

Karl Jan Clinckspoor

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

Brasil

9 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

9 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, 9 de julho de 2018-

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

Orientador: Prof. Dr. Edvaldo Sabadini

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação, 9 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

Lista de Tabelas

Tabela 1	–	Símbolos e parâmetros utilizados no modelo, e seus significados	103
Tabela 2	–	Parâmetros da equação A.2	104
Tabela 3	–	Termos da equação A.3	104
Tabela 4	–	Constantes	106
Tabela 5	–	Constantes utilizadas para o cálculo de Γ	106
Tabela 6	–	Parâmetros para a equação A.17	107

Lista de abreviaturas e siglas

NaSal	Salicilato de sódio
Sal ⁻	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 abc(1)

Lista de símbolos

Γ	Letra grega Gama
Λ	Lambda
ζ	Letra grega minúscula zeta
\in	Pertence

Sumário

I	INTRODUÇÃO	27
1	SURFACTANTES	29
1.1	Polaridade	33
1.2	Parâmetro de empacotamento	33
1.3	Mesofases	33
1.4	Aditivos	33
2	MICELAS GIGANTES	35
2.1	Crescimento de micelas	35
2.2	Termodinâmica de micelas	35
2.3	Modelos de comportamento reológico	35
2.4	Perfis de viscosidade	35
3	INSPIRAÇÕES PARA O PROJETO	37
4	ESTUDOS DE HOFFMANN SOBRE MICELAS E LAMELAS	39
5	ESTUDOS DE PEDERSEN SOBRE CINÉTICA	41
6	OBJETIVOS	43
II	TEORIA	45
7	REOLOGIA	47
7.1	Fundamentos	47
7.1.1	Fluídos Newtonianos	47
7.1.2	Sólidos Hookeanos	47
7.1.3	Fluidos viscoelásticos	47
7.2	Reologia oscilatória	47
7.2.1	Aquisição de dados	47
7.2.2	Modelo de Maxwell	47
7.2.3	Modelos mais complexos	47
7.3	Curvas de Fluxo	47
7.3.1	Modelos de curvas de fluxo	47
8	CALORIMETRIA DE TITULAÇÃO ISOTÉRMICA	49
8.1	Fundamentos	49

8.1.1	Aquisição de dados	49
8.2	Calorimetria de micelas esféricas	49
8.3	Calorimetria de micelas gigantes	49
8.4	Termodinâmica de micelização	49
9	SAXS	51
9.1	Fundamentos	51
9.2	Modelagem	51
9.2.1	Esferas	51
9.2.2	Micelas esféricas	51
9.2.3	Micelas gigantes	51
9.2.4	Visualização dos parâmetros	51
9.2.5	Indexação de picos	51
10	FLUORESCÊNCIA	53
10.1	Fundamentos	53
10.1.1	Diagramas	53
10.1.2	Rendimento quântico	53
10.1.2.1	Lei de X (não importa onde incide para fluorescência)	53
11	ANÁLISE MULTIVARIADA	55
11.1	Técnicas de classificação	55
11.1.1	Normalização dos dados	55
11.1.2	PCA	55
11.1.3	HCA	55
11.2	Técnicas de regressão	55
11.2.1	Regressão Multivariada	55
11.2.2	PCR	55
11.2.3	PLS	55
III	MATERIAIS E MÉTODOS	57
12	REAGENTES	59
13	REOLOGIA	61
13.1	Preparo das amostras	61
13.2	Tratamento de dados de reologia oscilatória	61
13.3	Tratamento de dados de curvas de fluxo	61
14	CALORIMETRIA DE TITULAÇÃO ISOTÉRMICA	63
14.1	Preparo das amostras	63

14.2	Tratamento de dados	63
15	SAXS	65
15.1	Aquisição de dados	65
15.1.1	LNLS	65
15.1.2	Grenoble	65
15.1.3	Stopped-flow	65
15.2	Tratamento de dados	65
15.2.1	Subtração do “branco”	65
15.2.2	Média das curvas de cinética	65
15.2.3	Ajuste das curvas pelo software superSAXS	65
16	FLUORESCÊNCIA	67
16.1	Aquisição de dados	67
16.1.1	Determinação da absorção e emissão	67
16.1.2	Fluorescência estática	67
16.1.3	Fluorescência resolvida no tempo	67
16.1.3.1	Programa LabView	67
16.2	Tratamento de dados	67
16.2.1	Filtro Savitzky-Golay	67
17	TÉCNICAS ADICIONAIS	69
17.1	Calorimetria diferencial de varredura	69
17.2	Espalhamento dinâmico de luz	69
17.3	Tensiometria	69
IV	EFEITO DOS ADITIVOS HIDROFÍLICOS	71
18	RESULTADOS	73
18.1	Efeitos dos aditivos na reologia	73
18.1.1	Glicerina	73
18.1.2	Sacarose	73
18.1.3	DMSO	73
18.1.4	1,3BD	73
18.1.5	Ureia	73
18.2	Efeito dos aditivos na calorimetria de micelas gigantes	73
18.3	Efeito dos aditivos na calorimetria de micelização	73
19	PARÂMETROS A SER ESTUDADOS	75
19.0.1	Índice de refração	75

