

Karl Jan Clinckspoor

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

Brasil

17 de julho de 2018



Karl Jan Clinckspoor

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

Tese de doutorado realizado no instituto de  
Química da Unicamp, na área de Físico-  
Química, que visa estudar micelas gigantes,  
sua formação, seu crescimento e as interações  
intermicelares

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação

Orientador: Prof. Dr. Edvaldo Sabadini

Brasil

17 de julho de 2018

Karl Jan Clinckspoor

Estudo estrutural, termodinâmico e cinético sobre a formação e interações de micelas gigantes em sistemas aquosos binários/ Karl Jan Clinckspoor. – Brasil, 17 de julho de 2018-

45 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Edvaldo Sabadini

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação, 17 de julho de 2018.

1. Palavra-chave1. 2. Palavra-chave2. 2. Palavra-chave3. I. Orientador. II. Universidade xxx. III. Faculdade de xxx. IV. Título

*Este trabalho é dedicado às crianças adultas que,  
quando pequenas, sonharam em se tornar cientistas.*



# Agradecimentos

Agradeço à minha mãe, a quem amo muito, por ter sempre me apoiado em toda minha vida. Agradeço à Karen, minha maravilhosa namorada, por todos os singelos momentos vividos até agora. Agradeço à Lia, por ter sido uma ótima companhia, desde o início da graduação.

Agradeço ao Prof. Edvaldo, que dirigiu e focou minha, por vezes dispersa, atenção, e me apoiou nas diversas decisões que eu tive que tomar durante minha pós graduação. Agradeço ao Prof. Jan Skov Pedersen, por ter aceitado me receber em seu laboratório por um mês, mesmo eu sendo um completo amador em sua área de especialização.

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

Agradeço ao CNPq pelo financiamento.





*“Não vos amoldeis às estruturas deste mundo,  
mas transformai-vos pela renovação da mente,  
a fim de distinguir qual é a vontade de Deus:  
o que é bom, o que Lhe é agradável, o que é perfeito.  
(Bíblia Sagrada, Romanos 12, 2)*



# Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar o processo de formação de micelas – tanto sua cinética quanto sua termodinâmica – e, após sua formação, estudar a cinética de relaxação das micelas, quando presentes em solventes diferentes. Para isso, foram utilizadas técnicas como fluorescência, espalhamento de radiação, calorimetria e reologia. Foi possível estimar tempos de crescimento para micelas em dois regimes de concentração diferentes. Além disso, observou-se que é necessário considerar várias contribuições, além das citadas na literatura, para explicar as diferenças de comportamento reológico de micelas em misturas binárias com glicerina, sacarose, ureia, 1,3-butanodiol e dimetilsulfóxido.

**Palavras-chave:** latex. abntex. editoração de texto.



# Abstract

This is the english abstract.

**Keywords:** latex. abntex. text editoration.



# Lista de Figuras

Figura 1 – Termogramas de soluções de CTAB 100 mmol.L <sup>-1</sup> em concentrações crescentes de ureia, de 38% m/m a 45% m/m . . . . .	24
Figura 2 – Termogramas de CTAB 100, 200 e 300 mmol.L <sup>-1</sup> em soluções em 45% (2a) e 40% (2b) . . . . .	24
Figura 3 – Termogramas de soluções de TTAB 100, 200 e 300 mmol.L <sup>-1</sup> , em 45% (3a) e 40% (3b) de ureia . . . . .	25
Figura 4 – Termogramas de soluções de DTAB 100, 200 e 300 mmol.L <sup>-1</sup> , em 45% (4a) e 40% (4b) de ureia . . . . .	25
Figura 5 – Termogramas de soluções de (C T D)TAB 100 mmol.L <sup>-1</sup> , em 45% de ureia . . . . .	25
Figura 6 – Termogramas de soluções de (C T D)TAB 200 mmol.L <sup>-1</sup> , em 45% de ureia . . . . .	26
Figura 7 – Termogramas de soluções de (C T D)TAB 300 mmol.L <sup>-1</sup> , em 45% de ureia . . . . .	26
Figura 8 – Termogramas de soluções de NaSal 60mmol.L <sup>-1</sup> e CTAB 100 mmol.L <sup>-1</sup> , em 35%, 40% e 45% (m/m) de ureia . . . . .	26
Figura 9 – Termogramas de soluções de NaSal 100mmol.L <sup>-1</sup> e CTAB 100 mmol.L <sup>-1</sup> , em 35%, 40% e 45% (m/m) de ureia . . . . .	28
Figura 10 – Termogramas de soluções de NaSal 250mmol.L <sup>-1</sup> e CTAB 100 mmol.L <sup>-1</sup> , em 35%, 40% e 45% (m/m) de ureia . . . . .	28
Figura 11 – Termogramas de soluções de NaSal 60, 100 e 250mmol.L <sup>-1</sup> e CTAB 100 mmol.L <sup>-1</sup> , em 35% (m/m) de ureia . . . . .	28
Figura 12 – Termogramas de soluções de NaSal 60, 100 e 250mmol.L <sup>-1</sup> e CTAB 100 mmol.L <sup>-1</sup> , em 40% (m/m) de ureia . . . . .	29
Figura 13 – Termogramas de soluções de NaSal 60, 100 e 250mmol.L <sup>-1</sup> e CTAB 100 mmol.L <sup>-1</sup> , em 45% (m/m) de ureia . . . . .	29





