al. Investigation of micelle formation by fluorescence correlation spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society (ACS), v. 109, n. 27, p. 13397–13401, jul. 2005. ISSN 1520-6106, 1520-5207. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp0510600>>. 78
- 91 ALEXANDRIDIS, P.; ATHANASSIOU, V.; HATTON, T. A. Pluronic-p105 PEO-PPO-PEO block copolymer in aqueous urea solutions: Micelle formation, structure, and microenvironment. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 11, n. 7, p. 2442–2450, jul. 1995. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la00007a022>>. 78
- 92 VASILESCU, M. et al. Fluorescence study on the size and shape of sodium dodecyl sulphate-aluminium salt micelles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier BV, v. 235, n. 1-3, p. 57–64, mar. 2004. ISSN 0927-7757. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.01.007>>. 78
- 93 GOEL, T. et al. Effect of sphere to rod transition on the probe microenvironment in sodium dodecyl sulphate micelles: A time resolved fluorescence anisotropy study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Elsevier BV, v. 209, n. 1, p. 41–48, jan. 2010. ISSN 1010-6030. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2009.10.006>>. 78
- 94 GAO, L. et al. A surfactant type fluorescence probe for detecting micellar growth. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier BV, v. 354, n. 1, p. 256–260, fev. 2011. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.10.037>>. 78
- 95 ALMGREN, M. et al. Fluorescence quenching dynamics in rodlike micelles. *Journal of Physical Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 92, n. 15, p. 4479–4483, jul. 1988. ISSN 0022-3654, 1541-5740. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/j100326a046>>. 78

- 96 NARAYANAN, J. et al. Growth of cetyltrimethylammonium tosylate Micelles A frapp study. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 13, n. 3, p. 398–401, fev. 1997. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la9607262>>. 78
- 97 GEHLEN, M. H.; SCHRYVER, F. C. D. Time-resolved fluorescence quenching in micellar assemblies. *Chemical Reviews*, American Chemical Society (ACS), v. 93, n. 1, p. 199–221, jan. 1993. ISSN 0009-2665, 1520-6890. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr00017a010>>. 78
- 98 LIMA, F. S. et al. Effect of counterions on the shape, hydration, and degree of order at the interface of cationic micelles: The triflate case. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 29, n. 13, p. 4193–4203, mar. 2013. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la304658e>>. 78
- 99 KUMARI, S. et al. Effect of organic and a hofmeister series of inorganic counterions on the solvation dynamics and rotational relaxation in aqueous micelles of hexadecyltrimethylammonium surfactants. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Elsevier BV, v. 345, p. 98–108, ago. 2017. ISSN 1010-6030. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.05.021>>. 78
- 100 SEN, P. et al. Solvation dynamics in a worm-like CTAB micelle. *Research on Chemical Intermediates*, Springer Nature, v. 31, n. 1-3, p. 135–144, jan. 2005. ISSN 0922-6168, 1568-5675. Disponível em: <<https://doi.org/10.1163/1568567053146922>>. 78
- 101 ALLISON, R.; BURNS, J.; TUZZOLINO, A. J. Absolute fluorescent quantum efficiency of sodium salicylate*. *Journal of the Optical Society of America*, The Optical Society, v. 54, n. 6, p. 747, jun. 1964. ISSN 0030-3941. Disponível em: <<https://doi.org/10.1364/josa.54.000747>>. 78
- 102 ISRAELACHVILI, J. *Intermolecular and Surface Forces*. 3. ed. Waltham: Elsevier, 2011. 235–284 p. ISSN 1098-6596. ISBN 9780123751829. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/c2009-0-21560-1>>. 79, 82, 84, 87, 101, 102, 202
- 103 REICHARDT, C.; WELTON, T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*: Reichardt:solv.eff. 4ed o-bk. 4. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. ISSN 15276473. ISBN 9783527632220, 9783527324736. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/9783527632220>>. 82, 145, 146, 147, 156
- 104 RYSSELBERGHE, P. V. Remarks concerning the Clausius-mossotti law. *Journal of Physical Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 36, n. 4, p. 1152–1155, jan. 1931. ISSN 0092-7325, 1541-5740. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/j150334a007>>. 83
- 105 ATKINS, P. *Chemistry: A very short introduction*. 8. ed. New York: Oxford University Press, 2015. ISBN 9780199683970. Disponível em: <<https://doi.org/10.1093/actrade/9780199683970.001.0001>>. 83
- 106 LONDON, F. The general theory of molecular forces. *Transactions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 33, p. 8b, 1937. ISSN 0014-7672. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/tf937330008b>>. 84

- 107 HAMAKER, H. The London—van der waals attraction between spherical particles. *Physica*, Elsevier BV, v. 4, n. 10, p. 1058–1072, out. 1937. ISSN 0031-8914. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0031-8914\(37\)80203-7](https://doi.org/10.1016/s0031-8914(37)80203-7)>. 85
- 108 MARCUS, Y. Effect of ions on the structure of water: Structure making and breaking. *Chemical Reviews*, American Chemical Society (ACS), v. 109, n. 3, p. 1346–1370, mar. 2009. ISSN 0009-2665, 1520-6890. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr8003828>>. 86
- 109 COSGROVE, T. *Colloid Science*. Blackwell Publishing Ltd., 2005. 1–288 p. ISSN 1433-7851. ISBN 9781444305395, 9781405126731. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/9781444305395>>. 87
- 110 HERB, C. A.; PRUD'HOMME, R. K. (Ed.). *Structure and Flow in Surfactant Solutions*. 1. ed. Washington: American Chemical Society, 1994. v. 578. ISSN 1947-5918. ISBN 0841230544, 0841214999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/bk-1994-0578>>. 13, 91, 92
- 111 EZRAHI, S.; TUVAL, E.; ASERIN, A. Properties, main applications and perspectives of worm micelles. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier BV, v. 128-130, n. 2006, p. 77–102, dez. 2006. ISSN 0001-8686. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.11.017>>. 91
- 112 HOFFMANN, H. et al. Influence of ionic surfactants on the viscoelastic properties of zwitterionic surfactant solutions. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 8, n. 9, p. 2140–2146, set. 1992. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la00045a013>>. 13, 93, 99
- 113 MAY, S.; BEN-SHAUL, A. Molecular theory of the sphere-to-rod transition and the second CMC in aqueous micellar solutions. *Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society (ACS), v. 105, n. 3, p. 630–640, jan. 2001. ISSN 1520-6106, 1520-5207. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp003021o>>. 91, 92, 103
- 114 SHIMONI, K.; DANINO, D. Imperfect dissolution in nonionic block copolymer and surfactant mixtures. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 25, n. 5, p. 2736–2742, mar. 2009. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la8037439>>. 13, 93
- 115 CATES, M. E.; CANDAU, S. J. Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 2, n. 33, p. 6869–6892, ago. 1990. ISSN 0953-8984, 1361-648X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/33/001>>. 92, 93, 95, 96
- 116 MAGID, L. J. et al. Tuning the contour lengths and persistence lengths of cationic micelles:~ the role of electrostatics and specific ion binding. *Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society (ACS), v. 104, n. 29, p. 6717–6727, jul. 2000. ISSN 1520-6106, 1520-5207. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp994477c>>. 94
- 117 MACKINTOSH, F. C.; SAFRAN, S. A.; PINCUS, P. A. Self-assembly of linear aggregates: The effect of electrostatics on growth. *Europhysics Letters*, IOP Publishing, v. 12, n. 8, p. 697–702, ago. 1990. ISSN 0295-5075, 1286-4854. Disponível em: <<https://doi.org/10.1209/0295-5075/12/8/005>>. 94

- 118 LEQUEUX, F. Reptation of connected wormlike micelles. *Europhysics Letters*, IOP Publishing, v. 19, n. 8, p. 675–681, ago. 1992. ISSN 0295-5075, 1286-4854. Disponível em: <<https://doi.org/10.1209/0295-5075/19/8/003>>. 94
- 119 CATES, M. E. Reptation of living polymers: Dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions. *Macromolecules*, American Chemical Society (ACS), v. 20, n. 9, p. 2289–2296, set. 1987. ISSN 0024-9297, 1520-5835. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ma00175a038>>. 13, 95, 96
- 120 GENNES, P. G. de. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 55, n. 2, p. 572–579, jul. 1971. ISSN 0021-9606, 1089-7690. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1675789>>. 95
- 121 GENNES, P. de. Entangled polymers. *Physics Today*, AIP Publishing, v. 36, n. 6, p. 33–39, jun. 1983. ISSN 0031-9228, 1945-0699. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2915700>>. 95
- 122 NOBELPRIZE.ORG. *Press Release*. 1991. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1991/press-release/>>. 95
- 123 GRANEK, R.; CATES, M. E. Stress relaxation in living polymers: Results from a Poisson renewal model. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 96, n. 6, p. 4758–4767, mar. 1992. ISSN 0021-9606, 1089-7690. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.462787>>. 97
- 124 REHAGE, H.; HOFFMANN, H. Rheological properties of viscoelastic surfactant systems. *Journal of Physical Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 92, n. 16, p. 4712–4719, ago. 1988. ISSN 0022-3654, 1541-5740. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/j100327a031>>. 14, 99, 100, 101
- 125 WEI, X.-L. et al. Formation and properties of wormlike micelles in solutions of a cationic surfactant with a 2-hydroxypropoxy insertion group. *Soft Matter*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 9, n. 35, p. 8454, 2013. ISSN 1744-683X, 1744-6848. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c3sm51017d>>. 99
- 126 HARTMANN, V.; CRESSELY, R. Occurrence of shear thickening in aqueous micellar solutions of CTAB with some added organic counterions. *Colloid & Polymer Science*, Springer Nature, v. 276, n. 2, p. 169–175, fev. 1998. ISSN 0303-402X, 1435-1536. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s003960050225>>. 99
- 127 LUTZ-BUENO, V. et al. Viscoelasticity enhancement of surfactant solutions depends on molecular conformation: Influence of surfactant headgroup structure and its counterion. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 32, n. 17, p. 4239–4250, abr. 2016. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00776>>. 99
- 128 LUTZ-BUENO, V. et al. Intermicellar interactions and the viscoelasticity of surfactant solutions: Complementary use of SANS and SAXS. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 33, n. 10, p. 2617–2627, fev. 2017. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b04466>>. 99, 100, 199

- 129 CAPPELAERE, E.; CRESSELY, R. Rheological behavior of an elongated micellar solution at low and high salt concentrations. *Colloid & Polymer Science*, Springer Nature, v. 276, n. 11, p. 1050–1056, nov. 1998. ISSN 0303-402X, 1435-1536. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s003960050346>>. 99
- 130 PLEINES, M. et al. Molecular factors governing the viscosity peak of giant micelles in the presence of salt and fragrances. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier BV, v. 537, p. 682–693, mar. 2019. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.11.072>>. 99
- 131 CLINCKSPOOR, K. J.; ITO, T. H.; SABADINI, E. A rehage-hoffmann rheological approach to worm-like micelles of C16TAB and ortho-hydroxycinnamate. *Colloid Polym Sci*, Springer Nature, v. 293, n. 11, p. 3267–3273, jul. 2015. ISSN 0303-402X, 1435-1536. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00396-015-3672-y>>. 99, 138
- 132 RAGHAVAN, S. R.; FRITZ, G.; KALER, E. W. Wormlike micelles formed by synergistic self-assembly in mixtures of anionic and cationic surfactants. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 18, n. 10, p. 3797–3803, maio 2002. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la0115583>>. 99
- 133 DAVIES, T. S.; KETNER, A. M.; RAGHAVAN, S. R. Self-assembly of surfactant vesicles that transform into viscoelastic wormlike micelles upon heating. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 128, n. 20, p. 6669–6675, maio 2006. ISSN 0002-7863, 1520-5126. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja060021e>>. 99
- 134 OLSSON, U.; SOEDERMAN, O.; GUERING, P. Characterization of micellar aggregates in viscoelastic surfactant solutions. a nuclear magnetic resonance and light scattering study. *Journal of Physical Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 90, n. 21, p. 5223–5232, out. 1986. ISSN 0022-3654, 1541-5740. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/j100412a066>>. 100
- 135 CASSIDY, M. A.; WARR, G. G. Surface potentials and ion binding in tetradecyltrimethylammonium Bromide/Sodium salicylate micellar solutions. *Journal of Physical Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 100, n. 8, p. 3237–3240, jan. 1996. ISSN 0022-3654, 1541-5740. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp952996j>>. 100
- 136 SHIKATA, T.; HIRATA, H.; KOTAKA, T. Micelle formation of detergent molecules in aqueous media. 2. role of free salicylate ions on viscoelastic properties of aqueous cetyltrimethylammonium bromide-sodium salicylate solutions. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 4, n. 2, p. 354–359, mar. 1988. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la00080a019>>. 100
- 137 HOFFMANN, H.; ABDEL-RAHEM, R. Influence of co-solvent on the rheological behavior of aqueous viscoelastic surfactant solutions. *Colloid Polym Sci*, Springer Nature, v. 288, n. 6, p. 603–612, fev. 2010. ISSN 0303-402X, 1435-1536. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00396-010-2196-8>>. 100, 110, 112, 135, 137
- 138 HOFFMANN, H. Structure formation in surfactant solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier BV, v. 178, p. 21–33, out. 2012. ISSN 0001-8686. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.06.001>>. 100, 110, 223

- 139 YAMASHITA, Y.; MAEDA, H.; HOFFMANN, H. Counterion specificity in the phase behavior of tetradecyldimethylamine oxides at different degrees of protonation. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier BV, v. 299, n. 1, p. 388–395, jul. 2006. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.02.008>>. 100, 110
- 140 BIJMA, K.; RANK, E.; ENGBERTS, J. B. Effect of counterion structure on micellar growth of alkylpyridinium surfactants in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier BV, v. 205, n. 2, p. 245–256, set. 1998. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5687>>. 105
- 141 FISICARO, E. et al. First evaluation of the thermodynamic properties for spheres to elongated micelles transition of some propanediyl- α,ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society (ACS), v. 109, n. 5, p. 1744–1749, fev. 2005. ISSN 1520-6106, 1520-5207. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp0458912>>. 105
- 142 SHUKLA, A.; REHAGE, H. Zeta potentials and debye screening lengths of aqueous, viscoelastic surfactant solutions (Cetyltrimethylammonium Bromide/Sodium salicylate system). *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 24, n. 16, p. 8507–8513, ago. 2008. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la800816e>>. 107
- 143 GRÄBNER, D. et al. Hydrogels from phospholipid vesicles. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier BV, v. 208, p. 252–263, jun. 2014. ISSN 0001-8686. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.02.011>>. 109, 135
- 144 SONG, A.; REIZLEIN, K.; HOFFMANN, H. Swelling of aqueous 1 α -phases by matching the refractive index of the bilayers with that of the mixed solvent. In: *Surface and Interfacial Forces – From Fundamentals to Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008. v. 134, n. May, p. 111–119. ISBN 9783540680185, 9783540680239. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/2882__2008__080>. 109, 110, 135, 150
- 145 SHINTO, K. et al. Hydrogels from diacylphosphatidylcholine. *Colloid Polym Sci*, Springer Nature, v. 290, n. 1, p. 91–95, nov. 2011. ISSN 0303-402X, 1435-1536. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00396-011-2527-4>>. 109, 110, 135
- 146 ABDEL-RAHEM, R. A. Influence of 1,3-butanediol on the viscoelasticity of surfactant solutions. *J Surfact Deterg*, Wiley, v. 17, n. 2, p. 353–362, abr. 2013. ISSN 1097-3958, 1558-9293. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11743-013-1475-z>>. 110, 135
- 147 HOFFMANN, H.; KRAEMER, U.; THURN, H. Anomalous behavior of micellar solutions in electric birefringence measurements. *Journal of Physical Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 94, n. 5, p. 2027–2033, mar. 1990. ISSN 0022-3654, 1541-5740. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/j100368a056>>. 110
- 148 JENSEN, G. V. et al. Direct observation of the formation of surfactant micelles under nonisothermal conditions by synchrotron SAXS. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 135, n. 19, p. 7214–7222, maio 2013. ISSN 0002-7863, 1520-5126. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja312469n>>. 111, 219

- 149 JENSEN, G. V. et al. Monitoring the transition from spherical to polymer-like surfactant micelles using small-angle x-ray scattering. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley, v. 53, n. 43, p. 11524–11528, set. 2014. ISSN 1433-7851. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.201406489>>. 111, 219
- 150 JENSEN, G. V. et al. Transformation from globular to cylindrical mixed micelles through molecular exchange that induces micelle fusion. *Journal of Physical Chemistry Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 7, n. 11, p. 2039–2043, maio 2016. ISSN 1948-7185. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b00767>>. 111, 219
- 151 CLINCKSPOOR, K. J. et al. Rheological and calorimetric study of alkyltrimethylammonium bromide-sodium salicylate wormlike micelles in aqueous binary systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier BV, v. 515, p. 198–207, abr. 2018. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.024>>. 135
- 152 LOVELOCK, J. E.; BISHOP, M. W. H. Prevention of freezing damage to living cells by dimethyl sulphoxide. *Nature*, Springer Nature, v. 183, n. 4672, p. 1394–1395, maio 1959. ISSN 0028-0836, 1476-4687. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/1831394a0>>. 135
- 153 POLGE, C.; SMITH, A. U.; PARKES, A. S. Revival of spermatozoa after vitrification and dehydration at low temperatures. *Nature*, Springer Nature, v. 164, n. 4172, p. 666–666, out. 1949. ISSN 0028-0836, 1476-4687. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/164666a0>>. 135
- 154 NOTMAN, R. et al. Molecular basis for dimethylsulfoxide (DMSO) action on lipid membranes. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 128, n. 43, p. 13982–13983, nov. 2006. ISSN 0002-7863, 1520-5126. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja063363t>>. 135, 155
- 155 KUHARSKI, R. A.; ROSSKY, P. J. Molecular dynamics study of solvation in urea water solution. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 106, n. 20, p. 5786–5793, out. 1984. ISSN 0002-7863. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja00332a005>>. 135
- 156 LIDE, D. R. (Ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 84. ed. [S.l.]: CRC Press, 2004. 14, 24, 25, 136, 291, 292, 293
- 157 LEBEL, R. G.; GORING, D. A. I. Density, viscosity, refractive index, and hygroscopicity of mixtures of water and dimethyl sulfoxide. *Journal of Chemical and Engineering Data*, American Chemical Society (ACS), v. 7, n. 1, p. 100–101, jan. 1962. ISSN 0021-9568, 1520-5134. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/je60012a032>>. 14, 25, 136, 292
- 158 PIEKARSKI, H. et al. Some physicochemical properties of aqueous solutions of isomeric butanediols. *Physics and Chemistry of Liquids*, Informa UK Limited, v. 30, n. 4, p. 195–207, dez. 1995. ISSN 0031-9104, 1029-0451. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00319109508030666>>. 14, 16, 136, 149
- 159 SOUZA, S. M.; ALVAREZ, E.; POLITI, M. J. Effect of urea on surfactant aggregates: A comprehensive review. In: PAUL, B. K. (Ed.). *Recent Trends in Surface and Colloid Science*. Singapore: WORLD SCIENTIFIC, 2012. cap. 11, p. 155–169.