19.0.2	Constante dielétrica	75
19.0.3	Parâmetro de Gordon	75
19.0.4	Interação dos aditivos com a superfície micelar	75
19.0.5	Decomposição em propriedades fundamentais	75
20	CORRELAÇÕES ENTRE OS PARÂMETROS E AS PRO- PRIEDADES	77
20.0.1	Reologia	77
20.0.2	Calorimetria	77
21	EFEITO DA UREIA	79
21.1	Calorimetria diferencial de varredura	79
21.2	SAXS	79
21.3	DLS	79
21.4	Reologia do sólido	79
21.5	Entalpia de interação de ureia com surfactante	79
V	CINÉTICA DE CRESCIMENTO	81
22	SAXS RESOLVIDO NO TEMPO	83
23	FLUORESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO	85
VI	PROJETOS MENORES	87
24	ESTUDO SOBRE REGIÕES MAXWELLIANAS NOS PER- FIS DE VISCOSIDADE	89
25	COMPARAÇÃO DE ITC DE MG EM DOIS SENTIDOS OPOS- TOS	91
VII	CONTRIBUIÇÕES PARA OUTROS PROJETOS	93
26	MUCO	95
26.1	Breve descrição do projeto	95
26.2	Contribuição	95
26.2.1	Determinação de uma metodologia	95
26.2.2	Tratamento de dados	95
26.3	Resultado da colaboração	95

27	PREVISÃO DE TEMPERATURAS DE FUSÃO DE TRIA- CILGLICERÍDEOS	97
27.1	Breve descrição	97
27.2	Contribuição	97
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
	APÊNDICES	101
	APÊNDICE A – DESCRIÇÃO MATEMÁTICA DO MODELO DE MICELAS GIGANTES	103
A.1	Introdução e motivação	103
A.2	Resumo do modelo	103
A.3	Descrição detalhada do modelo	104
A.3.1	Fator forma das cadeias <i>wormlike</i> , F_{wc}	104
A.3.1.1	Fator de correção χ	105
A.3.1.2	Fator forma de cadeias com volume excluído, $F_{chain_{ExV}}$	105
A.3.1.3	Fator de correção Γ	106
A.3.1.4	Fator forma de um cilindro F_{rod}	107
A.3.2	Fator forma da seção transversal de um cilindro F_{cs}	107
	APÊNDICE B – SOFTWARES	109
B.1	Descrição e uso do software de tratamento de curvas de fluxo .	109
B.2	Softwares miscelâneos para tratamento de dados	109
	Índice Remissivo	111

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

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 1.

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

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>
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, igual ao dobro do comprimento de correlação
ε	Excentricidade radial das micelas
D_{CQ}	Distância de correlação das micelas
ν_{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 1 – 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. 2.

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

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 2 – 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
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 $c(q) \approx F_{rod}$

Tabela 3 – 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}

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

A equação A.4 pode ser simplificada dependendo da faixa de q . A região de q intermediária precisa ser descrita pelo termo χ (Eq. A.6) e corrigida por Γ . 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 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, $F_{chain_{ExV}}$

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 4.

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

Tabela 4 – Constantes

A.3.1.3 Fator de correção Γ

O fator de correção Γ (Eq. A.12) é dependente de dois conjuntos de constantes, A (Eq. A.13) e B (Eq. A.14) determinadas empiricamente (Tab 5).

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

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

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

$a_1(2,0)$	-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 5 – Constantes utilizadas para o cálculo de Γ

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 6

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

Parâmetro	Significado
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

Tabela 6 – Parâmetros para a equação A.17

Os termos R_S e R_C podem ser calculados pelas expressões A.19 e A.18

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

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

onde V é o volume molecular das regiões do surfactante.

APÊNDICE B – Softwares

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 Github¹. 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

B.1 Descrição e uso do software de tratamento de curvas de fluxo

B.2 Softwares miscelâneos para tratamento de dados

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

Índice Remissivo

Micelas gigantes, [44](#)