# Lista de Tabelas

Tabela 1 –	Comparações realizadas e suas respectivas figuras . . . . .	23
Tabela 1 –	Comparações realizadas e suas respectivas figuras . . . . .	24
Tabela 2 –	Temperaturas de transição ( $T/^{\circ}\text{C}$ ), áreas de transição por mol de surfactante ( $A/J.mol^{-1}$ ) e largura a meia altura dos picos de transição ( $L/^{\circ}\text{C}$ ) dos ciclos de aquecimento ( <i>aq</i> ) e resfriamento ( <i>res</i> ) para três surfactantes (Surf.), CTAB, TTAB, DTAB, cujas concentrações estão em $\text{mmol.L}^{-1}$ , em várias concentrações % (m/m) de ureia . . . . .	26
Tabela 2 –	Temperaturas de transição ( $T/^{\circ}\text{C}$ ), áreas de transição por mol de surfactante ( $A/J.mol^{-1}$ ) e largura a meia altura dos picos de transição ( $L/^{\circ}\text{C}$ ) dos ciclos de aquecimento ( <i>aq</i> ) e resfriamento ( <i>res</i> ) para três surfactantes (Surf.), CTAB, TTAB, DTAB, cujas concentrações estão em $\text{mmol.L}^{-1}$ , em várias concentrações % (m/m) de ureia . . . . .	27
Tabela 3 –	Símbolos e parâmetros utilizados no modelo, e seus significados . . . . .	36
Tabela 4 –	Parâmetros da equação A.2 . . . . .	36
Tabela 5 –	Termos da equação A.3 . . . . .	36
Tabela 6 –	Constantes . . . . .	38
Tabela 7 –	Constantes utilizadas para o cálculo de $\Gamma$ . . . . .	39
Tabela 8 –	Parâmetros para a equação A.17 . . . . .	40



# Lista de abreviaturas e siglas

NaSal	Salicilato de sódio
Sal <sup>-</sup>	Salicilato
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
TTAB	Brometo de tetradeciltrimetilamônio
DTAB	Brometo de dodeciltrimetilamônio
DMSO	Dimetilsulfóxido
13BD	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 <a href="#">abc(1)</a>



# Lista de símbolos

$\Gamma$	Letra grega Gama
$\Lambda$	Lambda
$\zeta$	Letra grega minúscula zeta
$\in$	Pertence



# Sumário

1	EFEITO DA UREIA . . . . .	23
1.1	Motivação . . . . .	23
1.2	Calorimetria diferencial de varredura (DSC) . . . . .	23
1.3	SAXS . . . . .	28
1.4	DLS . . . . .	28
1.5	Reologia do sólido . . . . .	28
1.6	Entalpia de interação de ureia com surfactante . . . . .	28
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .	31
	APÊNDICES . . . . .	33
	APÊNDICE A – DESCRIÇÃO MATEMÁTICA DO MODELO DE MICELAS GIGANTES . . . . .	35
A.1	Introdução e motivação . . . . .	35
A.2	Resumo do modelo . . . . .	35
A.3	Descrição detalhada do modelo . . . . .	37
A.3.1	Fator forma das cadeias <i>wormlike</i> , $F_{wc}$ . . . . .	37
A.3.1.1	Fator de correção $\chi$ . . . . .	37
A.3.1.2	Fator forma de cadeias com volume excluído, $F_{chain_{ExV}}$ . . . . .	37
A.3.1.3	Fator de correção $\Gamma$ . . . . .	38
A.3.1.4	Fator forma de um cilindro $F_{rod}$ . . . . .	39
A.3.2	Fator forma da seção transversal de um cilindro $F_{cs}$ . . . . .	39
	APÊNDICE B – DESCRIÇÃO DO MODELO DE MICELAS GIGANTES EM PYTHON . . . . .	41
	APÊNDICE C – DESCRIÇÃO E USO DO SOFTWARE DE TRATAMENTO DE CURVAS DE FLUXO . . . . .	43
	APÊNDICE D – SOFTWARES MISCELÂNEOS PARA TRA- TAMENTO DE DADOS . . . . .	45





# 1 Efeito da ureia

## 1.1 Motivação

A ureia demonstrou um comportamento que divergiu bastante dos outros aditivos. Por esse motivo, ela será estudada um pouco mais profundamente. Porém, a ação do salicilato de sódio não receberá muito enfoque, para simplificar o sistema. Portanto, foi estudado principalmente o efeito da ureia em soluções de CTAB, TTAB e DTAB, com concentrações diferentes de ureia e de surfactante.