- ISBN 9789814299411, 9789814299428. Disponível em: <https://doi.org/10.1142/9789814299428__0011>. 138
- 160 BRUNING, W.; HOLTZER, A. THE EFFECT OF UREA ON HYDROPHOBIC BONDS: The CRITICAL MICELLE CONCENTRATION OF n-DODECYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE IN AQUEOUS SOLUTIONS OF UREA1. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 83, n. 23, p. 4865–4866, dez. 1961. ISSN 0002-7863, 1520-5126. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja01484a044>>. 138
- 161 MOYÁ, M. L. et al. Role of the solvophobic effect on micellization. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier BV, v. 316, n. 2, p. 787–795, dez. 2007. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.07.035>>. 141, 146, 151, 156, 159
- 162 BAKSHI, M. S. Micelle formation by anionic and cationic surfactants in binary aqueous solvents. *Faraday Transactions*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 89, n. 24, p. 4323, 1993. ISSN 0956-5000, 1364-5455. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/ft9938904323>>. 142, 143
- 163 CHAUHAN, S. et al. Volumetric, compressibility, and surface tension studies on micellization behavior of SDS in aqueous medium: Effect of sugars. *J Surfact Deterg*, Wiley, v. 17, n. 1, p. 169–175, out. 2013. ISSN 1097-3958, 1558-9293. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11743-013-1532-7>>. 142
- 164 BANIPAL, P. K.; ARTI, S.; BANIPAL, T. S. Influence of polyhydroxy compounds on the micellization behaviour of cetyltrimethylammonium bromide: Conductance and microcalorimetric investigations. *Journal of Molecular Liquids*, Elsevier BV, v. 223, p. 1204–1212, nov. 2016. ISSN 0167-7322. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.09.037>>. 142
- 165 SHARMA, B.; RAKSHIT, A. K. Thermodynamics of micellization of a nonionic surfactant: Brij 35 in aquo-sucrose solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier BV, v. 129, n. 1, p. 139–144, abr. 1989. ISSN 0021-9797. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(89\)90423-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(89)90423-2)>. 142
- 166 ABDEL-RAHEM, R. A. 1,3-butanediol as a co-solvent for the surfactant solutions. *Colloid Polym Sci*, Springer Nature, v. 290, n. 10, p. 907–917, fev. 2012. ISSN 0303-402X, 1435-1536. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00396-012-2603-4>>. 143, 146, 148, 151, 159
- 167 DIAS, L. G. et al. Effect of urea on biomimetic systems:~ neither water 3-d structure rupture nor direct mechanism, simply a more “Polar water”. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 18, n. 2, p. 319–324, jan. 2002. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la010176u>>. 143, 151
- 168 MALMBERG, C.; MARYOTT, A. Dielectric constants of aqueous solutions of dextrose and sucrose. *J. RES. NATL. BUR. STAN.*, National Institute of Standards and Technology (NIST), v. 45, n. 4, p. 299, out. 1950. ISSN 0091-0635. Disponível em: <<https://doi.org/10.6028/jres.045.030>>. 16, 149

- 169 KAATZE, U.; POTTEL, R.; SCHAEFER, M. Dielectric spectrum of dimethyl sulfoxide/water mixtures as a function of composition. *Journal of Physical Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 93, n. 14, p. 5623–5627, jul. 1989. ISSN 0022-3654, 1541-5740. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/j100351a057>>. 16, 149
- 170 WYMAN, J. Dielectric constants: Ethanol—diethyl ether and urea—water solutions between 0 and 50°. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 55, n. 10, p. 4116–4121, out. 1933. ISSN 0002-7863, 1520-5126. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja01337a029>>. 16, 149
- 171 AKERLOF, G. Dielectric constants of some organic solvent-water mixtures at various temperatures. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 54, n. 11, p. 4125–4139, nov. 1932. ISSN 0002-7863, 1520-5126. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja01350a001>>. 16, 149
- 172 PARSONS, M. T. et al. A thermodynamic study of 1-propanol-glycerol-H₂O at 25°C: Effect of glycerol on molecular organization of H₂O. *Journal of Solution Chemistry*, Springer Nature, v. 30, n. 11, p. 1007–1028, 2001. ISSN 0095-9782. Disponível em: <<https://doi.org/10.1023/a:1013303427259>>. 150
- 173 DASHNAU, J. L. et al. Hydrogen bonding and the cryoprotective properties of Glycerol/Water mixtures. *Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society (ACS), v. 110, n. 27, p. 13670–13677, jul. 2006. ISSN 1520-6106, 1520-5207. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp0618680>>. 150
- 174 GIANGIACOMO, R. Study of water–sugar interactions at increasing sugar concentration by NIR spectroscopy. *Food Chemistry*, Elsevier BV, v. 96, n. 3, p. 371–379, jun. 2006. ISSN 0308-8146. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.02.051>>. 150
- 175 UEBERREITER, K. Change of water structure by solvents and polymers: Part 3: Acetone, pyridine, dioxane, dimethylformamide, dimethylsulfoxide, urea, glucose, ribose — dextrane, polyvinylpyrrolidone, polyacrylicamide, polyacrylicacid, polyethyleneglycole and gelatine. *Colloid & Polymer Sci*, Springer Nature, v. 260, n. 1, p. 37–45, jan. 1982. ISSN 0303-402X, 1435-1536. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/bf01447674>>. 150
- 176 BERTOLUZZA, A. et al. Raman and infrared study on the effects of dimethylsulphoxide (DMSO) on water structure. *Journal of Raman Spectroscopy*, Wiley, v. 8, n. 5, p. 231–235, out. 1979. ISSN 0377-0486. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/jrs.1250080502>>. 151
- 177 IWANAGA, T.; SUZUKI, M.; KUNIEDA, H. Effect of added salts or polyols on the liquid crystalline structures of polyoxyethylene-type nonionic surfactants. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 14, n. 20, p. 5775–5781, set. 1998. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la980315g>>. 155
- 178 BOHLE, M.; KOLLECKER, W.; MARTIN, D. Anwendung der faktorenanalyse in der organischen chemie. *Z. Chem.*, Wiley, v. 17, n. 5, p. 161–168, set. 2010. ISSN 0044-2402. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/zfch.19770170502>>. 156

- 179 CHASTRETTE, M.; CARRETTO, J. Statistical study of solvent effects—II. *Tetrahedron*, Elsevier BV, v. 38, n. 11, p. 1615–1618, jan. 1982. ISSN 0040-4020. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0040-4020\(82\)80137-3](https://doi.org/10.1016/0040-4020(82)80137-3)>. 156
- 180 FERREIRA, M. M. C. *Quimiometria: Conceitos, métodos e aplicações*. 1. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2015. ISBN 9788526814714. Disponível em: <<https://doi.org/10.7476/9788526814714>>. 156, 157, 161, 164, 165, 170
- 181 KOCKRICK, E. et al. Synthesis and catalytic properties of microemulsion-derived cerium oxide nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier BV, v. 181, n. 7, p. 1614–1620, jul. 2008. ISSN 0022-4596. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.04.036>>. 197
- 182 GRAVSHOLT, S. Viscoelasticity in highly dilute aqueous solutions of pure cationic detergents. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier BV, v. 57, n. 3, p. 575–577, dez. 1976. ISSN 0021-9797. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(76\)90236-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(76)90236-8)>. 211
- 183 PEDERSEN, J. S.; SCHURTENBERGER, P. Scattering functions of semiflexible polymers with and without excluded volume effects. *Macromolecules*, American Chemical Society (ACS), v. 29, n. 23, p. 7602–7612, jan. 1996. ISSN 0024-9297, 1520-5835. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ma9607630>>. 253
- 184 YOSHIZAKI, T.; YAMAKAWA, H. Scattering functions of wormlike and helical wormlike chains. *Macromolecules*, American Chemical Society (ACS), v. 13, n. 6, p. 1518–1525, nov. 1980. ISSN 0024-9297, 1520-5835. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ma60078a030>>. 253
- 185 CANNAVACCIOLO, L.; PEDERSEN, J. S.; SCHURTENBERGER, P. Monte Carlo simulation study of concentration effects and scattering functions for polyelectrolyte wormlike micelles. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 18, n. 7, p. 2922–2932, abr. 2002. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la010884f>>. 253
- 186 PEDERSEN, J. S.; SCHURTENBERGER, P. Static properties of polystyrene in semidilute solutions: A comparison of Monte Carlo simulation and small-angle neutron scattering results. *Europhysics Letters*, IOP Publishing, v. 45, n. 6, p. 666–672, mar. 1999. ISSN 0295-5075, 1286-4854. Disponível em: <<https://doi.org/10.1209/epl/i1999-00219-7>>. 253
- 187 ARLETH, L.; BERGSTRÖM, M.; PEDERSEN, J. S. Small-angle neutron scattering study of the growth behavior, flexibility, and intermicellar interactions of wormlike SDS micelles in NaBr aqueous solutions. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 18, n. 14, p. 5343–5353, jul. 2002. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la015693r>>. 253
- 188 HAWRYLAK, B. et al. Viscosity, Surface Tension, and Refractive Index Measurements of Mixtures of Isomeric Butanediols with Water. *Journal of Solution Chemistry*, v. 27, n. 9, p. 827–841, 1998. ISSN 00959782. 25, 293
- 189 ZIELENSKI, J. Genotype and phenotype in cystic fibrosis. *Respiration*, S. Karger AG, v. 67, n. 2, p. 117–133, 2000. ISSN 0025-7931, 1423-0356. Disponível em: <<https://doi.org/10.1159/000029497>>. 294

- 190 QUINTON, P. M. Cystic fibrosis: Impaired bicarbonate secretion and mucoviscidosis. *The Lancet*, Elsevier BV, v. 372, n. 9636, p. 415–417, ago. 2008. ISSN 0140-6736. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0140-6736\(08\)61162-9](https://doi.org/10.1016/s0140-6736(08)61162-9)>. 294
- 191 QUINTON, P. M. The neglected ion: HCO₃⁻. *Nat Med*, Springer Nature, v. 7, n. 3, p. 292–293, mar. 2001. ISSN 1078-8956, 1546-170X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/85429>>. 294
- 192 DORSCHNER, R. A. et al. The mammalian ionic environment dictates microbial susceptibility to antimicrobial defense peptides. *The FASEB Journal*, FASEB, v. 20, n. 1, p. 35–42, jan. 2006. ISSN 0892-6638, 1530-6860. Disponível em: <<https://doi.org/10.1096/fj.05-4406com>>. 294
- 193 STIGLIANI, M. et al. Rheological properties of cystic fibrosis bronchial secretion and in vitro drug permeation study: The effect of sodium bicarbonate. *Journal of Aerosol Medicine and Pulmonary Drug Delivery*, Mary Ann Liebert Inc, v. 29, n. 4, p. 337–345, ago. 2016. ISSN 1941-2711, 1941-2703. Disponível em: <<https://doi.org/10.1089/jamp.2015.1228>>. 294

Apêndices

APÊNDICE A – Descrição matemática do modelo de micelas gigantes

A.1 Introdução e motivação

Esta seção mostrará as equações utilizadas para descrever o modelo de espalhamento de micelas gigantes, que foi utilizada na Seção 21.2. As equações foram baseadas numa série de artigos(183, 184, 185, 186, 187), que serão agrupados para facilitar o entendimento do modelo. Porém, essa descrição matemática é de menor aplicabilidade, pois é necessário transcrever as equações em código que consiga realizar ajustes. Essa tarefa não é trivial, especialmente para não especialistas. Logo, será disponibilizado uma transcrição dessas equações, na linguagem Python, no Apêndice B.

A.2 Resumo do modelo

O modelo descreve cadeias alongadas caroço-casca (*core-shell*) de Kratky-Porod, considerando volume excluído, com interações intercadeias modeladas pelo modelo PRISM (*Polymer Reference Interaction Site Model*). No total, a equação de intensidade de espalhamento I em função do vetor de espalhamento q ($I(q)$, Equação A.1) possui 13 parâmetros, descritos na Tabela 22.

$$I = f(q, \text{scale}, d_{\text{head}}, r_{\text{core}}, \rho_{\text{rel}}, \sigma, \text{back}, L, k_L, \varepsilon, D_{\text{CQ}}, \nu_{\text{RPA}}, \text{SC}_{\text{pow}}, \exp_{\text{pow}}) \quad (\text{A.1})$$

A equação geral do modelo, e a descrição de seus fatores, estão descritos na Eq.A.2 e na Tab. 23.

$$I = \frac{\text{scale} (F_{\text{KPchain}_{\text{ExV}}} F_{\text{rod}_{\text{CS}}})}{1 + \nu_{\text{RPA}} F_{\text{sphere}} (D_{\text{CQ}}) F_{\text{KPchain}_{\text{ExV}}}} + \text{back} + \text{SC}_{\text{pow}}^{-\exp_{\text{pow}}} \quad (\text{A.2})$$

Já o modelo do PRISM é descrito pela Equação A.3. Note a similaridade com a Equação A.2.

$$I_{\text{PRISM}} = \frac{\varphi V_{\text{mic}} F_{\text{wc}}(q) F_{\text{cs}}(q)}{1 + \nu F_{\text{rod}}(q L_{c(q)}) F_{\text{wc}}(q)} \quad (\text{A.3})$$

A partir disso, podemos começar a adentrar nos termos.

Tabela 22 – Símbolos e parâmetros utilizados no modelo, e seus significados

Símbolo	Descrição
I	Intensidade de RX espalhado
q	Vetor de espalhamento
scale	Fator de escala
d_{head}	Espessura do <i>shell</i>
r_{core}	Raio do <i>core</i>
ρ_{rel}	Diferença de densidade eletrônica entre <i>core</i> e <i>shell</i>
σ	Fator de <i>smearing</i> , o quão definido é o limite entre regiões
back	Constante referente ao <i>background</i>
L	Comprimento de contorno das cadeias
k_L	Comprimento de <i>Kuhn</i> das cadeias
ε	Excentricidade radial das micelas
D_{CQ}	Distância de correlação das micelas
ν_{RPA}	Fator de concentração
SC_{pow}	Fator de escala (pre-exponencial) da exponencial em baixo q
\exp_{pow}	Fator exponencial, relativo à inclinação na escala log

Tabela 23 – Parâmetros da Equação A.2

Termo	Descrição
$F_{\text{KPchain}_{\text{ExV}}}$	Fator forma de cadeias de Kratky-Porod com volume excluído
$F_{\text{rod}_{\text{CS}}}$	Fator forma da seção transversão de um bastão
$F_{\text{sphere}}(D_{\text{CQ}})$	Fator forma de uma esfera, cujo raio é a distância de correlação

Tabela 24 – Termos da Equação A.3

Termo	Descrição
φ	Fração volumétrica
V_{mic}	Volume da micela
F_{wc}	Fator forma de uma <i>wormlike chain</i>
F_{cs}	Fator forma de uma seção transversal de cilindro
F_{rod}	Fator forma de um bastão infinitamente longo
$L_{c(q)}$	$= 6\xi$, comprimento característico
ξ	Comprimento de correlação da função $c(q) \approx F_{\text{rod}}$

A.3 Descrição detalhada do modelo

O modelo será dividido em duas partes, uma referente à cadeia micelar, F_{wc} e outra referente à seção transversal da cadeia, F_{cs} .

A.3.1 Fator forma das cadeias *wormlike*, F_{wc}

$$F_{wc} = [(1 - \chi) F_{\text{chain}_{\text{ExV}}} + \chi F_{\text{rod}}] \Gamma \quad (\text{A.4})$$

A Equação A.4 pode ser simplificada dependendo da faixa de q . A região de q intermediária precisa ser descrita pelo termo χ (Equação A.6) e corrigida por Γ . Esses parâmetros são obtidos por simulações de Monte Carlo.

$$F_{wc} \approx \begin{cases} F_{\text{chain}_{\text{ExV}}} & q \text{ baixo} \\ F_{\text{rod}} & q \text{ alto} \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

A.3.1.1 Fator de correção χ

O termo χ é descrito pela Equação A.6, que por sua vez é dependente da Equação A.7.

$$\chi = \exp \xi^{-5} \quad (\text{A.6})$$

$$\xi = qk_L \left(\frac{\pi b}{1,103L} \right)^{3/2} \left(\frac{\langle R_g^2 \rangle}{k_L^2} \right)^{1,282} \quad (\text{A.7})$$

onde $\langle R_g^2 \rangle$ é a média do *ensemble* do quadrado do raio de giro das cadeias, no modelo.

A.3.1.2 Fator forma de cadeias com volume excluído, $F_{\text{chain}_{\text{ExV}}}$

O termo $F_{\text{chain}_{\text{ExV}}}$ possui a seguinte forma (Equação A.8)

$$F_{\text{chain}_{\text{ExV}}} = w(qR_g)F_{\text{Debye}}(q, L, k_L) + [1 - w(qR_g)] \left[C_1(qR_g)^{\frac{1}{\nu}} + C_2(qR_g)^{-\frac{2}{\nu}} + C_3(qR_g)^{-\frac{3}{\nu}} \right] \quad (\text{A.8})$$

O termo F_{Debye} , por sua vez, é dado pela Equação A.9.

$$F_{\text{Debye}} = 2 \left(\frac{e^{-u} + u - 1}{u^2} \right) \quad (\text{A.9})$$

Tabela 25 – Constantes

Constante	Valor
C_1	1,220
C_2	0,4288
C_3	-1,651
C_4	1,523
C_5	0,1477
ν	0,585

onde $u = R_g^2 q^2$. R_g é a raiz quadrada do raio de giro médio ao quadrado, $R_g = \langle R_g^2 \rangle^{1/2}$, considerando o volume excluído. Por sua vez, esse valor é dado pela Equação A.10

$$\langle R_g^2 \rangle = \alpha \left(\frac{L}{k_L} \right)^2 \langle R_g^2 \rangle_0 \quad (\text{A.10})$$

O termo w é uma equação empírica, da forma: (Equação A.11)

$$w(x) = \frac{\left[1 + \frac{\tanh(x - C_4)}{C_5} \right]}{2} \quad (\text{A.11})$$

As constantes C_1 , C_2 , C_3 , C_4 e C_5 foram obtidas a partir de um ajuste, e estão na Tabela 25, assim como o valor de ν .

A.3.1.3 Fator de correção Γ

O fator de correção Γ (Equação A.12) é dependente de dois conjuntos de constantes, A (Equação A.13) e B (Equação A.14) determinadas empiricamente (Tabela 26).

$$\Gamma(q, L, k_L) = 1 + (1 - \chi) \sum_{i=2}^5 A_i \xi^i + \chi \sum_{i=0}^2 B_i \xi^{-i} \quad (\text{A.12})$$

$$A_i = \sum_{j=0}^2 a_1(i, j) \left(\frac{L}{k_L} \right)^{-j} \exp \left(-\frac{10k_L}{L} \right) + \sum_{j=1}^2 a_2(i, j) \left(\frac{L}{k_L} \right)^j \exp \left(-\frac{2L}{k_L} \right) \quad (\text{A.13})$$

$$B_i = \sum_{j=0}^2 b_1(i, j) \left(\frac{L}{k_L} \right)^{-j} + \sum_{j=1}^2 b_2(i, j) \left(\frac{L}{k_L} \right)^j \exp \left(-\frac{2L}{k_L} \right) \quad (\text{A.14})$$

A.3.1.4 Fator forma de um cilindro F_{rod}

O fator forma de um cilindro segue a Equação A.15.

$$F_{\text{rod}}(q, L) = \frac{2 \text{Si}(qL)}{qL} - \frac{4 \sin^2 \frac{qL}{2}}{q^2 L^2} \quad (\text{A.15})$$

Tabela 26 – Constantes utilizadas para o cálculo de Γ

$a_1(2,0)$	-0.1222	$a_2(2,1)$	0.1212	$b_1(0,0)$	-0.0699	$b_2(0,1)$	-0.5171
$a_1(3,0)$	0.3051	$a_2(3,1)$	-0.4169	$b_1(1,0)$	-0.09	$b_2(1,1)$	-0.2028
$a_1(4,0)$	-0.0711	$a_2(4,1)$	0.1988	$b_1(2,0)$	0.2677	$b_2(2,1)$	-0.3112
$a_1(5,0)$	0.0584	$a_2(5,1)$	0.3435	$b_1(0,1)$	0.1342	$b_2(0,2)$	0.6950
$a_1(2,1)$	1.761	$a_2(2,2)$	0.0170	$b_1(1,1)$	0.0138	$b_2(1,2)$	-0.3238
$a_1(3,1)$	2.252	$a_2(3,2)$	-0.4731	$b_1(2,1)$	0.1898	$b_2(2,2)$	-0.5403
$a_1(4,1)$	-1.291	$a_2(4,2)$	0.1869	$b_1(0,2)$	-0.2020		
$a_1(5,1)$	0.6994	$a_2(5,2)$	0.3350	$b_1(1,2)$	-0.0114		
$a_1(2,2)$	-26.04			$b_1(2,2)$	0.0123		
$a_1(3,2)$	20.00						
$a_1(4,2)$	4.382						
$a_1(5,2)$	1.594						

Tabela 27 – Parâmetros para a Equação A.17

Parâmetro	Significado
ρ_S	Densidade eletrônica do <i>shell</i>
ρ_C	Densidade eletrônica do <i>core</i>
ρ_w	Densidade eletrônica da água
R_S	Raio do <i>shell</i>
R_C	Raio do <i>core</i>
J_1	Função de Bessel do primeiro tipo e de primeira ordem
C_4	1,523
C_5	0,1477

onde Si é a função-integral de seno (Equação A.16)

$$\text{Si}(x) = \int_0^x \frac{\text{sen}(t)}{t} dt \quad (\text{A.16})$$

A.3.2 Fator forma da seção transversal de um cilindro F_{cs}

O fator forma da seção transversal de um cilindro é descrito pela Equação A.17. Seus parâmetros se encontram na Tabela 27

$$F_{\text{cs}} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left[(\rho_S - \rho_w) \frac{2J_1(qR_S(\varepsilon, \theta))}{qR_S(\varepsilon, \theta)} + \frac{\pi\varepsilon R_C^2}{\pi\varepsilon R_S^2} (\rho_c - \rho_s) \frac{2J_1(qR_C(\varepsilon, \theta))}{qR_C(\varepsilon, \theta)} \right]^2 d\theta \quad (\text{A.17})$$

Os termos R_S e R_C podem ser calculados pelas expressões A.19 e A.18

$$R_C(\varepsilon\theta) = \sqrt{R_C^2 \text{sen}^2\theta + \varepsilon^2 R_c^2 \cos^2\theta} \quad (\text{A.18})$$

$$R_C = \sqrt{\frac{V_{\text{surf, apolar}}}{V_{\text{surf, total}}}} R_S \quad (\text{A.19})$$

onde V é o volume molecular das regiões do surfactante.

A.3.3 Amplitude de uma esfera

Como uma aproximação, o modelo final utiliza F_{sphere} ao invés de F_{rod} no denominador (ver Equações A.2 e A.3). Esse fator forma de esferas é dado por:

$$F_{\text{sphere}} = \frac{3 \sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \quad (\text{A.20})$$

APÊNDICE B – Descrição do modelo de micelas gigantes em Python

Esta seção mostrará as equações do modelo de micelas gigantes, utilizado neste trabalho. O modelo foi criado pelo Prof. Jan Skov Pedersen, em Fortran 77, e disponibilizado para o aluno para realizar os ajustes das curvas obtidas no ESRF. O aluno então transcreveu o código de Fortran para Python, uma linguagem mais clara, e criou um pequeno programa interativo que relaciona o modelo com seus parâmetros. O programa consegue também comparar uma curva teórica com dados experimentais, de modo a fornecer um bom chute inicial para o ajuste das curvas.

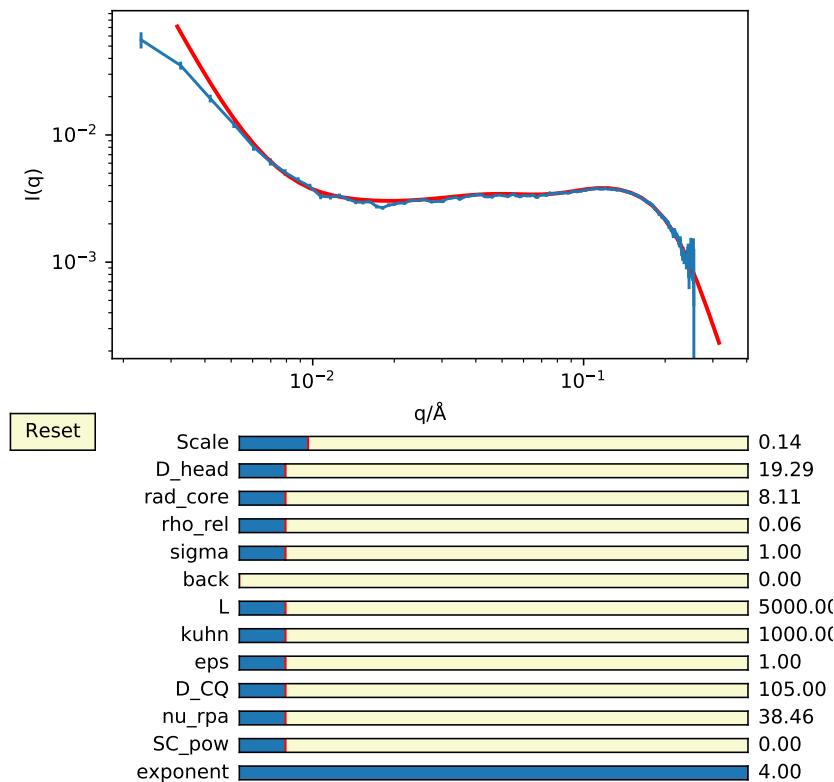


Figura 132 – Dado real (azul) e modelo (vermelho) junto com os parâmetros de ajuste utilizados no modelo

Uma das motivações para realizar essa tarefa foi a grande dificuldade de nosso grupo utilizar SAXS para estudar micelas. Não há especialistas na região que conhecem modelagem de micelas gigantes. Além disso, escrever um modelo computacional baseando-se somente em equações matemáticas é uma tarefa muito difícil para quem não possui

experiência. O modelo computacional, apesar de menos compacto em sua notação, é mais fácil de ser utilizado pois os passos são bastante detalhados, o que também facilita o entendimento de novos alunos. Além disso, examinando o código, é possível notar vários detalhes operacionais, como constantes de integração/normalização que não estão explicitamente presentes nas equações.

As equações descritas no apêndice anterior foram traduzidas em uma série de funções e termos dentro dessas funções. Para ajudar no entendimento, há comentários no código que referenciam as equações à medida que elas são utilizadas. Note, porém, que a lógica utilizada para descrever um modelo matematicamente e computacionalmente são diferentes. Matematicamente, modelo de forma geral foi descrito inicialmente, seguido das partes mais detalhadas, enquanto que, computacionalmente, essa ordem pode se inverter.

Para facilitar o entendimento, a Tabela 28 correlaciona as equações e os blocos de código onde aparecem.

Tabela 28 – Blocos de código e equações

Bloco	Equações
12	A.17, A.4, A.18, A.19, A.2, A.20
14	Tabela 26
15	A.16, A.7, A.4, A.6
16	A.13, A.14, A.12, A.4
17	A.9, A.11, A.8
18	A.16

As seguintes equações não aparecem no código:

Tabela 29 – Equações não descritas

Equação	Motivo
A.1	Melhor descrita pela Equação A.2
A.3	O modelo PRISM, com uma aproximação, é calculado dentro da Equação A.2
A.5	Os dois casos são considerados simultaneamente durante os cálculos, então não é preciso realizar uma divisão explícita no código dos fatores
A.10	Devido aos parâmetros iniciais, o modelo não necessita calcular o raio de giro.
A.15	O modelo utiliza uma função para esfera ao invés de bastão no denominador, como uma aproximação

B.1 Código

```

import numpy as np
def wormlike_chains(q, scale, d_head, Rcore, rho_rel, sigma, back,
                     cont_l, kuhn_l, eps, dist_cq, nu_ppa, scale_pow, exponent):
    Rout = Rcore + d_head # Raio
    # Integração numérica da Eq. A.17, primeiro fator da Eq. A.4
    cyl_int = 0
    npoints = 50
    step = 0.5 * np.pi / npoints
    EPS0 = (Rcore * eps + d_head) / Rout # epsilon casca
    for i in range(1, npoints + 1):
        alpha = (i - 0.5) * step
        sinalpha = sin(alpha)
        # Interior
        SC = np.sqrt(sinalpha ** 2 + eps ** 2 * (1 - sinalpha ** 2)) #
        # Eq. A.18
        RA = Rcore * SC # Eq. A.19
        # Casca
        SCO = np.sqrt(sinalpha ** 2 + EPS0 ** 2 * (1 - sinalpha ** 2)) #
        # Eq. A.18
        RAO = Rout * SCO # Eq. A.19
        # jv: Função de bessel (de primeiro grau)
        F = (((EPS0 * rho_rel * Rout ** 2 * 2 * jv(1, RAO * q) / (q *
                     RAO)) -
               ((rho_rel + 1) * eps * Rcore ** 2 * 2 * jv(1, RA * q) / (q *
                     * RA))) *
               np.exp((-0.5) * q ** 2 * sigma ** 2))
        cyl_int = cyl_int + F ** 2
    cyl_int = cyl_int * step * 2 / np.pi # Fim da integração numérica e
    # uma normalização
    F0 = EPS0 * rho_rel * Rout ** 2 - (rho_rel + 1) * eps * Rcore ** 2
    SQ = S_KP_EXV(q, cont_l, kuhn_l) # Presente na seção ??
    CQ = FI(q * dist_cq)
    FORMF = SQ * cyl_int / (F0 ** 2)
    Rout = abs(d_head) + abs(Rcore)
    FORMFX = SQ
    # Eq. A.2
    XSEC = scale * FORMF / (1 + nu_ppa * CQ * FORMFX) + back +
    # scale pow* (0.01 / q) ** exponent
    return XSEC

def FI(X): # Fator forma da esfera, Eq. A.20
    if X > 0.05:
        FI = 3 * (sin(X) - X * cos(X))/(X**3)
        return FI
    else: # Aproximação para valores de qR baixos
        FI = 1 - 0.1 * X * X
    return FI

```

Código 12 – Cálculo das Equações A.2 e A.20

B.2 Uso do código

Agora que todas as equações necessárias para descrever as micelas gigantes estão corretamente descritas programaticamente, é possível utilizar o modelo facilmente em outros projetos. Supondo que todas as funções criadas estejam num pacote chamado SAXS_FF, é possível chamar a função e plotar um gráfico igual ao da Figura 132 com o

```
# Aplicando os valores para a faixa inteira de q. Numpy arrays causam
→ incompatibilidades com alguns componentes internos.
def WLM_q(qs, scale, d_head, rad_core, rho_rel, sigma, back, L, kuhn,
→ eps, D_CQ, nu_rpa, SC_pow, exponent):
    ints = np.zeros(len(qs))
    for i, q in enumerate(qs):
        5      ints[i] = wormlike_chains(q, scale, d_head, rad_core, rho_rel,
                                         → sigma, back, L, kuhn, eps, D_CQ, nu_rpa, SC_pow, exponent)
    return ints
```

Código 13 – Aplicação da Equação A.2 para uma faixa de q . É esta a função que deve ser importada em outros pacotes para fazer uso da modelagem

seguinte código (19), bastante simples:

A partir deste ponto, é possível utilizar o código para realizar plotagens interativas, como também ajustes, utilizando métodos como `curve_fit` do `scipy.optimize` ou, idealmente, o pacote `lmfit`.

```

def S_KP_EXV(Q, RL, RLL):
    # RL = comprimento de contorno
    # RRL = comprimento de Kuhn
    # I_EXVOL = 0: cadeias gaussianas
    5      #           = 1: efeitos de volume excluído inclusos (sempre 1 neste
           → caso)
    # A1, A2, B1, B2, AA, BB: tabelas
    # K, L, K_MEM: floats
    A1 = np.zeros((6, 6))
    10   A2 = np.zeros((6, 6))
    B1 = np.zeros((6, 6))
    B2 = np.zeros((6, 6))
    AA = np.zeros(6)
    BB = np.zeros(6)
    15   # Definições das constantes da tabela 26
    A1[2, 0], A1[3, 0], A1[4, 0], A1[5, 0] = -0.1222, 0.3051, -0.0711,
           → 0.0584
    A1[2, 1], A1[3, 1], A1[4, 1], A1[5, 1] = 1.761, 2.252, -1.291, 0.6994
    A1[2, 2], A1[3, 2], A1[4, 2], A1[5, 2] = -26.04, 20.00, 4.382, 1.594
    20   A2[2, 1], A2[3, 1], A2[4, 1], A2[5, 1] = 0.1212, -0.4169, 0.1988,
           → 0.3435
    A2[2, 2], A2[3, 2], A2[4, 2], A2[5, 2] = 0.0170, -0.4731, 0.1869,
           → 0.3350
    B1[0, 0], B1[1, 0], B1[2, 0] = -0.0699, -0.0900, 0.2677
    B1[0, 1], B1[1, 1], B1[2, 1] = 0.1342, 0.0138, 0.1898
    25   B1[0, 2], B1[1, 2], B1[2, 2] = -0.2020, -0.0114, 0.0123
    B2[0, 1], B2[1, 1], B2[2, 1] = -0.5171, -0.2028, -0.3112
    B2[0, 2], B2[1, 2], B2[2, 2] = 0.6950, -0.3238, -0.5403
    30   PI = np.pi # Compatibilidade de código
    K = Q * RLL
    L = RL/RLL
    I_EXVOL = 1
    SCALE = 1
    KK = 0
    35   if K > 10:
          K_MEM = K
          K = 10
    KK = 1
    40   # ... Continua ...

```

Código 14 – Cálculo do fator de cadeias de Kratky-Porod com volume excluído (Parte 1/3)

```

# ... Continuação ...
if I_EXVOL:
    AEXP = 2 * L
    if AEXP > 60:
        AEXP = 0
    else:
        AEXP = np.exp(-AEXP)
# Declaração de algumas constantes
EPSI = 0.17
EXPAN = (1 + (abs(L / 3.12) ** 2) + abs(L / 8.67) ** 3) ** (EPSI
    ↪ / 3)
S2 = L / 6 - 0.25 + 0.25 / L - (1 - AEXP) / (8 * L * L)
S2 = S2 * EXPAN

F_DEBYE = S_EXV_APP(K * np.sqrt(S2))
# Função de espalhamento de bastões

A = K * L
# SI_P: integral seno-cosseno, função seno cardinal
# Eq. A.15
F_ROD = 2 * SI_P(A) / A - (4 / (A ** 2)) * (np.sin(0.5 * A)) ** 2
# Peso CHI

if I_EXVOL:
    # Eq. A.7
    PSI = K * ((PI / abs(1.103 * L)) ** 1.5) * (S2 ** 1.282)

AEXP = 1 / (PSI ** 5) # Eq. A.6
if AEXP > 74:
    CHI = 0
else:
    CHI = np.exp(-AEXP) # Eq. A.6
# Função interpolada F_IP

F_IP = (1 - CHI) * F_DEBYE + CHI * F_ROD # Eq. A.4
# Função de correção FGAMMA
# Calcular os termos A

AEXP = 40 / (4 * L)
if AEXP > 74:
    AEXP = 0
else:
    AEXP = np.exp(-AEXP)
# ... Continua ...

```

Código 15 – Cálculo do fator de cadeias de Kratky-Porod com volume excluído (Parte 2/3)

```

# ... Continuação ...
AEXP1 = 2 * L
if AEXP1 > 74:
    AEXP = 0
else:
    AEXP1 = np.exp(-AEXP1)
# Calcular os termos A, Eq. A.13
for i in range(2, 5 + 1, 1):
    AA[i] = 0
    for ii in range(0, 2 + 1, 1):
        if ii == 0:
            AA[i] = AA[i] + A1[i, ii] / (L ** ii) * AEXP
        else:
            AA[i] = AA[i] + A1[i, ii] / (L ** ii) * AEXP + A2[i, ii]
            ↳ * (L ** ii) * AEXP1

# Calcular os termos B, Eq. A.14
for i in range(0, 2 + 1, 1):
    BB[i] = 0
    for ii in range(0, 2 + 1, 1):
        if ii == 0:
            BB[i] = BB[i] + B1[i, ii] / (L ** ii)
        else:
            BB[i] = BB[i] + B1[i, ii] / (L ** ii) + B2[i, ii] * L **
            ↳ ii * AEXP1

# Calcular a função de correção FGAMMA, Eq. A.12
F1 = 0
F2 = 0
for i in range(2, 5 + 1, 1):
    F1 = F1 + AA[i] * PSI ** i
for i in range(0, 2 + 1, 1):
    F2 = F2 + BB[i] / PSI ** i
FGAMMA = 1 + (1 - CHI) * F1 + CHI * F2

# Função Final
# Redução de Gamma por tentativa e erro para os efeitos de volume
# excluído
if I_EXVOL == 1:
    FGAMMA = SCALE * (FGAMMA - 1) + 1

# Expansão de argumentos grandes
if KK == 0:
    S_KP_EXV = F_IP * FGAMMA # Eq. A.4
    return S_KP_EXV
else:
    CONST = 100 * (F_IP * FGAMMA - PI / (10 * L)) # Constante de
    ↳ proporcionalidade
    S_KP_EXV = PI / (K_MEM * L) + CONST / (K_MEM * K_MEM)
    return S_KP_EXV

```

Código 16 – Cálculo do fator de cadeias de Kratky-Porod com volume excluído (Parte 3/3)

```

def S_EXV_APP(Q): # Eq. A.9
    X = Q ** 2
    if X < 0.01:
        S_DEB = 1 - 0.333333333 * X
    else:
        if X > 74:
            AEXP = 0
        else:
            AEXP = np.exp(-X)
    S_DEB = 2 * (AEXP + X - 1) / (X ** 2)
    W = 0.5 * (np.tanh((Q - 1.523) / 0.1477) + 1) # Eq. A.11
    if Q < 0.3:
        W = 0
    Y2 = 0
    else:
        # Constantes da Tab. 25
        Y2 = 1.220 / (Q ** 1.709) + 0.4288 / (Q ** 3.419) - 1.651 / (Q
        ↪ ** 5.128)
    S_EXV_APP = (1 - W * S_DEB + W * Y2) # A.8
    return S_EXV_APP

```

Código 17 – Cálculo do fator de Debye

```

# Cálculo numérico
def SI_P(X): # Eq. A.16
    PI2 = 1.57079
    Z = abs(X)
    if (Z-4) <= 0:
        Y = Z * Z
        SI = (PI2 + (-1.5707963 + X * (((((.97942154E-11 * Y -
        ↪ .22232633E-8) * Y
        + .30561233E-6
        ) * Y - .28341460E-4) * Y + .16666582E-2) * Y - .55555547E-1) * Y +
        ↪ 1.))
    return SI
    if (Z-4) > 0:
        SI = np.sin(Z)
        Y = np.cos(Z)
        Z = 4. / Z
        U = (((((.40480690E-2 * Z - .022791426) * Z + .055150700) * Z -
        ↪ -.072616418) * Z
        + .049877159) * Z - .33325186E-2) * Z - .023146168) * Z -
        ↪ .11349579E-4) * Z
        + .062500111) * Z + .25839886E-9
        V = ((((((-.0051086993 * Z + .028191786) * Z - .065372834) *
        ↪ Z + .079020335) *
        Z - .044004155) * Z - .0079455563) * Z + .026012930) * Z -
        ↪ .37640003E-3) * Z
        - .031224178) * Z - .66464406E-6) * Z + .25000000
        SI = PI2 - Z * (SI * U + Y * V)
    return SI

```

Código 18 – Cálculo numérico da integral cardinal

```
from SAXS_FF import WLM_q
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

5 # Inicialização dos parâmetros, obtidos de um ajuste
scale      = 0.1440E+00
d_head     = 0.1929E+02
rad_core   = 0.8109E+01
rho_rel    = 0.5999E-01
10 sigma    = 0.1000E+01
back       = 0.0000E+00
L          = 0.5000E+04
kuhn       = 0.1000E+04
eps        = 0.1000E+01
15 D_CQ     = 0.1050E+03
nu_rpa    = 0.3846E+02
SC_pow     = 0.6757E-03
exponent   = 4.0000E+00

20 # Criação dos arrays de dados
q = np.logspace(-2.5, -0.5) # Faixa de q usual
I = WLM_q(q, scale, d_head, rad_core, rho_rel, sigma, back, L, kuhn,
→ eps, D_CQ, nu_rpa, SC_pow, exponent)

# Plotando
25 #           x, y
plt.plot(q, I)
plt.xscale('log')
plt.yscale('log')
plt.show()
```

Código 19 – Exemplo de como utilizar o código de micelas gigantes para realizar um plot

APÊNDICE C – Manual de uso do programa SUPERSAXS

Foi desenvolvido um guia para utilizar o programa SUPERSAXS, disponibilizado para o grupo. Aqui se encontra uma versão adaptada do manual.