Ocorre a formação de um precipitado esbranquiçado em soluções de surfactante em concentrações maiores que 35% de ureia. Isso ocorre a temperatura ambiente. Quando a solução é aquecida acima de cerca de 35°C, ela se torna transparente. Esse comportamento foi estudado, variando-se o surfactante, sua concentração, e a concentração de ureia. Desses sistemas, foram estudadas as características térmicas, a estrutura da mesofase, e a reologia da fase esbranquiçada.

## 1.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

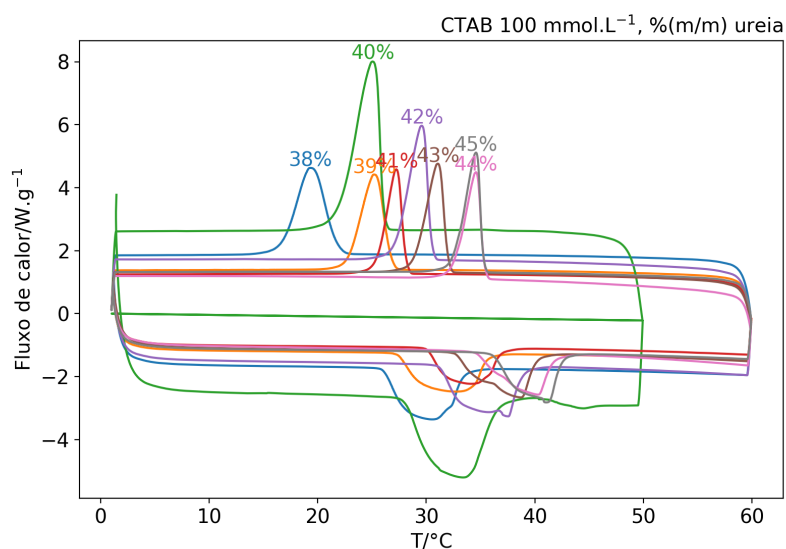
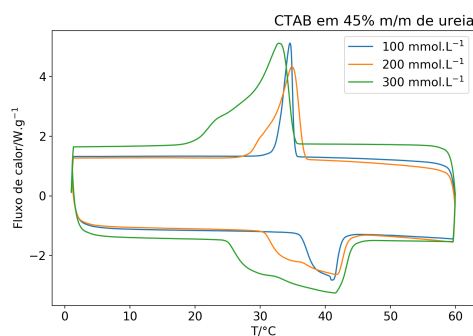
Foram preparadas soluções de ureia, em várias concentrações, com três surfactantes (CTAB, TTAB e DTAB), em três concentrações. Os termogramas resultantes foram organizados em figuras de modo a facilitar comparações. A tabela 1 lista as comparações realizadas e em quais figuras estão.

Tabela 1 – Comparações realizadas e suas respectivas figuras

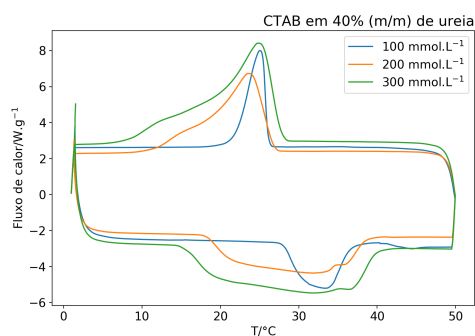
Conc. Surfactante mmol.L <sup>-1</sup>	% Ureia	Figura
CTAB 100	38–45	<a href="#">1</a>
CTAB 100, 200, 300	45, 40	<a href="#">2</a>
TTAB 100, 200, 300	45, 40	<a href="#">3</a>
DTAB 100, 200, 300	45, 40	<a href="#">4</a>
CTAB, TTAB, DTAB 100	45	<a href="#">5</a>
CTAB, TTAB, DTAB 200	45	<a href="#">6</a>
CTAB, TTAB, DTAB 300	45	<a href="#">7</a>