Tutorial para uso do programa SUPERSAXS

Karl Jan Clinckspoor

26/10/2017

Resumo

O programa SUPERSAXS foi desenvolvido em FORTRAN77 por Jan Skov Pedersen e Cristiano Oliveira, na Universidade de Århus, Dinamarca, para o ajuste não linear com base no método dos mínimos quadrados. A operação do programa é totalmente baseada em comandos de texto. Este documento visa guiar um novo usuário a como utilizar o programa e alertá-lo para todos os eventuais problemas que possam aparecer. O código-fonte do programa está disponível para outras pessoas que desejam utilizá-lo e modificá-lo, mas não pode ser publicado. Compiladores de Fortran 95, como o gfortran conseguem compilar o código.

Descrição geral

O fluxo de trabalho do aplicativo segue a seguinte ordem.

1. Carregar dados
2. Plotar dados
3. Escolha do modelo
4. Chutes iniciais dos parâmetros
5. Ajuste da curva
6. Salvar parâmetros finais

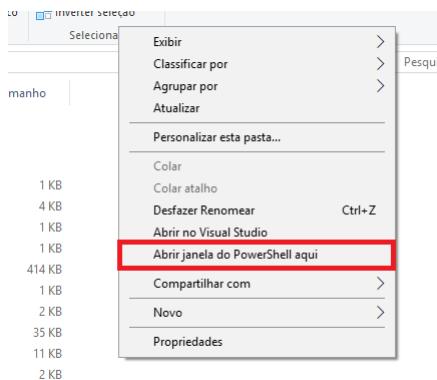


Figura 133 – Como abrir uma janela do PowerShell no Windows 10

Quando se possui uma grande quantidade de arquivos para serem tratados, pode-se utilizar um processo de *batch*, criando-se uma lista de arquivos para serem tratados automaticamente. Note que os dados não podem ser significativamente diferentes uns dos outros, senão o algoritmo de ajuste não consegue chegar numa resposta final satisfatória.

O programa é rodado utilizando-se o prompt de comando, o PowerShell ou somente dando duplo-clique no programa. A diferença do último método para os demais é que a janela se fecha imediatamente após o programa terminar.

Uma nova janela de prompt de comando ou PowerShell pode ser aberta na pasta atual clicando-se com o botão direito no Explorer com a tecla Shift apertada.

Após isso, digite o nome do programa, geralmente `wlsq.exe` para iniciar o programa, e você será apresentado com a seguinte tela. Mas antes de começar a fazer os ajustes, é necessário cuidar de outros detalhes.

```
PS C:\Users\Karl\Desktop\SAXS\SAXS_Karl_back> .\wlsq_karl.exe
*****
*          W L S Q S A X S          *
*          LEAST SQUARES NONLINEAR FIT   *
*          SUPERSAXS PROGRAMS           *
*                                      *
*EMPTY READY PROGRAM      crislpo 13/12/07*
*****
FIT SINGLE FILE (0=def) OR LIST OF FILES (1) ?
```

C.1 Carregamento de dados

É necessário se atentar a estes três requisitos para os arquivos.

1. Formatação

2. Nome

3. Localização

C.1.1 Formatação

Os dados de SAXS devem obedecer a seguinte formatação:

```
1 Comentário
2 Comentário
3 Número total de pontos
4 q(nm ou Å) Int Erro
5 ... ... ...
```

O valor de erro para as medidas não é necessário e o programa estima alguns valores. Um exemplo das primeiras linhas de um arquivo válido é:

```
1 nothing special
2 nothing special
3 273
4 0.0232465 0.021071 0.042898
5 0.0325451 0.024961 0.013387
6 0.0418437 0.012566 0.007131
7 0.0511423 0.005719 0.004330
8 0.0604409 0.003657 0.002916
```

C.1.2 Nome

O nome dos arquivos não pode conter espaços e deve ter no máximo 15 caracteres, incluindo a extensão. Dessa forma, MG_1.dat é aceitável, mas Micelas gigantes 1.dar não é.

C.1.3 Localização

Os dados devem estar presentes na mesma pasta que o executável wlsq.exe. Além disso, não pode haver mais de 80 arquivos com a mesma extensão na pasta. Caso tenha que tratar mais de 80 arquivos, separe-os em subpastas e copie o executável para cada pasta.

C.1.4 Arquivos adicionais

Além dos arquivos com os dados de SAXS, os seguintes arquivos também devem estar presentes na pasta do executável.

- `wgnuplot.exe`
- `SAXS1N.DAT`
- `SAXS2N.DAT`
- `SAXS3N.DAT`
- `...`

`wgnuplot.exe` é o programa utilizado para mostrar os dados e os ajustes. Os arquivos `SAXS{numero}N.DAT` contém parâmetros iniciais para os modelos `{numero}`. Por exemplo, se o modelo de micelas gigantes é o modelo número 2, `SAXS2N.DAT` irá conter os parâmetros iniciais para o modelo 2, neste caso, micelas gigantes.

```
0.15620869E+00 , 0,SCALE
0.14915730E+02 , 0,D_HEAD
0.10027541E+02 , 0,RAD_CORE
0.12508109E+00 , 0,RHO_REL_OUT
0.10000000E+01 , 1,SIGMA
0.00000000E+00 , 1,BCK
0.50000000E+04 , 1,L_CONT
0.10000000E+04 , 1,B_KUHN
0.10000000E+01 , 1,EPS_XS
0.92598854E+02 , 0,D_CQ
0.40709053E+02 , 0,NU_RPA
0.001,1,SC_POW
4,1,EXPONENT
```

A falta desse tipo de arquivo gera um erro no programa na hora do início dos ajustes.

C.2 Plotar dados

Inicie o programa. Digite 0 e aperte enter para fazer o ajuste de um único arquivo. Em seguida, digite a extensão dos arquivos, geralmente `txt` ou `dat`. O programa irá listar todos os arquivos com aquela extensão na pasta.

Type desired file extension : dat

.dat FILES AVAILABLE:

1 100-60a.dat	21 PearlN1.dat
2 100-60o.dat	22 RESULT.DAT
3 A_100-60a.DAT	23 SaltB100.dat
4 A_34CB.DAT	24 SaltB55.dat
5 A_4CB.DAT	25 SaltB75.dat
6 A_92_30min.DAT	26 SAXS1N.DAT
7 A_final.DAT	27 SAXS2N.DAT
8 A_FT.DAT	28 SAXS2N_2.DAT
9 A_NaSal.DAT	29 SAXS3N.DAT
10 A_SaltB100.DAT	30 scanx.dat
11 A_SaltB55.DAT	31 SF.dat
12 A_SaltB75.DAT	32 test.dat
13 A_SF.DAT	33 TTAB.dat
14 A_TTAB.DAT	
15 final.dat	
16 FT.dat	
17 initial.dat	
18 LISTRES.DAT	
19 OHCA6.dat	
20 OHCA9.dat	

FILENUMBER OF FILE TO BE FITTED :

Digite o número do arquivo e aperte enter. Veja que o programa mostrou todos os arquivos, não só aqueles com dados válidos. Tentar carregar arquivos inválidos gera um erro no programa.

As seguintes frases irão aparecer, e os procedimentos a seguir são os mais comumente usados.

- INPUT SCALE FACTOR FOR THE FILE (1=def) : não é necessário digitar nada, só apertar enter. Isso vale para a maior parte dos casos onde há um padrão, *default*, *def*.
- INPUT BACKGROUND FOR THE FILE (0=def) : novamente, só apertar enter.
- ADD EXTRA MC GENERATED NOISE (1/0=def) só enter.
- ESRF OR AARHUS DATA (1/2), digite 1 se os dados estiverem em nm⁻¹ ou 2 se estiverem em Å⁻¹.

O programa irá então mostrar todo o conteúdo do arquivo e perguntar como deseja plotar os dados, começando com uma pergunta sobre o eixo Y e uma pergunta sobre o eixo X.

```
...      ...
316 0.266563714 1.09084343E-04 2.66976643
NO OF DATA POINTS 316
Which Function of Intensity;
Intensity[1], log(I)[2], log(q*I)[3], log(q*q*I)[4], 1/I[5]
ln(I) [6], I*q**4[7] or I*q**2 [8]:
```

Geralmente, seleciona-se 2, ou seja, $\log(I)$, e depois, para

```
Which Function of scattering vector;
q[1], q*q[2], log(q)[3] or q**4 [4] :
```

O programa irá então plotar o gráfico. A janela *gnuplot pause* está com *OK* selecionado então é possível fechá-la somente apertando enter novamente.

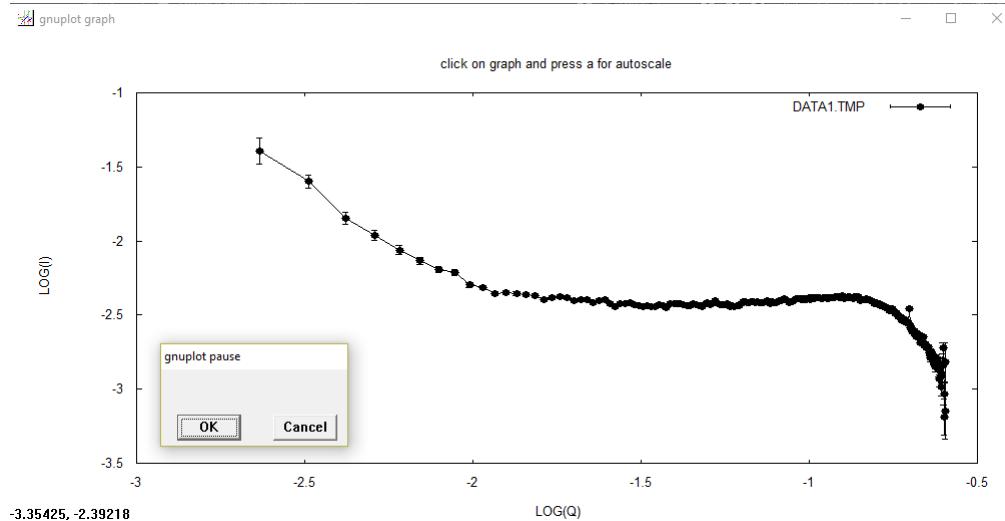


Figura 134 – Plot do dado na escala log-log

C.3 Escolha do modelo

Aperte enter para:

```
DO YOU WANT TO FIT (Y=def/N)
```

e

```
INCLUDE RESOLUTION FUNCTION (Y/N=def):
```

Em seguida, o programa irá perguntar qual modelo se deseja ajustar:

CROSS SECTION

core-shell ELL MICS WITH HS S(Q) (1)
 Infinite LENGTH core-shell cylinder micelle (2)
 3-ACIAL ELLIPSOID CORE-SHELL + S(Q) HS (3)

Os modelos servem para:

1. Micelas *core-shell* elipsoidais (2-eixos) com fator estrutura *hard spheres*.
2. Micelas gigantes de Kratky-Porod (KP), core-shell, com interações intermoleculares modeladas pelo modelo PRISM.
3. Micelas elipsoidais com 3 eixos e fator estrutura de *hard spheres*

Se há micelas esféricas, teste 1 primeiro, e depois 3, caso não consiga fazer o ajuste. Caso tenha micelas gigantes, selecione 2.

C.4 Chutes iniciais

A seguinte tela irá aparecer:

```
FILE OPENED
A( 1)=      0.15620869  IA( 1)= 0      SCALE
A( 2)=      14.91573050  IA( 2)= 0      D_HEAD
A( 3)=      10.02754120  IA( 3)= 0      RAD_CORE
A( 4)=      0.12508109  IA( 4)= 0      RHO_REL_OU
A( 5)=      1.00000000  IA( 5)= 1      SIGMA
A( 6)=      0.00000000E+00  IA( 6)= 1      BCK
A( 7)=      5000.00000000  IA( 7)= 1      L_CONT
A( 8)=      1000.00000000  IA( 8)= 1      B_KUHN
A( 9)=      1.00000000  IA( 9)= 1      EPS_XS
A(10)=      92.59885410  IA(10)= 0      D_CQ
A(11)=      40.70905300  IA(11)= 0      NU_RPA
A(12)=      0.00100000  IA(12)= 1      SC_POW
A(13)=      4.00000000  IA(13)= 1      EXPONENT
UNFIX SUBSET OF PARAMETERS      (-1)
FIX SUBSET OF PARAMETERS      (-2)
CHANGE MAX NO OF ITERATIONS      (99)
Change parameter no. (no change=0)
```

FILE OPENED significa que o arquivo SAXS2N.DAT foi aberto com sucesso. Após isso, as linhas de A(1) a A(13) possuem 4 colunas, que contém:

- O número do parâmetro (1 a 13)
- O valor do parâmetro, em Å.
- Se o parâmetro será fixado (1) ou está livre para variar (0)
- O nome do parâmetro.

Há 5 tipos de comandos que podem ser colocados nessa parte.

- Número, de 1 a 13: Alterar o valor do chute e se o parâmetro será fitado ou não. A mensagem Input A(I),IA(I) irá aparecer. Escreva aqui o novo valor, uma vírgula, e 0 ou 1. Exemplo: 0.15,1
- -1: Desfixar certos parâmetros. A seguinte mensagem irá aparecer: INPUT I(MIN) I(MAX) FOR PARAMETERS TO BE UNFIXED. Escreva A,B deixar variar todos os parâmetros entre A e B. Exemplo, escrever 3,7 irá desfixar os parâmetros entre 3 e 7, inclusivo. Se deseja fixar somente um parâmetros, escreva A,A (p.e. 1,1)
- -2: Fixar certos parâmetros. Mesma sintaxe que o anterior.
- 99: Alterar o número de iterações do ajuste. O padrão é 10. Quando mais parâmetros, mais o fit demorará, mas melhor ele será.
- 0: Nada será alterado, e o ajuste começará.

C.5 Ajuste da Curva

Ao escolher 0, escolha o q mínimo e o q máximo para o ajuste. Esses valores deverão ser fornecidos na escala linear (não logarítmica). Geralmente 0.005 e 1 são o suficiente para pegar a faixa inteira. Isso pode ser usado para fitar somente algumas seções das curvas.

O programa começará a variar os parâmetros que foram deixados livres para minimizar o χ^2 , a diferença entre os dados e o modelo. Em seguida, ele mostrará um plot com o modelo e os dados.

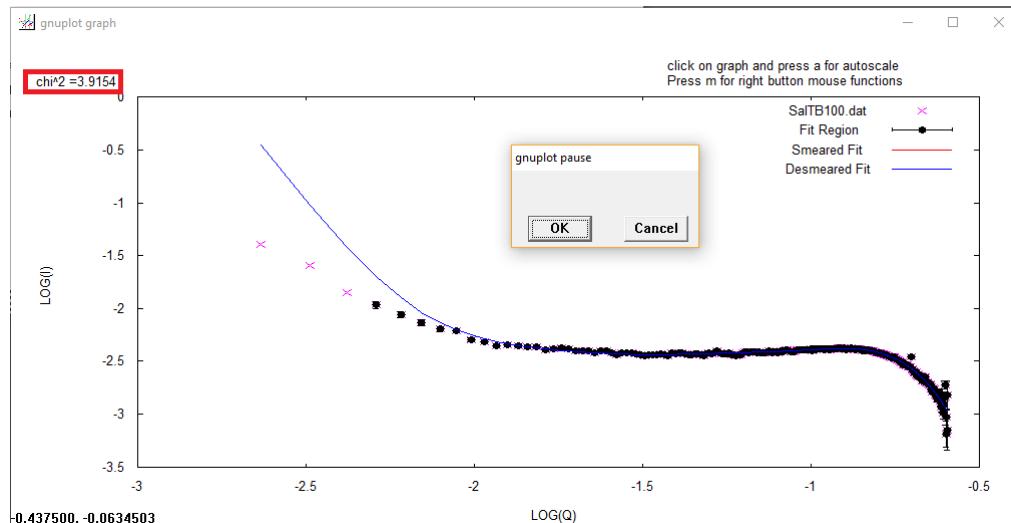


Figura 135 – Exemplo de um ajuste. Destacado está o χ^2 do ajuste.

E depois ele irá mostrar os parâmetros e os erros calculados de cada parâmetro.

*****PARAMETERS*****

INAL CHISQ= 0.402E+01 FINAL MSQRES= 0.392E+01

NO	START	FINAL	STD.ERR	
1	0.1500E+00	0.1854E+00	0.6945E-02	SCALE
2	0.1492E+02	0.1381E+02	0.7423E+01	D_HEAD
3	0.1003E+02	0.7774E+01	0.1327E+01	RAD_CORE
4	0.1251E+00	0.1046E+00	0.9685E-01	RHO_REL_OUT
5	0.1000E+01	0.3933E+01	0.4168E+01	SIGMA
6	0.0000E+00	0.0000E+00	*FIXED	BCK
7	0.5000E+04	0.5000E+04	*FIXED	L_CONT
8	0.1000E+04	0.1000E+04	*FIXED	B_KUHN
9	0.1000E+01	0.1000E+01	*FIXED	EPS_XS
10	0.9260E+02	0.8345E+02	0.2666E+01	D_CQ
11	0.4071E+02	0.2835E+02	0.1814E+01	NU_RPA
12	0.1000E-02	0.1000E-02	*FIXED	SC_POW
13	0.4000E+01	0.4000E+01	*FIXED	EXPONENT
	2.32465006E-03	325.344025	324.916748	325.344025
	2.32465006E-03	325.344025	324.916748	325.344025
	GIVE RETURN TO CONTINUE OR S=STORE			

Você tem duas escolhas, dar enter ou escrever S. Store armazena os parâmetros no

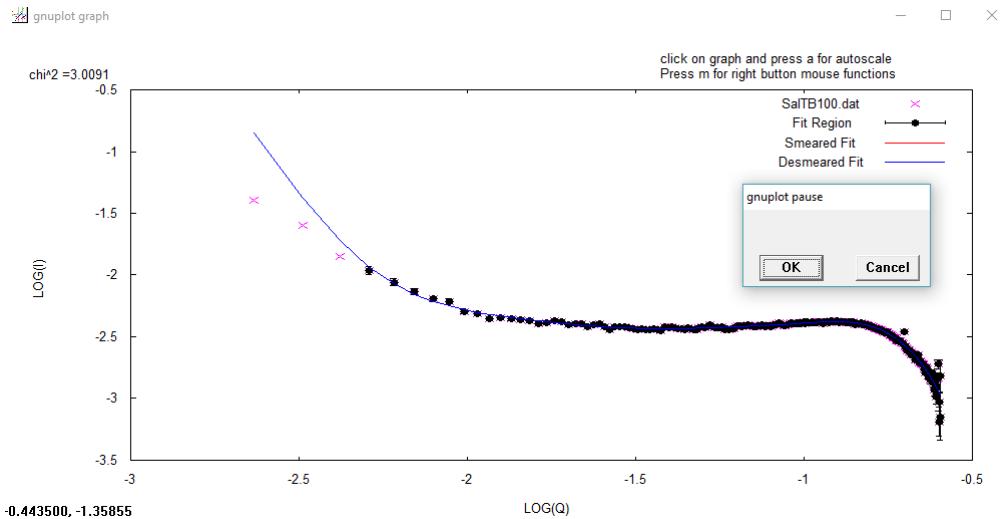


Figura 136 – Mesmo ajuste que o anterior, mas liberando o parâmetro **SC_POW**

arquivo **RESULT.DAT**, se você estiver satisfeito com os parâmetros.

Depois disso ele mostrará alguns parâmetros do ajuste e perguntará se você deseja fazer um novo fit. É necessário você escolher Y ou N. Aí você escolhe entre ajustar um novo conjunto de dados ou tentar ajustar esse dado novamente (*default*). Aí o processo se repete.

C.6 Resultados

Neste exemplo, eu liberei o **SC_POW**, fiz o ajuste novamente e salvei os parâmetros. Veja o ajuste.