Tabela 1 – Comparações realizadas e suas respectivas figuras

Conc. Surfactante mmol.L <sup>-1</sup>	% Ureia	Figura
CTAB 100 NaSal 60	35, 40, 45	8
CTAB 100 NaSal 100	35, 40, 45	9
CTAB 100 NaSal 250	35, 40, 45	10
CTAB 100 NaSal 60, 100, 250	35	11
CTAB 100 NaSal 60, 100, 250	40	12
CTAB 100 NaSal 60, 100, 250	45	13

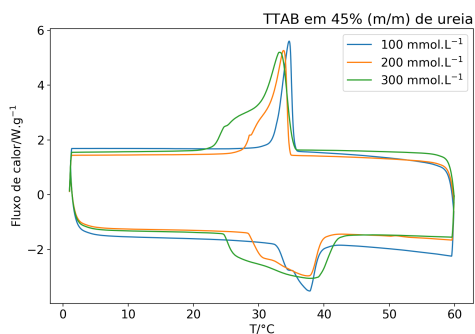
Figura 1 – Termogramas de soluções de CTAB 100 mmol.L<sup>-1</sup> em concentrações crescentes de ureia, de 38% m/m a 45% m/m

(a) 45% de ureia

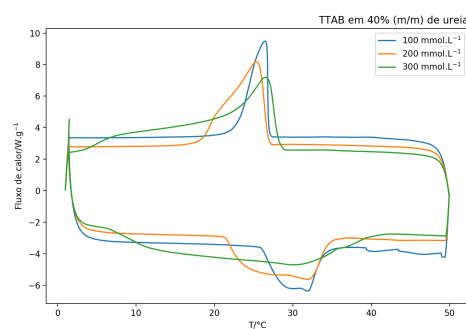


(b) 40% de ureia

Figura 2 – Termogramas de CTAB 100, 200 e 300 mmol.L<sup>-1</sup> em soluções em 45% (2a) e 40% (2b)

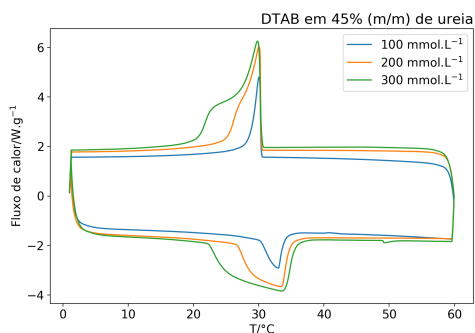


(a) 45% de ureia

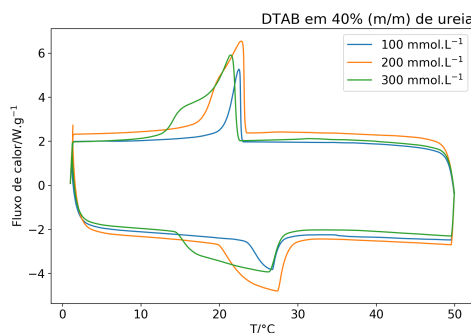


(b) 40% de ureia

Figura 3 – Termogramas de soluções de TTAB 100, 200 e 300 mmol.L<sup>-1</sup>, em 45% (3a) e 40% (3b) de ureia



(a) 45% de ureia



(b) 40% de ureia

Figura 4 – Termogramas de soluções de DTAB 100, 200 e 300 mmol.L<sup>-1</sup>, em 45% (4a) e 40% (4b) de ureia

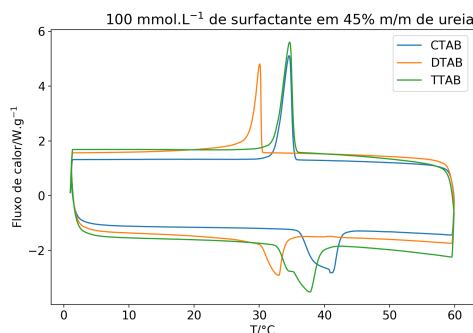


Figura 5 – Termogramas de soluções de (C|T|D)TAB 100 mmol.L<sup>-1</sup>, em 45% de ureia

Qualitativamente, podemos observar que com o aumento de concentração de ureia, a temperatura de transição também aumenta (Figs. 1, 2, 3, 4, 8, 9, 10). Além disso, vemos que CTAB e TTAB possuem temperaturas semelhantes de transição, maiores que DTAB (Figs. 5, 6, 7). As áreas de transição, e a largura dos picos são, também, proporcionais à concentração de surfactante utilizado. A adição de NaSal causa uma diminuição na temperatura de transição, especialmente visível em 250mmol.L<sup>-1</sup> de NaSal.

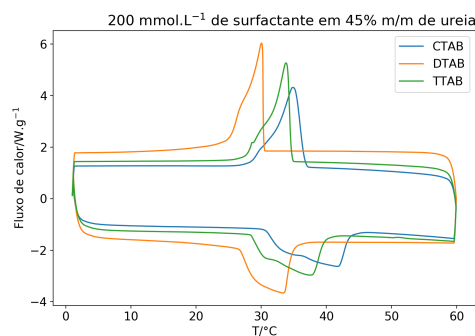


Figura 6 – Termogramas de soluções de (C|T|D)TAB 200 mmol.L<sup>-1</sup>, em 45% de ureia

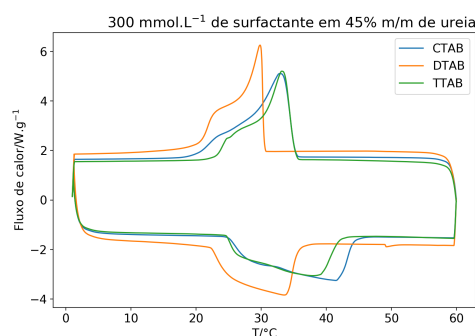


Figura 7 – Termogramas de soluções de (C|T|D)TAB 300 mmol.L<sup>-1</sup>, em 45% de ureia

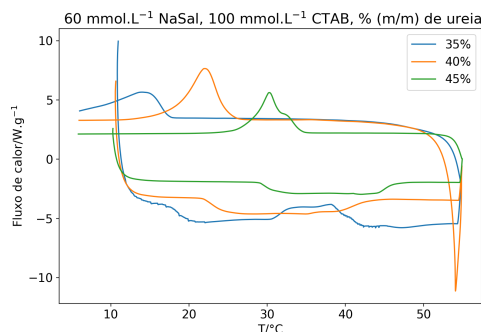


Figura 8 – Termogramas de soluções de NaSal 60mmol.L<sup>-1</sup> e CTAB 100 mmol.L<sup>-1</sup>, em 35%, 40% e 45% (m/m) de ureia

Tabela 2 – Temperaturas de transição ( $T/^{\circ}\text{C}$ ), áreas de transição por mol de surfactante ( $A/J.\text{mol}^{-1}$ ) 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.), CTAB, TTAB, DTAB, cujas concentrações estão em mmol.L<sup>-1</sup>, em várias concentrações % (m/m) de ureia

38	CTAB	100	0	30.5	19.3	2.67	2.68	5.6	3.0
39	CTAB	100	0	32.5	25.2	2.28	2.30	6.4	2.4
40	CTAB	100	0	33.3	25.1	4.73	4.41	5.6	3.0
41	CTAB	100	0	34.1	27.2	1.74	1.77	5.3	1.6
42	CTAB	100	0	37.5	29.6	2.71	2.75	6.0	1.9
43	CTAB	100	0	38.7	31.1	2.10	2.10	5.4	1.8

% Ur.	Surf.	$C_{surf}$	$C_{NaSal}$	$T_{aq}$	$T_{res}$	$A_{aq}$	$A_{res}$	$L_{aq}$	$L_{res}$
44	CTAB	100	0	40.2	34.6	1.86	1.85	4.9	1.6
45	CTAB	100	0	41.0	34.6	2.04	2.02	4.6	1.5
40	CTAB	200	0	31.6	23.6	4.75	4.81	6.4	2.4
45	CTAB	200	0	41.6	34.9	1.72	1.92	10.3	3.5
40	CTAB	300	0	31.7	24.8	4.84	4.79	5.3	1.6
45	CTAB	300	0	41.4	32.8	2.40	2.44	15.4	5.8
35	CTAB	400	0	21.9	21.9	2.93	1.52	24.0	12.3
40	CTAB	400	0	36.4	26.5	2.99	1.78	23.3	7.4
45	CTAB	400	0	43.4	33.6	3.79	3.74	21.7	7.4
40	DTAB	100	0	26.7	22.5	1.77	1.71	6.0	1.9
45	DTAB	100	0	33.0	30.1	1.39	1.48	2.5	1.1
40	DTAB	200	0	27.4	22.8	2.34	2.27	5.4	1.8
45	DTAB	200	0	33.4	30.0	1.83	1.88	6.3	2.8
40	DTAB	300	0	26.2	21.5	1.87	1.93	4.9	1.6
45	DTAB	300	0	33.5	29.8	2.04	2.13	10.6	3.7
40	TTAB	100	0	31.9	26.4	4.94	5.04	4.6	1.5
45	TTAB	100	0	37.8	34.7	2.25	2.29	4.7	1.6
40	TTAB	200	0	31.9	25.3	3.94	4.00	10.3	3.5
45	TTAB	200	0	37.4	33.8	1.85	1.90	8.8	2.6
40	TTAB	300	0	29.8	26.5	4.81	4.61	15.4	5.8
45	TTAB	300	0	37.8	33.2	2.03	2.06	14.0	4.1
35	CTAB	100	60	22.0	14.6	5.07	3.48	-	-
40	CTAB	100	60	27.6	22.0	6.67	6.18	-	-
45	CTAB	100	60	42.0	23.5	5.66	4.06	15.0	3.0
35	CTAB	100	100	20.7	-	5.00	-	10.9	-
40	CTAB	100	100	27.1	22.9	7.03	5.82	15.3	9.1
45	CTAB	100	100	29.9	26.0	5.51	4.87	11.0	8.5
35	CTAB	100	250	22.8	12.7	6.05	2.98	8.5	8.7
40	CTAB	100	250	23.3	11.8	4.55	2.60	7.1	7.5
45	CTAB	100	250	29.1	27.0	9.99	5.93	12.3	6.9