O arquivo **RESULT.DAT** contém as seguintes informações:

SaltB100.dat

FINAL CHISQ= 0.310E+01 FINAL MSQRES= 0.301E+01

NO	START	FINAL	STD.ERR	
1	0.1854E+00	0.1850E+00	0.5645E-02	SCALE
2	0.1381E+02	0.1358E+02	0.4355E+01	D_HEAD
3	0.7774E+01	0.7320E+01	0.1081E+01	RAD_CORE
4	0.1046E+00	0.1002E+00	0.5388E-01	RHO_REL_OUT
5	0.3933E+01	0.4338E+01	0.2234E+01	SIGMA
6	0.0000E+00	0.0000E+00	*FIXED	BCK
7	0.5000E+04	0.5000E+04	*FIXED	L_CONT

```

8 0.1000E+04 0.1000E+04 *FIXED B_KUHN
9 0.1000E+01 0.1000E+01 *FIXED EPS_XS
10 0.8345E+02 0.8067E+02 0.2468E+01 D_CQ
11 0.2835E+02 0.2531E+02 0.1475E+01 NU_RPA
12 0.1000E-02 0.3958E-03 0.7098E-04 SC_POW
13 0.4000E+01 0.4000E+01 *FIXED EXPONENT

```

Esses valores podem então ser colocados numa planilha para serem plotados posteriormente.

Caso se coloque que não quer realizar um ajuste, o programa irá cair num estado pedindo sua escolha, caracterizado por > e o cursor piscante. Há 5 escolhas que podem ser feitas.

FIT Voltar e realizar um ajuste com a mesma função.

PLO Plotar os dados e o ajuste.

FIL Voltar ao início e escolher um novo arquivo e um novo modelo.

GRI Faz ajustes pequenos de um número de parâmetros e mostra o valor de χ^2 .

EXI Sair do programa

C.7 Análises em sequência

Quando tiver muitos arquivos, você pode utilizar o modo de sequência, usando uma lista de arquivos. Essa lista deve ter o nome INPUT.LIS e deve conter o seguinte:

```

1 Número de arquivos
2 nome1.ext
3 nome2.ext
4 ...

```

A lista tem um limite de arquivos, não muito grande. 30 arquivos é certamente factível, talvez 80 seja o máximo.

No programa, digite 1 no início para escolher o modo lista. A sequência de eventos é igual ao anterior, exceto na hora de escolher um novo arquivo. Quando você estiver satisfeito com a escolha dos parâmetros, coloque que deseja fazer um novo fit e depois que deseja fitar outro arquivo. Aí o programa irá fazer todos os arquivos, salvar no RESULT.DAT

Caso tenha muitos arquivos e deseje criar essa lista automaticamente, pode ser utilizado o script `converting_files.py` para criar o script. Caso deseje converter o arquivo de resultados em algo um pouco mais fácil de ser importado para o excel, pode ser utilizado o script `converting_results.py`, ambos disponíveis em https://github.com/KarlClinckspoor/SAXS_treatment.

APÊNDICE D – Scripts menores para tratamento de dados

Para acelerar o tratamento de dados, foram desenvolvidos alguns scripts para auxiliar na extração e conversão de arquivos, e para a obtenção de alguns valores. Esses scripts são, em sua maioria, bastante curtos e auto-explicativos, mas não necessariamente elegantes.

D.1 Conversão de .dat do LNLS e Grenoble para arquivos compatíveis com o SUPERSAXS

O programa SUPERSAXS necessita que existam duas linhas de comentário no cabeçalho do arquivo, seguido de uma linha com o número de pontos experimentais. Cada ponto experimental deve conter o valor de q , em nm ou Å, intensidade e opcionalmente o erro (os valores de erro são estimados caso não estejam presentes). Além disso, o programa consegue analisar sequencialmente dados que possuem ajustes semelhantes, através de um arquivo LIS, que este script consegue criar também. Para executá-lo, basta rodar o comando `python converting_files.py`. O código fonte se encontra nas listagens 20 e 21.

```

import glob
import sys

def convert_file(list_contents, dest_filename, multiple=True):
    """Gets the file contents as a list and writes two dummy headers,
    → the number of points and then closes the \
    destination file. By default it will do a series of files and not
    → ask the the comment lines."""
    fdest = open(dest_filename, 'w', encoding='utf-8')
    if multiple:
        comm1 = 'nothing special'
    10   comm2 = 'nothing special'
    else:
        comm1 = input('What is the first line of comments?')
        comm2 = input('What is the second line of comments?')

    15   length = len(list_contents)
    fdest.write(comm1 + '\n')
    fdest.write(comm2 + '\n')
    fdest.write(str(length) + '\n')
    for line in list_contents:
    20     fdest.write(line + '\n')
    fdest.close()
    return

    if __name__ == '__main__':
    25   choice = input('Do you want to convert a series of experiments [1,
    → def] or a single one [2]?
            + '\nYou can also [list] all files in the directory'
            + '\nAnd create a list file to [batch]
            → treatment\nChoice: ')
        if choice == 'list':
            files = glob.glob('*.*')
    30   print(*files)
        if choice == 'batch':
            append = input('Do you want to [1] create a new list or [2]
            → append to a new one?')
            fname = input('What is the file name of the file/series you want
            → to batch treat? ')
            files = glob.glob('*{}*.format(fname))
    35   if append == '1':
            newlist = open('INPUT.LIS', 'w')
            newlist.write(' ' + str(len(files)) + '\n')
            for file in files:
                newlist.write(' ' + file + '\n')
    40   newlist.close()
            sys.exit()
            # ... continua

```

Código 20 – Código fonte para o script de conversão de dados do ESRF e LNLS para um formato compatível com o programa SUPERSAXS (1/2)

```

# ... continuaçāo
elif append == '2':
    oldlist = open('INPUT.LIS', 'r') # todo: check for file
    ↪ missing
    contents = [line.strip() for line in oldlist]
    5      oldlength = int(contents[0])
    del (contents[0]) # removes the counter at the beginning of
    ↪ the file.
    newlength = oldlength + len(files)
    oldlist.close()

    10     newlist = open('INPUT.LIS', 'w')
    newlist.write(' ' + str(newlength) + '\n')
    for line in contents:
        newlist.write(' ' + line + '\n')
    for file in files:
        15       newlist.write(' ' + file + '\n')
    newlist.close()
    sys.exit()

else:
    20     print('I did not understand.')
    sys.exit()

if choice == '2':
    fname = input('What is the file name of the file/series you want
    ↪ to convert? ')
    try:
        25       file = open(fname, 'r')
    except FileNotFoundError:
        print('File not found. Try again.')
        sys.exit()
    content_list = list(line.rstrip() for line in file)[1:] # 
    ↪ Ignores the q int err line of the file.
    30       file.close()
    dest_filename = input('What will the destination filename be? No
    ↪ extension, it will be saved to .dat.' +
        'Only 8 characters, please!').strip()
    dest_filename = dest_filename[:8] + '.dat' # Trims to 8
    ↪ characters
    convert_file(content_list, dest_filename, multiple=False)
    else:
        35       fname = input('What is the file name of the file/series you want
        ↪ to convert? ')
        files = glob.glob('*{}*.format(fname))
        counter = 1
        filename = input('What will the destination filename be? Must
        ↪ have space for 2 numerals' +
            ' (6 chars total): ').strip()
        40       filename = filename[:7]
        for file in files:
            dest_filename = filename + str(counter).zfill(2) + '.dat'
            fhand = open(file, 'r')
            content_list = list(line.rstrip() for line in fhand)[1:] # 
            ↪ Ignores the first line.
            convert_file(content_list, dest_filename)
            print('Converted {} to {}'.format(file, dest_filename))
            counter += 1
        print('Done!')

```

Código 21 – Código fonte para o script de conversão de dados do ESRF e LNLS para um formato compatível com o programa SUPERSAXS (2/2)

D.2 Conversão do arquivo RESULT.DAT para um arquivo .csv

Os resultados dos ajustes do programa SUPERSAXS são gravados num arquivo chamado **RESULT.DAT**, sequencialmente. Porém, é trabalhoso importar esses dados para comparar os parâmetros de várias amostras, devido à sua formatação. Por esse motivo, foi criado um script que consegue converter esse arquivo em um arquivo **csv**.

```

import re
with open('RESULT.DAT', 'r') as results:
    alldata = [line.strip() for line in results]
5    sepdata = []
    names = []
    for i, line in enumerate(alldata):
10       if line.startswith('FINAL'):
            sepdata.append(alldata[i+4:i+17])
            names.append(alldata[i-2][:14])
    par_val_err = []
15    columns_err = ['scale', 'err', 'd_head',
                   ↪ 'err', 'rad_core', 'err', 'rho_rel', 'err', 'sigma', 'err', 'bck', 'err',
                   ↪ 'l_cont', 'err', 'b_kuhn', 'err', 'eps_xs', 'err',
                   ↪ 'd_cq', 'err', 'nu_rpa', 'err', 'sc_pow', 'err',
                   'exp', 'err']
    columns_err_joined = ";" .join(columns_err)
20    for data in sepdata:
        temp_join = []
        for i, line in enumerate(data):
            Int, beg, end, err, name = re.split(r'\s+', line)
25        temp_join.append(end)
        temp_join.append(err)
        par_val_err.append(temp_join)
        lines_to_write = []
30    lines_to_write.append('name;' + columns_err_joined + '\n')
        for name, group in zip(names, par_val_err):
            string = name.rstrip() + ";" + ";" .join(group) + '\n'
            lines_to_write.append(string)
35    with open('results.csv', 'w') as fhand:
        for line in lines_to_write:
            fhand.write(line)

```

Código 22 – Código fonte para o script de conversão de resultados de ajuste do programa SUPERSAXS para csv

D.3 Conversão de .dat do LNLS para .pdh da Universidade de Graz

O software *SGI* desenvolvido pelo grupo do Prof. Otto Glatter da Universidade de Graz possui ferramentas que auxiliam na determinação de mesofases por meio da indexação de picos. O formato dos dados de SAXS obtidos no LNLS é incompatível com o formato requisitado pelo *SGI*, então foi desenvolvido um pequeno script para realizar essa

conversão. Esse script é simples o suficiente para poder ser transformado em executável com um programa como o pyinstaller.

O script encontra todos os arquivos `dat` da pasta onde o próprio se encontra e os transforma em `_conv.dat`, que podem ser abertos diretamente pelo *SGI*. O código fonte do script se encontra na listagem 23. Para utilizar este código, basta digitar no terminal `python LNLS_dat_to_pdh.py` que a conversão será feita automaticamente.

```

import glob
preamble1 = """
SAXS BOX
"""

5 preamble2 = """
    0           0           0           0           0           0
    0.000000E+00 3.068000E+02 0.000000E+00 1.000000E+00
    1.542000E-01
    2.500000E+01 1.062232E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
    0.000000E+00 \n"""
arquivos = glob.glob('*.dat')
10 for arquivo in arquivos:
    dados = open(arquivo, 'r').read().split('\n')
    d_com_erro = [dado + ' 0 \n' for dado in dados]
    d_com_erro = d_com_erro[:-1]
    with open(arquivo[:-4] + "_conv.dat", 'w') as fhand:
15        fhand.write(preamble1 + str(len(d_com_erro)) + preamble2)
        for line in d_com_erro:
            fhand.write(line)

```

Código 23 – Código fonte para o script the conversão de `dat` para arquivo similar ao `pdh` da Universidade de Graz

D.4 Desmembramento de arquivos exportados pelo software RheoWin

Para a análise reológica completa de uma amostra, é necessário realizar uma sequência de experimentos no reômetro, que podem ser programados para ocorrerem sequencialmente. Os dados podem ser automaticamente exportados para um arquivo `txt` com todas as informações relevantes para uma análise, como os módulos G' , G'' , η , etc. Não é possível, porém, exportar cada experimento separadamente, e a tarefa de separá-los manualmente é tediosa e passiva de erros. Por esses motivos, foi desenvolvido um script que consegue separar as seções dos arquivos `txt` em arquivos `csv`.

Por exemplo, o arquivo `Exp1.txt`, que possui reologia oscilatória de varredura de tensão, frequência e curvas de fluxo, é separado em três arquivos, `OT_Exp1--0.csv`, `OF_Exp1--0.csv` e `CF_Exp1--0.csv`, respectivamente. O contador seguido do nome é necessário para diferenciar arquivos, caso haja colisão de nome. Para utilizar o script, somente é necessário colocá-lo na mesma pasta dos arquivos dos quais se deseja extrair dados e rodá-lo pelo console com `python Extracao_dados.py`.

Como pré-requisitos, é necessário possuir o pacote *pandas* do Python, que pode ser instalado pelo comando *pip install pandas* e os arquivos devem ser exportados contendo, necessariamente, as seguintes colunas na seguinte ordem: número, taxa de cisalhamento, viscosidade, frequência, G', G'', temperatura, tensão.

O código fonte se encontra nas listagens 24 e 25.

```

#!/usr/bin/python3
import pandas as pd
import glob
5 import numpy as np
import os

def extracao(df, nome=''):
    df = df.replace(to_replace=r'\s+', value=np.nan, regex=True)
10   # Curva de fluxo
    df_CF = df[['GP', 'Eta', 'T', 'Tau']].dropna()
    df_CF = df_CF.add_prefix(nome)

15   if df_CF.size == 0:
        df_CF = None

    df_osc = df[['w', 'Tau', 'G1', 'G2', 'T']].dropna()
20   if df_osc.size != 0:
        contagem_w_OT = df_osc['w'].value_counts()
        if contagem_w_OT.size == 0:
            w_mais_freq_OT = pd.Series([])
            df_OT = None
25   elif contagem_w_OT.max() == 1:
            df_OT = None
            w_mais_freq_OT = 0
        else:
            w_mais_freq_OT = contagem_w_OT.idxmax()
30   indice_w_mais_freq = contagem_w_OT.max()

            df_OT_m = df_osc['w'] == w_mais_freq_OT
            df_OT = df_osc[df_OT_m]
            df_OT = df_OT[['Tau', 'G1', 'G2', 'T']]
            if df_OT.index[-1] - 1 != df_OT.index[-2]:
                df_OT = df_OT.drop(df_OT.index[-1])
            df_OT = df_OT.add_prefix(nome)

## Frequencia
40   if contagem_w_OT.size != 0:
        df_OF_m = df_osc['w'] != w_mais_freq_OT
    else:
        df_OF_m = []
# continua ...

```

Código 24 – Código fonte para o script de extração de dados de reologia fornecidos pelo software RheoWin (1/2)

```

# ... continuaçāo
for i, item in enumerate(df_OF_m):
    try:
        if df_OF_m[i-1] == True and df_OF_m[i+1] == True and
           ↪ df_OF_m[i] == False:
            df_OF_m[i] = True
    except KeyError:
        pass
    except IndexError:
        pass
10
df_OF = df_osc[df_OF_m]
df_OF = df_OF[['w', 'G1', 'G2', 'T']]
df_OF = df_OF.add_prefix(nome)

15
if df_OF.size == 0:
    df_OF = None
elif (df_OF.index[0] + 1) != df_OF.index[1]:
    df_OF = df_OF.drop(df_OF.index[-1])
else:
20
    df_OF = None
    df_OF = None

return df_CF, df_OT, df_OF

25 def main():
    nomes = [arq.split(' ')[0] for arq in glob.glob('*txt')]
    arquivos = glob.glob('*txt')

    for nome, arq in zip(nomes, arquivos):
        print('Tratando {}'.format(arq))
        pd_temp = pd.read_csv(arq, delimiter=';', header=4,
                              names=["serie", "GP", "Eta", "w", "G1", "G2",
                                     "T", "Tau", 'lixo'], encoding='latin1',
                                     ↪ decimal=',')
35
        temp_CF, temp_OT, temp_OF = extracao(pd_temp, nome=nome+' ')
        if type(temp_CF) != type(None):
            counter = 0
            while os.path.isfile('CF_{0}-{1}.csv'.format(nome,
               ↪ counter)):
                counter += 1
40
            temp_CF.to_csv('CF_{0}-{1}.csv'.format(nome, counter),
                           ↪ sep=';', encoding='utf8', index=False, decimal=',')
        if type(temp_OT) != type(None):
            counter = 0
            while os.path.isfile('OT_{0}-{1}.csv'.format(nome,
               ↪ counter)):
                counter += 1
45
            temp_OT.to_csv('OT_{0}-{1}.csv'.format(nome, counter),
                           ↪ sep=';', encoding='utf8', index=False, decimal=',')
        if type(temp_OF) != type(None):
            counter = 0
50
            while os.path.isfile('OF_{0}-{1}.csv'.format(nome,
               ↪ counter)):
                counter += 1
            temp_OF.to_csv('OF_{0}-{1}.csv'.format(nome, counter),
                           ↪ sep=';', encoding='utf8', index=False, decimal=',')
55
if __name__ == '__main__':

```

Código 25 – Código fonte para o script de extração de dados de reologia fornecidos pelo software RheoWin (2/2)

APÊNDICE E – Criação de figuras

Durante a elaboração deste projeto, uma animação foi criada, mostrando como a reologia é afetada pelas contribuições elásticas e viscosas (Figura 13). O código para criar essa animação se encontra a seguir. Para gerar a animação, pode ser utilizado o comando a seguir, que depende do software *ffmpeg*.

```
ffmpeg -framerate 21 -i frame\%4d.png -c:v h264 -r 30 -s 1920x1080 ./anim.mp4
```

```

import locale
locale.setlocale(locale.LC_ALL, '')
import matplotlib as mpl
mpl.rcParams.update({'mathtext.fontset':'dejavusans'})
5 mpl.rcParams['axes.formatter.use_locale'] = True
mpl.rcParams.update({'font.size': 26, 'text.usetex':False})
import os
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
10 def gamma(gamma0, omega, t):
    gamma = gamma0 * np.cos(omega * t)
    return gamma

15 def tau(tau0, omega, theta, t):
    tau = tau0 * np.cos(omega * t - theta)
    return tau

omega = 5
20 gamma0 = 5
tau0 = 1
t = np.linspace(3 * np.pi/(2 * omega), 7 * np.pi/(2 * omega), 1000)
theta = np.pi/6

25 y_gamma = gamma(gamma0, omega, t)

fig, ax4 = plt.subplots(nrows=1, ncols=1, figsize=(10.8, 7.2))
ax1 = ax4.twinx()

30 valid_is = [0, 25, 50, 75, 100]
for i in range(0, 201, 1):
    if i < 100:
        perc = i/100
        tau_elast = tau0 - perc * tau0
        tau_visc = tau0 - tau_elast
        title = '{0}% elástico, {1}% viscoso'.format(100-i, i)
    35 if i >= 100:
        perc = (i-100)/100
        tau_visc = tau0 - perc * tau0
        tau_elast = tau0 - tau_visc
        title = '{0}% elástico, {1}% viscoso'.format(i-100, 100 - (i -
        ↵ 100))
    40 # continua ...