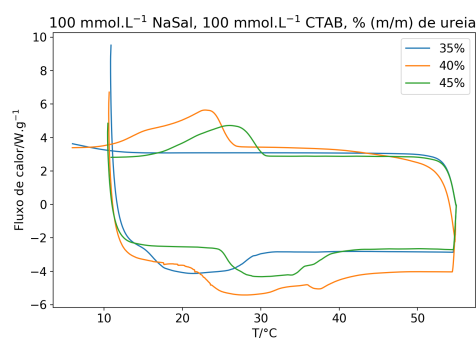


Figura 9 – Termogramas de soluções de NaSal 100mmol.L<sup>-1</sup> e CTAB 100 mmol.L<sup>-1</sup>, em 35%, 40% e 45% (m/m) de ureia

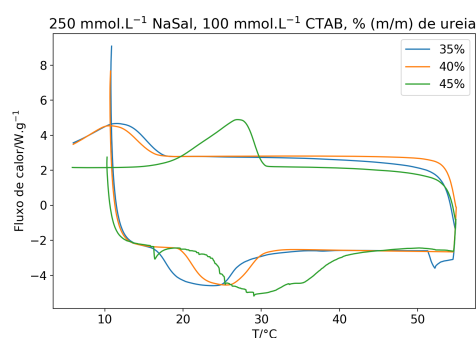


Figura 10 – Termogramas de soluções de NaSal 250mmol.L<sup>-1</sup> e CTAB 100 mmol.L<sup>-1</sup>, em 35%, 40% e 45% (m/m) de ureia

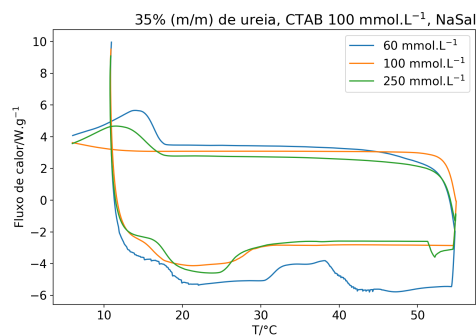


Figura 11 – Termogramas de soluções de NaSal 60, 100 e 250mmol.L<sup>-1</sup> e CTAB 100 mmol.L<sup>-1</sup>, em 35% (m/m) de ureia

### 1.3 SAXS

### 1.4 DLS

### 1.5 Reologia do sólido

### 1.6 Entalpia de interação de ureia com surfactante

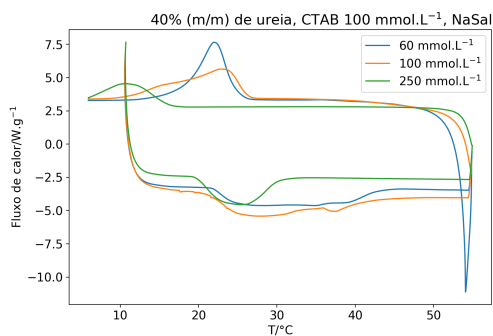


Figura 12 – Termogramas de soluções de NaSal 60, 100 e 250mmol.L<sup>-1</sup> e CTAB 100 mmol.L<sup>-1</sup>, em 40% (m/m) de ureia

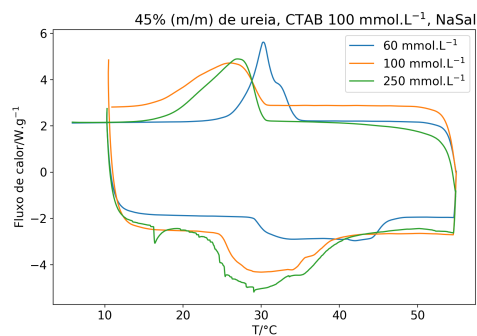


Figura 13 – Termogramas de soluções de NaSal 60, 100 e 250mmol.L<sup>-1</sup> e CTAB 100 mmol.L<sup>-1</sup>, em 45% (m/m) de ureia





## Referências Bibliográficas

- 1 MILACIC, V.; FREGONA, D.; DOU, Q. P. Gold Complexes as Prospective Metal Based Anticancer Drugs. *Histol Histopathol*, v. 23, p. 101–108, 2008. ISSN 1699-5848.



## 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. As equações foram baseadas numa série de artigos de X, Y, Z. Aqui, esses artigos serão agrupados, de modo a 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, na seção X, uma transcrição dessas equações, na linguagem Python.

## 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  $q(I(q)$ , Eq. A.1) possui 13 parâmetros, descritos na tabela 3.

$$I = f(q, scale, d_{head}, r_{core}, \rho_{rel}, \sigma, back, L, k_L, \varepsilon, D_{CQ}, \nu_{RPA}, SC_{pow}, exp_{pow}) \quad (A.1)$$

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>
$\rho_{rel}$	Diferença de densidade eletrônica entre <i>core</i> e <i>shell</i>
$\sigma$	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, igual ao dobro do comprimento de correlação
$\varepsilon$	Excentricidade radial das micelas
$D_{CQ}$	Distância de correlação das micelas
$\nu_{RPA}$	Fator de concentração
$SC_{pow}$	Fator de escala (preexponencial) da exponencial em baixo q
$exp_{pow}$	Fator exponencial, relativo à inclinação na escala log

Tabela 3 – Símbolos e parâmetros utilizados no modelo, e seus significados

A equação geral do modelo, e a descrição de seus fatores, estão descritos na Eq. A.2 e na Tab. 4.

$$I = \frac{scale(F_{KPchain_{ExV}} F_{rod_{CS}})}{1 + \nu_{RPA} F_{sphere}(D_{CQ}) F_{KPchain_{ExV}}} + back + scale_{pow}^{-exp_{pow}} \quad (A.2)$$

Termo	Descrição
$F_{KPchain_{ExV}}$	Fator forma de cadeias de Kratky-Porod com volume excluído
$F_{rod_{CS}}$	Fator forma da seção transversão de um bastão
$F_{sphere}(D_{CQ})$	Fator forma de uma esfera, cujo raio é a distância de correlação

Tabela 4 – Parâmetros da equação A.2

Já o modelo do PRISM é descrito pela Eq. A.3. Note a similaridade com a Eq A.2.

$$I_{PRISM} = \frac{\varphi V_{mic} F_{wc}(q) F_{cs}(q)}{1 + \nu F_{rod}(q L_{c(q)}) F_{wc}(q)} \quad (A.3)$$

Termo	Descrição
$\varphi$	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
$\xi$	Comprimento de correlação da função $c(q) \approx F_{rod}$

Tabela 5 – Termos da equação A.3

A partir disso, podemos começar a adentrar nos termos.

## 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*, $F_{wc}$

$$F_{wc} = [(1 - \chi) F_{chain_{ExV}} + \chi F_{rod}] \Gamma \quad (\text{A.4})$$

A equação A.4 pode ser simplificada dependendo da faixa de  $q$ . A região de  $q$  intermediária precisa ser descrita pelo termo  $\chi$  (Eq. A.6) e corrigida por  $\Gamma$ . Esses parâmetros são obtidos por simulações de Monte Carlo.

$$F_{wc} \begin{cases} q \text{ baixo} : F_{wc} \approx F_{chain_{ExV}} \\ q \text{ alto} : F_{wc} \approx F_{rod} \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

#### A.3.1.1 Fator de correção $\chi$

O termo  $\chi$  é descrito pela equação A.6, que por sua vez é dependente da equação A.7.

$$\chi = \exp \xi^{-5} \quad (\text{A.6})$$

$$\xi = q k_L \left( \frac{\pi b}{1,103L} \right)^{3/2} \left( \frac{\langle R_g^2 \rangle}{k_L^2} \right)^{1,282} \quad (\text{A.7})$$

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, $F_{chain_{ExV}}$

O termo  $F_{chain_{ExV}}$  possui a seguinte forma (Eq. A.8)

$$F_{chain_{ExV}} = w(qR_g) F_{Debye}(q, L, k_L) + [1 - w(qR_g)] \left[ C_1(qR_g)^{\frac{1}{\nu}} + C_2(qR_g)^{-\frac{2}{\nu}} + C_3(qR_g)^{-\frac{3}{\nu}} \right] \quad (\text{A.8})$$

O termo  $F_{Debye}$ , por sua vez, é dado pela Eq. A.9.

$$F_{Debye} = 2 \left( \frac{e^{-u} + u - 1}{u^2} \right) \quad (\text{A.9})$$

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 Eq. 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: (Eq. 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 6.