```

Código 26 – Código fonte para o script de criação da Figura 13, e para uma animação (1/2)

```

if i not in valid_is: # Remover esta condição para gerar todas as
    → imagens
    continue

y_tau_elast = tau(tau_elast, omega, 0, t)
5   y_tau_visc = tau(tau_visc, omega, -np.pi/2, t)
y_tau_tot = y_tau_elast + y_tau_visc

ax4.set_title(title)

10  ax1.plot(t, y_gamma, color='purple', label=r'$\gamma$')
    ax4.plot(t, y_tau_tot, color='k', label=r'$\tau_{tot}$')
    ax4.plot(t, y_tau_elast, color='blue', label=r'$\tau_{elast}$',
    → linestyle='--')
    ax4.plot(t, y_tau_visc, color='green', label=r'$\tau_{visc}$',
    → linestyle='--')

15  ax1.set_ylabel(r'$\gamma$')
    ax4.set_ylabel(r'$\tau$')
    ax4.set_xlabel('t')
    ax4.axhline(y=0, linestyle='--', c='red')
20  ax4.axvline(x= 5 * np.pi/(2 * omega), linestyle='--', c='red')
    ax4.set_xlim(3 * np.pi/(2 * omega), 7 * np.pi/(2 * omega))
    ax4.set_ylim(-1.5, 1.5)

    zeros = 0
25  for j, val in enumerate(y_tau_tot):
        try:
            if y_tau_tot[j] > 0 and y_tau_tot[j+1] < 0:
                zeros = (t[j] + t[j+1])/2
        except:
            pass

        ax4.axvline(x=zeros, linestyle='--', c='red', ymax = 0.5)
30  if i > 4 and i < 196:
        ax4.arrow(5 * np.pi/(2 * omega), -tau0/2, -(5 * np.pi/(2 *
        → omega) - zeros) + 0.01,
        0, head_width=0.01, head_length=0.01, fc='k', ec='k')
        ax4.arrow(-tau0/2, 5 * np.pi/(2 * omega), -(5 * np.pi/(2 *
        → omega) - zeros) + 0.01,
        0, head_width=0.01, head_length=0.01, fc='k', ec='k')
        textpos = ((5 * np.pi/(2 * omega)) + (5 * np.pi/(2 * omega) +
        → -(5 * np.pi/(2 * omega) - zeros) + 0.01))/2
        ax4.text(textpos, 4*(-tau0/6), r'$\frac{\theta}{\omega}$',
        → horizontalalignment='center', verticalalignment='center')

35  lines = (*ax1.get_lines(), *ax4.get_lines()[0:3])
    labels = [i.get_label() for i in lines]
    fig.legend(lines, labels, loc=(0.62, 0.59), fontsize='small')

40  framenum = f'frame{i:04d}'
    destpath = os.path.join(os.getcwd(), framenum)
    fig.savefig(destpath+'.png')

    ax4.clear()
    ax1.clear()

```

Código 27 – Código fonte para o script de criação da Figura 13, e para uma animação (2/2)

APÊNDICE F – Curso de Python

Neste trabalho, utilizou-se bastante a linguagem Python para o tratamento de dados. O aluno gosta bastante dessa linguagem, por ser fácil de compreender, ser poderosa, possuir um conjunto grande de pacotes científicos e matemáticos de qualidade, e ser totalmente gratuita.

Um curso de Python com foco em tratamento de dados foi elaborado pelo aluno, e se encontra disponível em um repositório no Github¹.

F.1 Tópicos

1. “Hello world”, strings, obtendo ajuda
2. Operações matemáticas, variáveis
3. Estruturas de dados
4. Condicionais e loops
5. Instalando e carregando módulos
6. Definindo funções
7. Matemática computacional com *numpy*
8. Carregando e manipulando dados com *pandas*
9. Criando gráficos com *pyplot*
10. Tópicos avançados de tratamento de dados
11. Tópicos adicionais

F.2 Breve introdução à sintaxe

Para ajudar a compreender os códigos presentes neste texto, estas são algumas informações básicas sobre a sintaxe da linguagem.

1. Para definir uma equação, segue-se a seguinte sintaxe `def nome_da_equação(parâmetros):`. Após o `:`, ocorre a criação de um bloco de código com um nível de indentação. Todo o código dentro de um mesmo nível de indentação possui o mesmo escopo, ou seja, está dentro, por exemplo, da definição da função. A palavra chave `return` retorna a/as variáveis seguintes, como resposta da função. Para chamar uma função, é utilizado o nome da função seguido dos parâmetros entre parênteses.

¹ <https://github.com/KarlClinckspoor/CursoPython>

2. Outras declarações criam indentações, como loops `for` e condicionais `if`, `elif` e `else`, e ambos são terminados com `:`.
3. As operações de soma, subtração, multiplicação e divisão utilizam os símbolos tradicionais, `+-*/`. Exponenciação utiliza o símbolo `**` e é necessário utilizar o pacote `numpy` para realizar exponenciação, extração de raiz quadrada, aplicação de funções seno, cosseno e tangente hiperbólica (`np.exp`, `np.sqrt`, `np.sin`, `np.cos`, `np.tanh`). A ordem das operações obedece as regras estabelecidas na matemática.
4. A atribuição de valores a variáveis é feita com um único sinal de igual, `=`, porém comparações de igualdade são realizadas com dois, `==`. Os símbolos de maior e menor são os mesmos da matemática, `>`, `<`.
5. A indexação de elementos em vetores/matrizes é feita utilizando-se colchetes com o índice do elemento no interior, `Matriz[i]`, `Matriz[i,j]`.
6. Todo o código após `#` é ignorado, pois é um comentário.

APÊNDICE G – Tabela de conversão das concentrações dos aditivos

Neste trabalho, utilizou-se primariamente a concentração em fração mássica dos aditivos. Neste apêndice, será informada algumas conversões de fração mássica para outras grandezas de concentração.

Tabela 30 – Propriedades de glicerina em água, a 20°C. Fração mássica/%, densidade $\rho/\text{g.cm}^{-3}$, molaridade $c/\text{mol.L}^{-1}$, molalidade $m/\text{mol.kg}^{-1}$, fração molar/%, proporções molares, e proporção molar de hidroxilos. Densidades obtidas de Lide(156). A massa molar da glicerina é 92,09382 g.mol⁻¹

% m/m	ρ	c	m	Fração molar	$\frac{n_{\text{glicerina}}}{n_{\text{água}}}$	$\frac{n_{\text{água}}}{n_{\text{glicerina}}}$	$\frac{n_{\text{água}}}{n_{\text{OH}}}$
1	1,0005	0,1086	0,1097	0,1972	0,002	506,1	168,7
2	1,0028	0,2178	0,2216	0,3976	0,004	250,5	83,50
3	1,0051	0,3274	0,3358	0,6014	0,006	165,3	55,10
4	1,0074	0,4376	0,4524	0,8085	0,008	122,7	40,90
5	1,0097	0,5482	0,5715	1,019	0,010	97,13	32,38
10	1,0215	1,109	1,206	2,127	0,022	46,01	15,34
15	1,0336	1,684	1,916	3,337	0,035	28,97	9,656
20	1,0459	2,271	2,715	4,662	0,049	20,45	6,816
25	1,0671	2,897	3,619	6,121	0,065	15,34	5,112
30	1,0717	3,491	4,654	7,735	0,084	11,93	3,976
35	1,0876	4,133	5,847	9,530	0,105	9,494	3,165
40	1,0984	4,771	7,239	11,54	0,130	7,668	2,556
45	1,1092	5,420	8,884	13,80	0,160	6,248	2,083
50	1,1254	6,110	10,86	16,36	0,196	5,112	1,704
55	1,1419	6,820	13,27	19,30	0,239	4,183	1,394
60	1,1530	7,512	16,29	22,69	0,293	3,408	1,136
65	1,1643	8,218	20,17	26,65	0,363	2,753	0,9175
70	1,1811	8,977	25,34	31,34	0,456	2,191	0,7303

Tabela 31 – Propriedades de sacarose em água, a 20°C. Fração mísica/%, densidade $\rho/\text{g.cm}^{-3}$, molaridade $c/\text{mol.L}^{-1}$, molalidade $m/\text{mol.kg}^{-1}$, fração molar/%, proporções molares, e proporção molar de hidroxilas. Densidades obtidas de Lide(156). A massa molar da sacarose é 342,2965 g.mol⁻¹

% m/m	ρ	c	m	Fração molar	$\frac{n_{\text{sacarose}}}{n_{\text{água}}}$	$\frac{n_{\text{água}}}{n_{\text{sacarose}}}$	$\frac{n_{\text{água}}}{n_{\text{OH}}}$
1	1,002	0,0293	0,0295	0,053	0,001	1881	235,1
2	1,006	0,0588	0,0596	0,107	0,001	931,0	116,4
3	1,010	0,0885	0,0904	0,163	0,002	614,3	76,79
4	1,014	0,1185	0,1217	0,219	0,002	456,0	57,00
5	1,018	0,1487	0,1538	0,276	0,003	361,0	45,13
10	1,038	0,3033	0,3246	0,581	0,006	171,0	21,38
15	1,059	0,4642	0,5155	0,920	0,009	107,7	13,46
20	1,081	0,6316	0,7304	1,299	0,013	76,00	9,500
25	1,104	0,8060	0,9738	1,724	0,018	57,00	7,125
30	1,127	0,9877	1,252	2,206	0,023	44,33	5,542
35	1,151	1,177	1,573	2,756	0,028	35,29	4,411
40	1,177	1,375	1,948	3,390	0,035	28,50	3,563
45	1,202	1,581	2,390	4,128	0,043	23,22	2,903
50	1,230	1,796	2,921	5,000	0,053	19,00	2,375
55	1,258	2,021	3,571	6,044	0,064	15,55	1,943
60	1,442	2,527	4,382	7,317	0,079	12,67	1,583

Tabela 32 – Propriedades de DMSO em água, a 25°C. Fração mísica/%, densidade $\rho/\text{g.cm}^{-3}$, molaridade $c/\text{mol.L}^{-1}$, molalidade $m/\text{mol.kg}^{-1}$, fração molar/%, e proporções molares. Densidades obtidas de (157). A massa molar do DMSO é 78,133 g.mol⁻¹

% m/m	ρ	c	m	Fração molar	$\frac{n_{\text{DMSO}}}{n_{\text{água}}}$	$\frac{n_{\text{água}}}{n_{\text{DMSO}}}$
5	1,0038	0,6424	0,6736	1,199	0,012	82,40
10	1,0105	1,293	1,422	2,498	0,026	39,03
15	1,0174	1,953	2,259	3,910	0,041	24,58
20	1,0242	2,622	3,200	5,450	0,058	17,35
25	1,0314	3,300	4,266	7,137	0,077	13,01
30	1,0387	3,988	5,485	8,993	0,099	10,12
35	1,0461	4,686	6,892	11,04	0,124	8,054

Tabela 33 – Propriedades de 1,3-BD em água, a 25°C. Fração mísica/%, densidade $\rho/g.cm^{-3}$, molaridade $c/mol.L^{-1}$, molalidade $m/mol.kg^{-1}$, fração molar/%, proporções molares, e proporção molar de hidroxilas. Densidades em função da fração molar obtidas de Hawrylak et al.(188). A massa molar do 1,3-BD é 90,122 g.mol⁻¹.

% m/m	ρ	c	m	Fração molar	$\frac{n_{1,3BD}}{n_{água}}$	$\frac{n_{água}}{n_{1,3BD}}$	$\frac{n_{água}}{n_{OH}}$
4,810	0,99866	0,5330	0,5607	0,0100	0,0101	99,00	49,50
9,220	1,00049	1,024	1,127	0,0199	0,0203	49,25	24,63
11,53	1,00135	1,282	1,447	0,0254	0,0261	38,37	19,19
13,12	1,00206	1,459	1,675	0,0293	0,0302	33,13	16,56
17,25	1,00382	1,921	2,313	0,0400	0,0417	24,00	12,00
20,39	1,00525	2,274	2,842	0,0487	0,0512	19,53	9,767
20,81	1,00545	2,321	2,915	0,0499	0,0525	19,04	9,520
24,62	1,00727	2,752	3,625	0,0613	0,0653	15,31	7,657
30,74	1,00993	3,445	4,925	0,0815	0,0887	11,27	5,635

Tabela 34 – Propriedades de ureia em água, a 20°C. Fração mísica, densidade $\rho/g.cm^{-3}$, molaridade $c/mol.L^{-1}$, molalidade $m/mol.kg^{-1}$, fração molar (%) e proporções molares. A massa molar da ureia é 60,05526 g.mol⁻¹. Densidades obtidas de Lide(156).

% m/m	ρ	c	m	Fração molar	$\frac{n_{ureia}}{n_{água}}$	$\frac{n_{água}}{n_{ureia}}$
1	1,001	0,167	0,168	0,302	0,003	330,0
2	1,003	0,334	0,340	0,608	0,006	163,4
3	1,006	0,502	0,515	0,919	0,009	107,8
4	1,009	0,672	0,694	1,23	0,012	80,01
5	1,011	0,842	0,876	1,55	0,016	63,34
10	1,025	1,706	1,850	3,22	0,033	30,00
15	1,039	2,595	2,938	5,02	0,053	18,89
20	1,053	3,506	4,163	6,97	0,075	13,34
25	1,067	4,442	5,550	9,09	0,100	10,00
30	1,081	5,401	7,136	11,4	0,129	7,779
35	1,093	6,367	8,965	13,9	0,162	6,191
40	1,111	7,397	11,10	16,6	0,200	5,001
45	1,128	8,449	13,62	19,7	0,245	4,075

APÊNDICE H – Contribuições para o projeto de fibrose cística

Durante a execução do projeto de doutorado, foi estabelecida uma parceria com uma aluna de doutorado da Faculdade de Ciências Médicas na Unicamp, Carla Cristina S. Gomez, através do Professor Francisco Benedito Pessine, do Instituto de Química da Unicamp, para a análise de amostras de muco de pacientes com fibrose cística. Nesta seção, uma pequena descrição sobre o projeto será apresentada, a contribuição do aluno será realçada, e os resultados do projeto serão mencionados.

Uma alteração genética no gene que controla a produção da proteína CFTR (Cystic Fibrosis Transmembrane Conductance Regulator)(189), pode causar uma disfunção do transporte de íons cloreto.(190) Essa alteração genética resulta numa série de problemas corporais, e essa doença é conhecida de forma geral como fibrose cística. Há grande variação na incidência dessa doença, mas, de forma geral, pessoas caucasianas possuem uma incidência maior.(189)

Além de afetar o transporte de cloreto, recentemente foi notado que a secreção de bicarbonato na superfície das vias aéreas é bloqueada.(191) Isso resulta em mais íons cálcio livres e uma capacidade tamponante enfraquecida. As mucinas, componentes do muco, secretadas para lubrificar o epitélio e servir como barreira contra patógenos, são afetadas pelo excesso de Ca^{2+} e pelo pH baixo. Ocorre sua desidratação, tornando o muco mais espesso, comprometendo sua função de lubrificação.(190) Além disso, o pH baixo leva a uma promoção do crescimento de bactérias, acarretando na formação de biofilme e alteração da resposta imunológica.(192)

A principal causa de mortalidade da fibrose cística é a deterioração da função pulmonar através da inflamação e infecção das vias aéreas.(191) Logo, se os sintomas causados pela fibrose cística no pulmão forem eficientemente combatidos, haveria uma melhoria tanto na qualidade quanto na expectativa de vida dos pacientes. Poucos estudos testaram o efeito do bicarbonato nas vias aéreas, porém observou-se que o bicarbonato possui efeitos positivos.(193) Os efeitos em potencial são: redução da viscosidade do muco, melhorando a lubrificação, diminuição das feridas causadas pela tosse, e remoção de detritos dos pulmões, além de aumento do pH, diminuindo a proliferação bacteriana. Logo, um estudo para verificar se essas alterações no muco pela inalação de bicarbonato afetariam positivamente os pacientes, e se a inalação em si é tolerável, é importante. Este é o primeiro estudo *in vivo* dessa natureza.

Uma série de 19 voluntários com fibrose cística participaram do estudo, porém 7

descontinuaram por outros problemas de saúde. Eles foram dosados com soluções 4,2% e 8,4% de NaHCO₃ diluído em água destilada, por inalação, e depois de duas triagens, recebiam o produto para realizar a inalação domiciliarmente. Após isso, retornavam ao centro de pesquisa para escarrar, a cada meia hora, e o muco era coletado e depois analisado. Primeiramente o pH era medido, e depois as amostras eram enviadas para serem analisadas no Instituto de Química. Os parâmetros das análises foram determinados pelo autor da tese, e aproximadamente metade das amostras foram analisadas pelo mesmo (cerca de 250). As amostras restantes foram analisadas pela aluna Carla Gomez. Após isso, os resultados foram tratados, e o processo de tratamento de dados será descrito nesta parte do trabalho.

H.1 Contribuições ao projeto

Nesse projeto, foram analisados tanto curvas de fluxo, como a reologia oscilatória do muco. Utilizou-se tanto o reômetro Haake RheoStress1 quanto o Haake Mars III, ambos da Thermo Scientific, para as análises. Para o tratamento de dados, foi utilizado a linguagem Python, que permite resultados consistentes e de melhor qualidade, se comparados com o ajuste manual.

H.1.1 Determinação dos parâmetros de análise

Foram analisadas algumas amostras inicialmente para se determinar as faixas de varredura para os estudos reológicos. Primeiramente, a faixa linear de tensão foi determinada com uma varredura de 0,01 Pa a 0,75 Pa, a 1 Hz. Após isso, a varredura oscilatória de frequência foi medida, geralmente com tensões de 0,5 Pa, entre 0,1 Hz a 5 Hz. As curvas de fluxo foram medidas entre 0,01 a 1 s⁻¹.

H.1.2 Criação de um software para tratamento de curvas de fluxo

Para o tratamento de dados de curva de fluxo, foi criado um programa que permite o usuário aplicar três modelos mais complexos, descritos na Subseção 2.1.6 e um modelo simplificado, o linear, para a obtenção de valores de viscosidade no repouso. Todas as amostras de muco, sem exceção, demonstraram ser pseudoplásticas, então não foram colocados mais modelos. A seguir, será mostrada somente a lógica do programa, pois o código fonte inteiro é longo demais para ser incluído aqui (aproximadamente 1000 linhas).

De maior interesse para os estudos neste trabalho é a viscosidade no repouso, η_0 , e portanto esse é o foco do programa. Porém, o ajuste indiscriminado de um modelo a um dado experimental é problemático caso a qualidade do dado não seja boa, seja pela própria característica da amostra, ou pela sensibilidade do equipamento. Por exemplo, é frequente que apareçam artefatos de medida em baixos valores de $\dot{\gamma}$, resultando ou num decréscimo

ou acréscimo gradual de η . Além disso, é possível que não seja observada a região descrita por η_∞ , em altos valores de $\dot{\gamma}$, o que atribui grande incerteza na determinação desse parâmetro. Dessa forma, é necessário que uma região das curvas seja escolhida para que o ajuste seja bem sucedido e informativo, o que representa a maior dificuldade nesse tipo de análise, devido à certa subjetividade no critério de escolha da região de ajuste.

Por essa razão, e outras, como velocidade de análise, foi escrito o método de ajuste. O método consiste em realizar ajustes sucessivos, entre um ponto inicial P_i até um ponto final P_f , e depois comparar os resultados dos ajustes para escolher um deles. Podem ser comparados, por exemplo, os parâmetros R^2 , χ^2 ou χ^2_{red} . Escolhido o melhor ajuste, observando-se, por exemplo, a maior proximidade de R^2 a 1 ou de χ^2 a 0, tomando cuidado para não escolher uma faixa muito estreita de pontos, os resultados são graficados, gravados num arquivo de texto e passa-se para o próximo dado experimental.

A listagem 28 mostra duas seções do código completo do programa, uma mostrando o ciclo de ajuste utilizando o ajuste linear e `curve_fit` e outro que realiza um ajuste não-linear utilizando o modelo de Carreau e `lmfit`.

Essas funções estão dentro de uma classe chamada `Fitter`. Para utilizar essa classe em outros códigos, é necessário inicializar uma instância da classe `Settings` e depois inicializar uma instância da classe `Fitter` utilizando as configurações da classe `Settings`. Caso não haja um arquivo `settings.dat` na pasta, um arquivo com valores padrão será criado. Após isso, é possível tanto editar o arquivo `settings.dat` quando utilizar as funções `print_settings`, `edit_settings` do objeto `Settings`. Ao criar um objeto `Fitter`, por padrão os ajustes configurados já são realizados e os resultados são mostrados na tela. Caso se deseje criar um gráfico mostrando o resultado dos ajustes, pode-se chamar a função `plot_error_graphs()`.

A listagem 29 mostra como o programa pode ser utilizado por outros scripts, e o resultado do ajuste se encontra na Figura 137

Note que no dado utilizado, não há muitos problemas de desvio da curva, então os ajustes foram bem comportados. Os exemplos das Figuras 138 e 139 mostram problemas reais na região de baixos valores de $\dot{\gamma}$.

O tempo de execução e de plotagem para cada experimento está na faixa de um segundo, o que é muito mais rápido do que realizar o ajuste manualmente em uma ferramenta como o Origin ou Excel, então é algo ideal para o tratamento de um grande volume de dados.

H.1.3 Método de ajuste para reologia oscilatória de muco

As amostras de muco não seguiram modelos de reologia parecidos aos apresentados neste trabalho, como o modelo de Maxwell. Portanto, foi necessário desenvolver uma nova

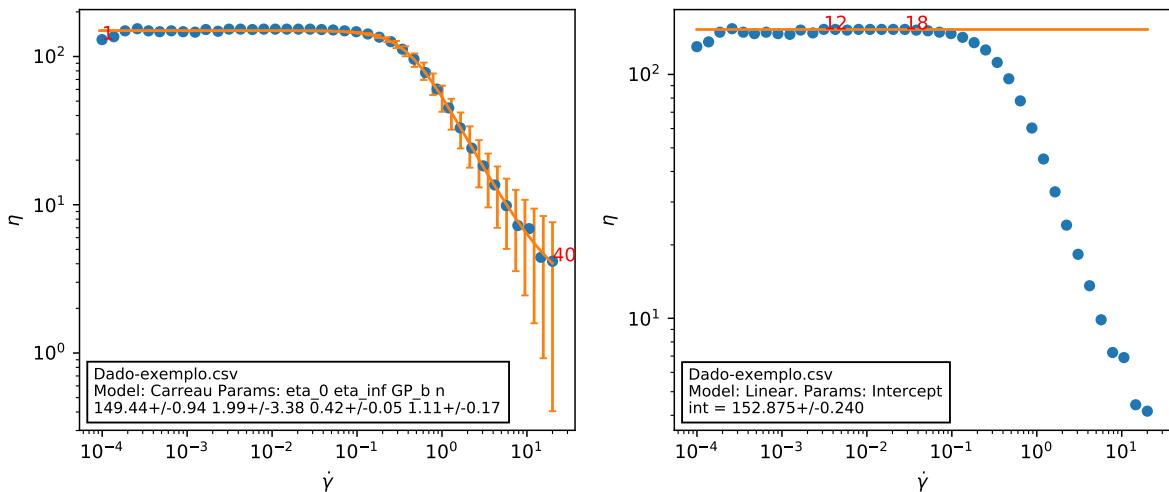


Figura 137 – Figura resultante do ajuste não linear de Carreau e ajuste linear gerada pela função `plot_error_graphs()`. As barras de erro são oriundas da propagação de erro dos parâmetros e os números em vermelho indicam os pontos iniciais e finais considerados em cada ajuste.

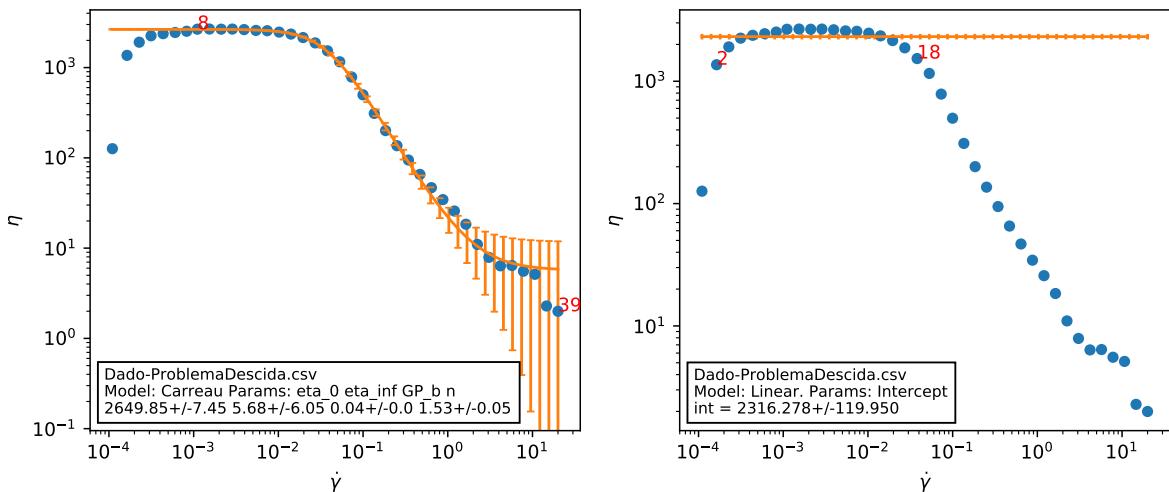


Figura 138 – Exemplo dos ajustes não-linear e linear de um dado real que possui uma queda nos valores de G' em baixas $\dot{\gamma}$

abordagem para analisar as amostras. Plotando-se todos os dados obtidos, observou-se que G' estava sempre acima de G'' e, na escala logarítmica, as duas curvas eram praticamente paralelas e ligeiramente inclinadas positivamente. Em alguns casos, a inclinação aumentava em frequências maiores e, frequentemente, havia uma oscilação de G' e G'' sem significado físico nessa região. A taxa de aumento era consistente com uma exponencial. Visto isso, foi desenvolvido um script que realiza o seguinte:

1. Obter a região de frequência confiável de G' e de G'' para o modelo linear e exponencial. Isso é feito realizando-se ajustes gradativos, do primeiro ponto até um

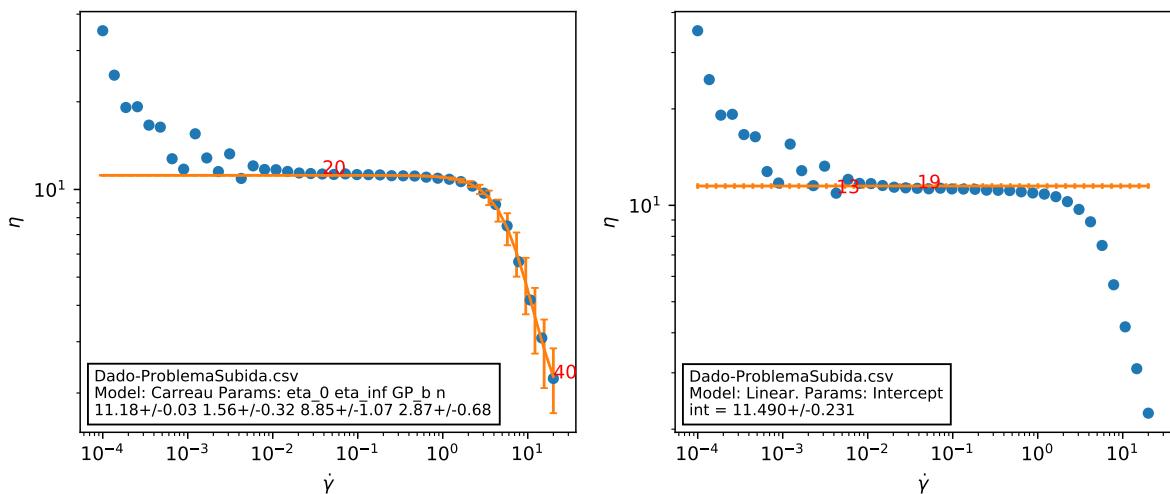


Figura 139 – Exemplo dos ajustes não-linear e linear de um dado real que possui um aumento nos valores de η em baixas $\dot{\gamma}$

ponto n , armazenando os ajustes e depois escolhendo o ajuste com maior número de pontos onde $R^2 > 0,9$. Caso não exista ajuste seguindo esse critério, escolhe-se um novo critério com $R^2 > 0,85$. Caso não exista ajuste que obedeça isso mesmo assim, é escolhido o ajuste com o maior número de pontos.

2. Os parâmetros dos ajustes que passaram pelo filtro de R^2 são gravados em um arquivo **csv**. Além disso, são gravados a média dos valores de G' e G'' da região linear, o desvio dessa média, o valor de R^2 , os índices dos pontos utilizados para o ajuste e o valor de G' e G'' em 0,6813 Hz. Esses parâmetros foram escolhidos com base em alguns artigos da literatura.

Cerca de 500 dados experimentais únicos são tratados e plotados em cerca de 3 minutos, mostrando novamente o ganho enorme de eficiência com métodos computacionais. O código fonte da parte de tratamento de dados está nas listagens 30 – 35. Foi criado um pacote para a análise de dados de muco, que se encontra no repositório do aluno, <https://github.com/KarlClinckspoor/Tratamento_Muco>

```

import numpy as np
from scipy.optimize import curve_fit
from lmfit import minimize, Parameters
# ... #
5 # Ajuste por curve_fit
@staticmethod
def fit_lin(x, a, b):
    return a + b * x
# Algoritmo
10 for first_point in range(0, length//3, 1):
    for last_point in range(first_point + 3, length // 2, 1):
        GP_arr = np.array(self.GP[first_point:last_point + 1])
        Eta_arr = np.array(self.Eta[first_point:last_point + 1])
        try:
            15 popt, pcov = curve_fit(self.fit_lin, GP_arr, Eta_arr,
                                   p0=(30, 0),
                                   bounds=(0, [self.VISC_LIMIT, 0.0001]))
        except Exception as e:
            print(f'Error while using linear fit for file
                  {self.filename}')
            print(traceback.format_exc())
            self.manip.logger(self.filename, 'Generic')
20
        perr = np.sqrt(np.diag(pcov))
        fittings.append((first_point, last_point, popt, perr))

25 if self.settings.LIN_SORTING_METHOD == 'by_error':
    fittings.sort(key=lambda x: np.log(x[3][0])) # Escolhe o melhor
    # ajuste pelo menor erro de  $\eta_0$ 
elif self.settings.LIN_SORTING_METHOD == 'by_error_length':
    fittings.sort(key=lambda x: np.log(x[3][0]) / (x[1] - x[0])) #
    # Escolhe o melhor ajuste pelo menor erro/número de pontos
# ... #
30 # Ajuste por lmfit
# Definição das funções
@staticmethod
def fit_Carreau(GP, eta_0, eta_inf, GP_b, n):
    return eta_inf + (eta_0 - eta_inf) / (1 + (GP / GP_b) ** 2) ** (n /
    35 2)
def residual(self, params, x, dataset):
    mod = self.fit_Carreau(x, params['eta_0'], params['eta_inf'],
                           params['GP_b'], params['n'])
    resid = dataset - mod
    return resid
40 # Ajuste
def fit(GP, Eta):
    params = Parameters()
    SStot = sum((Eta - np.mean(Eta)) ** 2)
    params.add('eta_0', 100, vary=True, min=0)
    45 params.add('eta_inf', 1, vary=True, min=0)
    params.add('GP_b', 5, vary=True, min=0)
    params.add('n', 1, vary=True, min=0)
    fit = minimize(self.residual, params, args=(GP, Eta))
    params = [fit.params[par].value for par in fit.params]
    param_errs = [fit.params[par].stderr for par in fit.params]
    50 R2 = 1 - fit.chisqr / SStot
    return params, param_errs, R2
# ... #

```

Código 28 – Seções do código mostrando o método de ajuste

```
from RheoFCClass import Fitter
from Settings import Settings

settings = Settings()
5 # Output:
# Settings file not found. Loading defaults.
# Creating a new settings file with the defaults
settings.edit_settings() # Configura de acordo com o que se deseja fazer

10 fit = Fitter('Dado-exemplo.csv', settings)
# Output:
# linear: Intercept=149.10000223652688 +- 1.3686335845677013 ...
# Dado-exemplo.csv: Intercept=149.43833082940597 +- 0.9443341152601855
# ...
# ...

15 fit.plot_error_graphs()
```

Código 29 – Exemplo de como utilizar a ferramenta de ajuste não linear

```

import matplotlib.pyplot as plt
import pandas as pd
import glob
import gc
5 import numpy as np
from collections import namedtuple
from lmfit import minimize, Parameters, report_fit

files = glob.glob('*.txt')
10 res_aj = namedtuple('Ajuste', ['nome', 'R2', 'ponto',
                                'a', 'aerr',
                                'b', 'berr',
                                'c', 'cerr',
                                'numfits'])

15 log = open('erros.dat', 'w')
resultados1 = open('paramsg1.dat', 'w')
resultados2 = open('paramsg2.dat', 'w')
resultados_tot = open('resultados_ajustes.dat', 'w')
20 resultados1.write(f'nome;sobrenome;hora_coleta;hora_medida;data;num1;'
                     f'a_exp1;aerr_exp1;b_exp1;berr_exp1;c_exp1;cerr_exp1;R'
                     f'→ 2_exp1;media1;std1;G1Hz\n')
resultados2.write(f'nome;sobrenome;hora_coleta;hora_medida;data;num2;'
                     f'a_exp2;aerr_exp2;b_exp2;berr_exp2;c_exp2;cerr_exp2;R'
                     f'→ 2_exp2;media2;std2;G1Hz\n')
25 resultados_tot.write(f'nome;sobrenome;hora_coleta;hora_medida;data;num1;'
                     f'→ num2;'
                     f'a_exp1;aerr_exp1;b_exp1;berr_exp1;c_exp1;cerr_exp1'
                     f'→ 1;R2_exp1;media1;std1;'
                     f'a_exp2;aerr_exp2;b_exp2;berr_exp2;c_exp2;cerr_exp2'
                     f'→ 2;R2_exp2;media2;std2;G1_1Hz;G2_1Hz\n')

30 for j, file in enumerate(files[:]):
    g1fitsmade = 0
    g2fitsmade = 0
    try:
        df = pd.read_csv(file, header=linhas[file] - 1, sep=';',
                         encoding='latin1', decimal=',', na_values=' ')
    except Exception as e:
        print('Failed to open file', file, 'Exception {}'.format(e))
        continue
    if len(df['f / Hz']) == 0:
        40 continue
        df = df.iloc[:, :-1] #
        df = df.dropna() #
        df = df.reset_index(drop=True)
    if all(df['Unnamed: 0'].str.startswith('1')):
        df = df
    else:
        45 df = df[df['Unnamed: 0'].str.startswith('2')]

```

Código 30 – Código fonte para a extração de informações de reologia oscilatória de muco
(1/6)

```

if (any(df["G' / Pa"] < 0) or any(df["G'' / Pa"] < 0)):
    print(f'{file} has negative G1, G2 values. Caution\n')

x = np.log10(df["f / Hz"]).reset_index(drop=True)
5   y1 = np.log10(df["G' / Pa"]).reset_index(drop=True)
y2 = np.log10(df["G'' / Pa"]).reset_index(drop=True)

ajustes_g1_exp = []
ajustes_g2_exp = []
10  ajustes_g1_lin = []
ajustes_g2_lin = []

if (len(y1) != len(y2)):
    print(f'Comprimentos diferentes: {file}')
15
for i, val in enumerate(y1):
    if i < 4:
        continue

20    ##### Exponencial #####
    params_e = Parameters()
    params_e.add('a', 10., vary=True)
    params_e.add('b', 1., vary=True)
    params_e.add('c', 0., vary=True)
25

try:
    fit1e = minimize(residual_exp, params_e, args=(x[:i],
                                                    y1[:i]))
    g1fitsmade += 1
30 except Exception as e:
    print(file, 'error on fit G1: {}'.format(e))
    continue
try:
    fit2e = minimize(residual_exp, params_e, args=(x[:i],
                                                    y2[:i]))
    g2fitsmade += 1
35 except Exception as e:
    print(file, 'error on fit G2: {}'.format(e))
    continue

40    ##### Linear #####
    params_l = Parameters()
    params_l.add('a', 10., vary=True)
    params_l.add('b', 1., vary=True)
45

```

Código 31 – Código fonte para a extração de informações de reologia oscilatória de muco (2/6)

```

try:
    fit1l = minimize(residual, params_l, args=(x[:i], y1[:i]))
except Exception as e:
    print(file, 'error on linear fit G1: {}'.format(e))
    continue
try:
    fit2l = minimize(residual, params_l, args=(x[:i], y2[:i]))
except Exception as e:
    print(file, 'error on linear fit G2: {}'.format(e))
    continue
##### Extraiendo valores dos ajustes exponenciais #####
a1e = fit1e.params['a'].value
aerr1e = fit1e.params['a'].stderr
b1e = fit1e.params['b'].value
berr1e = fit1e.params['b'].stderr
c1e = fit1e.params['c'].value
cerr1e = fit1e.params['c'].stderr
a2e = fit2e.params['a'].value
aerr2e = fit2e.params['a'].stderr
b2e = fit2e.params['b'].value
berr2e = fit2e.params['b'].stderr
c2e = fit2e.params['c'].value
cerr2e = fit2e.params['c'].stderr
SSres1e = fit1e.chisqr
SSres2e = fit2e.chisqr
SStot1e = sum((y1[:i] - np.mean(y1[:i])) ** 2)
SStot2e = sum((y2[:i] - np.mean(y2[:i])) ** 2)
R21e = 1 - SSres1e / SStot1e
R22e = 1 - SSres2e / SStot2e
r1e = res_aj(file, R21e, i, a1e, aerr1e, b1e, berr1e, c1e,
             → cerr1e, g1fitsmade)
r2e = res_aj(file, R22e, i, a2e, aerr2e, b2e, berr2e, c2e,
             → cerr2e, g2fitsmade)
ajustes_g1_exp.append(r1e)
ajustes_g2_exp.append(r2e)
##### Extraiendo valores dos ajustes lineares #####
a1l = fit1l.params['a'].value
aerr1l = fit1l.params['a'].stderr
b1l = fit1l.params['b'].value
berr1l = fit1l.params['b'].stderr
a2l = fit2l.params['a'].value
aerr2l = fit2l.params['a'].stderr
b2l = fit2l.params['b'].value
berr2l = fit2l.params['b'].stderr

```

Código 32 – Código fonte para a extração de informações de reologia oscilatória de muco
(3/6)

```

SSres1l = fit1l.chisqr
SSres2l = fit2l.chisqr
SStot1l = sum((y1[:i] - np.mean(y1[:i])) ** 2)
SStot2l = sum((y2[:i] - np.mean(y2[:i])) ** 2)
5      R21l = 1 - SSres1l / SStot1l
      R22l = 1 - SSres2l / SStot2l

      r1l = res_aj(file, R21l, i, a1l, aerr1l, b1l, berr1l, 0, 0, 0)
      r2l = res_aj(file, R22l, i, a2l, aerr2l, b2l, berr2l, 0, 0, 0)
10     ajustes_g1_lin.append(r1l)
     ajustes_g2_lin.append(r2l)

#####
15     filtro1e = [i for i in ajustes_g1_exp if i.R2 > 0.90]
     filtro2e = [i for i in ajustes_g2_exp if i.R2 > 0.90]

     filtro1l = [i for i in ajustes_g1_lin if i.R2 > 0.90]
20     filtro2l = [i for i in ajustes_g2_lin if i.R2 > 0.90]

##### Selecionando os melhores valores dos ajustes #####
## Exp ##
if len(filtro1e) == 0:
25     filtro1e = [i for i in ajustes_g1_exp if i.R2 > 0.85]
     filtro1e.sort(key = lambda x: x.R2, reverse=True)
     if len(filtro1e) == 0:
         filtro1e = ajustes_g1_exp[:]
         filtro1e.sort(key = lambda x: x.R2, reverse=True)
30 else:
     filtro1e.sort(key = lambda x: x.ponto, reverse=True)

if len(filtro2e) == 0:
35     filtro2e = [i for i in ajustes_g2_exp if i.R2 > 0.85]
     filtro2e.sort(key = lambda x: x.R2, reverse=True)
     if len(filtro2e) == 0:
         filtro2e = ajustes_g2_exp[:]
         filtro2e.sort(key = lambda x: x.R2, reverse=True)
     else:
40         filtro2e.sort(key = lambda x: x.ponto, reverse=True)
## Linear ##
if len(filtro1l) == 0:
45     filtro1l = [i for i in ajustes_g1_lin if i.R2 > 0.85]
     filtro1l.sort(key = lambda x: x.R2, reverse=True)
     if len(filtro1l) == 0:
         filtro1l = ajustes_g1_lin[:]
         filtro1l.sort(key = lambda x: x.R2, reverse=True)
     else:
         filtro1l.sort(key = lambda x: x.ponto, reverse=True)