Constante	Valor
$C_1$	1,220
$C_2$	0,4288
$C_3$	-1,651
$C_4$	1,523
$C_5$	0,1477

Tabela 6 – Constantes

### A.3.1.3 Fator de correção $\Gamma$

O fator de correção  $\Gamma$  (Eq. A.12) é dependente de dois conjuntos de constantes,  $A$  (Eq. A.13) e  $B$  (Eq. A.14) determinadas empiricamente (Tab 7).

$$\Gamma(q, L, k_L) = 1 + (1 - \chi) \sum_{i=2}^5 A_i \xi^i + \chi \sum_{i=0}^2 B_i \xi^{-i} \quad (\text{A.12})$$

$$A_i = \sum_{j=0}^2 a_1(i, j) \left( \frac{L}{k_L} \right)^{-j} \exp \left( -\frac{10k_L}{L} \right) + \sum_{j=1}^2 a_2(i, j) \left( \frac{L}{k_L} \right)^j \exp \left( -\frac{2L}{k_L} \right) \quad (\text{A.13})$$

$$B_i = \sum_{j=0}^2 b_1(i, j) \left( \frac{L}{k_L} \right)^{-j} + \sum_{j=1}^2 b_2(i, j) \left( \frac{L}{k_L} \right)^j \exp \left( -\frac{2L}{k_L} \right) \quad (\text{A.14})$$

$a_1(2,0)$	-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 7 – Constantes utilizadas para o cálculo de  $\Gamma$ A.3.1.4 Fator forma de um cilindro  $F_{rod}$ 

O fator forma de um cilindro segue a equação A.15.

$$F_{rod}(q, L) = \frac{2Si(qL)}{qL} - \frac{4 \sin^2 \frac{qL}{2}}{q^2 L^2} \quad (A.15)$$

onde  $Si$  é a função-integral de seno (Eq. A.16)

$$Si(x) = \int_0^x \frac{\sin t}{t} dt \quad (A.16)$$

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 8

$$F_{cs} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left[ (\rho_s - \rho_w) \frac{2J_1(qR_s(\varepsilon, \theta))}{qR_s(\varepsilon, \theta)} + \frac{\pi \varepsilon R_c^2}{\pi \varepsilon R_s^2} (\rho_c - \rho_s) \frac{2J_1(qR_c(\varepsilon, \theta))}{qR_c(\varepsilon, \theta)} \right]^2 d\theta \quad (A.17)$$

Parâmetro	Significado
$\rho_s$	Densidade eletrônica do <i>shell</i>
$\rho_c$	Densidade eletrônica do <i>core</i>
$\rho_w$	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

---


$$C_5 = 0,1477$$


---

Tabela 8 – Parâmetros para a equação [A.17](#)

Os termos  $R_S$  e  $R_C$  podem ser calculados pelas expressões [A.19](#) e [A.18](#)

$$R_C(\varepsilon\theta) = \sqrt{R_C^2 \sin^2 \theta + \varepsilon^2 R_c^2 \cos^2 \theta} \quad (\text{A.18})$$

$$R_C = \sqrt{\frac{V_{\text{surf, apolar}}}{V_{\text{surf, total}}}} R_S \quad (\text{A.19})$$

onde  $V$  é o volume molecular das regiões do surfactante.

# APÊNDICE B – Descrição do modelo de micelas gigantes em Python

Neste apêndice serão descritos alguns dos métodos computacionais criados durante a execução deste doutorado. Todos os scripts foram escritos na linguagem Python. O aluno fortemente recomenda essa linguagem para outros que desejam tratar, visualizar e entender seus dados. Python possui uma sintaxe simples, mas poderosa, grande número de pacotes matemáticos e científicos de qualidade, e é totalmente gratuito. Em especial, a conjunção de *Jupyter Notebooks* (extensão `ipynb`) com um *kernel* de Python é uma ferramenta muito poderosa e conveniente.

Um curso de Python com foco em tratamento de dados foi elaborado pelo aluno, e se encontra disponível em um repositório no Github<sup>1</sup>. Em breve, o curso possui a seguinte estrutura:

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. Tarefas avançadas

---

<sup>1</sup> <https://github.com/KarlClinckspoor/CursoPython>



## APÊNDICE C – Descrição e uso do software de tratamento de curvas de fluxo

Para o tratamento de curvas de fluxo de fluidos pseudoplástico, foi desenvolvido um software que realiza o ajuste das curvas por um modelo simplificado e três modelos mais complexos, de forma a contornar erros experimentais. Esse software acelera em várias vezes a velocidade de tratamento. Nesta seção, será descrito o algoritmo que o programa faz para os ajustes, e será dada uma breve introdução para o uso do software tanto num ambiente Python, como um script *standalone*.



## APÊNDICE D – Softwares miscelâneos para tratamento de dados