```

Código 33 – Código fonte para a extração de informações de reologia oscilatória de muco (4/6)

```

if len(filtro21) == 0:
    filtro21 = [i for i in ajustes_g2_lin if i.R2 > 0.85]
    filtro21.sort(key = lambda x: x.R2, reverse=True)
    if len(filtro21) == 0:
        filtro21 = ajustes_g2_lin[:]
        filtro21.sort(key = lambda x: x.R2, reverse=True)
else:
    filtro21.sort(key = lambda x: x.ponto, reverse=True)

##### Extraindo outros parâmetros das curvas #####
bom1 = filtro1e[0]
bom2 = filtro2e[0]

bom11 = filtro1l[0]
bom21 = filtro2l[0]

media1 = np.average(df["G' / Pa"][:bom1.ponto])
media2 = np.average(df["G'' / Pa"][:bom2.ponto])
stdmedia1 = np.std(df["G' / Pa"][:bom1.ponto])
stdmedia2 = np.std(df["G'' / Pa"][:bom2.ponto])

media11 = np.average(df["G' / Pa"][:bom11.ponto])
media21 = np.average(df["G'' / Pa"][:bom21.ponto])
stdmedia11 = np.std(df["G' / Pa"][:bom11.ponto])
stdmedia21 = np.std(df["G'' / Pa"][:bom21.ponto])

try:
    g1_1hz = df[df['f / Hz'] == 1]["G' / Pa"].iloc[0]
    g2_1hz = df[df['f / Hz'] == 1]["G'' / Pa"].iloc[0]
except:
    print(f'File: {file} has no data at 1Hz')

##### Salvando os resultados em arquivos #####
resultados1.write(f'{bom1.nome[:-4].replace(" ", ";")};{bom1.ponto};'
                  f'{bom1.a};{bom1.aerr};'
                  f'{bom1.b};{bom1.berr};'
                  f'{bom1.c};{bom1.cerr};'
                  f'{bom1.R2};{media11};{stdmedia11};{g1_1hz}\n')

resultados2.write(f'{bom2.nome[:-4].replace(" ", ";")};{bom2.ponto};'
                  f'{bom2.a};{bom2.aerr};'
                  f'{bom2.b};{bom2.berr};'
                  f'{bom2.c};{bom2.cerr};'
                  f'{bom2.R2};{media21};{stdmedia21};{g2_1hz}\n')

```

Código 34 – Código fonte para a extração de informações de reologia oscilatória de muco
(5/6)

```

resultados_tot.write(f'{bom1.nome[:-4].replace(" ",'
    ↪  ";")};{bom1.ponto};{bom2.ponto};'
    ↪  f'{bom1.a};{bom1.aerr};'
    ↪  f'{bom1.b};{bom1.berr};'
    ↪  f'{bom1.c};{bom1.cerr};'
5     f'{bom1.R2};{media11};{stdmedia11};'
    ↪  f'{bom2.a};{bom2.aerr};'
    ↪  f'{bom2.b};{bom2.berr};'
    ↪  f'{bom2.c};{bom2.cerr};'
    ↪  f'{bom2.R2};{media21};{stdmedia21};{g1_1hz};{g2_1h}'
    ↪  z)\n')
10
##### Plotando os gráficos dos ajustes #####
plt.figure()
plt.plot(x, y1, 'ro', label="G''")
plt.plot(x[:bom1.ponto], exp(x[:bom1.ponto], bom1.a, bom1.b, bom1.c)
    ↪ , 'r-', label="G' exp")
15 plt.plot(x[:bom11.ponto], linear(x[:bom11.ponto], bom11.a, bom11.b),
    ↪ 'm--', label="G' lin")
plt.plot(x, y2, 'bo', label="G'''")
plt.plot(x[:bom2.ponto], exp(x[:bom2.ponto], bom2.a, bom2.b, bom2.c)
    ↪ , 'b-', label="G' exp")
plt.plot(x[:bom21.ponto], linear(x[:bom21.ponto], bom21.a, bom21.b),
    ↪ 'm--', label="G' lin")
20 plt.xlabel('log(f/Hz)')
plt.ylabel("log(G', G''/Pa)")

try:
    25   plt.axvline(x[bom1.ponto-1], linestyle='--', color='r')
    plt.axvline(x[bom2.ponto-1], linestyle='--', color='b')
except:
    print(x)
    break
30 plt.legend(ncol=2)
plt.title(file[:-4])
plt.savefig(f'./ajustes_exp/{file[:-4]}.png')
#####
35 Excluindo a figura para liberar memória #####
plt.gcf().clf()
plt.close()
del df
gc.collect()

40 print(f'Tratado arquivo {j+1} de {len(files)}\r', end=' ')
resultados1.close()
resultados2.close()
resultados_tot.close()
45 log.close()

```

Código 35 – Código fonte para a extração de informações de reologia oscilatória de muco
(6/6)

H.2 Resultado da colaboração

A muco é bastante heterogêneo, dependendo da concentração de diversas espécies, como eletrólitos e pH, e também possui regiões com maior concentração de saliva. A parte mais líquida era removida durante a análise no reômetro pelo simples ato de colocar a geometria na superfície da amostra. A secagem da amostra poderia descaracterizá-la, invalidando os resultados. Além disso, cada coleta de muco fornece o muco de regiões diferentes do pulmão, levando a uma variabilidade natural alta.

Essa alta variabilidade tornou a análise estatística dos dados muito difícil, então consultores externos foram utilizados. Notou-se que não houve variação significativa da viscosidade, utilizando qualquer um dos três modelos complexos e o ajuste linear. Porém, houve correlação negativa entre os valores de G' , e G^* à medida que o tratamento ocorria, isto é, esses módulos diminuíram à medida que o tratamento prosseguia. De todas os fatores estudados, o pH mais fortemente se correlacionou ao tratamento, o que acabou resultando numa diminuição nos casos de infecção entre os pacientes.

Porém, a parte mais relevante é a qualidade de vida dos pacientes. Todos demonstraram melhora, inclusive alguns pacientes saíram da fila de transplante por terem melhorado significativamente. No total, o estudo foi muito bem sucedido, e estudos de continuação serão realizados utilizando, também, reologia, continuando a colaboração entre os dois laboratórios.

Um artigo foi escrito, que será publicado em breve.

APÊNDICE I – Permissões para uso das figuras

Os arquivos de permissão concedidos pelas editoras estarão nas páginas a seguir, sem modificação.

Rightslink® by Copyright Clearance Center

<https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet#formTop>



ACS Publications *Most Trusted. Most Cited. Most Read.*

Book: Structure and Flow in Surfactant Solutions
Chapter: Dynamical Properties of Wormlike Micelles
Author: François Lequeux, Sauveur J. Candau
Publisher: American Chemical Society
Date: Dec 1, 1994
Copyright © 1994, American Chemical Society

LOGIN
If you're a [copyright.com user](#), you can login to RightsLink using your copyright.com credentials.
Already a [RightsLink user](#) or want to [learn more?](#)

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)

[CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2019 [Copyright Clearance Center, Inc.](#). All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Rightslink® by Copyright Clearance Center

<https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet#formTop>

 **RightsLink®**

 ACS Publications **Title:** Reptation of living polymers:
dynamics of entangled polymers
in the presence of reversible
chain-scission reactions

Author: M. E. Cates

Publication: Macromolecules

Publisher: American Chemical Society

Date: Sep 1, 1987

Copyright © 1987, American Chemical Society

Logged in as:
Karl Clinckspoor
Account #:
3001413874

[LOGOUT](#) 

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)

[CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2019 [Copyright Clearance Center, Inc.](#). All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Rightslink® by Copyright Clearance Center

<https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet#formTop>

 **RightsLink®**

 ACS Publications **Most Trusted. Most Cited. Most Read.**

Title: Linear rheology of entangled wormlike micelles
Author: Jean Francois Berret, Jacqueline Appell, Gregoire Porte
Publication: Langmuir
Publisher: American Chemical Society
Date: Nov 1, 1993
Copyright © 1993, American Chemical Society

Logged in as:
Karl Clinckspoor
Account #:
3001413874

[LOGOUT](#)

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

[BACK](#) [CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2019 [Copyright Clearance Center, Inc.](#). All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Gmail - RE: Permission Request Form: Karl Jan Clinckspoor

<https://mail.google.com/mail/u/0/?ik=513e2ddd3d&view=pt&search=all...>



Karl Jan Clinckspoor <karl970@gmail.com>

RE: Permission Request Form: Karl Jan Clinckspoor

1 mensagem

CONTRACTS-COPYRIGHT (shared) <Contracts-Copyright@rsc.org>
Para: "karl970@gmail.com" <karl970@gmail.com>

1 de março de 2019 13:24

Many thanks for sending the permissions request below. The Royal Society of Chemistry hereby grants permission for the use of the material specified below in your thesis.

Please note that if the material specified below or any part of it appears with credit or acknowledgement to a third party then you must also secure permission from that third party before reproducing that material.

Please ensure that the published article carries a credit to The Royal Society of Chemistry in the following format:

[Original citation] – Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry

and that any electronic version of the work includes a hyperlink to the article on the Royal Society of Chemistry website.

Best wishes,

Chloe Szebrat
Contracts and Copyright Executive
Royal Society of Chemistry
Thomas Graham House
Science Park, Milton Road
Cambridge, CB4 0WF, UK
Tel: +44 (0) 1223 438329

www.rsc.org

From: noreply@rsc.org <noreply@rsc.org>
Sent: 01 March 2019 16:19
To: CONTRACTS-COPYRIGHT (shared) <Contracts-Copyright@rsc.org>
Cc: karl970@gmail.com
Subject: Permission Request Form: Karl Jan Clinckspoor

Gmail - RE: Permission Request Form: Karl Jan Clinckspoor

<https://mail.google.com/mail/u/0/?ik=513e2ddd3d&view=pt&search=all...>

Name : Karl Jan Clinckspoor
Address :

R. Josué de Castro, 126
Cidade Universitária, Campinas - SP, CEP 13083-861
Brazil

Tel : 55 19 3521-3131
Fax :
Email : karl970@gmail.com

I am preparing the following work for publication:

Article/Chapter Title :
Journal/Book Title : Estudo estrutural, termodinâmico e cinético sobre a formação e interações de micelas gigantes em sistemas aquosos binários
Editor/Author(s) : Karl Jan Clinckspoor
Publisher :

I would very much appreciate your permission to use the following material:

Journal/Book Title : Rheology for Chemists: An Introduction: Edition 2
Editor/Author(s) : J Goodwin, R Hughes
Volume Number :
Year of Publication : 2008
Description of Material : Figure 2.1
Page(s) : 15

Any Additional Comments :

Use in a thesis. English was translated to portuguese.

This communication is from The Royal Society of Chemistry, a company incorporated in England by Royal Charter (registered number RC000524) and a charity registered in England and Wales (charity number 207890). Registered office: Burlington House, Piccadilly, London W1J 0BA. Telephone: +44 (0) 20 7437 8656.

The content of this communication (including any attachments) is confidential, and may be privileged or contain copyright material. It may not be relied upon or disclosed to any person other than the intended recipient(s) without the consent of The Royal Society of Chemistry. If you are not the intended recipient(s), please (1) notify us immediately by replying to this email, (2) delete all copies from your system, and (3) note that disclosure, distribution, copying or use of this communication is strictly prohibited.

Any advice given by The Royal Society of Chemistry has been carefully formulated but is based on the information available to it. The Royal Society of Chemistry cannot be held responsible for accuracy or completeness of this communication or any attachment. Any views or opinions presented in this email are solely those of the author and do not represent those of The Royal Society of Chemistry. The views expressed in this communication are personal to the sender and unless specifically stated, this e-mail does not constitute any part of an offer or contract. The Royal Society of Chemistry shall not be liable for any resulting damage or loss as a result of the use of this email and/or attachments, or for the consequences of any actions taken on the basis of the information provided. The Royal Society of Chemistry does not warrant that its emails or attachments are Virus-free; The Royal Society of Chemistry has taken reasonable precautions to ensure that no viruses are contained in this email, but does not accept any responsibility once this email has been transmitted. Please rely on your own screening of electronic communication.

More information on The Royal Society of Chemistry can be found on our website: www.rsc.org

Gmail - RE: Permission Request Form: Karl Jan Clinckspoor

<https://mail.google.com/mail/u/0/?ik=513e2ddd3d&view=pt&search=all...>

This communication is from The Royal Society of Chemistry, a company incorporated in England by Royal Charter (registered number RC000524) and a charity registered in England and Wales (charity number 207890). Registered office: Burlington House, Piccadilly, London W1J 0BA. Telephone: +44 (0) 20 7437 8656.

The content of this communication (including any attachments) is confidential, and may be privileged or contain copyright material. It may not be relied upon or disclosed to any person other than the intended recipient(s) without the consent of The Royal Society of Chemistry. If you are not the intended recipient(s), please (1) notify us immediately by replying to this email, (2) delete all copies from your system, and (3) note that disclosure, distribution, copying or use of this communication is strictly prohibited.

Any advice given by The Royal Society of Chemistry has been carefully formulated but is based on the information available to it. The Royal Society of Chemistry cannot be held responsible for accuracy or completeness of this communication or any attachment. Any views or opinions presented in this email are solely those of the author and do not represent those of The Royal Society of Chemistry. The views expressed in this communication are personal to the sender and unless specifically stated, this e-mail does not constitute any part of an offer or contract. The Royal Society of Chemistry shall not be liable for any resulting damage or loss as a result of the use of this email and/or attachments, or for the consequences of any actions taken on the basis of the information provided. The Royal Society of Chemistry does not warrant that its emails or attachments are Virus-free; The Royal Society of Chemistry has taken reasonable precautions to ensure that no viruses are contained in this email, but does not accept any responsibility once this email has been transmitted. Please rely on your own screening of electronic communication.

More information on The Royal Society of Chemistry can be found on our website: www.rsc.org

Rightslink® by Copyright Clearance Center

<https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet#formTop>

The screenshot shows the RightsLink interface. At the top left is the Copyright Clearance Center logo. In the center is the RightsLink logo. At the top right are links for Home, Account Info, Help, and an envelope icon. Below the header, there's a section for ACS Publications with the text "Most Trusted. Most Cited. Most Read." To the right of this are fields for Title, Author, Publication, Publisher, and Date. The Title field contains "Influence of ionic surfactants on the viscoelastic properties of zwitterionic surfactant solutions". The Author field contains "H. Hoffmann, A. Rauscher, M. Gradzielski, et al". The Publication field contains "Langmuir". The Publisher field contains "American Chemical Society". The Date field contains "Sep 1, 1992". Below these fields is the text "Copyright © 1992, American Chemical Society". On the far right, it says "Logged in as: Karl Clinckspoor" and "Account #: 3001413874" with a "LOGOUT" button.

ACS Publications **Title:** Influence of ionic surfactants on the viscoelastic properties of zwitterionic surfactant solutions
Author: H. Hoffmann, A. Rauscher, M. Gradzielski, et al
Publication: Langmuir
Publisher: American Chemical Society
Date: Sep 1, 1992
Copyright © 1992, American Chemical Society

Logged in as:
Karl Clinckspoor
Account #:
3001413874
[LOGOUT](#)

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)

[CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2019 [Copyright Clearance Center, Inc.](#). All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Gmail - Thank you for your order with RightsLink / Elsevier

<https://mail.google.com/mail/u/0/?ik=513e2ddd3d&view=pt&search=all...>



Karl Jan Clinckspoor <karl970@gmail.com>

Thank you for your order with RightsLink / Elsevier

1 mensagem

no-reply@copyright.com <no-reply@copyright.com>
Para: karl970@gmail.com

1 de março de 2019 11:21



Thank you for your order!

Dear Mr. Karl Clinckspoor,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.

Order Summary

Licensee:	Mr. Karl Clinckspoor
Order Date:	Mar 1, 2019
Order Number:	4540220407533
Publication:	Current Opinion in Colloid & Interface Science
Title:	Cryo-TEM of soft molecular assemblies
Type of Use:	reuse in a thesis/dissertation
Order Total:	0.00 USD

[View or print complete details](#) of your order and the publisher's terms and conditions.

Sincerely,

Copyright Clearance Center

Gmail - Thank you for your order with RightsLink / Elsevier

<https://mail.google.com/mail/u/0/?ik=513e2ddd3d&view=pt&search=all...>

Tel: +1-855-239-3415 / +1-978-646-2777
customercare@copyright.com
<https://myaccount.copyright.com>



This message (including attachments) is confidential, unless marked otherwise. It is intended for the addressee(s) only. If you are not an intended recipient, please delete it without further distribution and reply to the sender that you have received the message in error.

Rightslink® by Copyright Clearance Center

<https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet>
RightsLink®


Title: Soft matter
Article ID: 1744-6848
Publication: Publication1
Publisher: CCC Republication
Date: Jun 1, 2005
 Copyright © 2005, CCC Republication

Logged in as:
 Karl Clinckspoor
 Account #:
 3001413874

[LOGOUT](#)

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Karl J Clinckspoor ("You") and Royal Society of Chemistry ("Royal Society of Chemistry") consists of your order details and the terms and conditions provided by Royal Society of Chemistry and Copyright Clearance Center.

License number	Reference confirmation email for license number
License date	Mar, 01 2019
Licensed content publisher	Royal Society of Chemistry
Licensed content title	Soft matter
Licensed content date	Jun 1, 2005
Type of use	Thesis/Dissertation
Requestor type	Academic institution
Format	Print, Electronic
Portion	image/photo
Number of images/photos requested	1
The requesting person/organization	Karl Jan Clinckspoor
Title or numeric reference of the portion(s)	Figure 1
Title of the article or chapter the portion is from	Wormlike micelles: where do we stand? Recent developments, linear rheology and scattering techniques
Editor of portion(s)	N/A
Author of portion(s)	Cécile A. Dreiss
Volume of serial or monograph	N/A
Page range of portion	957
Publication date of portion	2007
Rights for	Main product
Duration of use	Life of current edition
Creation of copies for the disabled	no
With minor editing privileges	yes
For distribution to	Worldwide
In the following language(s) Other translation needs (specify specific language(s))	
Specific languages	
With incidental promotional use	no
Lifetime unit quantity of new product	Up to 499

Rightslink® by Copyright Clearance Center

<https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet>

Title	Estudo estrutural, termodinâmico e cinético sobre a formação e interações de micelas gigantes em sistemas aquosos binários
Institution name	n/a
Expected presentation date	Mar 2019
Requestor Location	Mr. Karl Clinckspoor Rua Josué de Castro, 126 Cidade Universitária Campinas, São Paulo 13083-861 Brazil Attn: Mr. Karl Clinckspoor
Billing Type	Invoice
Billing address	Mr. Karl Clinckspoor Rua Josué de Castro, 126 Cidade Universitária Campinas, Brazil 13083-861 Attn: Mr. Karl Clinckspoor
Total (may include CCC user fee)	0.00 USD
Total	0.00 USD

CLOSE WINDOW

Copyright © 2019 [Copyright Clearance Center, Inc.](#). All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Gmail - Thank you for your order with RightsLink / Springer Nature

<https://mail.google.com/mail/u/0/?ik=513e2ddd3d&view=pt&search=all...>



Karl Jan Clinckspoor <karl970@gmail.com>

Thank you for your order with RightsLink / Springer Nature

1 mensagem

no-reply@copyright.com <no-reply@copyright.com>
Para: karl970@gmail.com

1 de março de 2019 11:24

SPRINGER NATURE

Thank you for your order!

Dear Mr. Karl Clinckspoor,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.

Order Summary

Licensee:	Mr. Karl Clinckspoor
Order Date:	Mar 1, 2019
Order Number:	4540220627665
Publication:	Springer eBook
Title:	Introduction to Fluorescence
Type of Use:	Thesis/Dissertation
Order Total:	0.00 USD

View or print complete [details](#) of your order and the publisher's terms and conditions.

Sincerely,

Copyright Clearance Center

Tel: +1-855-239-3415 / +1-978-646-2777
customerservice@copyright.com
<https://myaccount.copyright.com>



Gmail - Thank you for your order with RightsLink / Springer Nature

<https://mail.google.com/mail/u/0/?ik=513e2ddd3d&view=pt&search=all...>

This message (including attachments) is confidential, unless marked otherwise. It is intended for the addressee(s) only. If you are not an intended recipient, please delete it without further distribution and reply to the sender that you have received the message in error.